

EFFET DE L'ACIDE PERCHLORIQUE SUR L'EXTRACTION DU NITRATE D'URANYLE PAR LE TBP DILUE DANS CCl₄ (*)

O. BENALI - BAITICH

Institut de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Haouari Boumediène
(USTHB) B.P. N° 9 DAR EL BEIDA, ALGER, ALGERIE

RESUME

L'addition d'acide perchlorique (de concentration comprise entre 0 et 10 M) aux solutions aqueuses nitriques (0 à 3 M en HNO₃) de nitrate d'Uranyle (environ 0,1M) soumises à l'extraction par le TBP dilué à 30% dans CCl₄ provoque une augmentation très élevée du coefficient de distribution de l'Uranium. Cet "effet synergique" de HClO₄ dans l'extraction de l'Uranium est discuté sur la base de l'étude du comportement de l'ion Uranyle en milieu aqueux nitro-perchlorique.

INTRODUCTION

Il est bien établi que l'acide perchlorique est l'un des acides le moins complexant. En effet, l'étude du comportement des perchlorates des métaux de transition en milieu aqueux perchlorique a montré que la formation de complexes perchlorate n'intervient que pour des concentrations en HClO₄ supérieures à 9 M (1). En présence d'anions plus complexants (par exemple Cl⁻), l'addition d'HClO₄ favorise (du fait de la chute de l'activité de l'eau) les réactions de substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau de la première sphère de coordination des aquo-ions métalliques par un ou plusieurs de ces anions (2).

Il est également bien établi que l'extraction du nitrate d'Uranyle des solutions aqueuses nitriques par le TBP s'effectue selon un mécanisme de solvatation impliquant la présence d'espèces neutres UO₂(NO₃)₂ en milieu aqueux. Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer l'influence de l'acide perchlorique sur le coefficient de distribution de l'Uranium, lors de l'extraction du nitrate d'Uranyle par le TBP à partir des solutions aqueuses perchloriques et nitro-perchloriques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le phosphate de tributyle (produit pur pour analyse) est utilisé en solution à 30% en volume dans CCl₄, seul diluant compatible avec le milieu perchlorique concentré, et pour lequel, il n'y a pas formation d'une troisième phase lors du contact avec la phase aqueuse.

Les solutions soumises à l'extraction sont toutes préparées à partir de solutions stocks de nitrate d'Uranyle de concentration en Uranium 51,34g/l, l'une en milieu aqueux ([HClO₄] = 0 M) et l'autre en milieu [HClO₄] = 10 M.

10 cm³ de solution stock sont complétés à 20 cm³ par une solution aqueuse nitrique de concentration adéquate. La solution résultante de concentration toujours égale en Uranium à 25,67g/l (0,107 M) et de concentration variable en mélange d'acide HNO₃ - HClO₄ est mise en contact à volume égal avec la phase organique à température ordinaire. Après décantation et si nécessaire centrifugation, le dosage de l'Uranium dans les deux phases est effectué (par gravimétrie ou colorimétrie selon la teneur) en vue de la détermination du coefficient de distribution D_U, défini comme étant le rapport de la concentration totale de l'Uranium en phase organique sur la concentration totale de l'Uranium en phase aqueuse. Les spectres électroniques d'absorption des solutions aqueuses devant être soumises à l'extraction ont

(*) Ce travail a été réalisé au Centre de Développement des Matériaux du Commissariat aux Energies Nouvelles (C.E.N.), Bd Frantz FANON ALGER.

été systématiquement enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN Modèle 5240. Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PYE UNICAM Modèle SP3-300 dans le domaine 4000-200 cm^{-1} .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs (déterminées avec une incertitude de l'ordre de 10%) du coefficient de distribution de l'Uranium entre les deux phases sont classées dans le tableau ci-dessous en fonction de la concentration en HClO_4 et HNO_3 de la phase aqueuse initiale.

$[\text{HNO}_3]$ M	0	1	2	3
$[\text{HClO}_4]$ M				
0	0,32	5,1	21	33
2,5	1,2	16	50	87
5	3,5	72	218	230
7,5	79	380	750	773
10	910	-	-	-

Les résultats obtenus en l'absence d' HClO_4 sont comparables à ceux déduits des données de la littérature (3) pour les conditions expérimentales similaires (concentration initiale en $\text{U} \sim 0,1\text{M}$, $[\text{TBP}] \sim 30\%$, température ordinaire...).

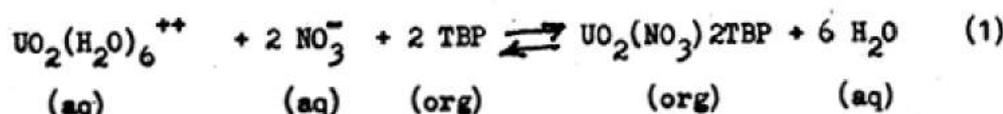
Rappelons que pour les solutions nitriques de nitrate d'Uranyle 0,1 M le coefficient de distribution de l'Uranium augmente avec la concentration en HNO_3 jusqu'à une valeur maximum de l'ordre de 45 pour $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ à } 6 \text{ M}$ puis diminue par la suite du fait de l'extraction concurrente de HNO_3 par le TBP (4). Dans le domaine de concentration étudié ici (0 à 3 M en HNO_3) D_{U} croit de 0,32 à 33.

En présence d'acide perchlorique en concentration constante, le coefficient de distribution croit également avec la concentration en HNO_3 mais ses valeurs sont beaucoup plus élevées.

A concentration en HNO_3 constante, le coefficient de distribution augmente notablement avec la concentration en HClO_4 . Il est bon de noter que même en l'absence d'acide nitrique, le coefficient de distribution augmente avec l'addition d' HClO_4 particulièrement pour les solutions de concentration supérieure à 5 M. L'acide perchlorique joue donc à lui seul le rôle de relargant lors de l'extraction du nitrate d'Uranyle par le TBP.

Il est intéressant de constater que le coefficient de distribution pour les solutions contenant le mélange des deux acides est nettement supérieur à la somme des coefficients de distribution pour les solutions contenant chaque acide seul à la concentration correspondante. L'addition de l'acide perchlorique aux solutions aqueuses de nitrate d'Uranyle a donc un "effet synergique" sur l'extraction de l'Uranium par le TBP.

L'ensemble des résultats obtenus peut être interprété qualitativement, si l'on considère que l'extraction de l'Uranium a lieu selon la réaction globale :



En effet, bien que l'Uranium puisse être extractible par le TBP à partir des solutions aqueuses de perchlorate d'Uranyle en milieu perchlorique (5), dans les conditions présentes on peut considérer que l'Uranium est extrait uniquement sous forme de nitrate, compte tenu du pouvoir complexant plus élevé de NO_3^- comparé à ClO_4^- . Ceci est d'ailleurs confirmé par le spectre IR des phases d'extraction (obtenues à partir des solutions de nitrate d'Uranyle en milieu perchlorique seul) qui exhibent nettement la bande située vers 1520 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence antisymétrique de l'anion nitrate coordonné (6).

Pour une concentration en HClO_4 constante, l'addition de HNO_3 déplace évidemment l'équilibre (1) vers la droite, ce qui contribue à l'augmentation de D_U . Pour une concentration en HNO_3 constante, l'addition d' HClO_4 , déplace l'équilibre dans le même sens du fait de l'abaissement très important de l'activité de l'eau. En milieu nitro-perchlorique, les deux effets se conjuguent, ce qui explique les valeurs élevées du coefficient de distribution.

Il n'est malheureusement pas possible en l'absence de la connaissance des coefficients d'activité des espèces et de l'activité de l'eau en milieu nitro-perchlorique, de procéder comme cela a été entrepris pour le milieu nitrique seul (7), au calcul du coefficient de distribution. De plus, il faudrait dans le cas présent prendre en considération non seulement l'extraction de l'acide nitrique mais aussi celle de l'acide perchlorique par le TBP, ce qui complique davantage l'approche quantitative.

Il est par contre possible de rendre compte du rôle de l'activité de l'eau dans l'augmentation du coefficient de distribution D_U , en exprimant la constante thermodynamique de l'équilibre d'extraction correspondant à l'équation (1).

$$K_e = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] y_{\text{org}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6}{[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{++}] y_1 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 y_2^2 \cdot [\text{TBP}]^2 y_{\text{TBP}}^2}$$

y_{org} , y_1 , y_2 et y_{TBP} sont respectivement les coefficients d'activité molaires de l'Uranium en phase organique, de l'Uranium en phase aqueuse, des anions nitrates et du TBP. $a_{\text{H}_2\text{O}}$ représente l'activité de l'eau. En introduisant dans cette relation le coefficient de distribution de l'Uranium D_U et le facteur d'activité molaire moyen du nitrate d'Uranyle $y_{\frac{3}{2}}$ (égal à $y_1 \cdot y_2^2$), nous obtenons :

$$\begin{aligned} K_e &= \frac{D_U \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2 \cdot y_{\frac{3}{2}}^3 \cdot y_{\text{TBP}}^2} \\ \text{d'où :} & \\ D_U &= K_e \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2 \cdot \frac{y_{\frac{3}{2}}^3 \cdot y_{\text{TBP}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^6} \end{aligned}$$

Ainsi D_U est fonction de plusieurs paramètres.

L'activité de l'eau à 25°C dans les solutions aqueuses d'acide perchlorique peut être évaluée pour chaque concentration à partir des données de la littérature (8,9). Les valeurs interpolées pour les solutions de concentration en HClO_4 0 - 2,5 - 5 - 7,5 et 10 M sont respectivement 1 - 0,86 - 0,60 - 0,25 et 0,05. Dans les conditions expérimentales présentes et pour le cas des solutions ne contenant pas d'acide nitrique, il est facile de constater que l'augmentation drastique de D_U lorsque la concentration en HClO_4 augmente est due essentiellement à la diminution de l'activité de l'eau. En effet, les coefficients d'activité γ_{\pm} et γ_{TBP} varieront moins fortement du fait que les concentrations totales en nitrate d'Uranyle et en TBP sont constantes.

Dans le cas où l'Uranium est à l'état de trace, et le TBP en concentration constante et faible (mais en excès par rapport à l'Uranium), les coefficients d'activité γ_{\pm} et γ_{TBP} ainsi que $[\text{TBP}]$ peuvent être considérés comme constants ; le coefficient de distribution D_U n'est alors fonction que de l'activité de l'eau et s'exprime par la relation simple suivante : $\log D_U = -6 \log a_{\text{H}_2\text{O}} + K'$

En portant $\log D_U$ en fonction de $-\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ on devrait obtenir une droite de pente 6.

Nos résultats expérimentaux ne vérifient pas exactement cette relation car les conditions expérimentales s'écartent notablement de l'idéalité.

L' "effet synergique" de HClO_4 sur l'extraction du nitrate d'Uranyle en milieu nitrique trouvant son origine en phase aqueuse, nous avons tenté d'appréhender le comportement de l'ion Uranyle en milieu nitro-perchlorique par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. La figure 1 représente l'effet de l'acide nitrique sur le spectre de solutions de nitrate d'Uranyle (0,107 M) en milieu perchlorique de concentration constante 5 M. Lorsque la concentration en HNO_3 augmente, l'intensité des bandes croît progressivement, le spectre caractéristique de l'ion Uranyle formé du triplet de bandes situées à 403 - 414 et 426 nm se déforme ensuite, et enfin pour $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$ apparaissent nettement 2 maxima d'absorption à 449 et 464 nm. Ces modifications spectrales comparables à celles observées en milieu nitrique seul mais pour des concentrations plus élevées en HNO_3 (0 à 12 M) sont attribuées par KLYGIN et coll. (10) à la formation successivement d'un complexe dinitrato de formule $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ dans le domaine 0 à 5 M et d'un complexe trinitrato de formule $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$ pour $[\text{HNO}_3] > 5\text{M}$. Les conclusions de ces auteurs et en particulier celle concernant l'instabilité du complexe mono-

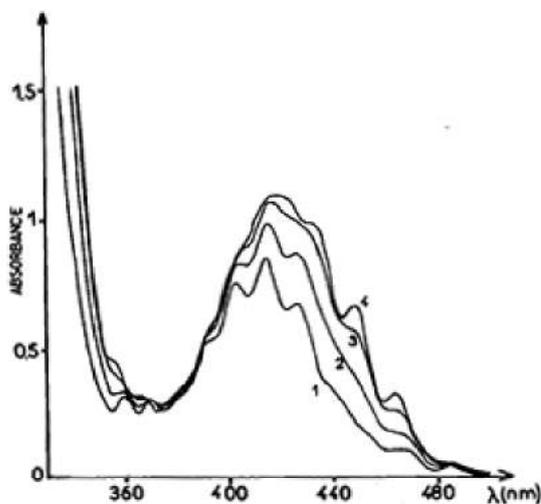


FIGURE 1. Spectre d'absorption des solutions de nitrate d'uranyle 0,107 M en milieu $[\text{HClO}_4] = 5\text{M}$. Trajet Optique 1 cm. Concentration en HNO_3 : 1 : 0 M - 2 : 1 M - 3 : 2 M et 4 : 3 M.

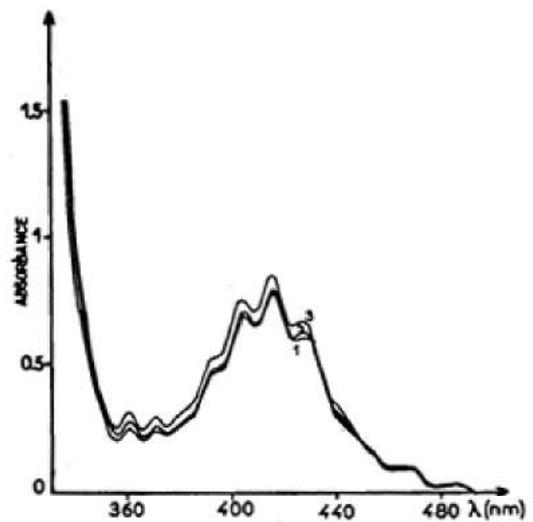
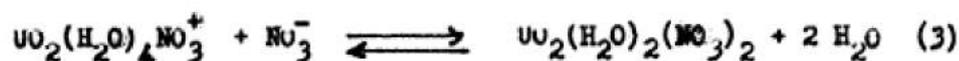


FIGURE 2. Spectre d'absorption des solutions de nitrate d'uranyle 0,107 M en milieu $[\text{HNO}_3] = 0\text{M}$. Trajet Optique 1 cm. Concentration en HClO_4 : 1 : 10 M - 2 : 7,5 M et 3 : 5 M.

nitrate sont basées sur la cohérence des valeurs des constantes de stabilité calculées à partir des densités optiques.

L'examen des spectres de toutes les solutions de nitrate d'Uranyle en milieu nitro-perchlorique considérées dans cette étude montre clairement que l'acide perchlorique favorise la formation des complexes nitrate de l'ion Uranyle. L'accroissement du coefficient de distribution D_U avec la concentration en HNO_3 dans les solutions nitro-perchloriques est d'ailleurs en corrélation avec l'évolution des spectres, en particulier l'augmentation de l'intensité des bandes et leur déformation. Ceci nous permet de lier l'augmentation de D_U consécutive à l'addition de HNO_3 et de $HClO_4$ au déplacement des équilibres de formation des complexes nitrate conduisant à l'augmentation de la concentration de l'espèce neutre $UO_2(NO_3)_2$, seule espèce extractible par le TBP. Il a été montré que l'ion Uranyle en solution aqueuse était hexahydraté (11). L'anion nitrate forme avec l'ion Uranyle de nombreux complexes dans lesquels il est le plus souvent coordonné d'une manière bidentate (12). Il est donc raisonnable d'admettre que la formation des complexes nitrate en solution soit représentée par les équilibres successifs suivants :



L'augmentation de la concentration en anions nitrate ainsi que la diminution de l'eau provoquant un déplacement de ces équilibres vers la droite, la concentration du complexe dinitrato augmentera jusqu'à un maximum ce qui explique l'augmentation importante du coefficient de distribution et laisse prévoir que ce dernier diminuera par la suite lorsque l'équilibre (4) devient prépondérant.

En l'absence de HNO_3 , l'addition de $HClO_4$ modifie très légèrement le spectre des solutions de nitrate d'Uranyle comme le révèle la figure 2. On peut constater, lorsque la concentration en $HClO_4$ augmente, un léger déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une très faible diminution de l'intensité. Ce résultat permet de conclure qu'en milieu perchlorique seul, il n'y a pas de formation de complexes nitrate du fait probablement de la trop faible concentration des ions NO_3^- présents (0,214 M).

Ceci confirme également l'instabilité relative des complexes nitrate d'Uranyle par rapport aux complexes chloro par exemple (13).

L'augmentation néanmoins du coefficient de distribution observée après extraction de l'Uranium par le TBP à partir des solutions perchloriques doit être due uniquement à la chute de l'activité de l'eau, qui sans entraîner l'établissement de l'équilibre (3) contribue d'après l'équation (1) à justifier le résultat obtenu.

Ainsi, l'acide perchlorique concentré utilisé seul ou en milieu nitrique faiblement concentré, peut trouver en Chimie Analytique, une application comme relargant lors de l'extraction du nitrate d'Uranyle par le TBP.

REMERCIEMENTS :

Je remercie vivement M^{lle} R. BRIKI et M^{me} L. SETTI techniciennes supérieures au Laboratoire d'Analyse du Centre de Développement des Matériaux du CEN pour leur participation très active dans la réalisation de la partie expérimentale.

Soumis en Mars 85
Accepté en Septembre 85

BIBLIOGRAPHIE

1. O. BENALI - BAITICH et E. WENDLING, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 1217
2. O. BENALI - BAITICH et E. WENDLING, *Rev. Chim. Min.*, 1971, 8, 559
3. J. W. CODDING, W. O. HASS et F. K. NEUMANN, *Ind. Eng. Chem.*, 1958, 50, 145
4. K. NAITO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, 33, 363
5. A. YAHIA et O. BENALI - BAITICH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1985, I - 45
6. A. COULON, Rapport C. E. A. N° R 2882.
7. S. M. GOLDBERG, M. BENEDICT et H. W. LEVI, *Nucl. Sci. Eng.*, 1972, 47, 169.
8. R. A. ROBINSON et O. BAKER, *Trans. Royal. Soc. New-Zealand*, 1946, 76, 250.
9. K. WAI et K. YATES, *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 4326.
10. A. E. KLYGIN, NS. KOLYADA et I. D. SMIRNOVA, *Zh. Neorg. Khim.*, 1970, 15, 3300
11. V. A. SCHEMAK et U. SCHERPAKOV, *Radiokhimiya*, 1976, 18, 207
12. GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Uranium Supp. Vol E1 et E2 Coordination Compounds 1979 et 1980.
13. D. BANERJEA et K. K. TRIPATHI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 18, 199.