



Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH

C. Lefebvre

► To cite this version:

C. Lefebvre. Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH. 16emes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2016), Jun 2016, Bagnols sur cèze, France. hal-02441893

HAL Id: hal-02441893

<https://cea.hal.science/hal-02441893>

Submitted on 26 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.

SPECIATION DU RUTHENIUM DANS LES PHASES ORGANIQUES TBP/TPH

Nom, Prénom : LEFEBVRE, Claire
Responsable CEA : Dumas Thomas
Directeur universitaire : CHARBONNEL Marie-Christine
Laboratoire d'accueil : DRCP/SMCS/LILA
Date de début de thèse : 3 novembre 2014

Contrat : CFR
Organisme co-financeur :
Université d'inscription : Montpellier 2
Ecole doctorale : ED SCB
Master : MNE Chimie ParisTech

I. Introduction

Le ruthénium est un produit de fission de l'uranium 238 qui intervient dans le procédé de retraitement du combustible et notamment lors des étapes d'extraction liquide-liquide. L'extraction partielle du ruthénium par le tributylphosphate (TBP) contamine les flux U et Pu et impose de coûteuses étapes de lavage. De plus, la haute activité des isotopes 103 et 106 participe à la dégradation du solvant par radiolyse.

Dans les conditions du procédé, le ruthénium forme des complexes de formule $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_t]^{(3-x-y-z)+}$. Le nombre x de ligands nitrates augmente avec la concentration en HNO_3 , de même que le nombre y de ligands nitrites. La présence d'ions hydroxydes est supposée à faible acidité ($< 1 \text{ M}$) [1]. Selon la littérature, les espèces ayant 3 ou 4 ligands nitrates sont extraites avec un rendement quantitatif, tandis que les autres ($x = 0, 1$ ou 2) sont très peu extraites [2].

Les études de spéciation du Ru restent néanmoins lacunaires. Ainsi le rôle du TBP dans le mécanisme d'extraction n'a jamais été déterminé. Ce travail vise à mieux appréhender le comportement du Ru tant en phase aqueuse qu'organique en s'appuyant sur l'utilisation des techniques spectroscopiques complémentaires telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS). Les résultats ont permis de montrer que la spéciation du Ru évolue avec la concentration en HNO_3 . Ils mettent également en exergue l'interaction TBP-Ru en seconde sphère de coordination, l'influence de l'hydrolyse du Ru à 1 M HNO_3 et une évolution des espèces extraites au cours du temps.

II. Résultats

Les spectres EXAFS des phases aqueuses (solutions d'acide nitrique de 1 et 4 M) et organiques correspondantes ont été enregistrés à SOLEIL, sur la ligne MARS. Les spectres FTIR des phases organiques ont été enregistrés au laboratoire LN1 à ATALANTE.

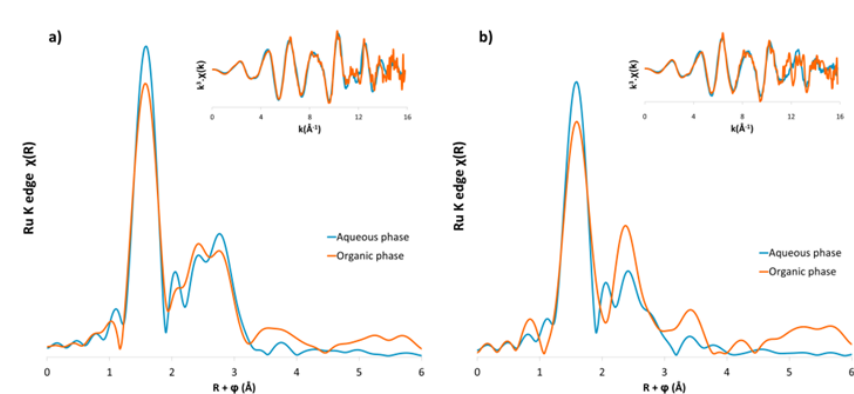


Figure 1. Spectres EXAFS et transformées de Fourier des phases aqueuses initiales (—) et des phases organiques juste après extraction (—) pour des concentrations initiales en HNO_3 de 1 M (a) et de 4 M (b)

L'analyse des spectres EXAFS de la phase aqueuse à 1 M et à 4 M (courbes bleues sur la Figure 1) montre la polydispersité des formes du ruthénium en solution (mélange d'espèces). Ce mélange évolue avec

la concentration en HNO_3 , en faveur des espèces avec un plus grand nombre de ligands NO_3^- comme observé précédemment dans la littérature [3].

La spéciation en phase organique dépend également de la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse. Les spectres EXAFS des deux phases organiques montrent un changement dans la deuxième sphère de coordination correspondant à un échange de ligands. Cependant, aucune contribution correspondant au phosphore du TBP n'a été identifiée, laissant supposer une coordination en seconde sphère.

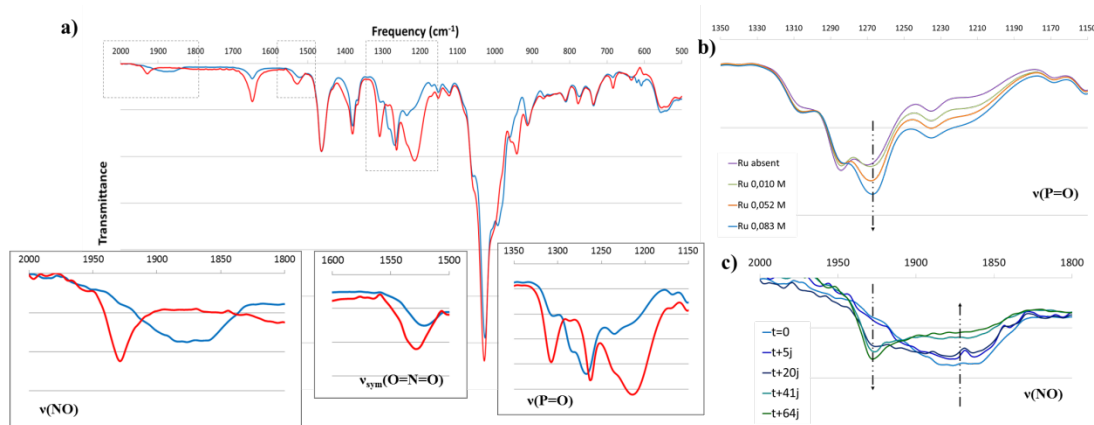


Figure 2. a) Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% chargées en ruthénium avec des concentration initiale en HNO_3 de 1 M (—) et de 4 M (—). Les concentrations en phase organique sont respectivement de 0,08 et 0,06 M en Ru
b) Evolution de la bande $\nu(\text{P}=\text{O})$ avec la concentration en ruthénium pour $\text{HNO}_3 = 1 \text{ M}$ en phase aqueuse
c) Evolution de la bande $\nu(\text{NO})$ avec le vieillissement de la phase organique $\text{HNO}_3 = 1 \text{ M}$ en phase aqueuse.

En infrarouge, l'étude des bandes de vibration $\nu(\text{NO})$, permet de déduire qu'en phase organique, un ligand OH^- est lié au ruthénium pour $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \text{ M}$ contrairement à la phase organique obtenue pour $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ M}$. Par ailleurs, l'étude des bandes de vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{O}=\text{N}=\text{O})$ montre que les complexes extraits à 4 M contiennent plus de ligands NO_3^- qu'à 1 M. En accord avec les résultats EXAFS précédents, les complexes extraits sont donc différents selon l'acidité de la phase aqueuse.

La bande de vibration de la liaison $\text{P}=\text{O}$ permet d'élucider le mode de coordination du TBP. À nouveau, les résultats EXAFS et IR sont concordants et montrent que le TBP est en seconde sphère : aucune bande vers 1180 cm^{-1} [2] correspondant au TBP lié au Ru n'est observée. Au contraire, l'intensité de la bande à 1265 cm^{-1} correspondant au TBP lié à H_2O croît avec la concentration en Ru dans la phase organique (Figure 2.b) suggérant que l'extraction du ruthénium est associée à la formation d'une liaison hydrogène entre le TBP et un ligand H_2O lié au Ru.

Enfin, des spectres enregistrés après que la phase organique ait vieilli pendant plusieurs jours (Figure 2.c) montrent une évolution de la spéciation. Notamment l'analyse de la fréquence de vibration du nitrosyle $\nu(\text{NO})$ montre une diminution de la bande à 1860 cm^{-1} et l'apparition concomitante d'une bande à 1930 cm^{-1} . Ce changement implique une substitution des ligands OH^- par des ligands NO_3^- ou H_2O .

III. Perspectives

La modélisation des spectres EXAFS et FTIR est en cours afin d'identifier et de quantifier précisément les espèces présentes en phase aqueuse et en phase organique. De nouvelles mesures par FTIR seront également entreprises afin de mieux appréhender l'effet de la présence d'ions nitrites NO_2^- et l'effet de l'uranium sur l'extraction du ruthénium.

1. Carron V. Thèse de doctorat. Université Grenoble I ; 2000.
2. Fletcher JM, Lyon CE, Wain AG. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry. 1965 ; 27(8) : 1841-51.
3. Pruett DJ. Radiochimica Acta. 1980 ; 27(2) : 115-20.