

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF *TOPO* AND *HDADMDPA*.
APPLICATION IN URANIUM (VI) EXTRACTION**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION
DU *TOPO* ET DE L'*AHDADMDP*.
APPLICATION A L'EXTRACTION DE L'URANIUM (VI)**

**Abdelhakim Kadous¹, Laâldja Meddour-Boukhobza²,
Mohamed Amine Didi^{1*}, Didier Villemin³**

¹ *Université de Tlemcen, Département de Chimie, Faculté des Sciences ;
B.P. 119 Tlemcen, Algérie.*

² *USTHB, Département de Chimie ;
B.P. 32 Elalia, Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.*

³ *ENSICAEN, Université de Caen – Basse Normandie,
LCMT, UMR CNRS 6507, F-14050, Caen, France.*

*Corresponding author: madidi13@yahoo.fr

Received: 25/09/2008

Accepted after revision: 05/03/2009

Abstract: The present work concerns the synthesis of two extractive agents: trioctyl phosphine oxide (TOPO) and [(hexadecylamino)di(methylene)]bis(phosphonic acid) (HDADMDPA) and their applications in the extraction of uranium (VI). The influence of extraction time, extractant/metal molar ratio and acid concentration in aqueous phase have been studied. The synthesis of TOPO has reached a yield of 67% and that of HDADMDPA was 73%. The analysis of synthetic products has proved that the desired compounds were synthesized.

The extraction yield of uranium (VI) by HDADMDPA in hydrochloric acid was 32% and 56% with TOPO.

Keywords: *HDADMDPA, TOPO, Liquid-liquid extraction, Uranium (VI), Extracting agents' synthesis*

INTRODUCTION

Le traitement des effluents contenant des métaux lourds est devenu l'un des soucis majeurs de plusieurs industries [1]. Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de leurs rejets, provoquant ainsi des risques de pollution de l'environnement. Afin d'y remédier, plusieurs méthodes de traitement des effluents sont mises en évidence, comme l'extraction liquide-liquide où sont utilisés les composés organophosphorés comme agents extractants de métaux [2-6].

Le principal objectif du présent travail est la préparation de deux agents extractants organophosphorés: l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et l'acide Hexadecylaminodiméthylènediphosphonique (AHDADMDP) ainsi que leurs applications dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium (VI).

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des extractants

En premier lieu, nous avons commencé par la préparation du TOPO et de l'AHDADMDP par voie classique et sous irradiation micro-onde. La synthèse du TOPO passe par une première étape qui est la synthèse du réactif de Grignard. Ce produit est préparé à partir du magnésium (1 mole) et du bromure d'octyl (1 mole), selon la réaction :



Ce réactif est mélangé avec le POCl_3 pour donner le TOPO selon la réaction :



Cette synthèse est effectuée de deux manière différentes :

- par voie classique, sous les conditions suivantes : une température de réaction de synthèse 34°C , un temps de réaction de 30 mn et un rapport molaire des réactifs $\text{BrC}_8\text{H}_{17}\text{Mg} / \text{POCl}_3$ de 6 (en excès) ;
- sous irradiation micro-ondes aux conditions : la puissance d'irradiation est fixée à 135 W, le temps d'irradiation est de 135 s. Ces conditions d'irradiation donnent une température proche de 34°C .

La synthèse de l'AHDADMDP est effectuée par voie classique, à partir de l'hexadécylamine (0,069 mole) auquel sont ajoutés, lentement pendant une heure un mélange d'acide phosphoreux (0,14 mole), d'eau (14 mL) et d'acide chlorhydrique concentré (14 mL). Au mélange chauffé à une température de 110 à 120°C est ajoutée une quantité de formaldéhyde (0,28 mole).

Les produits de synthèse obtenus sont caractérisés par divers techniques d'analyse telles que : la RMN du phosphore, du carbone et du proton, IRTF, la microanalyse & la *pH*-métrie, le point de fusion et la chromatographie en phase gazeuse.

Les agents complexants ainsi préparés sont appliqués dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium. Dans cette partie nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'extraction tels que : le temps d'agitation, la concentration de l'acide chlorhydrique, la nature du milieu d'extraction, la force ionique, la concentration du métal et celle de l'extractant. Nous avons utilisé l'AHDADMDP et le TOPO séparément dans l'extraction, puis mélangés.

Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

Influence du temps d'agitation et de la concentration d'HCl

Le sel d'uranyl $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-4} M) est dissout dans différentes solutions d'acide chlorhydrique allant d'une solution neutre (*pH* = 6,5) jusqu'à une concentration en acide de 6M. Chacune de ces solutions est mise en contact avec une solution organique contenant l'AHDADMDP dissout dans le cyclohexane à 10^{-3} M. Des échantillons sont pris dans le temps chaque 5 mn durant 30 mn. Le dosage de l'uranium (VI) est effectué par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant [7].

Influence de la nature du milieu d'extraction

Différents acides sont testés dans l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP à savoir : HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 . Nous avons procédé de la même façon que précédemment en fixant la concentration de l'acide utilisé à 6 M. Aussi les échantillons sont pris dans le temps.

Influence de l'ajout de sels

Afin de modifier la force ionique du milieu réactionnel, différents sels sont ajoutés séparément dans le milieu d'extraction à savoir, NaCl, KNO_3 , Na_2SO_4 et Na_2CO_3 . La concentration du sel ajouté est prise égale à 1M. Le milieu d'extraction choisi est pour HCl à 6 M, le temps d'agitation est varié de 5 à 30 mn. Par la suite, des extractions ont été effectuées en faisant varier la concentration de NaCl.

Influence de la concentration d'uranium

Différentes concentrations d'uranium dans l'acide chlorhydrique à 6M sont testées à savoir : 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ et $10 \cdot 10^{-4}$ M. La concentration de l'AHDADMDP est fixée à 10^{-3} M (les concentrations d'uranium choisies correspondent aux valeurs de Q = extractant/métal < 10). Le temps d'agitation est fixé à 10 mn.

Influence de la concentration de l'AHDADMDP

Dans cette expérience, l'extractant est dissout dans le cyclohexane à différentes concentrations (10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ M). Les solutions ainsi préparées sont mises en contact avec une solution d'uranium (10^{-4} M) dans l'acide chlorhydrique à 6 M. Le temps d'agitation est fixé à 10 mn.

Extraction de l'uranium par le TOPO

La cinétique d'extraction de l'uranium par le TOPO est effectuée en faisant varier le temps d'extraction de 0 à 30 mn. La phase organique est constituée de TOPO à 10^{-3} M dans le cyclohexane et la phase aqueuse de sel d'uranium à 10^{-4} M dans l'acide chlorhydrique à 6 M.

Extraction de l'uranium par le mélange d'extractants TOPO-AHDADMDP

Les extractions de l'uranium par le mélange synergique (TOPO-AHDADMDP), ont été effectués en faisant varier la concentration du TOPO de $1,25 \cdot 10^{-4}$ M jusqu'à 10^{-3} M et en gardant fixe celle de l'AHDADMDP à 10^{-3} M dans le cyclohexane. UO_2^{2+} est dissout dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 6 M. Le temps d'agitation est fixé à 10 mn. Le rapport volumique est : $V_{aq}/V_{org} = 1$.

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse des agents extractants

Synthèse et caractérisation du TOPO

La synthèse classique du TOPO et celle sous irradiation micro-ondes donnent respectivement des rendements de 67% et 25%. Dans le tableau 1, sont données les caractéristiques du TOPO révélées par les différentes techniques d'analyse utilisées.

Tableau 1. Quelques propriétés physico-chimiques du TOPO

Formule chimique : $n(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$							
Propriétés	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	d ₄ ²⁵	t.r. (min)	R _f	δ (³¹ P)
Valeurs	386,68	56	192 à 1 torr	0,88	17,4	0,46	50,4

T_f : température de fusion ; T_{éb} : température d'ébullition ; d₄²⁵ : densité ; t.r. temps de rétention déterminé par CPG ; R_f : Rapport frontale déterminé par CCM ; δ : déplacement chimique (RMN).

Synthèse et caractérisation de l'AHDADMDP

La synthèse de l'AHDADMDP est effectuée par voie classique, le rendement obtenu est de 73%. Le tableau 2, présente les propriétés physico-chimiques données par l'analyse.

Tableau 2. Quelques propriétés physico-chimiques de l'AHDADMDP, déterminées par analyse

Formule chimique : $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$					
Propriétés	M (g/mol)	T _f (°C)	P (%)	δ (³¹ P) (ppm)	ν (cm ⁻¹)
Valeurs	413,46	262	99,5	8,29	2370 et 1160 (al P=O) ; 950 (P-O) ; 1450 et 1063 (al N-C)

T_f : température de fusion ; T_{éb} : température d'ébullition ; d₄²⁵ : densité ; P : pureté du produit synthétisé, déterminée par microanalyse ; δ : déplacement chimique (RMN) ; ν : nombre d'onde donné par spectroscopie infra-rouge.

Extraction de l'uranium

L'extraction liquide-liquide de l'ion uranyle est effectuée par l'AHDADMDP, le TOPO et le mélange des deux extractants. Les résultats les plus importants sont donnés dans cette partie du travail.

Extraction de l'uranium par l'AHDADMDP

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps d'agitation, la nature et la concentration de l'acide utilisé dans le milieu d'extraction; la concentration de l'extractant et celle de l'extrait. Les résultats sont représentés sous forme de graphes ou de tableaux.

Influence du temps d'agitation et de la concentration en HCl

Afin de déterminer l'effet de la concentration en acide chlorhydrique aussi le temps d'agitation [8, 9], nous avons effectué des essais d'extraction de $\text{UO}_2(\text{II})$ à 10^{-4} M dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations et dans un milieu neutre ($\text{pH} \approx 6,5$) en faisant varier le temps de 0 à 30 mn pendant 5 minutes. La concentration de l'AHDADMDP dans le cyclohexane est prise égale à 10^{-3} M, le rapport volumique des phases est fixé à 1.

D'après la figure 1, l'influence de la concentration de l'acide HCl sur l'extraction de $\text{UO}_2(\text{II})$ par l'AHDADMDP est importante. Le rendement d'extraction dans le temps évolue de la même façon pour toutes les concentrations de HCl, choisies (fortes ou faibles). Pour les faibles concentrations, les meilleurs rendements sont donnés à 5 mn (ils ne dépassent pas 20 %). Aux fortes concentrations (4 et 6 M), le rendement le plus important est de 36 %, il est donné à 10 mn d'extraction. Ceci conclut que les cinétiques sont rapides et que les rendements en milieu acide fort sont meilleurs et cela en effectuant l'extraction seulement à un seul plateau.

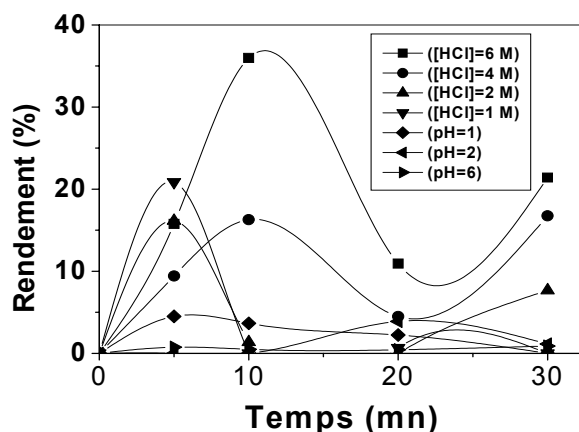


Figure 1. Rendement d'extraction de $\text{UO}_2(\text{II})$ en fonction du temps d'extraction et à différentes concentrations en acide chlorhydrique
 $T = 25^\circ\text{C}$; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$; phase organique :
 $[\text{AHDADMDP}]/\text{cyclohexane} = 10^{-3}\text{M}$; $5\text{ mn} \leq t \leq 30\text{ mn}$

Influence de la nature du milieu d'extraction

Pour cette étude, différents acides sont testés. Les acides utilisés sont : HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 , leurs concentrations sont fixées à 6 M. La concentration de l'uranium dans l'acide (phase aqueuse) est fixée à 10^{-4} M et celle de l'AHDADMDP à 10^{-3} M

dans le cyclohexane (phase organique). Le temps est varié de 0 à 30 mn et le rapport volumique est pris égal à 1.

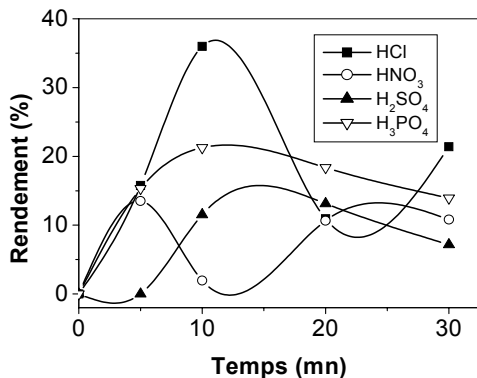
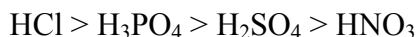


Figure 2. Rendement d'extraction de $UO_2(II)$ en fonction du temps dans différents milieux acides. $[UO_2^{2+}] = 10^{-4} M$, $[AHDADMDP] = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 25-27^\circ C$, $[Acide] = 6M$.

Au vu de la figure 2, on constate que le meilleur rendement est obtenu par l'acide chlorhydrique, ainsi il est choisi pour la suite du travail. On peut donc classer par ordre d'affinité :



Influence de l'ajout de sel (modification de la force ionique dans le milieu d'extraction)

Différents sels sont ajoutés, à savoir : KNO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2CO_3 à une concentration de 1M. L'extraction de $UO_2(II)$ à $10^{-4} M$ dans HCl à 6 M, est effectuée dans le temps, par l'AHDADMDP à $10^{-3} M$ dans le cyclohexane. Le rapport volumique des phases est fixé à 1. L'analyse des phases aqueuses avant et après extraction est faite par spectrophotométrie UV-Visible.

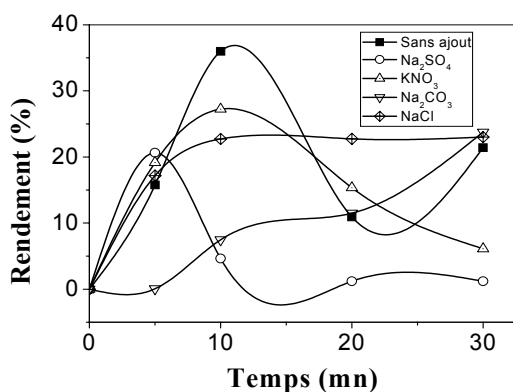


Figure 3. Rendement d'extraction de $UO_2(II)$ en fonction du temps (effet de l'ajout de sels) $V_{aq}/V_{org} = 1$; phase organique : $[AHDADMDP]/cyclohexane = 10^{-3} M$, $[HCl] = 6 M$, $[UO_2(II)] = 10^{-4} M$; $T = 25-27^\circ C$.

D'après les résultats des rendements d'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP, l'ajout des sels n'a pas d'effet positif quant à l'augmentation du rendement maximum qui est donné par l'extraction de $UO_2(II)$ sans l'ajout de sel. Néanmoins, nous avons constaté une petite amélioration dans l'équilibre d'extraction en ajoutant le $NaCl$. En effet, l'équilibre est stabilisé par l'ajout de $NaCl$ à un rendement de 22,8% du fait que nous obtenons un palier (figure 3).

Ce résultat nous a mené à étudier l'effet de la concentration de $NaCl$ sur le rendement.

La concentration de NaCl est variée de 0,1 à 1,5 M. La concentration de $\text{UO}_2(\text{II})$ et celle de l'AHDADMDP sont fixées respectivement à 10^{-4} M et 10^{-3} M. Les prélèvements ont été fait dans le temps. Les courbes donnant les rendements, en fonction du temps, pour différentes concentrations de NaCl, sont représentées dans la figure 4.

Les résultats montrent (Figure 4) que les courbes correspondantes aux fortes concentrations en NaCl ont la même allure, de même pour les courbes qui correspondent aux faibles concentrations. Pour les concentrations en NaCl supérieures ou égales à 1, les courbes tendent vers un équilibre stable. Par contre pour les concentrations inférieures à 1, l'équilibre n'a pas cessé d'augmenter. Néanmoins, dans cet intervalle de temps, le rendement maximum (36%) n'a pas été atteint. En présence des sels et quelques soit la concentration de ce dernier, le rendement ne dépasse pas 24%.

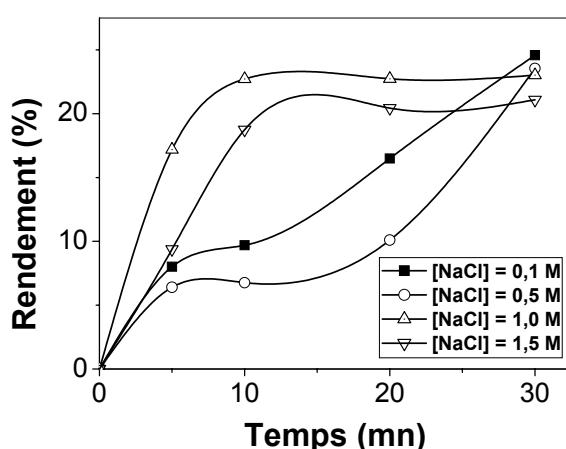


Figure 4. Cinétique d'extraction de $\text{UO}_2(\text{II})$ en présence de NaCl ; $[\text{NaCl}] = 0,1, 0,5, 1,0$ et $1,5$ M ; $[\text{HCl}] = 6$ M, $[\text{UO}_2(\text{II})] = 10^{-4}$ M, $[\text{AHDADMDP}] = 10^{-3}$ M dans le cyclohexane, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$

Toutefois nous avons tracé le coefficient de distribution en fonction de la force ionique afin de vérifier son influence sur le rendement d'extraction. Nous avons modifié la force ionique dans la phase aqueuse par l'addition de chlorure de sodium. Elle est déterminée suivant la formule de Hückel :

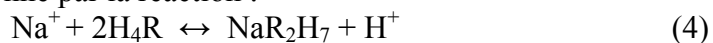
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (3)$$

avec μ : la force ionique de la phase aqueuse ; C_i : la concentration de l'ion "i" & Z_i : sa charge.

Nous avons tracé la courbe E en fonction de μ_0/μ ; avec : μ_0 - la force ionique sans NaCl & μ - la force ionique avec NaCl.

D'après la figure qui représente l'influence de la concentration de NaCl sur le coefficient de distribution (E), on remarque que plus la force ionique augmente plus le coefficient de distribution augmente. A cet effet, on a tracé $\text{Log } E$ fonction de $\text{Log } [\text{NaCl}]$.

D'après l'évolution de la courbe (Figure 6), l'extraction de UO_2^{2+} entre en concurrence avec le sodium (Na^+). L'extractant va extraire Na^+ au lieu de UO_2^{2+} . D'après la valeur de la pente, deux molécules d'extractant extraient un seul ion Na^+ [10]. Le complexe métallique formé dans la phase organique est de type $\text{RH}_3\text{NaH}_4\text{R}$ et le mécanisme de réaction d'extraction peut être donné par la réaction :



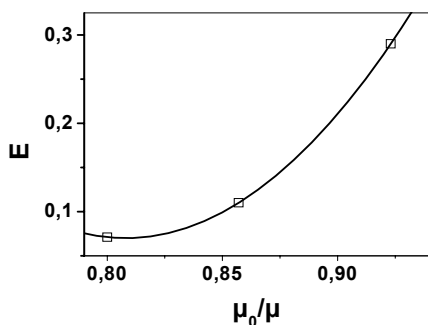


Figure 5. Influence de la force ionique sur le coefficient de distribution

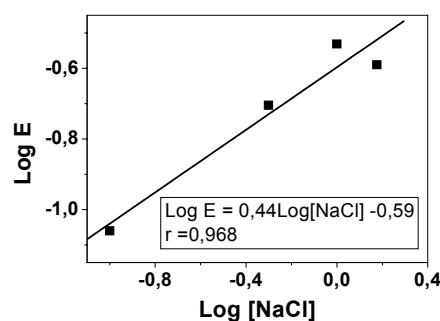


Figure 6. Log du coefficient de distribution en fonction de log de la concentration de NaCl ; $[NaCl] = 0,1, 0,5, 1,0$ et $1,5M$, $[HCl] = 6 M$, $[UO_2(II)] = 10^{-4} M$, $[AHDADMDP] = 10^{-3} M$ dans le cyclohexane, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 10$ mn.

La structure du complexe est comme suit (Figure 7):

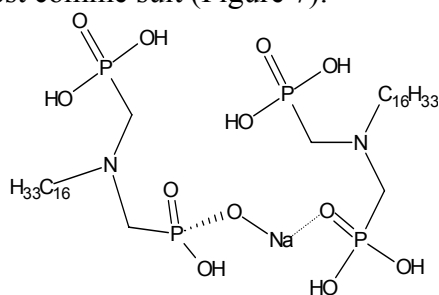


Figure 7. Complexe de Na^+ avec deux molécules d'AHDADMDP

En conclusion, le rendement d'extraction de l'uranium n'a pas dépassé 36% quelque soit les conditions, mais cela pour une extraction à un seul plateau. Nous avons étudié l'influence de la nature du milieu d'extraction (l'acide), celle de la nature des sels ajoutés et aussi la force ionique, les conditions qui ont donné le meilleur rendement sont : le temps d'extraction est 10 mn, le rapport volumique des phases est de 1. Dans ce qui suit, nous allons voir l'effet des concentrations de l'acide (HCl), du métal (uranium) et de l'extractant (AHDADMDP).

Détermination du nombre d'ions H^+ échangés par l'AHDADMDP

D'après les courbes donnant les rendements en fonctions de la concentration d'acide chlorhydrique, nous avons tracé $\text{Log } E$ en fonction de $\text{Log } [HCl]$ pour un temps d'extraction de 10 mn (temps donnant le meilleur rendement d'extraction).

La figure 8 donne l'évolution de $\text{log } E$ en fonction de $\text{log } [HCl]$, d'équation : **$\text{Log } E = 2,07\text{Log}[HCl] - 1,98$** , dans le domaine de concentration de HCl $[0 - 6M]$. Les valeurs de E sont calculées à partir des rendements. D'après la valeur de la pente qui est égale à 2, on peut conclure qu'il y a eu extraction de deux molécules d'acides par échange ionique (le milieu est fortement acide).

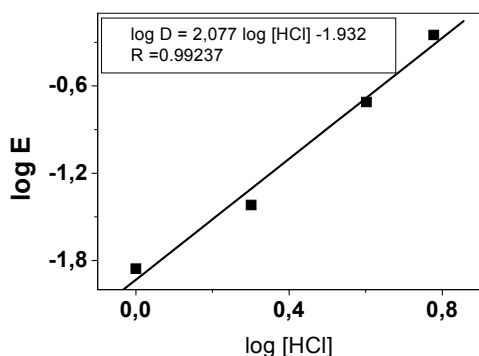


Figure 8. Evolution de log E en fonction de log [HCl]

$V_{aq}/V_{org} = 1$; $t = 10$ mn ;
 $[AHDADMDP] = 10^{-3}$ M,
 $[UO_2(II)] = 10^{-4}$ M ; $T = 26$ °C

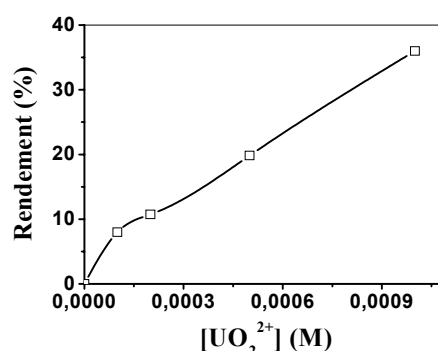


Figure 9. Rendement de $UO_2(II)$ en fonction de $[UO_2^{2+}]$; $V_{aq}/V_{org} = 1$;
 $t = 10$ mn ; phase organique:
 $[AHDADMDP]/cyclohexane = 10^{-3}$ M,
 $[HCl] = 6$ M ; $T = 26$ °C.

Etude de l'influence de la concentration de l'uranium

Les figures 9 et 10, représentent respectivement le rendement d'extraction de $UO_2(II)$ en fonction de la concentration de l'uranium et Log E en fonction de Log $[UO_2(II)]$.

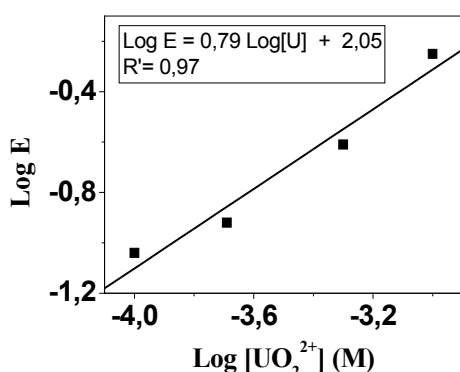


Figure 10. Evolution de log E en fonction de log $[UO_2^{2+}]$; $V_{aq}/V_{org} = 1$; $t = 10$ mn ;
 phase organique:
 $[AHDADMDP]/cyclohexane = 10^{-3}$ M,
 $[HCl] = 6$ M ; $T = 26$ °C.

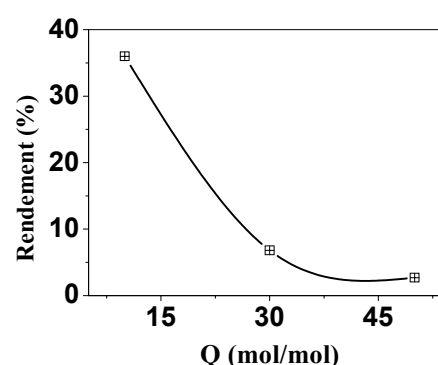


Figure 11. Rendement d'extraction de $UO_2(II)$ en fonction de Q
 $[UO_2(II)] = 10^{-4}$ M ; $V_{aq}/V_{org} = 1$;
 $[HCl] = 6$ M ; $t = 30$ mn ;
 $Q = [AHDADMDP]/[UO_2(II)]$;

De la figure 9 on observe que l'AHDADMDP extrait l'uranium avec des rendements de l'ordre de 36%. L'allure de la courbe (figure 10) est une droite de pente 0,79, proche de 1. Cette courbe révèle qu'une molécule d'uranium est complexée par échange de protons de l'AHDADMDP.

Etude de l'influence de la concentration de l'AHDADMDP

L'uranium est extrait par l'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique en faisant varier la concentration de l'extractant de 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ M et en gardant constante

celle de l'extrait ($[UO_2(II)] = 10^{-4} \text{ M}$). Le sel $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ est dissout dans l'acide chlorhydrique à 6 M, le temps d'agitation est de 10 mn, $V_{aq}/V_{org} = 1$ et $T = 26^\circ \text{C}$.

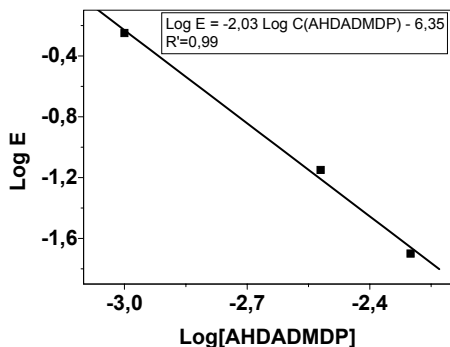


Figure 12. Log E en fonction de Log [AHDADMDP]
 $[UO_2(II)] = 10^{-4} \text{ M}$; $V_{aq}/V_{org} = 1$;
 $[HCl] = 6 \text{ M}$; $t = 30 \text{ mn}$;
 $Q = [AHDADMDP]/[UO_2(II)]$

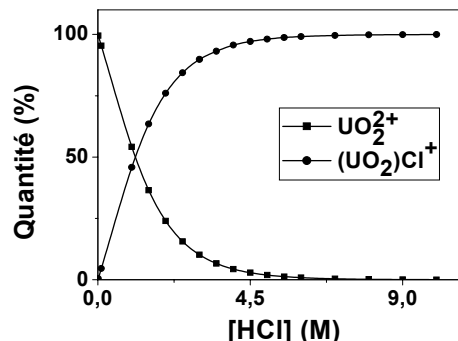


Figure 13. Spéciation de l'ion uranyl (VI) en solution dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.

De la figure 11 qui représente le rendement d'extraction de $UO_2(II)$ par l'AHDADMDP en fonction de Q , on constate que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du rapport molaire extractant/métal. En effet, d'après l'équation **Log E = -2,03 Log C - 6,35**, où la pente est négative (figure 12), pour des valeurs de $Q > 10$, on constate qu'il y a deux molécules d'extractant qui se dégagent en libérant l'ion UO_2^{2+} extrait révélé par l'équation : **log E = 0,79 Log $[UO_2^{2+}]$ + 2,05**. L'ion moléculaire est probablement remplacé par les deux acides d'après l'équation (fig. 8): **log E = 2,07 Log[HCl] - 1,98**.

Détermination de l'espèce ionique d'uranium extrait

Les courbes dans la figure 13, sont tracées en utilisant le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004)), RIVM, Bilthoven, The Netherlands) [11]. Ces courbes représentent le pourcentage de l'espèce uranyl dans le milieu d'acide chlorhydrique à différentes concentrations, des plus faibles concentrations aux plus fortes (0 – 10 M).

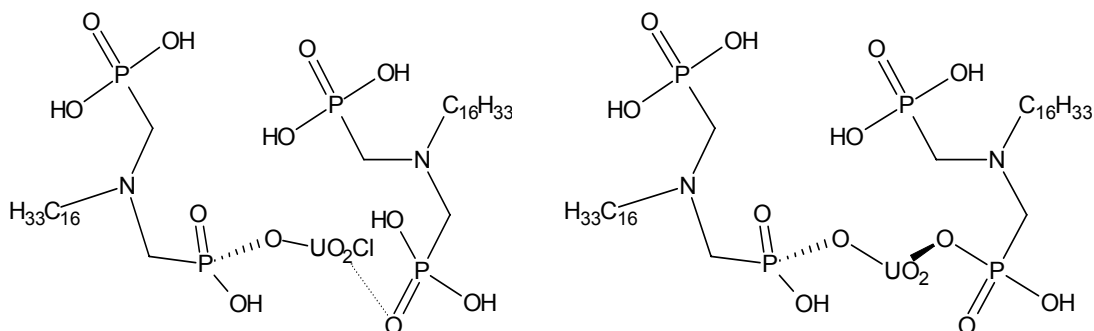


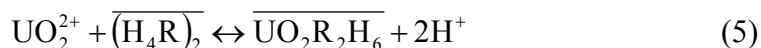
Figure 14. Complexes d'uranium avec l'AHDADMDP dans le HCl de 0 à 10 M

D'après la figure 13, les espèces existantes et susceptibles d'être complexées par l'AHDADMDP sont $(\text{UO}_2)\text{Cl}^+$ et UO_2^{2+} . Dans ce cas, les composés métalliques formés dans la phase organique sont de type $\text{UO}_2\text{R}_2\text{H}_6$ et $\text{UO}_2\text{ClR}_2\text{H}_7$.

Dans le milieu neutre et faiblement acide, la prédominance revient à l'ion UO_2^{2+} avec des quantités assez importantes ($> 95\%$ aux $[\text{HCl}] \leq 0.1 \text{ M}$). La dissociation de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ par hydrolyse est susceptible de produire comme réaction secondaire le UO_2^{2+} en milieu neutre et en milieu faiblement acide en acide chlorhydrique.

Quand le milieu devient plus acide, le cation UO_2^{2+} se complexe avec un anion Cl^- pour donner l'ion UO_2Cl^+ . Aux environs de $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$, nous avons le même pourcentage pour les deux ions. Au delà de cette concentration, l'ion $(\text{UO}_2)\text{Cl}^+$ est prédominant avec un pourcentage de presque 100% aux concentrations en HCl dépassant 5 M.

Deux équilibres sont admis dans l'extraction de l'uranium par l'AHDADMDP dans le milieu neutre et au milieu fortement acide en acide chlorhydrique, à savoir:



et:



Dans le cas du présent travail, les extractions sont effectuées à la concentration en acide égale à 6 M (milieu fortement acide), donc l'équilibre chimique donné par la réaction (4) est probable pour des rapports molaires $Q = \text{extractant/métal}$ inférieurs à 10.

Extraction de l'uranium par le TOPO

Une cinétique d'extraction de l'uranium par le TOPO est effectuée, en faisant varier le temps d'extraction de 0 à 30 mn, le rapport volumique $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ est égal à 1. La phase organique est constituée de TOPO à 10^{-3} M dans le cyclohexane et la phase aqueuse de sel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans l'acide chlorhydrique à 6 M.

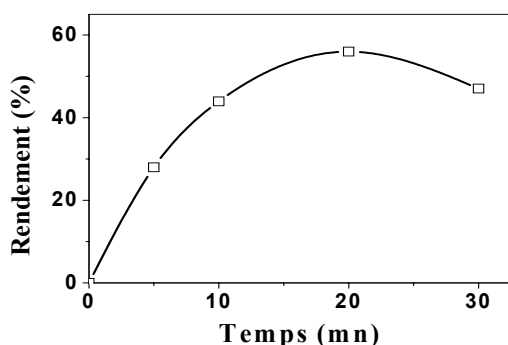


Figure 15. Cinétique d'extraction de l'uranium par le TOPO ; $T = 25^\circ \text{C}$, phase organique : $[\text{TOPO}] = 10^{-3} \text{ M}$ dans le cyclohexane, Phase aqueuse : $[\text{UO}_2(\text{II})] = 10^{-4} \text{ M}$ dans $[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$.

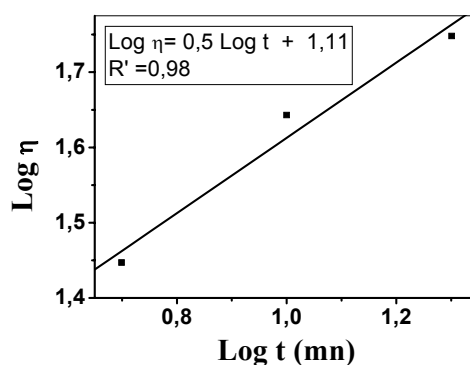


Figure 16. Evolution de $\log \eta$ en fonction de $\log t$; $T = 25^\circ \text{C}$, $[\text{TOPO}] = 10^{-3} \text{ M}$ dans le cyclohexane, $[\text{UO}_2(\text{II})] = 10^{-4} \text{ M}$ dans $[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$.

D'après la courbe représentée dans la figure 15, on constate que le meilleur rendement d'extraction de l'uranium par le TOPO dans le milieu d'acide chlorhydrique est donné à 20 mn, il atteint les 52%. Une cinétique d'extraction est effectuée.

L'équation cinétique est de la forme : $\log \eta = 0,5 \log t + 1,11$, le coefficient de corrélation $R' = 0,98$. Soit $\eta (\%) = 12,3(t)^{0,5}$, dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 20 mn, $V_{aq}/V_{org} = 1$ et $[HCl] = 6 M$. Cette cinétique est effectuée afin déterminer la valeur maximale que peut atteindre le rendement d'extraction de l'uranium dans ces conditions. Une étude de l'effet synergique sur l'extraction de $UO_2(II)$ par les deux extractants TOPO et AHDADMDP mélangés a été effectuée.

Extraction de l'uranium par le mélange TOPO-AHDADMDP

La courbe représentant le rendement d'extraction en fonction du rapport des concentrations des deux extractants, en faisant varier la concentration du TOPO et en gardant celle de l'AHDADMDP constante, est représentée par la figure 17.

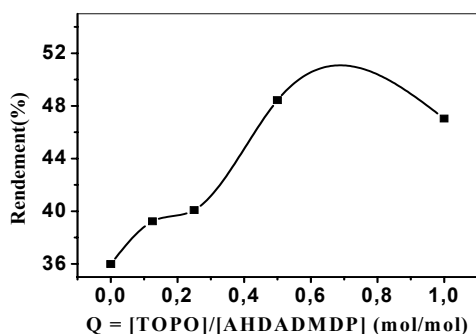


Figure 17. Rendements d'extraction en fonction de Q (mol/mol) $[AHDADMDP] = 10^{-3} M$ et $[TOPO]$ est variée dans le cyclohexane, Phase aqueuse : $[UO_2(II)] = 10^{-4} M$ dans $[HCl] = 6 M$.

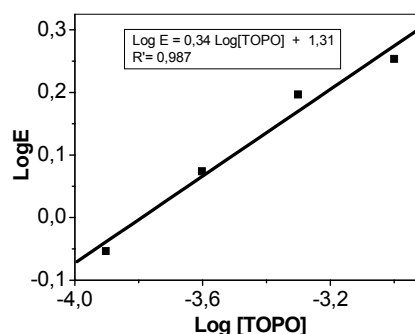
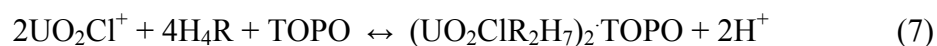


Figure 18. Evolution de $\log E$ en fonction de $\log [TOPO]$; $[AHDADMDP] = 10^{-3} M$ et $[TOPO]$ est variée dans le cyclohexane, Phase aqueuse: $[UO_2(II)] = 10^{-4} M$ dans $[HCl] = 6 M$

D'après la figure 17, on constate un effet synergique positif aux concentrations en TOPO entre $1,25 \cdot 10^{-4} M$ et $5 \cdot 10^{-4} M$, au-delà, un effet antagoniste est observé.

La courbe de la figure 18 est tracée à partir de \log du coefficient de distribution de l'uranium extrait par le mélange TOPO-AHDADMDP en gardant constante la concentration de l'AHDADMDP à $10^{-3} M$.

D'après la courbe d'équation $\log E = 0,345 \log [TOPO] + 1,315$, on constate qu'une molécule de TOPO est utilisée pour extraire deux molécules d'uranium. Par conséquent, d'après les résultats précédents, afin d'extraire deux molécules d'uranium, une molécule de TOPO et quatre molécules d'AHDADMDP sont mises en jeux. Probablement, le complexe obtenu a la forme : $(UO_2CIR_2H_7)_2 \cdot TOPO$ et l'extraction est effectuée selon l'équation suivante :



CONCLUSION

La première partie de ce travail porte sur la synthèse de deux agents extractants organophosphorés de deux familles différentes ; l'un appartient à la famille des oxydes de phosphines (TOPO) et l'autre à celles des acides aminopolydi-phosphoniques (AHDADMDP). La deuxième étape porte sur l'application de ces deux composés dans l'extraction de l'uranium. Les conclusions tirées pour la synthèse sont :

- 1 La synthèse du TOPO passe par deux étapes : la première étape consiste en la préparation du Grignard. Dans la deuxième étape, qui consiste à synthétiser la phosphine oxyde par l'ajout du POCl_3 au réactif de Grignard, l'activation par micro-ondes a été effectuée.
- 2 L'acide hexadécylaminodiméthylènediphosphonique est obtenu avec un rendement de synthèse de 73%. Les résultats d'analyse par RMN (^{31}P , ^{13}C , ^1H), la spectroscopie IR et T_f révèle que le produit synthétisé est bien l'AHDADMDP, avec une pureté de 99,5% donnée par la microanalyse.
- 3 Le rendement maximum d'extraction de U(VI) par l'AHDADMDP est donné après 10 mn d'extraction, il est de 36%.
- 4 Le milieu d'acide chlorhydrique est le meilleur milieu d'extraction par rapport aux autres milieux (nitré, sulfuré et phosphoré).
- 5 La force ionique augmente le rendement quelque soit le sel ajouté. Néanmoins, l'étude a montré qu'il y a compétition dans l'extraction entre l'ion UO_2^{2+} et Na^+ , ce qui diminue le rendement d'extraction de l'uranium.
- 6 Dans un milieu fortement acide, il y a deux H^+ du milieu qui peuvent être échangés contre les deux ions H^+ de l'AHDADMDP, ce qui diminue aussi le rendement d'extraction.
- 7 UO_2Cl^+ est complexé par deux molécules de l'AHDADMDP.
- 8 Aux fortes concentrations en acide, l'espèce uranyle prédominante est UO_2Cl^+ . Le complexe formé en milieu HCl égale à 6 M est $\text{UO}_2\text{ClR}_2\text{H}_7$.
- 9 Par le mélange TOPO-AHDADMDP, le complexe formé en milieu HCl égale à 6 M est $(\text{UO}_2\text{ClR}_2\text{H}_7)_2\cdot\text{TOPO}$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions l'ANDRS et le CMEP pour leurs supports financiers.

REFERENCES

1. Elias, A., Didi, M.A., Villemin, D.: *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2004**, 179, 1-9.
 2. Rodehuser, L., Rubini, P.R., Bokolo, K., Laakel, N., Delpuech, J.J.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1992**, 10(4), 559-577.
 3. Girgin, S., Acarkan, N., Ali Sirkeci, A.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2002**, 215(2), 263-271.
 4. Singh, H., Vijayalakshmi, R., Mishra, S.L.: *Hydrometallurgy*, **2001**, 59, 69-76.
 5. Singh, H., Mishra, S.L., Vijayalakshmi, R.: *Hydrometallurgy*, **2004**, 73, 63-70.
-

6. Singh, H., Mishra, S.L., Anita, M., Giriyalker, A.B., Vijayalakshmi, R., Kotekar, M.K.: *Hydrometallurgy*, **2003**, 70, 197-203.
7. Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, In press, Springer, **2009**.
8. Behera, P., Mishra, S., Mohanty, I., Chakravorty, V.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1994**, 178 (1), 179-192.
9. Kojima, I., Fukuta, J., Tanaka, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 1815-1820.
10. Belkhouche, N., Didi, M.A., Villemin, D.: *Solvent Extraction & Ion Exchange*, **2005**, 23: 677-693.
11. HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constant Database*, Royal Institute of Technology, Sweden) and MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*, Royal Institute of Technology, Sweden) programs.