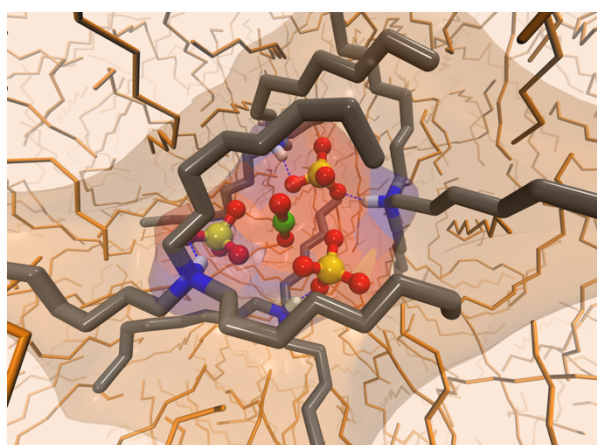


**Thèse de doctorat à
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Bagnols-sur-Cèze, France
Ecole doctorale 459 Sciences Chimiques Balard (Université de Montpellier)**

**Simulation des phénomènes synergiques des solutions ioniques
rencontrées dans les procédés d'extraction de l'uranium**

Date de début : Octobre 2023



Le sujet de thèse proposé vise à **comprendre et quantifier**, par des **approches théoriques**, l'**impact des effets structuraux sur les performances d'extraction de l'uranium**. Dans ce contexte, l'extraction de l'uranium du minerai se fait classiquement par un procédé d'extraction liquide-liquide utilisant des amines tertiaires à partir de solutions sulfuriques issues de la lixiviation du minerai¹. Malgré son application à l'échelle industrielle, ce procédé reste confronté à plusieurs problèmes : 1/ La sélectivité d'extraction de l'uranium vis-à-vis des éléments compétiteurs (zirconium, molybdène), 2/ La nécessité d'utiliser un modificateur de phase pour empêcher la formation de troisième phase, 3/ La dégradation des amines tertiaires par coupure homolytique catalysée par le vanadium en présence du modificateur de phase, et 4/ la perte du solvant formulé par entraînement (formation de crasses et évaporation).

Pour pallier à ces problèmes, des études récentes réalisées au laboratoire Tri ionique par les Systèmes Moléculaires auto-assemblés (LTSM) de l'ICSM ont montré l'intérêt d'utiliser des **solutions ioniques** composées de **mélanges de paires d'ions amphiphiles** dont le sulfate de trioctylamine protoné (TOAH⁺)₂SO₄²⁻ et le N-méthyl-bis-(trifluorométhylsulfonyl)imide de trioctylamine protonée (TOAH⁺)NTf₂⁻ : capacité de charge multipliée par 10, sélectivité vis-à-vis du zirconium multipliée par 4, sélectivité vis-à-vis du vanadium multipliée par 30, pas de modificateur de phase, perte de solvant par évaporation divisée par 20^{2,3}. Ce système très prometteur, car constitué d'un **mélange d'extractants sans diluant**, montre par ailleurs des performances non linéaires en termes d'extraction d'uranium et d'eau et de viscosité qui restent à élucider pour généraliser ces performances à d'autres systèmes d'extraction.

Aucune démarche expérimentale n'ayant permis, à ce jour, de décrire complètement l'organisation structurale des phases d'extraction assimilables à des liquides ioniques, l'objectif de cette thèse sera donc de mettre en œuvre des **approches de modélisation moléculaire en lien avec les expériences** réalisées ces dernières années à l'ICSM pour caractériser ces solutions (EXAFS, SAXS, SANS) afin de proposer des modèles décrivant la structure multi-échelle de ces phases (complexes, agrégats, structures du liquide ionique). Cette approche permettra ainsi d'apporter des éléments de compréhension cruciaux sur l'**impact des effets structuraux sur les performances d'extraction** comme nous l'avons récemment fait pour d'autres liquides ioniques⁴, sur la **viscosité non linéaire** de ces mélanges et, pour la première, sur la **synergie entre solutés** à partir d'une modélisation moléculaire. Ces résultats pourront d'ailleurs être confrontés aux approches mésoscopiques développées ces dernières années au Laboratoire de Modélisation mésoscopique et Chimie Théorique (LMCT) de l'ICSM⁵.

Dans une optique de **prédiction des propriétés structurales et dynamiques** de ces solutions sur les performances d'extraction de l'uranium afin **d'aider au choix de nouveaux systèmes d'extraction**

¹ T. Sukhbaatar et al., Chem. Commun. 55, 7583 (2019). DOI: <http://doi.org/10.1039/C9CC02651G>

² E. Guerinoni et al. Green Chem., soumis (2022).

³ Z. Lu et al. (2021) Patent FR3116936A1, WO2022117942A

⁴ S. Le Crom et al., J. Phys. Chem. B 126, 3355 (2022). DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01123>

⁵ M. Špadina et al. ACS Nano 13, 13745 (2019). DOI: <http://doi.org/10.1021/acsnano.9b07605>



plus efficaces en lien avec les thématiques développées à l'ICSM, le sujet de thèse sera centré sur la modélisation de l'extraction de l'uranium dans de telles solutions ($\text{TOAH}^+ / \text{SO}_4^{2-} / \text{NTf}_2^-$). En fonction de l'avancement du projet, nous pourrions également nous intéresser à comprendre l'efficacité de ce système vis-à-vis de l'extraction de l'uranium, en comparant, par exemple, les différences de propriétés structurales et dynamiques de ces solutions en présence d'autres ions compétiteurs tels que le vanadium ou le zirconium afin de proposer une théorie expliquant la **sélectivité entre les ions**.

Les **méthodes théoriques et numériques** développées au cours de la thèse pourront être **adaptées et transférées à d'autres applications industrielles** impliquant des solutions ioniques. Au cours de la thèse, le/la doctorant(e) sera amené(e) à diffuser ses résultats scientifiques par le biais de publications dans des revues scientifiques et de communications dans des conférences nationales et internationales.

Profil : Nous recherchons un(e) candidat(e) motivé(e) ayant de solides connaissances théoriques en chimie-physique. Vous êtes titulaire d'un master en chimie, chimie-physique, chimie théorique ou physique, ou équivalent. Vous avez un intérêt pour la programmation et l'informatique et vous avez idéalement déjà une connaissance de base du code (par exemple, langages Python, Fortran, ..., environnement Linux, scripts Shell ...). Vous avez également de bonnes capacités de communication écrite et orale. Vous avez la capacité de travailler en équipe tout en ayant l'autonomie nécessaire pour mener à bien votre propre sujet de recherche.

Financement garanti : La thèse est financée par le CEA DES (Direction des Energies).
Salaire net : ~1650 € / mois (Salaire brut : ~2100 € / mois)

Informations complémentaires : Le/La candidat(e) rejoindra le groupe LMCT de l'ICSM et sera inscrit(e) à l'école doctorale ED459 Sciences Chimiques Balard de l'Université de Montpellier (France).

Contact : Pour postuler, veuillez envoyer une lettre de motivation, un CV détaillé et des références à Dr. Magali Duvail (magali.duvail@cea.fr) et Dr. Sandrine Dourdain (sandrine.dourdain@cea.fr) avant le 24 mars 2023.

Laboratoire de Modélisation Mésoscopique
et Chimie Théorique (LMCT)
ICSM UMR 5257 – BP 17171
Site de Marcoule
F-30207 Bagnols sur Cèze
<http://www.icsm.fr/lmct.html>