

EXTRACTION CHROMATOGRAPHIQUE DE L'URANIUM

B. HAMROUNI (ex. JEMLI)* et A. BILLON**

* Institut de Recherche Scientifique et Technique - Tunis.

** Département de Chimie Appliquée et d'Etudes Analytiques.

BP. 6, F - 22260 Fontenay - aux - Roses.

RESUME : Les coefficients de distribution de l'uranium entre une solution nitrique et un copolymère styrène - divinylbenzène renfermant l'acide di (éthyl - 2 hexyl) phosphorique (HDEHP), extractant sélectif, sont déterminés. Le dosage indirect de l'HDEHP par spectrométrie d'émission montre une bonne stabilité de ce support. L'étude cinétique indique que l'équilibre entre les deux phases est rapide et que l'échange est réversible.

INTRODUCTION

L'étude bibliographique que nous avons menée (1) souligne l'intérêt accordé, par un grand nombre d'auteurs, à l'utilisation de supports imprégnés d'agents extractants. La technique utilisant ces supports, appelée chromatographie d'extraction, apparaît comme le complément logique des deux plus importantes méthodes de séparation des cations métalliques à savoir la chromatographie d'échange d'ions et l'extraction par solvant. Cette technique qui, à l'origine a été développée dans les laboratoires nucléaires, a donné depuis des applications de plus en plus satisfaisantes dans davantage de cas analytiques. Plusieurs sortes de supports sont utilisés sur lesquels sont fixés, à l'échelle de laboratoire, les agents extractants adéquats. Les plus utilisés de ces extractants sont les acides dialkylphosphoriques dont le plus important est l'acide di (éthyl - 2 hexyl) phosphorique (HDEHP). L'intérêt de cet acide est certain. Un tel intérêt est, sans doute, à l'origine de la commercialisation de la "Levextrel OC 1026" par la firme industrielle BAYER AG. Elle désigne le support obtenu par la copolymérisation du styrène avec le divinylbenzène ayant une structure macroporeuse et contenant l'HDEHP.

II - 1. Propriétés de la résine

La résine levextrel renfermant l'agent imprégnant HDEHP a la structure des résines échangeuses d'ions macroporeuses. Elle se présente sous la forme d'un agglomérat de micrograins. Son taux de pontage est élevé : 40% de divinylbenzène. Les grains ont une densité de 0,97 g/cm³.

Leur taille telle qu'elle est fournie par le fabricant est irrégulière comprise entre 0,3 et 1 mm. C'est pourquoi nous avons calibré par tamissage ces grains qui sont alors classés en lot selon la répartition suivante :

N° tamis	Granulométrie dp en mm	% masse Totale
24-25	0,200 < dp < 0,250	5%
26-27	0,315 < dp < 0,400	35%
28-31	0,500 < dp < 1,00	60%

Le fabricant mentionne que ce support imprégné contient 0,26 ml de substance active HDEHP par gramme de résine. Ceci correspond à une concentration d'environ 0,5 M en HDEHP. La substance active est retenue plutôt par absorption que par liaisons chimiques.

II - 2 Les méthodes analytiques utilisées

Les coefficients de distribution D_{sl} sont déterminés par la méthode statique en agitant un volume V de la phase aqueuse en présence d'une quantité m de support pendant un temps suffisant pour l'établissement de l'équilibre. Si C_0 est la concentration initiale de l'élément à fixer, à l'équilibre sa concentration dans la phase aqueuse devient C_s et dans la phase stationnaire C_r suivant les relations :

$$V C_0 = m C_r + V C_s \quad [1]$$

$$D_{sl} = \frac{C_r}{C_s} = \frac{V}{m} \left(\frac{C_0}{C_s} - 1 \right) \quad [2]$$

Le coefficient D_{sl} est obtenu, connaissant V , m et C_0 , par la mesure de C_s . Il s'exprime en ml/g.

L'ion uranyle est peu coloré, son dosage par spectrophotométrie directe n'est pas sensible. Parmi les méthodes de dosage de U (VI) nous retenons celle de l'absorptiométrie de son chélate avec le dibenzoylméthane (4) à une longueur d'onde de 410 nm.

Le dosage direct de l'HDEHP n'étant pas aisé, nous avons choisi une méthode de dosage indirecte consistant à déterminer le phosphore par spectrométrie d'émission dans les solutions étudiées.

III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III 1 Stabilité de rétention

La stabilité de la Levextrel (HDEHP) est estimée par sa tendance à perdre plus ou moins la substance active. Nous avons effectué plusieurs expériences en dynamique et en statique.

En "statique", nous avons opéré en mettant en contact une masse m de résine de granulométrie d_p donnée en présence d'un volume V d'une solution d'acide nitrique de concentration donnée. Nous avons agité mécaniquement pendant 6 heures.

En "dynamique", l'étude a été faite dans le cas d'une colonne remplie par 2,65 g de résine, parcourue par l'acide nitrique M pendant 7 heures avec un débit faible et constant de 0,3 ml. mn

Les résultats du dosage indirect de l'HDEHP par spectrométrie d'émission du phosphore sont rassemblés dans le tableau 1.

Pour une acidité donnée la perte en substance active est presque la même quelle que soit la taille des grains. Elle est plus importante aux faibles concentrations en acide nitrique. Nos résultats ainsi que ceux obtenus, dans d'autres conditions, par KAUCZOR (2) et HENRY (3) permettent de conclure que la perte en substance active n'est pas importante et que cette résine ne présente pas de risque de dégradation.

T A B L E A U - 1

(HNO ₃) M	Granulométrie dp, mm	phosphore mg.l ⁻¹	(HDEHP) mg.l ⁻¹	Perte % pondéral
0,1		5	52	0,70
1	0,200 < dp < 0,250	1	10,4	0,05
4		1,7	17,7	0,23
1	0,315 < dp < 0,400	2,5	26	0,13
0,1		4,5	46,8	0,60
1	Résine broyée *	1,7	17,7	0,23
4		1,7	17,7	0,23
1 **	0,200 < dp < 0,250	0,7	7,3	0,22

III - 2 Vitesse de l'équilibre et réversible de l'échange

L'étude de l'établissement de l'équilibre est faite sur le partage de 10 ml d'une solution UO₂ (NO₃)₂ 10⁻² M entre l'acide nitrique 3,25 M et la résine (HDEHP) sèche (1g).

L'étude de la réversibilité de l'échange est faite en mettant en présence 1 g de résine préalablement chargé de U (VI) dans les mêmes conditions et une solution nitrique 3 M. Dans cette expérience les cations UO₂⁺⁺ passeraient de la résine à la phase aqueuse.

Dans les deux cas, la concentration de UO₂⁺⁺ en solution est suivie en fonction du temps par spectrophotométrie d'absorption. La regression linéaire de la droite d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration de UO₂⁺⁺) fournit la valeur du coefficient d'absorptivité molaire ϵ :

$$\epsilon = 21.469 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } 410 \text{ nm}$$

Pour une seule mesure sur un échantillon dont la teneur en uranium se situe aux environs de $1,8 \cdot 10^{-5}$ M, l'intervalle de confiance pour un risque de 5% est $\Delta x = 0,12 \cdot 10^{-5}$ M, ce qui correspond à une erreur relative maximum de 7%.

En reportant ces résultats sur un graphique : $C_s = f(t)$ ou $C_{eq}/C_s = f(t)$, figure 1, on note que l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique est atteint au bout de 25 minutes. On remarque aussi qu'à l'équilibre les deux courbes 1 et 2 ne se confondent pas. Les concentrations moyennes de l'uranium en solution dans les deux équilibres sont : $C_{eq1} = 8,30 \cdot 10^{-5}$ M et $C_{eq2} = 6,8 \cdot 10^{-5}$ M. Cette différence trouve son explication dans le fait que les concentrations en acide nitrique pour les deux essais étaient différentes, respectivement 3,25 M pour l'équilibre 1 et 3 M pour l'équilibre 2.

L'étude de la distribution de UO₂⁺⁺ entre la résine et l'acide nitrique, figure 2, montre en effet que le coefficient de distribution diminue quand l'acidité augmente ce qui justifie que C_{eq1} soit légèrement supérieure à C_{eq2} .

Les résultats montrent que l'équilibre entre la phase aqueuse et la résine (HDEHP) s'établit assez rapidement et que l'échange entre ces deux phases est réversible.

* La résine Leventrel se broie très facilement en donnant une poudre très fine (dp \ll 0,1 mm). Il n'est pas possible en cours de broyage de s'arrêter à une granulométrie intermédiaire.

** Ces résultats correspondent à l'expérience effectuée en "dynamique".

III - 3 Détermination des coefficients de distribution

Les coefficients de distribution D_{S1} sont mesurés pour U (VI) en mettant en présence 10 ml de nitrate d'uranyle 10^{-2} M en milieu HNO_3 et 1 g de résine Levestrel (HDEHP), et en agitant mécaniquement pendant plus d'une heure, temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

La figure 2 représente les valeurs des coefficients de distribution D_{S1} de U (VI) en milieu nitrique 0,1 - 5 M. Une augmentation de l'acidité entraîne une diminution linéaire du coefficient D_{S1} jusqu'à HNO_3 2 M.

GUREEV et Collaborateurs (5) ont étudié d'extraction liquide-liquide de U (VI) en milieu nitrique par HDEHP 0,5 M dans l'isooctane. Ils constatent de même que le coefficient D_{11} diminue quand l'acidité augmente mais avec des valeurs beaucoup moins élevées. Leurs résultats sont confirmés, par ailleurs, par une étude faite dans des conditions similaires (6). Le tableau II regroupe les valeurs D_{11} et D_{S1} de l'extraction de U (VI) respectivement par solvant et par la résine Levestrel.

Tableau : II

(HNO ₃) M	Coefficient de distribution		
	GUREEV (5)	KOSIKOV (6)	Extraction par la Levestrel
0,1	139	140	42 928
1	82	80	3 896
2,6	-	-	-
3	76	-	-
4	65	-	1 166
5	-	60	1 108
6	57	-	-
8	57	60	-

Cet important écart, qui montre une plus forte affinité de U (VI) pour la résine Levestrel (HDEHP) que pour les solutions organiques de l'extractant, pourrait trouver en partie une explication dans le fait que nous comparons des résultats d'extraction par l'HDEHP dans deux matrices différentes (isooctane et support styrène-divinylbenzène). D'autant plus que l'influence de la nature du diluant sur les coefficients D_{11} est très importante. BLAKE et Collaborateurs (7) trouvent que pour l'extraction de U (VI) par l'HDEHP, le remplacement du kérosène par le chloroforme conduit à une diminution du coefficient D_{11} d'un facteur 45.

IV - CONCLUSION

L'application de la résine Levestrel (HDEHP) à l'extraction de l'uranium montre que les équilibres sont suffisamment rapides ce qui, indépendamment de la taille des grains, lui permet de remplacer avantageusement, pour la commodité de la technique, les séparations connues en extraction liquide liquide par l'HDEHP. Toutefois, la forte granulométrie de cette résine ne permet pas d'envisager des séparations par les techniques de chromatographie liquide à haute performance.

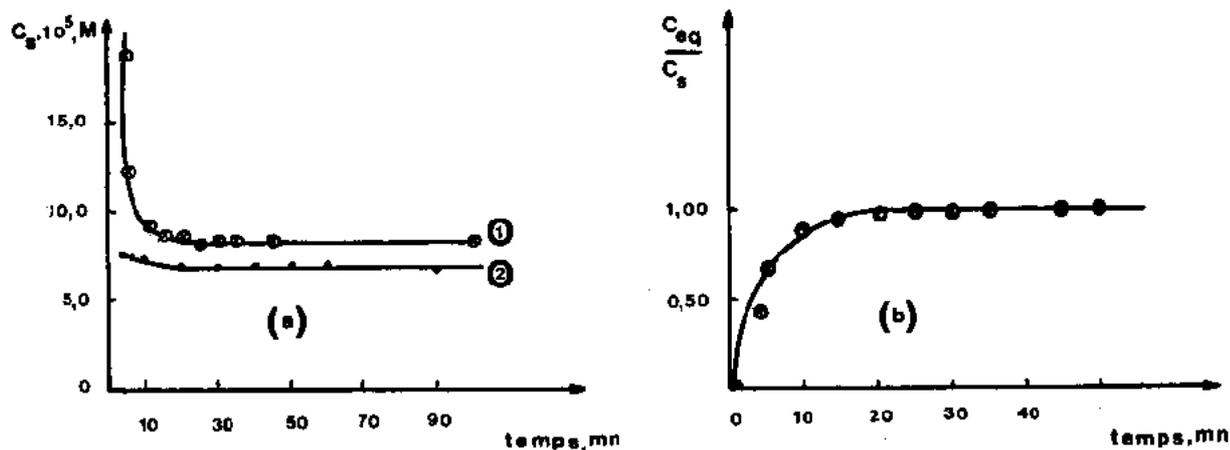


FIG.1 -Cinétique d'échange pour la résine Levextrel (HDEHP) :

(a) Equilibre et réversibilité de l'échange (U(VI), $C_0 = 10^{-2}M$, HNO_3 3M)

(b) Etablissement de l'équilibre.

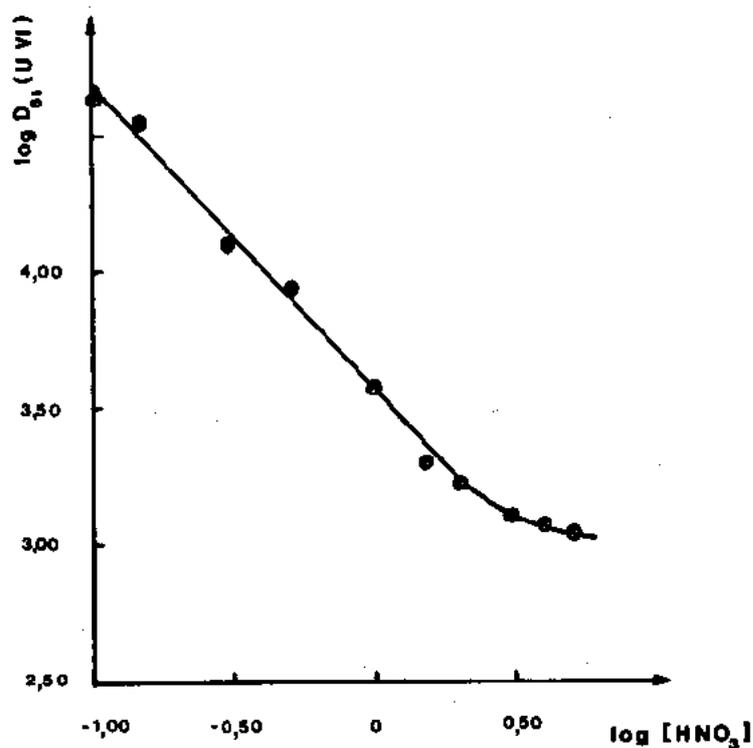


FIG.2 -Variation du coefficient de distribution, D_{s1} , d'U(VI) en fonction

de la concentration en acide nitrique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. JEMLI : Thèse 3^{ème} cycle, Paris, Mars 1980.
- (2) H. W. KAUCZOR et A. MEYER : Hydrometallurgy, 1978, 3 (1), 65.
- (3) B. STRONG et R.P. HENRY : Hydrometallurgy, 1976, 1, 311.
- (4) G. CHARLOT : Chimie Analytique Quantitative, 1973, Tome II, Masson et Cie éditeurs.
- (5) E.S. GUREEV, V.N. KOSYAKOV et G.N. YAKOVLEV : Radioklimija, 1964, 6, 665, (English translation, 1964, 4, 639).
- (6) KOSIKOV, SOBOLEV, ALEXANDROV et POSDNYAKOV. : In "Analytical Chemistry of Neptunium", 1973, Israel Programm for Scientific translation.
- (7) C.A. BLAKE, C.F. BAES, K.B. BROWN, C.F. COLLEMAN et J.C. WHITE : Trans. Secou. Int. Conf. on Peaceful use of Atomic Energy, Geneva, 1958.