

Cinétiques d'extraction liquide-liquide

Jean-Pierre Simonin

Résumé La mise en œuvre des procédés de séparation des radionucléides présents dans les déchets nucléaires nécessite une connaissance des cinétiques d'extraction liquide-liquide mises en jeu. Cet article un passage en revue des conclusions et questions liées à ce sujet.

Mots-clés Cinétique, extraction, liquide-liquide, nucléaire, hydrométallurgie.

Abstract **Liquid-liquid extraction kinetics**
The implementation of separation methods developed for the reprocessing of nuclear wastes requires a knowledge of liquid/liquid extraction kinetics. A review of the conclusions and issues related to this topic is presented in the present paper.

Keywords Kinetics, extraction, liquid/liquid, nuclear, hydrometallurgy.

La question de savoir à quelle vitesse une espèce traverse une interface entre deux liquides non miscibles s'est posée lors d'études en pharmacie et en hydrométallurgie.

Dans le premier cas, il s'agissait d'étudier la cinétique de passage d'une molécule modèle ou d'un principe actif, tel que le nicotinate de méthyle ou l'acide salicylique, à l'interface entre une phase aqueuse et une phase organique pure (hydrocarbure, ester) [1-2]. Ce genre de solvant était pris comme modèle pour mimer diverses membranes lipidiques, comme celles présentes dans les tissus humains. Ce type de système correspond au cas n° 1 illustré sur la figure 1. En hydrométallurgie, on s'est beaucoup intéressé à l'extraction (cas n° 2 de la figure 1) de cations métalliques tels que le nickel, le zinc ou le cobalt, en vue de leur séparation [3].

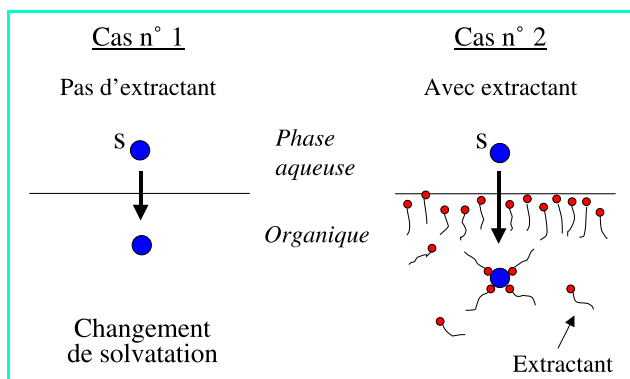


Figure 1 - Les deux types de systèmes de transfert.

Sur le plan fondamental, le but des études de cinétique était d'estimer la part de la cinétique de passage de l'interface proprement dite dans la cinétique du processus global, qui comprend aussi une contribution provenant du transport (de type diffusif) dans chacune des phases. En pharmacie, cette information est utile en pharmacocinétique pour la modélisation de l'administration de médicaments ;

en hydrométallurgie, la connaissance des paramètres cinétiques permet d'estimer le temps nécessaire pour atteindre (ou s'approcher de) l'équilibre de partage d'un soluté entre les phases dans un procédé industriel, ou de mieux modéliser le fonctionnement d'un extracteur.

Actuellement, en France, c'est principalement dans le domaine de la séparation des radionucléides* présents dans les déchets nucléaires que l'étude de cinétiques d'extraction liquide-liquide trouve son champ d'application, en particulier dans le cadre des recherches de l'axe 1 de la loi de 1991* [4-5] et du GdR PARIS (voir encadré p. 11). Les innovations dans ce secteur conduisent, par exemple, à la mise au point de nouveaux extractants et types d'extracteurs (tels que les extracteurs centrifuges et colonnes à écoulement de type Couette-Taylor). Parmi ces derniers, les extracteurs centrifuges sont caractérisés par des temps de contact entre phases particulièrement courts, typiquement quelques dizaines de secondes, qui donnent toute leur importance aux facteurs cinétiques. Ces nouveaux dispositifs sont les extracteurs de demain pour les procédés industriels comme DIAMEX, SANEX... Notons en passant que dans une perspective de moyen/long terme, la méthode pyrochimique [6] (en milieu sel fondu) est à l'étude comme voie alternative à l'extraction par solvant.

Dans cet article, nous nous proposons de faire un rapide tour d'horizon des connaissances actuelles sur les cinétiques d'extraction liquide-liquide. Mais avant cela, commençons par quelques considérations sur la structure des interfaces liquides.

Structure des interfaces liquides

La structure des interfaces liquide-air et liquide-liquide a été étudiée de deux façons :

- Expérimentalement, à l'aide de deux techniques optiques capables de sonder l'interface au niveau microscopique : la « sum frequency generation » (SFG) et la « second harmonic generation » (SHG) [7], dans lesquelles un signal de fréquence différente du signal (laser) incident est généré par un effet non linéaire, créé uniquement par les espèces privées

de leur libre rotation sur elles-mêmes au voisinage de l'interface. Ce genre d'étude, en plein essor, a donné des informations remarquables, par exemple sur l'orientation de molécules adsorbées à une interface eau-huile ou le taux de dissociation d'un acide, le *p*-nitrophénol, à une interface eau-air [7]. Dans ce dernier cas, il a été trouvé que la forme neutre de l'acide est privilégiée à l'interface par rapport à l'intérieur de la solution.

• Numériquement, par des méthodes de simulation sur ordinateur [7]. Sans entrer dans le détail, un résultat important qui semble émerger des travaux récents est que le type de structure trouvé semble très sensible au modèle choisi pour représenter les espèces chimiques. Ainsi, les résultats récents de Jungwirth et Tobias [8] ont montré que la prise en compte de la polarisabilité des anions remet en cause le vieux principe selon lequel les ions sont absents de l'interface (principe motivé par l'augmentation de la tension interfaciale provoquée par un ajout de sel, et justifié selon Onsager par un effet électrostatique de charge image [7]). A l'opposé, ils ont trouvé que les anions Br^- et I^- , plus polarisables que F^- et Cl^- , tendent à venir peupler l'interface eau-air, tels des surfactifs, le cation restant pour sa part éloigné de l'interface. La figure 2 illustre cet effet, qui pourrait expliquer certains phénomènes observés en chimie de l'atmosphère. Cette étude suggère que les méthodes numériques appliquées aux interfaces liquides requièrent des modèles très complets et précis pour que leurs résultats reproduisent raisonnablement la réalité.

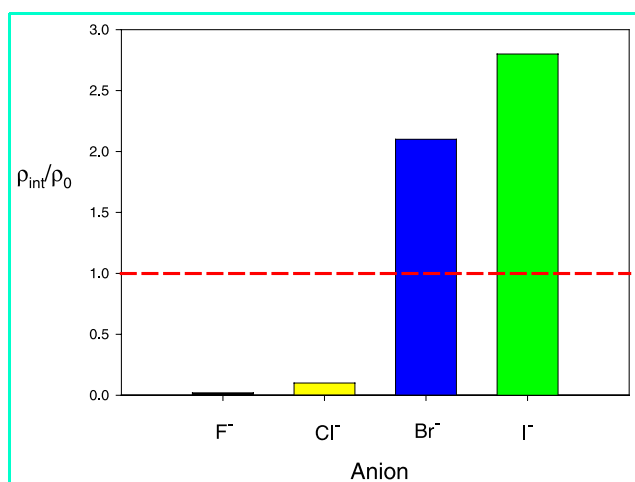


Figure 2 - Résultat récent de Jungwirth et Tobias [8] pour la densité locale d'anion à l'interface eau/air, ρ_{int} , rapportée à leur densité moyenne dans la solution, ρ_0 .

Les anions bromure et iodure se comportent comme des surfactifs (leur densité est plus élevée à l'interface que dans le volume de la solution), tandis que les fluorure et chlorure sont exclus de cette zone.

Cinétiques de transfert à des interfaces liquide-liquide

Les recherches expérimentales passent par l'emploi de techniques opérant au niveau macroscopique (pas encore de possibilité au niveau microscopique).

Techniques d'étude

Les cellules de transfert qui ont été employées et décrites dans la littérature sont essentiellement de deux types :

1. Celles dans lesquelles on a cherché à éliminer la contribution diffusionnelle au processus global par une agitation des

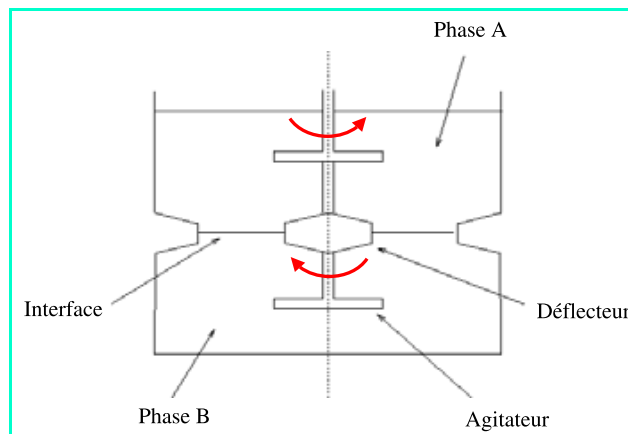


Figure 3 - Schéma de la cellule de Lewis (1954).

Les deux phases sont agitées séparément et en sens inverse à l'aide de barreaux.

phases, la plus connue étant la cellule de Lewis (1954), décrite figure 3, historiquement la première cellule dédiée à ce problème. Le principe général d'étude de cinétiques dans ce cas est décrit par la figure 4.

2. Celles dans lesquelles on cherche au contraire à contrôler la contribution diffusionnelle en imposant une hydrodynamique bien définie, comme dans la cellule d'Albery [1] ou la cellule à membrane tournante (RMC pour « rotating membrane cell ») [9] que j'ai développée sur la base d'une autre cellule comprenant un gel [10]. Un schéma de la RMC est donné figure 5. Ici, une membrane est employée pour supporter une des phases et créer une hydrodynamique de type disque tournant dont les caractéristiques ont été établies par Levich [9-10]. Le grand intérêt de ce type de cellule est que l'on peut déterminer la valeur théorique du taux d'extraction limite pour une cinétique très rapide (la limite diffusionnelle), à partir d'une mesure des paramètres de transport dans chaque phase et du coefficient de partage du soluté.

Il a été établi et reconnu [3] que la cellule de Lewis (du type 1) est impropre à l'étude des cinétiques (sauf pour des cinétiques très lentes) car l'agitation insuffisante des phases est incapable d'éliminer les couches de diffusion au voisinage de l'interface : une contribution diffusionnelle

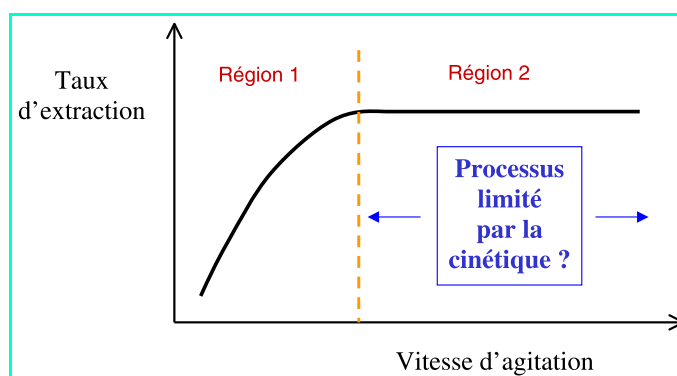


Figure 4 - Schéma du principe utilisé dans les études de cinétiques employant des techniques du type 1.

Lorsque le taux d'extraction atteint un plateau en fonction de la vitesse d'agitation, on suppose que le processus est limité par la cinétique d'extraction à l'interface. L'élimination supposée de la contribution diffusionnelle peut en fait provenir simplement d'une saturation de l'agitation effective lorsque la vitesse d'agitation est augmentée (effet de glissement du fluide sur les pales de l'hélice ou du barreau).

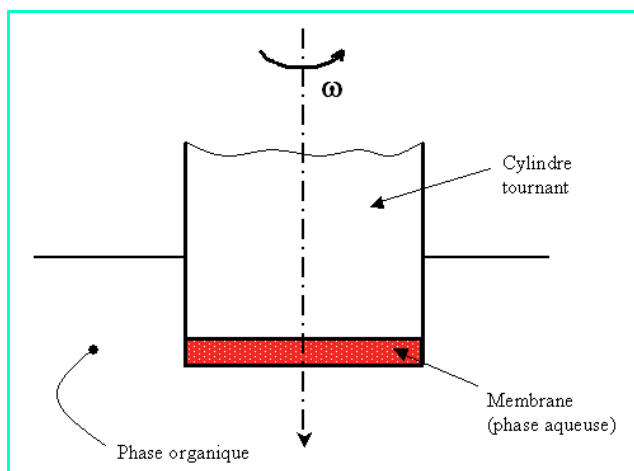


Figure 5 - Schéma de la cellule RMC.

Le soluté à extraire, en phase aqueuse, est placé initialement dans la membrane hydrophile (diamètre env. 8 mm, épaisseur 120 μm), collée sur un cylindre en plexiglas. La cellule est mise en rotation dans la phase organique extractante et retirée au bout d'un certain temps. La quantité extraite est typiquement mesurée en employant le soluté sous forme radiomarquée.

importante et d'ampleur inconnue ne peut être évitée. Par contre, des améliorations techniques importantes ont été apportées plus tard par Nitsch [11] qui proposa la cellule représentée dans la figure 6. Toutefois, même si ces aménagements ont constitué un progrès appréciable et si elle fut calibrée sur des systèmes connus pour être rapides, cette cellule opère selon le principe empirique décrit figure 4.

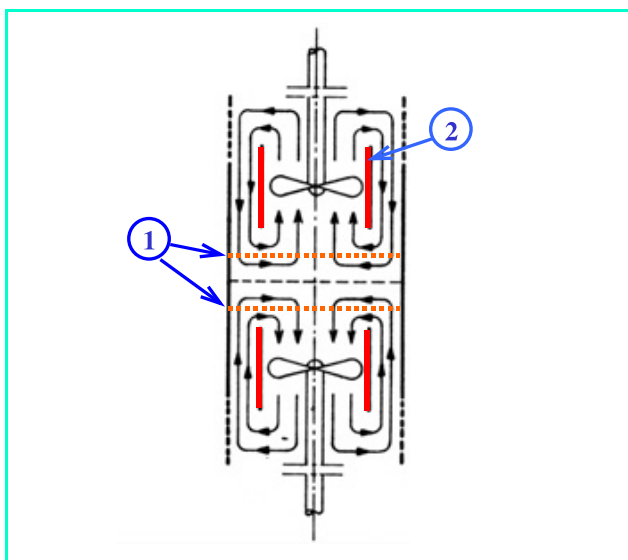


Figure 6 - Schéma de la cellule de Nitsch.

Les deux phases sont efficacement agitées par des hélices, l'interface étant stabilisée par la présence de deux grilles (1). Des tubes cylindriques (2) favorisent une circulation régulière des fluides.

De leur côté, les techniques du type 2 font intervenir une membrane dont l'effet sur le processus d'extraction doit être le plus neutre possible. Pour la RMC, j'ai choisi une membrane de type polyvinylidène fluoré (PVDF) hydrophilisé, possédant une porosité de 70 % et une taille moyenne de pores de l'ordre de 0,5 μm (voir figure 7). Le tableau de compatibilité chimique fourni par le fabricant, Millipore,

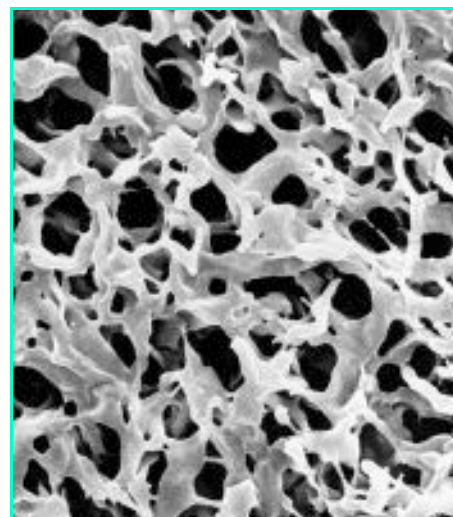
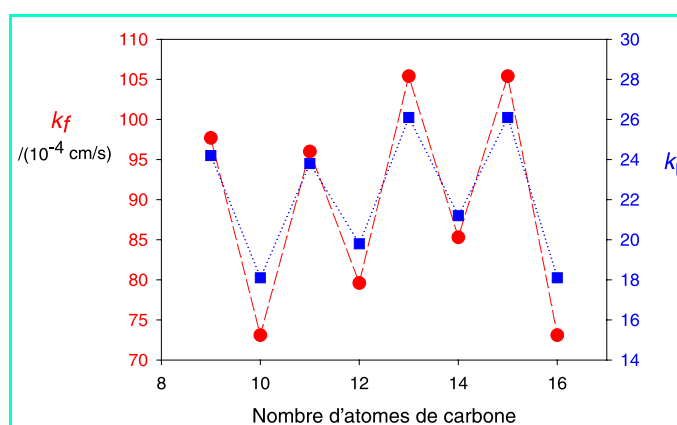


Figure 7 - Vue agrandie de la structure de la membrane utilisée pour la RMC (membrane Millipore, de type Durapore hydrophilisée).

atteste d'un large spectre d'emploi. D'autre part, la membrane retenue présente un très faible pouvoir d'adsorption, ce que nous avons vérifié expérimentalement. Par contre, la nature du groupement hydrophile est encore protégée par le brevet d'invention de la membrane. Le choix de la membrane est bien sûr un point crucial.

L'introduction de la méthode d'Albery [1] a constitué un progrès décisif en permettant l'acquisition de données cinétiques de qualité inégalée auparavant. Ainsi, la découverte d'une plus grande structuration d'une interface eau-hydrocarbure ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) pour n pair que pour n impair [2] (voir figure 8) a également été observée 12 ans plus tard dans une étude utilisant la SHG [12] !

Mise à part la cellule de Lewis qui doit être résolument écartée, on peut conclure que chaque technique a ses sources potentielles d'artefacts qui font que, pour un système donné, il est préférable d'employer plusieurs techniques plutôt qu'une seule si l'on souhaite acquérir des données cinétiques destinées à la modélisation d'un procédé à l'échelle industrielle.

Figure 8 - Cinétique d'extraction mesurée pour le transfert d'acide salicylique à des interfaces eau/alcanes [2], selon le nombre d'atomes de carbone de celui-ci, n .

En rouge, échelle de gauche : paramètre cinétique pour le passage eau $\rightarrow$ alcanes, k_f . En bleu, échelle de droite : paramètre cinétique pour le passage alcanes $\rightarrow$ eau, k_r . Les vitesses les plus grandes sont observées pour n impair. Cet effet semble inexplicable.

Quelques principes et résultats marquants

Un examen des travaux publiés dans le domaine amène à la conclusion que, du fait des difficultés inhérentes à ce sujet de recherche, nombre de conclusions restent incertaines. En ce qui concerne le cas de l'extraction d'un soluté (cas n° 2 de la figure 1), l'image simple souvent répandue dans le domaine est la suivante : (i) la réaction de complexation se produit strictement à l'interface entre les phases, l'extractant n'étant présent que dans la phase organique ; (ii) le complexe extrait y est présent sous forme d'entité moléculaire isolée ; (iii) les équations cinétiques peuvent s'écrire comme pour une réaction homogène en solution, en faisant intervenir des ordres partiels de réaction pour les réactifs, une fois qu'un mécanisme a été proposé. Cette image simple semble devoir être révisée pour les raisons suivantes :

- S'il est vrai que les extractants industriels « modernes » sont très peu solubles dans les phases aqueuses, leur solubilité n'est cependant pas nulle. Selon une hypothèse émise par Hanson en 1974, la conséquence en est que l'extractant pourrait être susceptible de réagir avec le soluté en phase aqueuse, dans une zone de dimension de l'ordre du micromètre près de l'interface [7]. Même si cette zone est très fine, ce mécanisme ne se ramène pas à celui d'une réaction vraiment interfaciale. C'est par exemple potentiellement le cas pour l'extractant TBP (phosphate de tri-butyle) et le HDEHP (acide di-éthyl-hexyle phosphorique, aussi dénoté D2EHPA), utilisés dans le retraitement nucléaire. A l'appui de cette thèse, il a été observé que les vitesses d'extraction peuvent être corrélées avec les flux d'extractant vers la phase aqueuse [13].

- Il a été démontré récemment par une équipe du CEA que la structure de la phase organique est beaucoup plus complexe qu'attendue, avec la présence de micelles d'extractant contenant des composés de la phase aqueuse (eau et solutés) et interagissant d'autant plus fortement que la quantité de soluté extrait est élevée [14].

- La spécificité d'une réaction de complexation à une interface n'a pas été prise en compte. Les équations cinétiques ont été calquées sur le cas homogène, ce qui est discutable sur le plan fondamental [9].

Nos recherches sur les cinétiques d'extraction du cobalt (II) et du zinc (II) par le HDEHP, et de l'euporium (III) par le diamide DMBTDMA (diméthyl-dibutyl-tétradécyl-malonamide) dans le cadre du GdR PARIS, m'ont amené à la conclusion que, dans ces deux cas, le mécanisme d'extraction ne suit pas l'image simple évoquée plus haut. Une réaction en phase aqueuse, selon le mécanisme décrit précédemment, peut partiellement expliquer certains aspects inattendus des résultats que nous avons obtenus. Toutefois, il m'apparaît de plus en plus probable que le phénomène de structuration de la phase organique pourrait lui aussi avoir des effets originaux.

Plus spécifiquement, nous avons trouvé dans le cas de la cinétique d'extraction de l'euporium (III) que le transfert est rapide, apparemment limité par les processus de type

diffusionnel. Par là, nous aboutissons à une conclusion similaire à celle d'une équipe allemande, mais sommes en désaccord avec celle d'une équipe du CEA. Par contre, nous trouvons un transfert plus rapide que prévu par un mécanisme purement interfacial. La solubilité non nulle du DMBTDMA dans la phase aqueuse (supérieure à 0,1 mM) peut justifier la contribution d'une réaction en phase aqueuse. Néanmoins, il conviendra d'explorer à l'avenir un effet possible de la nature et de la dynamique de la micellisation de l'espèce extraite, en particulier dans la zone interfaciale du côté organique.

Conclusion

Des travaux complémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes d'extraction et leurs répercussions sur les vitesses de transfert. Ces informations seront utiles pour la modélisation (« codes » de calcul) et la définition des extracteurs qui seront utilisés pour la séparation des radionucléides des effluents nucléaires. Au-delà, nous verrons peut-être apparaître à court/moyen terme de nouveaux procédés de séparation utilisant des différences de comportement cinétique entre éléments.

Références

- [1] Albery W.J., Burke J.F., Leffler E.B., Hadgraft J.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 72, p. 1618.
- [2] Guy R.H., Aquino T.R., Honda D.H., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, p. 280.
- [3] *Principles and Practices of Solvent Extraction*, J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (eds), Dekker, New York, **1992**.
- [4] Doubre P., http://sfp.in2p3.fr/Debat/debat_energie/E2PHY/Dobre-tot.pdf
- [5] Bernard P., Boidron M., Boullis B., Thomas J.B., *Contrôle*, **2000**, 134, <http://www.asn.gouv.fr/publications/dossiers/c134/04.asp>
- [6] Lecomte M., Lacquement J., *Clefs CEA*, **2002**, 46, p. 17, disponible sur le site : http://www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/clefs46fr/clefs46_17.html
- [7] Durand-Vidal S., Simonin J.-P., Turq P., *Electrolytes at Interfaces*, Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [8] Jungwirth P., Tobias D.J., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, p. 6361.
- [9] Simonin J.-P., Hendrawan H., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 7163.
- [10] Simonin J.-P., Turq P., Musikas C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, p. 2715.
- [11] Danesi P.R., Chiarizia R., *CRC Reviews in Analytical Chemistry*, **1980**, 10, p. 1.
- [12] Conboy J.C., Daschbach J.L., Richmond G.L., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 9688.
- [13] Dreisinger D.B., Cooper W.C., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1986**, 4, p. 317.
- [14] Testard F., Abecassis B., Belloni L., Zemb T., Martinet L., Berthon L., Madic C., http://www.drecam.cea.fr/scm/lions/themes/theme_19.htm



Jean-Pierre Simonin

est directeur de recherches au CNRS à l'UPMC*.

* Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C), Université Pierre et Marie Curie, Case n° 51, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 31 90. Fax : 01 44 27 32 28.

Courriel : sim@ccr.jussieu.fr

Retrouvez la SFC et L'Actualité Chimique sur la toile

<http://www.sfc.fr>