



Original Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Extraction liquide-liquide de l'uranium et de quelques métaux restrictifs issus des jus uranifères de la République du Niger par l'acide di-2-éthylhexylphosphorique et l'oxyde de trioctylphosphine

Abdoul-Rachid CHAIBOU YACOUBA^{1*}, Salmana LAOUALI IBRAHIM¹,
Ousmaila SANDA MAMANE¹, Moustapha MOHAMED² et Ibrahim NATATOU¹

¹Laboratoire Valorisation de Matériaux, Eaux et Environnement, FAST, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger.

²Laboratoire d'analyse, Société des mines de l'Air, Niger.

*Auteur correspondant ; E-mail : arachidchaibou@gmail.com ; Tel : (00227) 96583897.

RESUME

Les sociétés uranifères du Niger utilisent l'Alamine 336 comme extractant. Toutefois, cet extractant se dégrade en amine primaire et secondaire entraînant une baisse du rendement d'extraction. L'objectif de ce travail est d'étudier l'extraction de l'uranium ainsi que certains métaux issus des jus uranifères par l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Après extraction, le dosage des métaux a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique pour le vanadium et le molybdène. L'uranium et le zirconium ont été analysés par spectrophotométrie UV-visible. Les meilleurs résultats d'extraction avec $E > 99\%$ d'uranium dans divers acides minéraux aux $\text{pH} \leq 1$ ont été obtenus avec les systèmes TOPO/toluène/ HNO_3 et HDEHP/toluène/ HNO_3 . L'analyse du tracé log D respectivement en fonction du pH et du log [HDEHP] du système Uranium/HDEHP a montré la formation d'un complexe de type $[\text{UO}_2(\text{DEHP})_2]$. La formation d'un complexe de type $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2]$ a été obtenue avec le système Uranium/TOPO. Le zirconium et le molybdène ont été extraits avec $E > 50\%$ pour tous les extractants. L'extraction du vanadium est efficace aux potentiels redox supérieurs à 800 mV. La faible formation de la 3^{ème} phase lors de l'extraction et l'efficacité importante d'extraction de l'uranium font du HDEHP une alternative pour ces sociétés.

© 2018 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Jus uranifères, TOPO, HDEHP, complexe, potentiels redox.

Liquid-liquid extraction of uranium and some restrictive metals from uranium-bearing solutions of the Niger Republic by di-2-éthylhexylphosphoric acid and trioctylphosphine oxide

ABSTRACT

Uranium companies in Niger use Alamine 336 as an extractant. However, this extractant is degraded to primary and secondary amine resulting in a decrease in the extraction yield. The objective of this work is to study the extraction of uranium as well as some metals from uranium bearing solution by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and trioctylphosphine oxide (TOPO). After extraction, the metals were analyzed by atomic absorption spectrometry for vanadium and molybdenum. Uranium and zirconium were analyzed by UV-visible spectrophotometry. The best extraction results with $E > 99\%$ uranium in various mineral acids at $\text{pH} \leq 1$ were obtained with the TOPO/toluene/ HNO_3 and D2EHPA/toluene/ HNO_3 systems. The analysis of the log D plot respectively as a function of the pH and the log [D2EHPA] of the Uranium/ D2EHPA system has showed the formation of a complex of $[\text{UO}_2(\text{DEHP})_2]$ type. The formation of a $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2]$ complex

was obtained with the Uranium/TOPO system. Zirconium and molybdenum were extracted with $E > 50\%$ for all the extractants. Vanadium extraction was effective at redox potentials above 800 mV. The weak formation of the 3rd phase during the extraction and the significant efficiency of uranium extraction make the D2EHPA an alternative for these companies.

© 2018 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Uranium-bearing solutions, TOPO, D2EHPA, complex, redox potentials.

INTRODUCTION

Située en Afrique occidentale et avec une superficie de 1267000 km², la république du Niger est le 4^{ème} pays producteur d'uranium au monde avec 3479 tonnes d'uranium en 2016 (World Nuclear Association, 2016).

Ce minerai est exploité par deux grandes Sociétés minières et constitue la principale source de revenu du pays dans le domaine industriel (Billon et al., 2014). L'épaisseur du gisement peut varier de 1 à 10 m avec un minerai titrant entre 0,2% et 0,6% en uranium. Outre l'uranium, ce minerai contient du molybdène, du vanadium et du zirconium en quantités variables. La valorisation de l'uranium passe d'abord par une étape de lixiviation en milieu sulfurique suivie d'une extraction en milieu organique par l'Alamine 336.

Cependant ce procédé n'est pas très sélectif, en plus de l'uranium, le molybdène et le zirconium sont extraits par l'Alamine 336 rendant la purification difficile. Aussi, au cours du procédé l'Alamine 336 tend à se dégrader due à la présence du chrome (VI) ou du vanadium (V) baissant de facto le rendement d'extraction (Chagnes et al., 2009, Chagnes et al., 2010, Chagnes et al., 2011, Taylor et al., 2012).

C'est en ce sens que nous nous sommes intéressés à l'extraction de l'uranium issu des jus uranifères de la république du Niger par des agents extractants phosphorés. Ces composés phosphorés possèdent des propriétés complexantes élevées et sont largement utilisés en extraction liquide-liquide.

MATERIEL ET METHODES

Les réactifs

L'oxyde de tri-octyl-phosphine (TOPO) Figure 1(a) est un agent extractant solvant ou neutre, de masse molaire 385,64 g.mol⁻¹, de pureté supérieure à 99% et est fourni par Merck. L'acide di-2-

éthylhexylphosphorique (HDEHP) Figure 1 (b) est un agent extractant acide, de masse molaire 322,43 g.mol⁻¹ et de pureté supérieure à 95% est fourni par Alpha Aesar. Le TOPO et le HDEHP ont été préparés dans divers diluants : le kérosène (TOTAL) et le toluène (Prolabo) en présence de l'Isotridécane (BASF) qui a un point éclair de 122,5 °C.

Préparation des phases aqueuses d'extraction

Les solutions synthétiques d'uranium ont été préparées à partir de l'octaoxyde de triuranium U₃O₈ (99,968% ± 0,018 U) fourni par NBL. La phase aqueuse a été préparée à partir de U₃O₈ à 3 g/L en uranium.

Le yellow cake Na₂U₂O₇ a la composition suivante : 75% U, Na/U < 6%, Ca/U < 0,15%, Mo/U < 0,05%, Zr < 0,06%, V/U ≈ 0%. La phase aqueuse a été préparée à partir de Na₂U₂O₇ à 3 g/L en uranium.

Les solutions synthétiques de molybdène ont été préparées à partir de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O fourni par Merck. La phase aqueuse a un titre de 5 g/L en molybdène.

Les solutions synthétiques en vanadium ont été préparées à partir de NH₄VO₃ fourni par Merck.

La phase aqueuse a un titre de 5 g/L en vanadium.

Le Tableau 1 donne la composition des jus uranifères des usines provenant de la lixiviation des minerais d'Arlit. Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau déminéralisée à pH ≤ 1. Les métaux ont été attaqués dans les acides minéraux suivants : acide sulfurique H₂SO₄ 95% (VWR), acide nitrique HNO₃ 65% (VWR), acide chlorhydrique HCl 37% (VWR), acide orthophosphorique H₃PO₄ 85% (VWR).

Les teneurs en molybdène et en vanadium dans les jus uranifères ont été rehaussées respectivement par l'ajout de (NH₄)₆Mo₇.4H₂O et de NH₄VO₃. La nouvelle phase aqueuse contient les teneurs suivantes :

uranium = 1602 mg/L, molybdène = 1g/L, vanadium = 1107 mg/L et zirconium = 54 mg/L, le pH = 1, le potentiel redox est à 448 mV.

Préparation des phases organiques d'extraction

Les différents solvants ont été préparés en dissolvant les extractants (TOPO et HDEHP) dans divers diluants (le kérosène et le toluène).

Les concentrations en TOPO et en HDEHP dans la phase organique ont été variées de 10^{-3} M à 0,2 M.

Procédure d'extraction

Le procédé d'extraction a été réalisé dans des ampoules à décanter de 100 mL parfaitement agitées, la vitesse d'agitation a été fixée à 70 oscillations/min sur un agitateur de marque AGITELEC. Le pH a été déterminé avec un appareil de marque Knick pH-Meter 766 Calimatic et le potentiel redox a été mesuré par un appareil de marque Mettler Toledo.

En fonction du nombre de contact, dans une ampoule à décanter, 10 mL de la phase aqueuse et 10 mL de la phase organique ont été mises en contact et cela pendant 2 minutes, temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre. A la fin de l'extraction, les deux phases ont été séparées par décantation.

Pour l'uranium, les solutions étalons ont été préparées à partir d'une solution mère étalon de 10 mg/L d'uranium.

L'analyse des échantillons aqueux se fait après une dilution adéquate. Les prises d'essai dépendent de la teneur en uranium dans les solutions aqueuses (direct pour les faibles et par dilution pour les fortes teneurs).

Dans des piluliers de 60 mL, selon les prises d'essais on a effectué les ajouts suivants : 20 mL de HNO₃ (10%) + 1 mL de NaF (oxydant) + 15 mL de TOPO (extractant). L'ensemble est agité pendant 10 minutes. Après décantation, la phase organique a été prélevée avec précaution. Ce prélèvement a été fait au moyen d'un appareil diluteur dont le réglage était le suivant : 1 mL de la phase organique pour 3 ml de la solution de DBM. La formation d'un complexe de type

U-DBM de coloration jaune en milieu pyridine a été obtenue.

La détermination de la teneur en uranium a été effectuée par spectrophotométrie UV-visible avec un appareil de marque Varian Cary 50 UV-Vis à la longueur d'onde de 410 nm.

Les solutions étalons ont été préparées à partir d'une solution mère étalon de 1 g/L respectivement pour le molybdène et le vanadium.

Le molybdène et le vanadium ont été analysés selon le protocole expérimental suivant : Après une dilution adéquate de l'échantillon aqueux à analyser, les ajouts suivants ont été effectués : 5 mL de Al(NO₃)₃ + 5 mL de HNO₃. L'ensemble a été jaugé avec l'eau distillée jusqu'à 100 mL.

Le molybdène et le vanadium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique à flamme de marque Varian AAFS240 équipé d'un brûleur acétylène-protoxyde d'azote aux longueurs d'onde respectives de 313,26 et 318,4 nm.

Pour le zirconium, les solutions étalons ont été préparées à partir d'une solution mère étalon à 5 mg/L de zirconium. Pour les échantillons aqueux à analyser, 5 mL de ces derniers ont été prélevés. Après, une dilution adéquate en milieu chlorhydrique (0,5 M) les ajouts suivants ont été opérés : 2 mL de l'acide thioglycolique + 1 mL de l'orangé de xylénol. La détermination de la teneur en zirconium dans les phases aqueuses a été faite par spectrophotométrie UV-visible avec un appareil de marque Varian Cary 50 UV-Vis à la longueur d'onde de 540 nm.

Le coefficient de distribution (1) et le pourcentage d'extraction (2) sont déterminés respectivement par les relations :

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

$$E (\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (2)$$

[M]_{org} = Concentration du métal dans la phase organique (mg/L)

[M]_{aq} = Concentration du métal dans la phase aqueuse (mg/L)

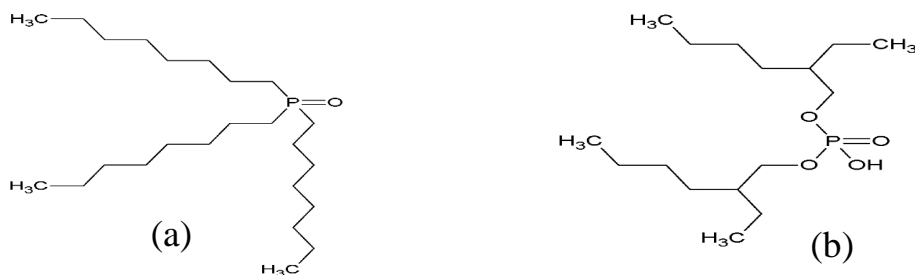


Figure 1 : Structures chimiques : (a) du TOPO ((C₈H₁₇)₃OP) et (b) le HDEHP (C₁₆H₃₅O₄P).

Tableau 1 : Composition de l'échantillon du jus uranifère utilisé dans ces travaux.

Echantillon	
Uranium (mg/L)	1602
Molybdène (mg/L)	60
Vanadium (mg/L)	137,286
Zirconium (mg/L)	54
Fer (mg/L)	180
pH	1
Potentiel Redox (mV)	448

RESULTATS

Dans toute l'étude, le pH de la phase aqueuse a été fixé à 1 et la température du milieu réactionnel a été maintenue à 30 °C. Le potentiel redox dépendait de la matrice utilisée.

Effet du diluant

La Figure 2 illustre les effets du diluant (le kérosène et le toluène) sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium issu du jus uranifère par le TOPO et le HDEHP.

Le TOPO a donné un pourcentage d'extraction maximal E = 60,54% dans le toluène et E = 38,57% dans le kérosène. Le plus fort taux d'extraction du HDEHP a été obtenu également dans le toluène avec E = 97,12% contre un pourcentage d'extraction E = 53,93% dans le kérosène. L'extraction de l'uranium par le TOPO et le HDEHP est alors maximale avec le toluène comme diluant.

Effet de la solution d'attaque

Les effets de la solution d'attaque sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium par le TOPO et le HDEHP sont illustrés à la Figure 3. Les milieux d'attaque par excellences pour l'extraction de l'uranium à pH = 1 sont obtenus avec le HDEHP dont le pourcentage d'extraction E ≥ 98% suivent cette séquence : HNO₃ > HCl > H₂SO₄. L'extraction en milieu acide phosphorique a donné un pourcentage E = 93,10%.

Avec le TOPO, les meilleurs milieux d'attaque sont le HNO₃ et le HCl avec des pourcentages E > 99%. Des pourcentages E = 35,53% et E = 27,22% ont été obtenus respectivement en milieu acide sulfurique et phosphorique.

Le HDEHP constitue alors le meilleur extractant pour tous ces acides minéraux.

Effet de la variation de la concentration de HNO₃ sur l'extraction de l'uranium par le TOPO

Les effets de la concentration en HNO₃ sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium sont illustrés à la Figure 4. Ces résultats montrent que la variation de la concentration de HNO₃ de 1,4 M à 8 M a entraîné une chute du pourcentage d'extraction de l'uranium. Il passe de E = 99,17% (log D = 2,082) lorsque log [HNO₃] = 0,146 à E = 72,82% (log D = 0,428) lorsque log [HNO₃] = 0,903.

Effet de la concentration en TOPO

Les effets de la concentration en TOPO sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium en milieu nitrique sont illustrés à la Figure 5. Il ressort de ces résultats que l'augmentation de la concentration en TOPO fait croître le pourcentage d'extraction de l'uranium. Ce pourcentage passe de E = 18,75% (log D = -0,635) lorsque log [TOPO] = -3 à E = 99,17% (log D = 2,082) lorsque log [TOPO] = -1,698.

Effet du pH initial sur le pourcentage d'extraction de l'uranium par le HDEHP

Les effets de la concentration du pH_i sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium sont illustrés à la Figure 6. Le pourcentage d'extraction croît lorsque le pH_i de la phase aqueuse augmente. Ce pourcentage passe de E = 75% (log D = 0,477) lorsque pH_i = 0,1 à E = 99,96% (log D = 3,476) lorsque pH_i = 3.

Effet de la concentration en HDEHP

Les effets de la concentration en HDEHP sur le pourcentage de l'extraction de l'uranium en milieu nitrique sont illustrés à la Figure 7. Il ressort de ces résultats que l'augmentation de la concentration en HDEHP fait significativement croître le pourcentage d'extraction de l'uranium. Ce pourcentage passe de E = 0,26% (log D = -2,573) lorsque log [HDEHP] = -3 à E = 99,37% (log D = 2,201) lorsque log [HDEHP] = -0,698.

Effet du nombre de contact sur l'extraction de l'uranium issus des solutions synthétiques

Les effets du nombre de contact sur l'extraction de l'uranium par le HDEHP et le TOPO sont illustrés à la Figure 8. Le HDEHP et le TOPO ont le même comportement vis-à-

vis de l'extraction de l'uranium, jusqu'au 5^{ème} contact. Les phases organiques continuent de se charger avec un pourcentage E > 90% en uranium. Néanmoins, à partir du 5^{ème} contact on a le pourcentage E (HDEHP/TOPO) < E (HDEHP).

Effet du synergisme de HDEHP /TOPO en fonction nombre de contact

Les effets du synergisme de HDEHP/TOPO couplés au nombre de contact sur l'extraction de l'uranium par le HDEHP et le TOPO sont illustrés à la Figure 9. Le HDEHP extrait l'uranium avec E > 90% jusqu'au 2^{ème} contact. L'ajout du TOPO a permis de rehausser le pourcentage d'extraction l'uranium par effet synergique avec pourcentage d'extraction E > 99% jusqu'au 3^{ème} contact.

Effet du nombre de contact sur l'extraction de l'uranium et du molybdène contenus dans le jus uranifère par le HDEHP

Les effets du nombre de contact sur l'extraction de l'uranium et du molybdène issus du jus uranifère par le HDEHP sont illustrés à la Figure 10. Le pourcentage d'extraction en uranium passe de E = 81% au 1^{er} contact à E = 0,87% au 3^{ème} contact. L'extraction du molybdène passe de E = 86% à E = 20% au 8^{ème} contact. Le HDEHP extrait préférentiellement le molybdène par rapport à l'uranium.

Effet du rehaussement de la concentration en molybdène et en vanadium sur l'extraction de l'uranium par le HDEHP

Les effets du rehaussement de la concentration en molybdène et en vanadium sur l'extraction de l'uranium issu du jus uranifère par le HDEHP sont illustrés à la Figure 11. L'augmentation de la concentration en molybdène et en vanadium fait passer le pourcentage d'extraction de l'uranium par le HDEHP de E = 54% au 1^{er} contact à E = 0% au 4^{ème} contact.

Le pourcentage d'extraction du molybdène est maximal au 1^{er} contact avec E = 66,77% et décroît jusqu'au 4^{ème} contact avec E = 1,4%.

Le pourcentage d'extraction du zirconium par le HDEHP passe de E = 78,88% au 1^{er} contact à 6,31% au 4^{ème} contact. L'extraction du

vanadium sur tout le cycle de contact est inférieure à 10%. L'extraction des différents métaux tend à décroître en fonction du nombre de contact.

Effet du rehaussement de la concentration en molybdène et en vanadium sur l'extraction de l'uranium par le TOPO

Les effets du rehaussement de la concentration en molybdène et en vanadium sur l'extraction de l'uranium issu du jus uranifère par le TOPO sont illustrés à la Figure 12. Le pourcentage d'extraction du molybdène par le TOPO est $E \geq 70\%$ jusqu'au 4^{ème} contact. Pour le zirconium le pourcentage est $E \geq 50\%$ jusqu'au 4^{ème} contact. L'extraction de l'uranium est maximal au 1^{er} contact avec $E = 38,57\%$ ce pourcentage chute à 13,79% au 4^{ème} contact. Le vanadium n'est

pas extrait par le TOPO dans ces conditions hydrodynamiques.

Effet du potentiel redox sur l'extraction du vanadium par le TOPO et le HDEHP

Les effets du rehaussement du potentiel redox sur l'extraction du vanadium par le HDEHP et le TOPO sont illustrés à la Figure 13. Les jus uranifères ont des potentiels compris entre 440-500 mV, à ces potentiels l'extraction du vanadium est faible voire nulle avec le HDEHP et le TOPO. Le rehaussement du potentiel au-delà de 800 mV fait croître le pourcentage d'extraction du vanadium à 56% et 77% respectivement pour le HDEHP et le TOPO.

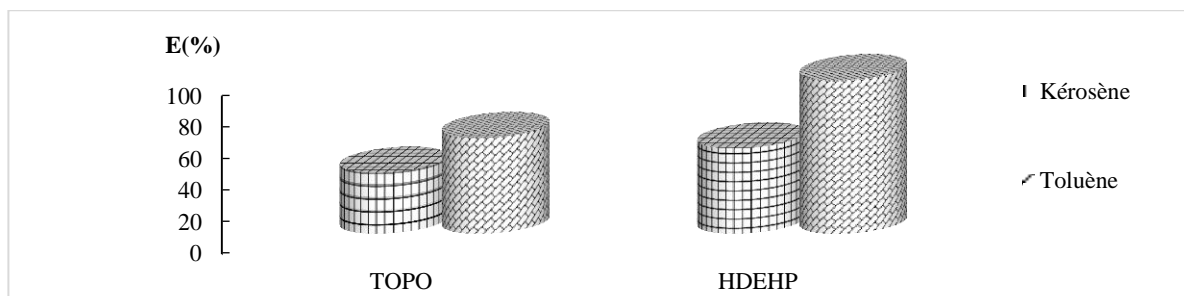


Figure 2 : Etude de l'effet du diluant sur l'extraction de l'uranium par le TOPO et le HDEHP. [U] = 1602 mg/L; [Mo] = 1g/L; [V] = 1107 mg/L; [Zr] = 54 mg/L; pH = 1; $E^\circ = 448$ mV; [HDEHP] = 0,15 M; [TOPO] = 0,15 M.

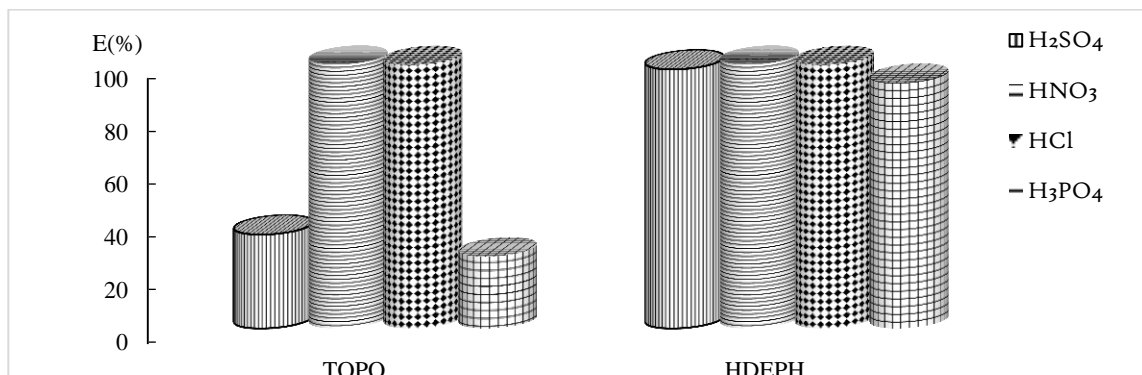


Figure 3 : Effet de l'acide sur le pourcentage d'extraction de l'uranium par le TOPO et le HDEHP. [U] = 3 g/L; $E^\circ = 628$ mV; [HDEHP] = 0,2 M; [TOPO] = 0,2 M; pH = 1.

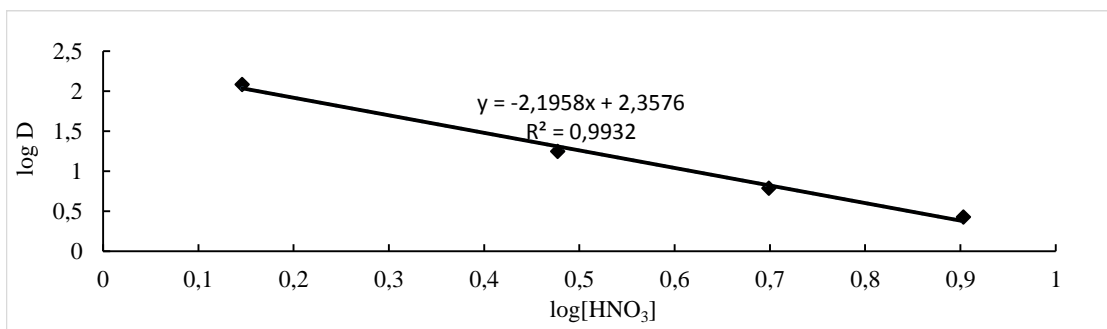


Figure 4 : Graphe du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en HNO₃. [U] = 0,5 g/L; [TOPO] = 2.10⁻² M.

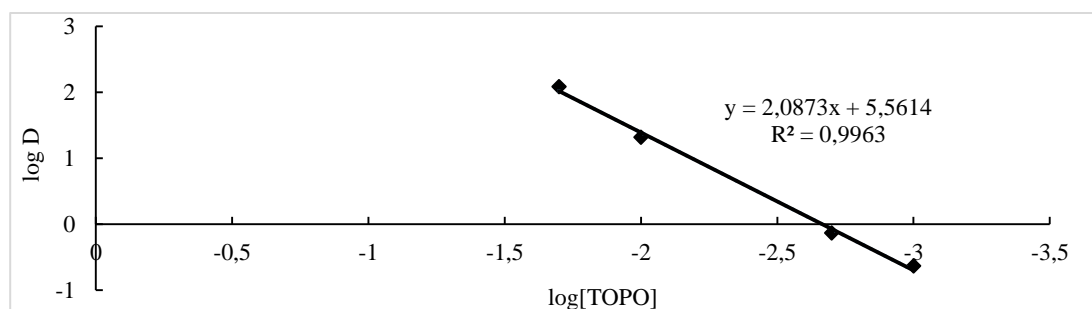


Figure 5 : Graphe du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en TOPO. [U] = 0,5 g/L; pH = 1.

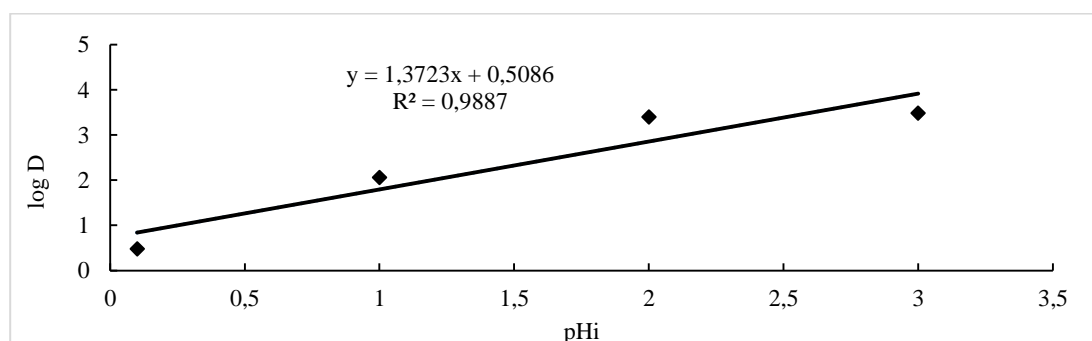


Figure 6 : Graphe du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH initial de la phase aqueuse. [U] = 3 g/L; [HDEHP] = 0,2 M.

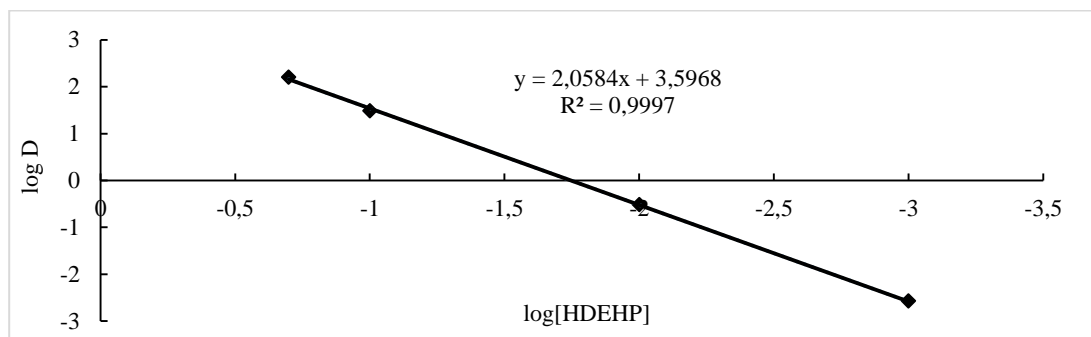


Figure 7 : Graphe du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en HDEHP. [U] = 3 g/L; pH = 1.

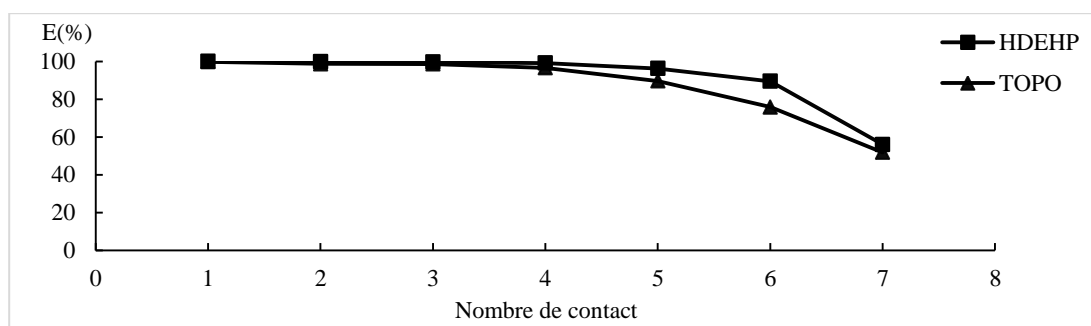


Figure 8 : Pourcentage d'extraction de l'uranium en fonction du nombre de contact. [U] = 3 g/L; $E^\circ = 628$ mV; [HDEHP] = 0,2 M; [TOPO] = 0,2 M; pH = 1.

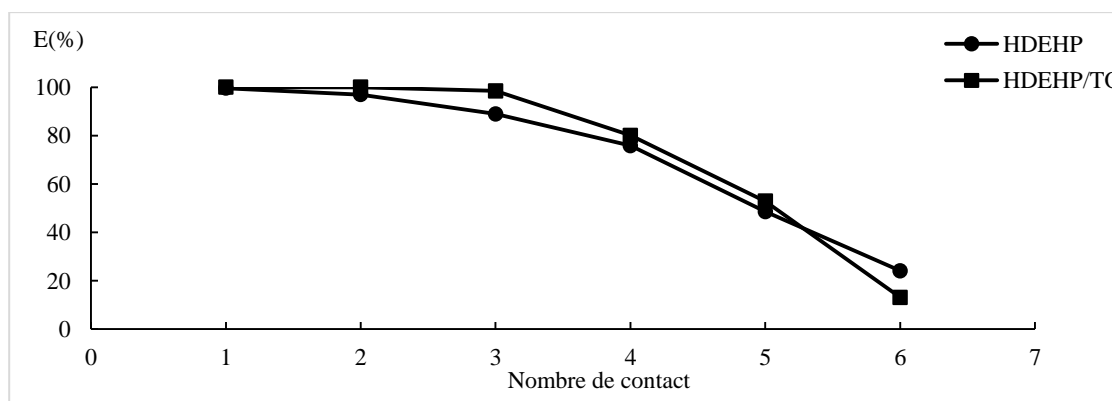


Figure 9 : Pourcentage d'extraction de l'uranium en fonction de l'effet du synergisme HDEHP/TOPO couplé au nombre de contact. [U] = 3 g/L; $E^\circ = 628$ mV; [HDEHP] = 0,2 M; [TOPO] = 10^{-2} M; pH = 1.

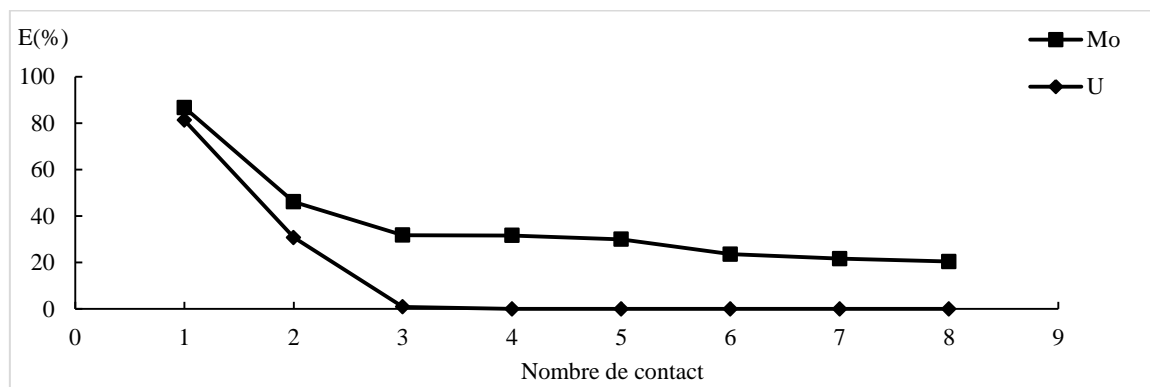


Figure 10 : Pourcentage d'extraction de l'uranium et du molybdène en fonction du nombre de contact. [U] = 1602 mg/L; [Mo] = 60 mg/L; pH = 1; $E^\circ = 448$ mV; [HDEHP] = 0,15 M.

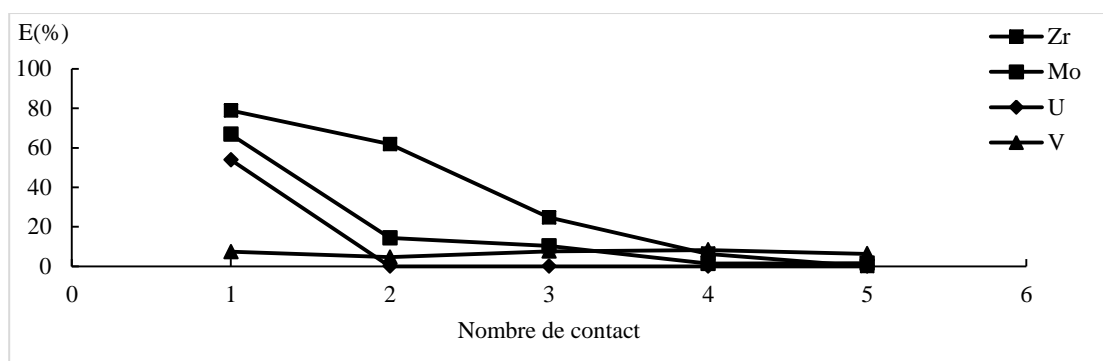


Figure 11 : Pourcentage d'extraction de l'uranium, du molybdène, du zirconium et du vanadium par le HDEHP en fonction du nombre de contact. [U] = 1602 mg/L; [Mo] = 1g/L; [V] = 1107 mg/L; [Zr] = 54 mg/L; pH = 1; $E^\circ = 448$ mV; [HDEHP] = 0,15 M.

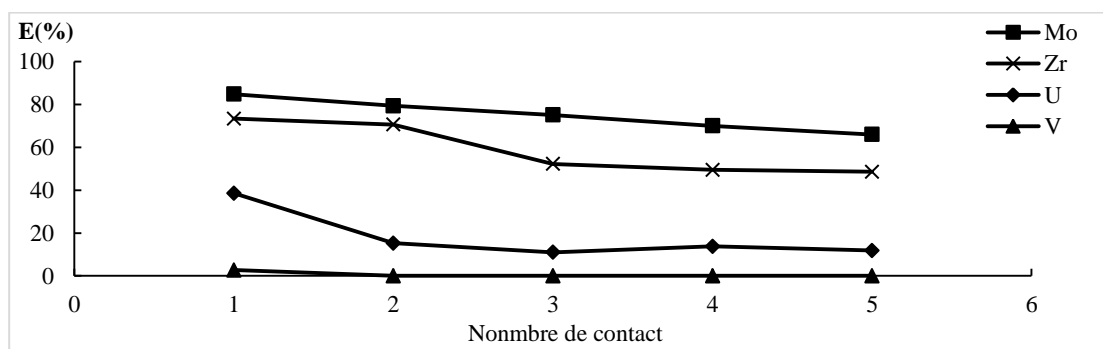


Figure 12 : Pourcentage d'extraction de l'uranium, du molybdène, du zirconium et du vanadium par le TOPO en fonction du nombre de contact. [U] = 1602 mg/L; [Mo] = 1g/L; [V] = 1107 mg/L; [Zr] = 54 mg/L; pH = 1; $E^\circ = 448$ mV; [TOPO] = 0,15 M.

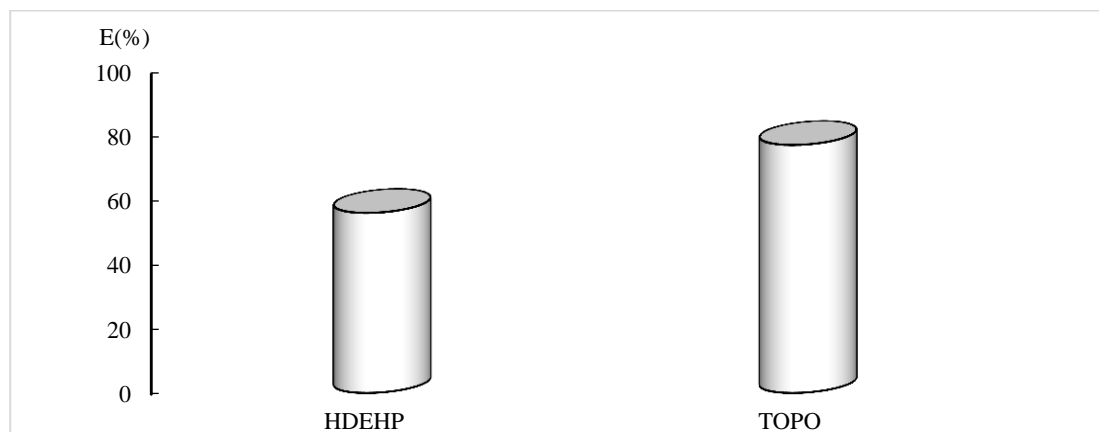


Figure 13 : Pourcentage d'extraction du vanadium par le HDEHP et le TOPO. $[V] = 5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 1$; $E^\circ = 826 \text{ mV}$; $[\text{HDEHP}] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{TOPO}] = 0,2 \text{ M}$.

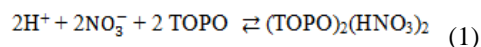
DISCUSSION

L'extractibilité favorable du HDEHP dans le toluène est due à son moment dipolaire ($\mu = 0,375$) et sa constante diélectrique ($\epsilon = 2,38$) plus élevés qu'à ceux du kérosène dont le moment dipolaire est presque nul ($\mu \approx 0$) et une constante diélectrique ($\epsilon = 1,8$). En effet, dans les diluants aprotiques apolaires l'extraction de l'uranium par le HDEHP qui est un extractant acide est due à forme dimère. James et al. (2013) ont rapporté qu'au $\text{pH} = 1$, le HDEHP est effectivement majoritaires sous sa forme dimère dans les diluants non polaires. Aussi, d'après les travaux de Ghaemi et al. (2013), la stabilité d'un diluant dépend de la présence de double liaison qui sont des sites d'extraction irréversible des métaux.

L'extraction de l'uranium par des extractants neutres ou solvant comme le TOPO est plus favorable dans les diluants polaires (Kumar et al., 2011).

Les meilleurs milieux d'attaque pour le HDEHP et le TOPO sont respectivement le milieu nitrique et Chlorhydrique. En effet, beaucoup de travaux ont rapporté des résultats similaires (Meddour-boukhobza et al., 2013, Yang et al., 2014). L'affinité de ces extractants vis-à-vis de ces acides semble au fait qu'ils soient des extractants organophosphorés.

La chute du pourcentage d'extraction est due au fait fait que le TOPO est un agent extractant solvant. L'espèce extraite est sous forme d'une paire d'ions solvatée. Pour la détermination de la stœchiométrie du complexe formé dans la phase aqueuse en milieu nitrique, le $\log D$ en fonction du $\log [\text{HNO}_3]$ a été utilisé. D'après les travaux de Murali et al. (2010) sur l'extraction de l'uranium par le système TBP/dodécane et TBP/1-alkyl-3-methyl imidazolium, le tracé du $\log D$ en fonction du $\log [\text{HNO}_3]$ pour les deux systèmes a donné une pente de -2 . Ces résultats sont parfaitement en accord avec nos travaux où le $\log D$ en fonction du $\log [\text{HNO}_3]$ a donné $-2,1958$ traduisant la consommation de l'acide lors de l'extraction. Le mécanisme d'extraction du TOPO en milieu nitrique pour des $[\text{HNO}_3] > 1 \text{ M}$ est donné par l'équation suivante:

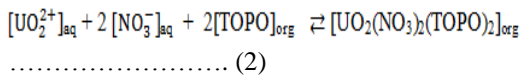


Aux $\text{pH} \leq 1$, l'uranium en solution est majoritairement sous sa valence 6 correspondant au cation d'uranyle (Baron et al., 2014). Sur la base de l'analyse du $\log D$ en fonction du $\log [\text{TOPO}]$, la corrélation des logarithmes a donné une pente de 2. Yang et al. (2014) ont également rapporté des résultats similaires en se basant aussi sur l'analyse des pentes du système TOPO/Dichlorométhane.

Le mécanisme d'extraction fait donc intervenir deux molécules de TOPO par atome

d'uranium extrait. Comme Mohapatra et al. (2014) l'ont rapporté le complexe obtenu dans la phase organique est de type $UO_2(NO_3)_2(TOPO)_2$. En général, d'après Ghaemi et al. (2013) les complexes de types solvatés prédominent dans les milieux acide nitrique pour des concentrations comprises entre 1 M et 5 M en HNO_3 . L'ion en milieu nitrique forme alors un complexe de type $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(TBP)$ avec le TBP comme extractant.

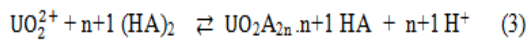
Le mécanisme pour l'extraction de l'uranium par le TOPO en milieu nitrique se présente alors selon l'équation suivante :



L'analyse du log D en fonction du pH_i a donné une pente de 1 ce résultat traduit que l'extraction de l'uranium par le HDEHP est gouvernée par un mécanisme par échange cationique. Mondal et al. (2017) ont rapporté des résultats similaires sur le procédé de récupération d'uranium à partir de l'uranate de soude de faible qualité par le système HDEHP-TBP.

L'analyse du log D en fonction de log [HDEHP] illustre en effet que le HDEHP extrait l'uranium sous sa forme dimère, résultat qui a également été rapporté par James et al. (2013).

A pH = 1 le HDEHP extrait l'ion] majoritairement selon l'équation générale 3 :



$$K_{\acute{e}q} = \frac{[UO_2A_{2n \cdot n+1} HA] [H^+]^{n+1}_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq} \cdot [(HA)_2]^{n+1}_{org}}$$

Où $K_{\acute{e}q}$: constante d'équilibre

$$D = \frac{[UO_2A_{2n \cdot n+1} HA]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq}}$$

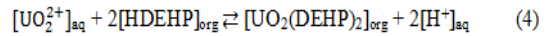
D : coefficient de distribution

$$D = \frac{[UO_2A_{2n \cdot n+1} HA]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq}}$$

En maintenant le pH constant, le logarithme de $K_{\acute{e}q}$ donne :

$$\log D = \log K_{\acute{e}q} + (n+1) \log (HA)_2 \quad (\text{droite de pente } n+1)$$

Le log D en fonction de log [HDEHP] a donné une pente de 2 ce qui implique que n = 1. Le mécanisme de l'extraction de l'uranium est alors décrit par l'équation 4. Ce mécanisme a également été établi par (Dartiguelongue et al., 2016, Ali et al., 2014, Cote et al., 2014).



L'étude du nombre de contact permet de saturer la phase organique en métal. L'extraction de l'uranium par le HDEHP est uniforme jusqu'au 4^{ème} contact qui traduit la non saturation de l'extractant. L'augmentation de la concentration des ions uranyles de la phase aqueuse vers la phase organique à travers le 5^{ème} contact fait baisser le pourcentage d'extraction de l'uranium. La saturation du HDEHP comme l'a rapporté Ghaemi et al. (2013) est ainsi illustrée par cette chute du pourcentage d'extraction à partir du 5^{ème} contact.

L'effet synergique du TOPO sur l'extraction de l'uranium par le HDEHP a effectivement fait rehausser le pourcentage d'extraction de l'uranium en fonction du nombre de contact. La synergie pour le système 2-ethylhexylphosphonic acid-mono-2-ethyl hexylester (PC-88A)/TOPO sur l'extraction de l'uranium a également fait croître le rendement d'extraction (Singh et al., 2001, Beltrami et al., 2014). La chute du pourcentage d'extraction du système (HDEHP/TOPO) à partir du 5^{ème} contact est due à l'effet antagoniste entre le HDEHP et le TOPO (Kadous et al., 2009).

La saturation du HDEHP dès le 1^{er} contact est due au fait que l'extraction de l'uranium par cet extractant n'est pas favorable en milieu sulfurique. Cette saturation est également due à la présence d'autres métaux comme le zirconium, le vanadium, et le fer.

Le rehaussement de la concentration en molybdène et en vanadium du jus uranifère à fait chuter le pourcentage d'extraction de l'uranium, du molybdène et du zirconium

entre le 1^{er} et 2^{ème} contact. Cette chute est due à la nature du milieu d'attaque. L'application de HDEHP sur les jus uranifères est favorable en milieu nitrique et illustrée à travers le procédé DAPEX (DiAlkylPhosphoric acid Extraction) (Dalai et al., 2016).

La concentration élevée du molybdène et du vanadium sur les jus uranifère montre une extractibilité uniforme du molybdène et du zirconium sur tout le cycle. En effet ce rehaussement a permis de déterminer le comportement du TOPO sur l'extraction du molybdène dont la valorisation pourra être importante. Le faible pourcentage d'extraction de l'uranium est du également à la nature du milieu d'attaque. D'après les travaux de El-Nadi et al. (2017), l'extraction de l'uranium issu des jus uranifères par le TOPO est maximale en milieu nitrique.

L'inextractibilité du vanadium par le TOPO et le HDEHP est due au fait que les jus uranifères ont des potentiels redox compris entre (448-500 mV). À ce potentiel une grande partie du vanadium est à l'état d'oxydation de + 4. Sous cette forme, le vanadium est non extractible (Chagnes et al., 2011, Abdoul-Rachid et al., 2018). L'oxydation du V(IV) à V(V) a permis de rehausser le pourcentage d'extraction

Conclusion

Le TOPO et le HDEHP ont été utilisés sur l'extraction de l'uranium des solutions synthétiques ainsi que des jus uranifères issus de deux grandes sociétés minières du Niger. Il ressort de cette étude que le pourcentage d'extraction en uranium est plus important avec le toluène qu'avec le kérosène pour les deux agents extractants. Le HDEHP extrait mieux dans tous les acides minéraux utilisés. Pour le TOPO, l'extraction est plus marquée en milieu nitrique et chlorhydrique. L'étude du mécanisme d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration en extractant et en fonction de l'acidité du milieu montre la formation des complexes suivants : $[\text{UO}_2(\text{DEHP})_2]$ et $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2]$ en milieu nitrique. L'application de ces extractants aux jus uranifères montre que le HDEHP est plus sélectif vis-à-vis de certains métaux par rapport au

TOPO qui tend à tout récupérer durant les séries de contacts. Le HDEHP et le TOPO tendent à ne pas extraire quantitativement le vanadium. La non extractibilité du vanadium est due à sa forme oxydante. Le rehaussement du potentiel redox du milieu a permis d'extraire efficacement le vanadium.

CONFLIT D'INTERETS

Les auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêts en rapport avec les travaux de cet article.

CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

ARCY est l'auteur principal du manuscrit, des manipulations au laboratoire, ainsi que, l'interprétation des résultats. SLI a participé à l'interprétation des données. OSM a participé à la correction du manuscrit. MM, le chef du laboratoire adjoint a porté son assistante aux manipulations au laboratoire. IN est le promoteur de la recherche.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier les directeurs des laboratoires des sociétés minières de la République du Niger Mr Mohamed Kariman et Mr Ibrahim Mamane, qui ont contribué à la réalisation de ces travaux.

REFERECES

- Abdoul-Rachid CY, Salmana LI, Adamou Z, Ibrahim N, Ibrahim M. 2018. Comparative Study of Solvent Extraction of Uranium with Alamine 336 and Aliquat 336: Application to the Uranium-Bearing Solutions of Niger Republic. *European Scientific Journal, ESJ*, **14**(9). DOI: <http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n9p%25p>.
- Ali MM, Taha MH, Killa HM, Abd El Wanees S, El-Maadawy MM. 2014. Synergistic Extraction of Uranium from Acidic Sulfate Leach Liquor Using D2EHPA Mixed with TOPO. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **300**(3): 963–967.

- DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3094-1>.
- Baron P, Bernier G, Hartmann D, LALUC C, MARBET M. 2014. Utilisation de composés à fonctions amide et phosphonaté pour extraire l'uranium(VI) de solutions aqueuses d'acide sulfurique, issues notamment de la lixiviation sulfurique de minerais uranifères. *Google Patents*. <https://www.google.com/patents/WO2014139869A1?cl=fr>.
- Beltrami D, Alexandre C, Mansour H, Hugo L, Hamid M, Bruno C, Sylvain J, Gérard C. 2014. Solvent Extraction Studies of uranium (VI) from Phosphoric Acid: Role of Synergistic Reagents in Mixture with bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Hydrometallurgy*, **144-145**: 207-214. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.010>.
- Billon S. 2014. Minéraux argileux dans le gisement uranifère d'Imouraren (Bassin de Tim Mersoï, Niger) : implications sur la genèse du gisement et sur l'optimisation des processus de traitement du minerai. Thèse de Doctorat, Terre solide et enveloppes superficielles, Université de Poitiers, 25p.
- Chagnes A, Cote BC, Jacques T. 2009. Amélioration de la résistance à la dégradation du solvant d'extraction utilisé à l'usine de la Cominak (Republique du Niger).
- Chagnes A, Marie-noelle R, Bruno C, Jacques T, Gérard C. 2010. Speciation of Vanadium (V) Extracted from Acidic Sulfate Media by Trioctylamine in N-Dodecane Modified with 1-Tridecanol. *Hydrometallurgy*, **104**(1): 20-24. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.004>.
- Chagnes A, Céline F, Bruno C, Jacques T, Gérard C. 2011. Chemical Degradation of Trioctylamine and 1-Tridecanol Phase Modifier in Acidic Sulfate Media in the Presence of Vanadium (V). *Hydrometallurgy*, **105**(3-4): 328-33. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.003>.
- Chagnes A, Gérard C, Bruno C, Neilesh S, Jacques T. 2011. Formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour l'usine Cominak. *Rapport ENSCP N° CONTRAT : DIR/2011*. Cote G, Beltrami D, Mokhtari H, Courtaud B, Chagnes A. 2014. L'uranium dans l'Acide Phosphorique Industriel. Journée Promotion Procédés Produits, 10p.
- Dalai B, Dash SK, Singh SK, Swain N, Swain BB. 2016. Ultrasonic and ³¹P NMR investigations of an acidic nuclear extractant with some monosubstituted benzenes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **93**:143-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.09.036>.
- Dartiguelongue A, Chagnes A, Elise P, Walter F, Gérard C. 2016. Modelling of uranium (VI) Extraction by D2EHPA/TOPO from Phosphoric Acid within a Wide Range of Concentrations. *Hydrometallurgy*, **165**(6): 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.007>.
- El-Nadi YA. 2016. Solvent Extraction and its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach. *Separation & Purification Reviews*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2016.1240085>.
- Ghaemi A, Rahmati A. 2013. Uranium Extraction from Solid Waste as Nitrate Complex with D2EHPA, TOPO and Their Synergistic Mixture. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, **10**(4):28-42. <https://www.researchgate.net/publication/274389477>.
- James OO, Olabode OA. 2013. Mechanism of the extraction of Molybdenum (VI) from diluted HCl and HNO₃ solutions with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **7**(3): 1370-1378. <http://ajol.info/index.php/ijbcs>.

- Kadous AB, Laâldja MB, Mohamed AD, Didier V. 2009. Synthèse et caractérisation d'acides aminophosphoniques. APPLICATION IN URANIUM (VI) EXTRACTION. *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry SCSCC*, **10**(3): 213-226.
- Kumar JR, Kim JS, Jin-Young L, Ho-Sung Y. 2011. A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions. *Separation & Purification Reviews*, **40**(2): 77-125. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2010.549760>.
- Meddour-boukhobza L, Didi MA. 2013. Récupération de métaux lourds par des extractants organophosphorés et leur mélange synergique. Détermination des complexes (Recovery of heavy metals by organophosphorus extractants and their synergistic mixture Determination of the complexes). *J. Mater. Environ. Sci.*, **4**(3), 338–347.
- Mohapatra PK, Dhaval RR, Arijit S. 2014. Extraction of Uranyl Ion from Nitric Acid Medium Using Solvent Containing TOPO and Its Mixture with D2EHPA in Room Temperature Ionic Liquids. *Separation and Purification Technology*, **133**:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.033>.
- Mondal S, Sharma JN, Sreenivas T, Kain V. 2017. Process for recovery of uranium from lowgrade SDU of phosphoric acid/D2EHPA-TBP plant origin using DHOA/n-dodecane solvent, *Separation and Purification Technology*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.048>.
- Murali MS, Bonville N, Choppin GR. 2010. Uranyl Ion Extraction into Room Temperature Ionic Liquids: Species Determination by ESI and MALDI-MS. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **28**(4): 495-509. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2010.480928>.
- Singh DK, Singh H, Mathur JN. 2001. Synergistic extraction of U (VI) with mixtures of 2-ethyl hexyl phosphonic acid-mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A) and TBP, TOPO or Cyanex 923. *Radiochimica Acta*, **89**(9): 573-578. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0479-7>.
- Taylor P, Chagnes A, Bruno C, Jacques T, Sylvain J, Gérard C. 2012. Influence of Phase Modifiers on the Degradation of Tri- n-Octylamine / Dodecane Extracting Mixture by an Acidic Solution of Vanadium (V). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**(1): 37–41. DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.566524>.
- Yuan L, Man S, Xianghong L, Yuliang Z, Zhifang C, Weiqun S. 2014. Solvent Extraction of U(VI) by Trioctylphosphine Oxide Using a Room-Temperature Ionic Liquid. *Science China Chemistry* **57**(11): 1432–1438. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5194-8>.
- World Nuclear Association. 2016. Uranium in Niger. DOI: <http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-gn/niger.aspx>.