

Comportement électrochimique des actinides dans les milieux organiques des procédés de séparation chimique

A. Amoudji, P. Moisy, S. Arpigny

► **To cite this version:**

A. Amoudji, P. Moisy, S. Arpigny. Comportement électrochimique des actinides dans les milieux organiques des procédés de séparation chimique. JSM-2018 - Journées Scientifiques de Marcoule 2018, Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338623

HAL Id: cea-02338623

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02338623>

Submitted on 21 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Comportement électrochimique des actinides dans les milieux organiques des procédés de séparation chimique

Nom, Prénom : AMOUDJI Amivi
Responsable CEA : Sylvie ARPIGNY
Directeur universitaire : Philippe MOISY
Laboratoire d'accueil : DMRC/SPDS/LILA
Date de début de thèse : 06/11/2017

Contrat : Doctorat
Organisme co-financier :
Université d'inscription : ENSCM
Ecole doctorale : ED 459 S.C. BALARD
Master : « BCE » Université de Poitiers

I. Contexte

Le recyclage des actinides majeurs (U et Pu) via le procédé PUREX consiste, après la dissolution du combustible nucléaire utilisé en milieu acide nitrique, à l'extraction de U(VI) et Pu(IV) par le n-tributylphosphate (TBP). Pour une bonne maîtrise des procédés, il est important de connaître la spéciation et la concentration des actinides (An) en particulier en phase organique. Parmi les techniques analytiques, l'électrochimie est une méthode efficace, rapide et non destructive qui permet de caractériser et de déterminer les données thermodynamiques (potentiel redox) et cinétiques (coefficient de diffusion) ainsi que la concentration des espèces.

II. Objectifs

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement des actinides Pu et Np dans les milieux organiques d'extraction.

Depuis quelques années, un certain intérêt est porté à des extractants de type monoamides qui pourraient être utilisés dans les procédés d'extraction du futur. Ces nouveaux extractants possèdent une affinité différente vis-à-vis de Pu(IV) notamment en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse. Les monoamides étudiés seront le DEHBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-n-butanamide), le DEHiBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-iso-butanamide) et le DEHDMBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide).

La voltampérométrie cyclique et hydrodynamique sera utilisée afin de déterminer les données telles que le potentiel redox formel ($E^{\circ} \approx E_{p/2}$) et le coefficient de diffusion (D) des espèces d'An en phase organique. Le couple Ce(IV)/Ce(III) sera étudié comme « simulant non radioactif » du couple Pu(IV)/Pu(III).

III. Résultats et discussion

La figure 1 (a) présente des voltampérogrammes cycliques (CV) du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu TBP pur solvaté (TBPs) pré-équilibré avec de l'acide nitrique 4,9 mol.L⁻¹. Ces CV sont réalisés à plusieurs vitesses de balayage (de 25 à 200 mV.s⁻¹) à une électrode en carbone vitreux.

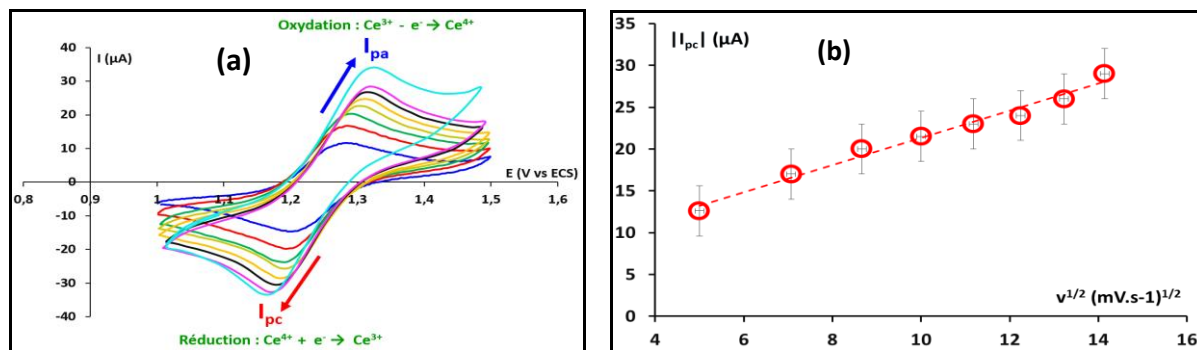


Figure 1 : (a) Voltampérogrammes cycliques de Ce(IV) \approx 5 mM dans le TBPs pré-équilibré avec HNO₃ (4,9 M) réalisés à plusieurs vitesses de balayage (de 25 à 200 mV.s⁻¹). Électrode de travail en carbone vitreux (Aire = 0,07cm²), électrode de référence au calomel saturé (ECS) et contre-électrode en platine ; correction de la chute ohmique. (b) : variation du courant de réduction ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

Ces voltampérogrammes montrent le pic de réduction du Ce(IV) en Ce(III) et le pic d'oxydation du Ce(III) en Ce(IV). On observe que lorsque la vitesse de balayage augmente, le pic de réduction et le pic d'oxydation se déplacent respectivement vers des valeurs de potentiels plus négatives et plus positives. On note également une augmentation des courants d'oxydation (I_{pa}) et de réduction (I_{pc}).

A une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le potentiel de demie somme des potentiels anodique et cathodique $E_{p/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, qui est assimilé au potentiel redox formel du couple Ce(IV)/Ce(III) est : $E^{o'} \approx E_{p/2} = (1,24 \pm 0,02) \text{ V/ECS}$.

La figure 1 (b) représente la variation de l'intensité du courant de pic de réduction $|I_{pc}|$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. L'augmentation linéaire de l'intensité du courant $|I_{pc}|$ avec la racine carrée de la vitesse de balayage montre que le système électrochimique est contrôlé par la diffusion.

Le coefficient de diffusion (**D**) de Ce(IV) a été déterminé à partir de l'équation de **Randles-Sevcik** : $I_{pc} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$ où I_{pc} est le courant de pic cathodique, **n** le nombre d'électron échangé, **A** (cm^2) la surface de l'électrode de travail, **C** ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) la concentration de l'espèce étudiée et **v** ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) la vitesse de balayage.

Le coefficient de diffusion déterminé pour le Ce(IV) est **$D = 3.10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$** .

D'après les résultats obtenus, le rapport des courants anodique et cathodique est égal à l'unité ($I_{pa}/I_{pc} = 1$) à toutes les vitesses de balayage et le potentiel redox formel $E_{p/2}$ reste constant. Toutes ces observations montrent que le couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu TBP est un couple réversible.

La comparaison avec les travaux de M. Bahri [1] montre la proximité des potentiels redox formel $E_{p/2} = (1,24 \pm 0,02) \text{ V/ECS}$ à comparer à $1,17 \text{ V/ECS}$ [1]. On note ainsi un écart de 70mV entre ces deux valeurs qui peut provenir des incertitudes associées aux mesures. Le coefficient de diffusion ($3.10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celui proposé par M. Bahri ($8.10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

La similitude des résultats montre la fiabilité du dispositif expérimental et vient confirmer les données présentes dans la littérature.

IV. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique du cérium dans le TBP a permis de vérifier les données disponibles dans la littérature. Si le comportement redox des couples réversibles du plutonium et du neptunium dans le TBP a déjà été étudié, il manque en revanche des données sur les couples irréversibles de ces deux actinides dans les milieux organiques d'extraction (TBP et les monoamides). Des études doivent donc être menées sur le plutonium et le neptunium dans ces différents milieux afin de constituer une base de données (potentiel redox, coefficient de diffusion). Par la suite, un lien sera fait entre le coefficient de distribution des espèces dans ces milieux et leurs potentiels redox. Les résultats permettront de quantifier l'effet de la stabilisation des cations par les molécules extractantes sur le comportement redox de ces cations.

V. Références bibliographiques

1. Bahri, M.A., et al., *Electrochemical Behavior of Cerium (IV) Species in n-TriButylPhosphate*. *Electrochimica Acta*, 2015. **169**: p. 1-6.