

# REDUCTION CATHODIQUE DE SOLUTIONS DE PLUTONIUM (IV) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE SUR UN ELECTROLYSEUR PLAQUE A MEMBRANE

S. Georgette<sup>1</sup>, S. Picart<sup>1</sup>, C. Bouyer<sup>1</sup>, J. Maurin<sup>1</sup>, L. Venault<sup>1</sup>, J. Deseure<sup>2</sup>, F. Lapique<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CEA, DEN, DRCP 30207 Bagnols-sur-Cèze – France

<sup>2</sup> LEPMI UMR 5279 CNRS-Grenoble-INP-UJF-Université de Savoie 1130 rue de la piscine, 38402 St  
Martin d'Hères – France

<sup>3</sup> LRGP UPR 3349 CNRS-ENSIC-INPL 1 rue Grandville, 54042 Nancy – France  
selim.georgette@cea.fr

Dans le cadre du traitement/recyclage du combustible nucléaire usé et de la gestion des déchets nucléaires, l'étude des complexes d'actinides est primordiale. Les processus d'extraction liquide-liquide et de conversion de la matière sont régis par des phénomènes de complexation entre cations actinides (An) et ligands. Les évolutions du procédé visant la récupération sélective de l'Am(III) <sup>[1]</sup> nous amène à tester la précipitation des An(III) <sup>[2]</sup>. De par la difficulté de travail avec l'Am (source d'irradiation), nous nous sommes intéressés à son analogue le Pu(III), peu irradiant et plus facilement manipulable. Industriellement, le Pu(III) est obtenu par réduction chimique du Pu(IV) par le réducteur U(IV) <sup>[3]</sup>. Le but de cette étude est d'évaluer la faisabilité de la réduction du Pu(IV) seul par voie électrochimique en milieu HNO<sub>3</sub> sur électrode de Pt. Les solutions de Pu(III) obtenues permettront de mieux caractériser le comportement de l'Am(III) à la précipitation en présence d'acide oxalique.

Dans un premier temps, les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions mises en jeu à l'électrode et en solution, ainsi que le transport de matière dans la couche de diffusion ont été caractérisés pour le couple redox Pu(IV)/Pu(III) et les couples redox de l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) et de l'anti-nitreux nitrate d'hydrazinium (NH). Dans le cas du Pu, la détermination des coefficients de diffusion, des potentiels standards conditionnels, ou encore des constantes cinétiques de transfert électronique a été obtenue par analyses voltampérométriques.

Dans un second temps, un électrolyseur miniaturisé plaque à membrane a été conçu afin de réaliser des électrolyses quantitatives de solutions de Pu(IV). L'HNO<sub>2</sub> formé lors de la réduction ayant un pouvoir oxydant sur le Pu(III) <sup>[4]</sup>, l'étude a été menée en présence ou non de NH. L'effet des concentrations initiales en Pu et NH et de la densité de courant, sur les rendements électrochimiques et les taux de conversion chimique, a été quantifié, afin d'en déduire les conditions opératoires optimales.

Le rôle du NH est de limiter fortement la réoxydation chimique du Pu(III) par l'HNO<sub>2</sub>. En son absence, la formation de l'HNO<sub>2</sub> est gouvernée par un phénomène auto-catalytique par réaction avec le Pu(III) formé et l'HNO<sub>3</sub>. Nous avons alors réalisé une étude de modélisation en prenant en compte l'ensemble des réactions électrochimiques et chimiques mettant en jeu le Pu, l'HNO<sub>2</sub> et le NH, à l'électrode et en solution, afin de décrire le comportement de l'électrolyseur vis-à-vis de la génération de Pu(III). Nous avons pu déterminer les profils de concentration des différentes espèces mises en jeu dans la couche de diffusion à l'électrode ainsi que l'évolution de ces concentrations dans la solution.

1 M. Miguiritchian, et al., *Proceedings FR'13*, (2013)

2 F. Abraham, et al., *Coordination Chemistry Reviews*, (2013)

3 P. Biddle, et al., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **28**, (1966), 1736-1739

4 V. S. Koltunov, et al., *Radiokhimiya*, **15**, (1973), 777-781