

Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

ELIZABETH MAKOMBE

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Extraction des actinide(VI) et actinide(IV) par des malonamides

Soutenance prévue le **lundi 13 mars 2023 à 10h30**

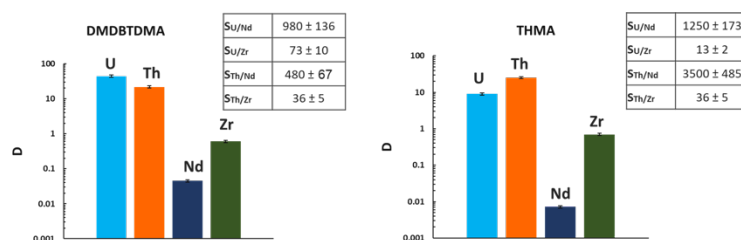
dans l'Auditorium de l'ICSM

Ces travaux de thèse concernent l'évaluation de malonamides pour la séparation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) à partir de phases aqueuses nitriques sans avoir recours à des réactions d'oxydo-réduction comme c'est le cas pour le procédé PUREX. Les malonamides ont été largement étudiés pour la séparation des actinides mineurs, néanmoins, ces molécules sont aussi de bons extractants de l'uranium(VI) et du plutonium(IV).

Les propriétés extractantes des malonamides vis à vis de l'uranium(VI), du thorium(IV) et du plutonium(IV) ont été étudiées en comparant deux isomères structuraux, le DMDBTDMA (*N,N'*-diméthyl *N,N'*-dibutyl tétradécyl malonamide) et le THMA (*N,N,N',N'*-tétrahexyl malonamide). L'influence du diluant a été étudiée en comparant le *n*-heptane et le toluène. Les deux malonamides permettent une co-extraction des actinides à forte concentration d'acide nitrique (3 à 5 mol/L) et une séparation An(VI)/An(IV) à plus faible concentration (1 mol/L). La sélectivité An(VI)/An(IV) est meilleure avec DMDBTDMA qui a une plus forte affinité pour l'uranium que THMA.

Les caractérisations moléculaires et supramoléculaires des espèces en solution ont été réalisées. Pour les deux malonamides, une augmentation de la concentration d'uranium en phase organique conduirait à la formation de plusieurs espèces et à une augmentation de l'organisation supramoléculaire de la solution. Des calculs DFT suggèrent que le complexe $[UO_2(NO_3)_2L]$ (L étant le malonamide) formé avec DMDBTDMA est plus stable que celui formé avec THMA. Ceci expliquerait la plus grande affinité du DMDBTDMA pour l'uranium(VI). L'extraction du thorium(IV) est fortement influencée par la topologie moléculaire de la molécule extractante. Les différences de comportement observées ont été reliées à des différences dans la nature des interactions Th-malonamides : les complexes Th-THMA seraient des complexes moléculaires classiques alors que les complexes Th-DMDBTDMA seraient des espèces plus complexes avec une organisation supramoléculaire.

Des différences de comportement sont observées entre Th(IV) et Pu(IV) et pourraient être expliquées par une spéciation différente de ces cations en phase organique : Des calculs DFT ainsi que l'analyse des coefficients de distribution suggèrent des stœchiométries plus élevées en ligand pour Th(IV) que pour Pu(IV).



Mots-clés : Extraction liquide-liquide ; Malonamides ; Uranium(VI) ; Thorium(IV) ; Plutonium(IV)

