



HAL
open science

Effets de la température sur les mécanismes l'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium.

Nicolas Finck

► **To cite this version:**

Nicolas Finck. Effets de la température sur les mécanismes l'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT : . tel-00180407

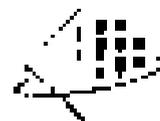
HAL Id: tel-00180407

<https://theses.hal.science/tel-00180407>

Submitted on 19 Oct 2007

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.



N° d'ordre : 8447

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Nicolas FINCK

**Effets de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions
europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium**

Soutenue le 31 Octobre 2006 devant la Commission d'examen :

M. Eric SIMONI	Directeur de Thèse
M. Gilles BERGER	Rapporteur
M. Jean-Jacques EHRHARDT	Rapporteur
M. Pierre TOULHOAT	Examineur
M. Hubert CATALETTE	Examineur
Mme Florence MERCIER-BION	
Mme Marie-Christine CHARBONNEL	Invitée

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, un peu partout en France, au bon déroulement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent d'abord à Madame Solange HUBERT pour m'avoir accueilli dans le Groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

En premier lieu, je tiens à remercier le plus vivement Monsieur le Professeur Eric SIMONI pour avoir dirigé ce travail avec enthousiasme, une profonde gentillesse et une grande efficacité. Je le remercie de m'avoir guidé tout au long de ces trois années et pour sa disponibilité, malgré son emploi du temps plus que chargé. Qu'il soit également remercié de m'avoir fait confiance afin de pouvoir travailler avec lui en commençant par pouvoir assister aux cours du DEA Chimie Radioactivité Radiochimie, sans quoi je ne serais pas ici.

Je ne saurais assez remercier Madame Florence MERCIER et Monsieur Romuald DROT pour leur encadrement tout au long de ces années. Sans leurs conseils, leurs remarques et leur aide, ce travail n'aurait pas été ce qu'il est.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Gilles BERGER et à Monsieur Jean-Jacques EHRHARDT pour avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier Monsieur Pierre TOULHOAT et Monsieur Hubert CATALLETTE pour avoir participé à ce jury de thèse, comme Madame Marie-Christine CHARBONNEL pour avoir accepté l'invitation.

Je remercie Madame Marie-Christine CHARBONNEL pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Marcoule, pour ses précieux conseils et les nombreux courriers électroniques échangés. J'exprime également ma gratitude à Madame Nathalie BOUBALS et Monsieur Sébastien GARCIA-ARGOTTE pour leurs conseils et aides efficaces. Je remercie également Monsieur Frédéric MISERQUE, du Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Saclay, pour le bon déroulement des expériences spectroscopiques, ainsi que Monsieur Jacques LAMBERT et tout le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy pour m'avoir permis de réaliser des expériences complémentaires d'XPS. Que Monsieur Jérôme RITZ de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses, et Madame Valérie BOSSE et Monsieur Massoud FATTAHI de l'Ecole des Mines de Nantes soient

également remerciés pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour réaliser des mesures d'ICP-MS. J'associe également à ces remerciements Monsieur Hubert CATALLETTE du Laboratoire Béton et Aval du Cycle du département Recherche et Développement d'Electricité de France sur le site des Renardières pour son aide et ses conseils précieux ainsi que pour sa grande gentillesse, et Monsieur Patrick MIGUET pour son aide lors de la mise en place des expériences de sorption en température.

Je souhaiterais remercier Monsieur Gérard LAGARDE pour sa contribution au bon déroulement de ce travail, notamment son aide précieuse au cours des expériences réalisées au laboratoire, et que Madame Nicole BARRE soit également remerciée.

Je voudrais également associer à ces remerciements l'ensemble des membres du Groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay qui m'ont aidé, conseillé au cours de ces années avec toujours beaucoup de gentillesse, et fait passer des moments agréables. Je souhaite donc dire un grand merci à Mmes Céline CANNES, Sylvie DELPECH, Blandine FOUREST, Claire LE NAOUR, Jocelyne RUE, Nicole TOURNE et Melle Aurélie HABERT, ainsi que MM. Nicolas DACHEUX, Pierre-Yves DUGAS, Damien BREGIROUX, Ahmet ÖZGÜMÜS, Jean-Claude KRUPA, Jérôme ROQUES, Vladimir SLADKOV et Didier TRUBERT.

Je n'oublie pas de remercier avec beaucoup d'amitié les post-doc, thésards et stagiaires du laboratoire que j'ai côtoyé au cours de ces trois années que sont Melles Guadalupe ALMAZAN TORRES, Maria Vita DI GIANDOMINICO, Genoveva GARCIA ROSALES, Cécile GUILHEM, Nina HINGANT, Thu Hang PHAM, Marie-Olga SORNEIN et Claire TAMAIN, ainsi que MM. Erwan Du FOU De KERDANIEL, Nicolas CLAVIER, Hadrien PERRON, Olivier TERRA, Johan VANDENBORRE et Edouard VEILLY.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Finalement, je tiens à remercier tous mes amis, qu'ils soient d'Alsace ou d'ailleurs, sans qui ces trois années auraient paru plus longues.

Encore un grand merci à tous, en espérant n'avoir oublié personne, et bon courage pour la lecture de ce manuscrit.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude macroscopique de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium	7
I. SYNTHÈSE DU DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM	7
II. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	8
A. Détermination de la surface spécifique	9
B. Caractérisation physico-chimique	9
1. Diffraction des rayons X	10
2. Spectroscopie infrarouge	11
3. Dissolution des matériaux	12
4. Conclusion	13
C. Détermination de la densité de sites	13
1. Dispositif expérimental	15
2. Définition des conditions expérimentales	17
a. Choix de l'électrolyte support	17
b. Durée d'hydratation	18
3. Détermination des pH de point de charge nulle	19
a. Expériences de titrages en masse	19
b. Comparaison avec les données de la littérature	20
4. Titrages potentiométriques	21
a. Protocole expérimental	21
b. Résultats	22
D. Conclusion	24

III. SAUTS DE SORPTION EN FONCTION DU pH ET DE LA TEMPERATURE	24
A. Définition des conditions expérimentales	25
1. Concentration initiale en cations	25
a. Système Eu(III) / ZrP ₂ O ₇	25
b. Système U(VI) / ZrP ₂ O ₇	25
c. Système U(VI) / ZrO ₂	26
2. Nature de l'électrolyte support	26
3. Cinétiques des réactions	26
a. Cinétique d'hydratation de la surface	27
b. Cinétique de sorption	27
4. Protocole expérimental	27
a. Préparation des solutions mères	27
b. Mode opératoire	28
B. Sauts de sorption en fonction du pH et de la température	29
1. Influence de la température	30
a. Système Eu(III) / ZrP ₂ O ₇	30
b. Système U(VI) / ZrP ₂ O ₇	32
c. Système U(VI) / ZrO ₂	34
d. Système Eu(III) / ZrO ₂	35
e. Comparaison entre les différents systèmes	37
f. Conclusion	38
2. Spéciation des ions Eu(III) et U(VI) en solution	38
a. Correction des constantes thermodynamiques en fonction de la température	39
b. Estimation de la teneur en carbonates dissous	40
c. Spéciation de l'ion europium (III)	42
d. Spéciation de l'ion uranyle	45
C. Réversibilité des réactions	49
CONCLUSION	50

Chapitre 2 : Etude structurale de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium 59

I.	LES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES	60
A.	La spectrofluorimétrie laser	60
1.	L'ion europium (III)	60
2.	L'ion uranyle	61
3.	Dispositif expérimental	61
B.	La spectroscopie de photoélectrons X	63
1.	L'ion europium (III)	64
2.	L'ion uranyle	64
C.	Conclusion	65
II.	RESULTATS	66
A.	Détermination de la nature des sites de sorption	66
1.	Spectrofluorimétrie laser	67
2.	Spectroscopie de photoélectrons X	71
3.	Comparaison avec les données de la littérature	73
a.	Spectrofluorimétrie laser	73
b.	Spectroscopie de photoélectrons X	74
4.	Conclusion	74
B.	Détermination de la nature des espèces sorbées	75
1.	Etude de la sorption de l'ion europium (III)	75
a.	Spectrofluorimétrie laser	76
i.	Sorption de l'ion Eu(III) sur la zircone	76
ii.	Sorption de l'ion Eu(III) sur le diphosphate de zirconium	79
b.	Spectroscopie de photoélectrons X	83
c.	Comparaison avec les données de la littérature	84
d.	Conclusion	86
2.	Etude de la sorption de l'ion uranyle	86
a.	Spectroscopie de photoélectrons X	87

b. Spectrofluorimétrie laser	88
i. Sorption de l'ion U(VI) sur la zircone	88
ii. Sorption de l'ion U(VI) sur le diphosphate de zirconium	91
c. Conclusion	93
CONCLUSION	94

Chapitre 3 : Approche thermodynamique de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium **101**

I. DETERMINATION DES CONSTANTES DE SORPTION DES IONS EUROPIUM (III) ET URANYLE SUR LE DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM **101**

A. Modèle et code de calcul	102
1. Le modèle à capacité constante	102
2. Code de calcul FITEQL et procédure de simulation	105
B. Simulation des courbes de titrages potentiométriques	107
1. Détermination des constantes de protonation et de déprotonation	107
2. Comparaison avec les données de la littérature	113
C. Simulation des sauts de sorption	115
1. Détermination des constantes de sorption	116
2. Comparaison avec les données de la littérature	124
D. Conclusion	126

II. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DES IONS EUROPIUM (III) ET URANYLE SUR LE DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM **127**

A. Détermination de l'enthalpie d'une réaction	128
1. Relation de van't Hoff	128
2. Microcalorimétrie	129

3. Comparaison des méthodes	131
4. Conclusion	132
B. Résultats	133
1. Détermination des enthalpies par application de la relation de van't Hoff	133
a. Enthalpie d'hydratation de ZrP_2O_7	133
b. Enthalpie de sorption des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7	136
c. Comparaison avec les données de la littérature	139
2. Détermination des enthalpies par microcalorimétrie	144
a. Mesures de chaleur d'hydratation de ZrP_2O_7	145
b. Mesures de chaleurs de sorption des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7	145
i. Sorption des ions europium (III)	145
ii. Sorption des ions uranyle	148
iii. Conclusion	151
c. Enthalpie de sorption des ions europium (III) et uranyle par site de surface de ZrP_2O_7	152
d. Comparaison avec les données de la littérature	153
e. Conclusion	155
3. Discussion des résultats	155
CONCLUSION	161
CONCLUSION GENERALE	171

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Index des Figures

Figure 1.1 : Diagramme de diffraction des rayons X par ZrO ₂ .	10
Figure 1.2 : Diagramme de diffraction des rayons X par ZrP ₂ O ₇ .	11
Figure 1.3 : Spectre infrarouge de ZrP ₂ O ₇ .	11
Figure 1.4 : Dispositif expérimental (autoclave) permettant de réaliser les expériences de titrages et de sorption en température.	17
Figure 1.5 : Titrages potentiométriques de suspensions de zirconium en milieu KNO ₃ à 0,1 M réalisé à 25°C et de diphosphate de zirconium en milieu KNO ₃ à 0,5 M réalisé à 50°C, et des blancs correspondants, constitués de la solution d'électrolyte support seul, de même force ionique et ajustée en pH, représentant le nombre de mole d'ions OH ⁻ ajoutés en fonction du nombre de mole d'ions OH ⁻ dosés.	23
Figure 1.6 : Sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP ₂ O ₇ en milieu KNO ₃ à 0,5 M, obtenus pour [Eu ³⁺] _{initiale} = 2,5.10 ⁻⁵ M et m/V = 3g/L, aux différentes températures.	31
Figure 1.7 : Sauts de sorption des ions uranyle sur ZrP ₂ O ₇ en milieu NaClO ₄ à 0,5 M, obtenus pour [UO ₂ ²⁺] _{initiale} = 6.10 ⁻⁵ M et m/V = 8,75 g/L, aux différentes températures.	33
Figure 1.8 : Sauts de sorption des ions uranyle sur ZrO ₂ en milieu NaClO ₄ à 0,1 M, obtenus pour [UO ₂ ²⁺] _{initiale} = 1,75.10 ⁻⁴ M et m/V = 80 g/L, aux différentes températures.	34
Figure 1.9 : Sauts de sorption des ions europium (III) sur une zirconite monoclinique réalisés en milieu KNO ₃ à 0,1 M, pour R = 0,06 entre 25°C et 150°C [Eglizaud, 2003].	36
Figure 1.10 : Concentration totale en carbonates dissous (pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm.) en milieu KNO ₃ à 0,5 M, entre 25°C et 90°C et pour des pH compris entre 1 et 8.	41
Figure 1.11 : Diagrammes de répartition des ions europium (III) en milieu KNO ₃ à 0,5 M, pour [Eu ³⁺] _{initiale} = 2,5.10 ⁻⁵ M, avec pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm, aux différentes températures (précipitation exclue).	44
Figure 1.12 : Diagrammes de répartition des ions UO ₂ ²⁺ en milieu NaClO ₄ à 0,5 M pour [UO ₂ ²⁺] _{initiale} = 6.10 ⁻⁵ M, avec pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm, aux différentes températures (U(VI) / ZrP ₂ O ₇ , précipitation exclue).	47
Figure 1.13 : Diagrammes de répartition des ions UO ₂ ²⁺ en milieu NaClO ₄ à 0,1 M pour [UO ₂ ²⁺] _{initiale} = 1,75.10 ⁻⁴ M, avec pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm, aux différentes températures (U(VI) / ZrO ₂ , précipitation exclue).	48

Figure 2.1 : Dispositif expérimental (four) permettant de réaliser les expériences de spectrofluorimétrie laser en température, se trouvant sur le trajet optique du faisceau laser.

62

Figure 2.2 : Spectres d'émission obtenus pour des échantillons *in situ* d'uranyle sorbé sur l'oxyde de zirconium en milieu NaClO_4 à 0,1 M (en haut, pH proches de 3) et sur le diphosphate de zirconium en milieu NaClO_4 à 0,5 M (en bas, pH proches de 2), pour les différentes températures.

68

Figure 2.3 : Spectre XPS des pics $\text{U}4f_{7/2}$ et $\text{U}4f_{5/2}$ de l'échantillon d'uranyle sorbé sur la zircone à 25°C ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 3.10^{-3}$ M, m/V = 75 g/L, pH = 3,0) en milieu NaClO_4 à 0,1 M.

72

Figure 2.4 : Spectre XPS des pics $\text{U}4f_{7/2}$ et $\text{U}4f_{5/2}$ pour l'échantillon d'uranyle sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 6.10^{-4}$ M, m/V = 12,5 g/L, pH = 2,2) en milieu NaClO_4 à 0,5 M.

72

Figure 2.5 : Spectres d'émission de l'Eu(III) obtenus pour des échantillons *in situ* d'euporium sorbé sur la zircone, en milieu NaClO_4 à 0,5 M, entre 25°C et 90°C et pour des pH compris entre 5,5 et 6,0 environ.

77

Figure 2.6 : Spectres d'émission pour des échantillons d'euporium sorbé sur le diphosphate de zirconium en milieu KNO_3 à 0,5 M aux différentes températures. Les spectres ont été enregistrés sur poudres sèches (en haut) et pour des échantillons *in situ* (en bas), pour des pH proches de 3,0 (voir Tableau 2.4).

80

Figure 2.7 : Spectres d'émission pour deux retards différents après excitation laser d'un échantillon d'euporium sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C.

81

Figure 2.8 : Spectres XPS des orbitales Eu3d pour les échantillons d'euporium (III) sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C pour des pH proches de 3 en milieu KNO_3 à 0,5 M (en haut) et en milieu NaClO_4 à 0,5 M (en bas) pour un rapport m/V = 12,5 g/L et une concentration initiale en ions de 2.10^{-3} M.

83

Figure 2.9 : Spectre XPS de l'orbitale C1s pour un échantillon d'uranyle sorbé sur la zircone, préparé à 25°C, de pH proche de 5 et avec une concentration initiale en ions uranyle de $1,75.10^{-4}$ M (m/V = 75 g/L).

88

Figure 2.10 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrO_2 en milieu NaClO_4 à 0,1 M aux différentes températures pour des pH proches de 3 sans retard après l'excitation laser (identiques à la Figure 2.2).

89

Figure 2.11 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrO_2 en milieu $NaClO_4$ à 0,1 M aux différentes températures à des pH supérieurs à 5 sans retard (en haut) et avec un retard de 100 μs après l'excitation laser (en bas). 89

Figure 2.12 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrP_2O_7 en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M aux différentes températures, pour des pH proches de 2 (identiques à la Figure 2.2). 92

Figure 3.1 : Courbes de titrages potentiométriques de ZrP_2O_7 réalisés sur des suspensions à 100 g/L en milieu KNO_3 à 0,5 M par ajout de base (KOH à 0,1 M) aux différentes températures. 108

Figure 3.2 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de ZrP_2O_7 ($m/V = 100$ g/L) réalisés en milieu KNO_3 à 0,5 M entre 25°C et 90°C. 109

Figure 3.3 : Diagrammes de répartition des espèces de surface de ZrP_2O_7 ($m/V = 100$ g/L) entre 25°C et 90°C. 112

Figure 3.4a : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 ($R = 0,15$) à 25°C et à 50°C, avec la répartition des complexes et des sites de surface. 117

Figure 3.4b : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 ($R = 0,15$) à 75°C et à 90°C, avec la répartition des complexes et des sites de surface. 118

Figure 3.5a : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions uranyle aquo sur ZrP_2O_7 ($R = 0,12$) à 25°C et à 50°C, avec la répartition des sites et des complexes de surface. 119

Figure 3.5b : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions uranyle aquo sur ZrP_2O_7 ($R = 0,12$) à 75°C et à 90°C, avec la répartition des sites et des complexes de surface. 120

Figure 3.6 : Vue d'ensemble de l'unité de base du microcalorimètre TAM utilisé lors des expériences de titrages microcalorimétriques pour mesurer les chaleurs de réaction à 25°C, comprenant un bain d'eau thermostaté connecté à un bain primaire, et quatre puits de mesure. 130

Figure 3.7 : Relations $\ln K = f(1/T)$ pour les réactions de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) des sites de surface de ZrP_2O_7 en utilisant les constantes apparentes. 134

Figure 3.8 : Exemples de relations $\ln K = f(1/T)$ obtenues en utilisant les constantes de sorption des ions europium (III) et uranyle par site de surface de ZrP_2O_7 corrigées du terme électrostatique (pH = 3,5 pour l'europium et pH = 2 pour l'uranyle). 137

Figure 3.9 : Thermogrammes de dilution des ions europium (III) et de sorption de ces mêmes ions sur le diphosphate de zirconium (m/V = 8 g/L) réalisés à 25°C, pour un pH proche de 3,7 et avec une concentration initiale en cations de $4 \cdot 10^{-4}$ M en milieu KNO_3 à 0,5 M. 147

Figure 3.10 : Thermogrammes de dilution des ions uranyle et de sorption (m/V = 8 g/L) de ces mêmes ions sur ZrP_2O_7 réalisés à 25°C pour une concentration initiale en cations de $3,2 \cdot 10^{-4}$ M en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M et pour un pH proche de 2,4. 150

Figure 3.11 : Valeurs expérimentales et calculées de chaleurs de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 (milieu KNO_3 à 0,5 M, R = 0,9) à 25°C. 153

Index des Tableaux

- Tableau 1.1 :** pH de point de charge nulle en fonction de la température pour les deux matériaux étudiés, en milieu KNO_3 . 20
- Tableau 1.2 :** Valeurs de pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$) de composés phosphatés obtenues à 25°C , recensées dans la littérature. 21
- Tableau 1.3 :** Valeurs de pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$) de composés d'oxyde de zirconium obtenues à 25°C , recensées dans la littérature. 21
- Tableau 1.4 :** Equilibres considérés pour le calcul de la concentration totale en carbonates dissous entre 25°C et 90°C , avec $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. et pour des pH compris entre 1 et 8. 41
- Tableau 1.5 :** Equilibres considérés pour calculer la répartition des espèces de l'euporium (III) en milieu nitrate entre 25 et 90°C , avec $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. et pour des pH compris entre 1 et 8. 42
- Tableau 1.6 :** Equilibres considérés pour calculer la répartition des espèces de l'uranyle en milieu NaClO_4 entre 25°C et 90°C , avec $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. et pour des pH compris entre 1 et 8. 46
- Tableau 2.1 :** Temps de vie de l'ion U(VI) pour les échantillons d'uranyle sorbé sur ZrO_2 ($m/V = 80$ g/L, $[\text{U}]_{\text{ini}} = 1,75 \cdot 10^{-4}$ M en milieu NaClO_4 à 0,1 M et pH proches de 3) et sur ZrP_2O_7 ($m/V = 15$ g/L, $[\text{U}]_{\text{ini}} = 10^{-4}$ M en milieu NaClO_4 à 0,5 M et pH proches de 2), sur des échantillons sec et *in situ*, et aux différentes températures. 69
- Tableau 2.2 :** Temps de vie obtenus par analyse des déclinés de fluorescence de l'Eu(III) pour des échantillons d'euporium (III) sorbé sur la zircone aux différentes températures (25°C , 50°C , 75°C et 90°C), en milieu perchlorique et nitrate, pour des pH compris entre 5,5 et 6,0 environ. 78
- Tableau 2.3 :** Temps de vie d'Eu(III) dans des composés d'euporium (III) et pour les ions aquo en milieu perchlorique entre 25°C et 90°C . 79
- Tableau 2.4 :** Valeurs de pH retenues pour la réalisation des expériences de SLRT pour les échantillons d'euporium (III) sorbé sur ZrP_2O_7 dans les différentes conditions expérimentales (température, nature de l'échantillon, nature de l'électrolyte support). 79
- Tableau 2.5 :** Temps de vie mesurés sur des poudres sèches et des échantillons *in situ* d'ions euporium (III) sorbés sur ZrP_2O_7 , en milieu perchlorique et nitrique, aux différentes

températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C). Ces résultats ont été obtenus pour des valeurs de pH représentatives de l'ensemble des sauts (Tableau 2.4). 82

Tableau 2.6 : Energies de liaisons de l'orbitale $\text{Eu}3d_{5/2}$ d'échantillons d'euporium (III) sorbé sur différentes matrices en milieu perchlorique à température ambiante. 85

Tableau 2.7 : Energies de liaison de l'orbitale $\text{Eu}3d_{5/2}$ de composés d'euporium (III). 85

Tableau 2.8 : Temps de vie obtenus pour des échantillons d'uranyle sorbé sur la zircone sur poudres sèches et pour des échantillons *in situ*, pour différents pH et en milieu NaClO_4 à 0,1 M, aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C). 90

Tableau 2.9 : Temps de vie obtenus pour des échantillons d'uranyle sorbé sur le diphosphate de zirconium pour différents pH représentatifs de l'ensemble des sauts de sorption et pour différentes températures en milieu NaClO_4 à 0,5 M, pour des échantillons *in situ* et des poudres sèches. 93

Tableau 3.1 : Logarithmes des constantes de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) pour les deux sites obtenus par modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions de ZrP_2O_7 (m/V = 100 g/L) aux différentes températures, valeurs de la capacité et qualité de l'ajustement (WSOS/DF). 110

Tableau 3.2 : Logarithmes des constantes de formation des complexes obtenus par modélisation des sauts de sorption des ions euporium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium aux différentes températures. 121

Tableau 3.3 : Constantes apparentes de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) pour les deux sites de ZrP_2O_7 obtenues après correction des constantes intrinsèques par le terme électrostatique aux différentes températures. 134

Tableau 3.4 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) de protonation (i,+) et de déprotonation (i,-) des sites de surface par application de la relation de van't Hoff aux logarithmes des constantes apparentes. 135

Tableau 3.5 : Constantes intrinsèques de formation obtenues par modélisation des sauts de sorption des ions euporium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium entre 25°C et 90°C (Tableau 3.2). 136

Tableau 3.6 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) de sorption des ions euporium (III) et uranyle par site de surface en utilisant les constantes apparentes de formation, moyennées sur plusieurs valeurs de pH. 137

Tableau 3.7 : Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ($Q_{\text{mesurée}}$), chaleurs de sorption (Q_{sorption}), quantités d'ions euporium sorbées ($n_{\text{Eu sorbé}}$) et taux de sorption obtenus pour différentes valeurs de pH (ajouts de 10 μL de solution mère à 25°C, $R = 0,9$). 148

Tableau 3.8 : Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ($Q_{\text{mesurée}}$), chaleurs de sorption (Q_{sorption}), quantités d'ions uranyle sorbées ($n_{\text{U sorbé}}$) et taux de sorption obtenus pour différentes valeurs de pH (ajouts de 10 μL de solution mère à 25°C, $R = 0,7$). 150

Tableau 3.9 : Variations d'enthalpies libres ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) associées aux réactions de sorption des ions europium (III) et uranyle sur chaque site de surface de ZrP_2O_7 calculées à partir des données thermodynamiques du Tableau 3.6. 158

INTRODUCTION GENERALE

Le stockage des éléments radioactifs issus de l'aval du cycle électronucléaire est un des thèmes majeurs de recherche du Groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Le principal risque associé à un stockage en site géologique profond serait l'infiltration d'eaux souterraines, pouvant provoquer une dégradation des colis de déchets et la migration potentielle des éléments lixiviés à travers les différentes barrières, géologique et ouvragée [Toulhoat, 1996]. Différents processus sont susceptibles de favoriser ou de retarder la migration des radionucléides, comme les phénomènes de dissolution, de précipitation, de formation de colloïdes, de sorption, ... [Guillaumont, 1994], [de Marsily, 1988], [Hering, 1994].

Les prévisions de migration des radionucléides à travers les différentes barrières passent par la compréhension des mécanismes d'interaction entre ces ions et des surfaces minérales en suspension dans une solution aqueuse. Cependant, la définition d'un équilibre à l'interface solide / solution diffère par beaucoup de paramètres d'un équilibre en solution homogène. Deux composantes gouvernent l'interaction entre un ion et une surface minérale en suspension dans une solution aqueuse : l'une d'origine chimique, dépendant de l'ion et du substrat considérés, et l'autre d'origine électrostatique résultant de l'influence de la charge de surface sur l'énergie apparente de fixation [Dzombak, 1990]. Cette charge se développant à la surface du solide provoque la création d'une différence de potentiel électrique, dont l'influence peut être décrite par différents modèles. Pour rendre compte de ces différences de potentiels entre solide et solution, il est possible de définir des capacités électriques de surface [Stumm, 1992]. Mais d'autres questions d'importance fondamentale se posent également, comme la structure locale du complexe de surface formé par l'ion sorbé sur les groupements de surface du solide, de la valeur du pH à l'interface, difficilement déterminable expérimentalement, ou bien encore de la structure des molécules d'eau environnantes. Une étude complète ne saurait donc se limiter uniquement aux seules données thermodynamiques, comme des sauts de sorption en fonction du pH, ou à une seule étude structurale [Dutta, 1997], [Östhols, 1995], [Peterson, 1997].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet de la température sur les mécanismes régissant la sorption de cations en phase aqueuse sur des surfaces minérales : il s'agit d'un paramètre fondamental, agissant à la fois sur

l'aspect cinétique, mais également sur l'aspect thermodynamique [Scheckel, 2001]. En effet, dans le proche environnement des colis de déchets nucléaires dans un site de stockage, la température devrait rester supérieure à 25°C pendant plusieurs milliers d'années [Bauer, 2005], [Tertre, 2005]. Or, jusqu'à présent, la majorité des études de sorption a été réalisée à température ambiante. Le but final de ce type d'étude étant d'arriver à modéliser le comportement d'un site de stockage dans sa globalité, il est indispensable d'obtenir une base de données fiables permettant de prédire dans des conditions données de composition des eaux, de la nature des surfaces minérales et des cations métalliques impliqués, de pH et de température, la nature et la répartition des espèces en solution et à l'interface solide / solution [Shoosmith, 2000]. L'approche adoptée au cours de ce travail est l'association de deux types d'études, thermodynamique et structurale, de manière à contraindre par des données expérimentales le code de calcul utilisé lors de la modélisation des données thermodynamiques [Lomenech, 2003a], [Ordoñez-Regil, 2003]. Celle-ci mène à la définition précise des équilibres de sorption et de leurs constantes associées, qui pourront être utilisées ultérieurement dans des codes géologiques de migration.

De nombreux composés phosphatés possèdent des propriétés particulièrement intéressantes comme un pouvoir complexant très important et une faible solubilité [Thomas, 2001]. Ainsi, pour cette étude, le diphosphate de zirconium (ZrP_2O_7) déjà employé comme substrat dans l'étude de la sorption des ions europium (III) et uranyle à température ambiante [Drot, 1998a,b], [Drot, 1999a,b] a été retenu. L'utilisation d'un oxyde simple comme l'oxyde de zirconium ou zircone (ZrO_2) servira de référence : il permettra de comparer le comportement d'un même cation sur deux surfaces minérales différentes, et d'identifier la nature des complexes formés à la surface du diphosphate de zirconium.

L'utilisation de cations luminescents comme l'europium (III) et l'uranyle va permettre de simuler le comportement des actinides trivalents et hexavalents en évitant d'avoir à utiliser des ions à forte activité spécifique (bien que les éléments 4f et 5f possèdent des propriétés de chimie en solution différentes, utilisées notamment lors de leur séparation dans le retraitement des déchets nucléaires). Ils vont aussi permettre d'utiliser la spectrofluorimétrie laser, technique particulièrement sensible [Moulin, 1991], tout à fait adaptée à l'étude des phénomènes de sorption [Cavellec, 1998], [Geckeis, 1999] : les ions sorbés serviront de sonde structurale en renseignant sur la nature de leur environnement à la surface des matériaux. L'utilisation d'une technique complémentaire comme la spectroscopie de photoélectrons X va

également apporter des renseignements sur l'environnement chimique du cation sorbé. Ces deux techniques ont déjà été utilisées avec succès lors de l'étude des phénomènes de rétention de cations métalliques sur différentes phases minérales [Drot, 1998b], [Lomenech, 2003b], [Ordoñez-Regil, 2003].

Ce mémoire comporte trois parties : la première sera consacrée à l'étude macroscopique des équilibres de sorption, la deuxième à l'étude structurale, dont les données seront utilisées dans la troisième partie consacrée d'une part, à la modélisation des données expérimentales et d'autre part, à la caractérisation thermodynamique de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7 .

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude macroscopique des équilibres de sorption, qui nécessite au préalable, une caractérisation la plus complète possible des matériaux étudiés. Les conditions expérimentales d'obtention des sauts de sorption aux différentes températures seront ensuite présentées. Une première interprétation des résultats obtenus sera proposée, en se fondant sur la comparaison de l'allure et de la position des sauts en analysant l'influence de la nature du matériau et du cation, et de l'effet de la température sur l'allure et la position des sauts. Les diagrammes de spéciation des ions en solution, dans les conditions d'obtention des sauts, permettront d'avancer des hypothèses sur la nature des mécanismes mis en jeu.

Le deuxième chapitre présentera ensuite l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude structurale, par spectrofluorimétrie laser et par spectroscopie de photoélectrons X. Ces résultats expérimentaux testeront la validité des hypothèses formulées au chapitre précédent, et aideront à une compréhension aussi complète que possible des mécanismes mis en jeu au cours des réactions de sorption pour les systèmes étudiés.

Le troisième chapitre de ce mémoire comportera deux parties, dont la première sera consacrée à la modélisation des données macroscopiques obtenues dans le premier chapitre, en utilisant les résultats de l'étude structurale du deuxième chapitre pour contraindre au maximum le code de calcul. La description de l'interface solide / solution par le modèle choisi de la complexation de surface à capacité constante sera suivie d'une description du code de calcul et de la procédure de modélisation. Les résultats obtenus lors de la simulation des courbes de titrages potentiométriques réalisés sur le matériau non sorbé aux différentes

températures seront exposés : constantes d'acidité et répartition des sites de surface, et valeurs de la capacité. Ensuite, les résultats obtenus par la simulation des sauts de sorption en fonction du pH et de la température seront présentés : les seuls paramètres restant libres étant les constantes de sorption et le nombre de protons libérés lors de la réaction, les équilibres ayant été définis expérimentalement et qualitativement au cours du deuxième chapitre.

Enfin, dans une deuxième partie de ce troisième chapitre, les réactions de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium seront caractérisées du point de vue thermodynamique. La mesure de chaleurs de réaction par microcalorimétrie et le calcul d'enthalpie à partir de la dépendance en température des constantes thermodynamiques seront décrits dans un premier temps. Les résultats des calculs d'enthalpies d'hydratation et de sorption seront présentés, avant de comparer les enthalpies de sorption obtenues par calcul à celles obtenus expérimentalement à partir de la mesure directe de chaleurs de réaction. Finalement, la validité des deux approches sera discutée en comparant et en discutant les différents résultats.

Références bibliographiques

- [Bauer, 2005] : Bauer A., Rabung T., Claret F, Schäfer T., Buckau G., and Fanghänel T., Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: the role of organic contaminants, *Appl. Clay Sci.*, **30**, 1-10 (2005).
- [Cavellec, 1998] : Cavellec R., Lucas C., Simoni E., Hubert S., and Edelstein N., Structural characterization of sorption complexes of Cm (III) at the phosphate-mineral interface using laser spectrofluorimetry, *Radiochim. Acta*, **82**, 221-225 (1998).
- [Drot, 1998a] : Drot R., Lindecker C., Fourest B., and Simoni E., Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds, *New J. Chem.*, **22** (10) 1105-1109 (1998).
- [Drot, 1998b] : Drot R., Simoni E., Alnot M., and Ehrhardt J. J., Structural environment of uranium (VI) and europium (III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and optical spectroscopy studies, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 410-416 (1998).
- [Drot, 1999a] : Drot R., Simoni E., and Denauwer C., Structural environment of uranium (VI) species sorbed onto ZrP_2O_7 : X-ray absorption spectroscopy study, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **2-IIIc**, 111-117 (1999).
- [Drot, 1999b] : Drot R., and Simoni E., Uranium (VI) and europium (III) speciation at the phosphate compounds-solution interface, *Langmuir*, **15**, 4820-4827 (1999).
- [Dutta, 1997] : Dutta N. C., Fixation of strontium on zirconia with high leach-resistivity, *Radiochim. Acta*, **79**, 25-27 (1997).
- [Dzombak, 1990] : Dzombak D. A., and Morel F. M. M., Surface Complexation Modelling, Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons Eds, New York, 1990.
- [Geckeis, 1999] : Geckeis H., Klenze R., and Kim J. I., Solid-water interface reactions of actinides and homologues: sorption onto mineral surfaces, *Radiochim. Acta*, **87**, 13-21 (1999).
- [Guillaumont, 1994] : Guillaumont R., Radiochemical approaches to the migration of elements from a radwaste repository, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 231-242 (1994).
- [Hering, 1994] : J. G., and Kraemer S., Kinetics of complexation reaction at surfaces and in solution: implication for enhanced radionuclide migration, *Radiochim. Acta*, **66/67**, 63-71 (1994).

- [Lomenech, 2003a] : Lomenech C., Drot R., and Simoni E., Speciation of uranium (VI) at the solid/solution interface: sorption modelling on zirconium silicate and zirconium oxide, *Radiochim. Acta*, **91**, 453-461 (2003).
- [Lomenech, 2003b] : Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J. J., and Mielczarski J., Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 221-232 (2003).
- [de Marsily, 1988] : de Marsily G., Radionuclide migration in the geosphere: an overview, *Radiochim. Acta*, **44/45**, 159-164 (1988).
- [Moulin, 1991] : Moulin C., Decambox C., and Mauchien P., Analytical applications of time-resolved laser-induced fluorescence in the nuclear fuel cycle, *Journal de Physique IV, Colloque C7*, **1**, 677-680 (1991).
- [Ordoñez-Regil, 2003] : Ordoñez-Regil E., Drot R., and Simoni E., Surface complexation modelling of uranium (VI) sorbed onto lanthanum monophosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, **263**, 391-399 (2003).
- [Östhols, 1995] : Östhols E., Thorium sorption on amorphous silica, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (7), 1235-1249 (1995).
- [Peterson, 1997] : Peterson M. L., Gordon E. B., Parks G. A., and Stein C. L., Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (16), 3399-3412 (1997).
- [Scheckel, 2001] : Scheckel K. G., and Sparks D. L., Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral-water interface, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 719-728 (2001).
- [Shoesmith, 2000] : Shoesmith D. W., Fuel corrosion processes under waste disposal conditions, *J. Nucl. Mater.*, **282**, 1-31 (2000).
- [Stumm, 1992] : Stumm W., Chemistry of the Solid-Water Interface, J. Wiley & Sons Eds, New York, 1992.
- [Tertre, 2005] : Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., and Giffaut E., Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (21), 4937-4948 (2005).
- [Thomas, 2001] : Thomas A. C., Dacheux N., Le Coustumer P., Brandel V., and Genet M., Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thorium-uranium (IV) phosphate-diphosphate solid solutions, *J. Nucl. Mater.*, **295**, 249-264 (2001).
- [Toulhoat, 1996] : Toulhoat P., Les Défis du C.E.A., **49** (1996).

CHAPITRE 1 :
ETUDE MACROSCOPIQUE
DE LA SORPTION DES IONS
EUROPIUM (III) ET URANYLE
SUR LE DIPHOSPHATE DE
ZIRCONIUM

L'objectif général de ce travail est de définir expérimentalement les équilibres mis en jeu lors des réactions de sorption, en associant aux données thermodynamiques les résultats d'une étude structurale afin de modéliser les sauts de sorption pour en obtenir les constantes d'équilibre. Les cations d'intérêt retenus pour cette étude sont les ions europium (III) et uranyle, de degrés d'oxydation stables, respectivement, +III et +VI dans des conditions de pression atmosphérique et de température ambiante, le premier étant sphérique (Eu^{3+}) et le second se présentant sous forme d'un ion moléculaire (UO_2^{2+}). Compte tenu de ces caractéristiques, leur chimie en solution est différente et permet d'envisager un comportement distinct vis-à-vis de leur sorption sur une surface minérale. Malgré ces différences, ces ions représentatifs des actinides trivalents et hexavalents possèdent une propriété commune : ce sont des ions fluorescents, donc particulièrement intéressants car ils permettent d'utiliser la spectrofluorimétrie laser pour caractériser à l'échelle moléculaire les éléments sorbés.

Ce premier chapitre sera consacré à l'obtention de données macroscopiques, permettant de mesurer l'influence de la température sur les sauts de sorption obtenus pour deux substrats impliquant le même cation (l'ion uranyle), et pour deux cations impliquant le même substrat (ZrP_2O_7). Dans un premier temps, la synthèse du diphosphate de zirconium sera décrite, puis les deux matériaux (ZrO_2 et ZrP_2O_7) seront caractérisés du point de vue physico-chimique. Les conditions expérimentales de réalisation des sauts de sorption seront exposées et une première interprétation des résultats obtenus sera proposée en se basant sur l'allure et la position des sauts en fonction de la température, la nature du cation et du substrat. Enfin, les courbes de spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution, dans les conditions d'obtention des sauts, permettront alors d'avancer quelques hypothèses sur la nature des mécanismes mis en jeu au cours des réactions de sorption. La validité de ces hypothèses sera ensuite vérifiée en réalisant une étude structurale présentée dans le deuxième chapitre.

I. SYNTHÈSE DU DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

La synthèse du diphosphate de zirconium (ZrP_2O_7) a été réalisée par voie humide pour avoir un meilleur contrôle de l'homogénéisation des réactifs [Drot, 1998a]. Cette voie est

toute indiquée pour l'obtention d'une quantité importante de matière, et permet ainsi de s'affranchir de tout problème de variation de l'état de surface du matériau d'une synthèse à une autre.

Le principe consiste à réaliser, en milieu aqueux, la complexation du cation métallique (Zr^{4+}) par un agent phosphatant. Le mélange phosphate / cation a été effectué dans les proportions stœchiométriques du matériau final, soit 2 / 1, avec un léger excès molaire d'agent phosphatant (de l'ordre de 10 %) pour s'assurer de la complexation de la totalité des cations. Chaque réactif a été solubilisé séparément avant d'effectuer le mélange goutte à goutte sous agitation. La synthèse a été réalisée à partir d'une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium (Fluka-Aldrich[®]) et d'une solution d'oxychlorure de zirconium (Aldrich[®]). Le mélange a ensuite été chauffé à 100°C pour obtenir une réaction quantitative, obtenir le « précurseur » et évaporer le surnageant. Le composé de couleur blanche a été lavé pour enlever l'excès d'agent phosphatant, et amener le pH et la conductivité du filtrat à une valeur constante et proche de celle de l'eau distillée. L'eau résiduelle et les substances volatiles ont été éliminées par chauffage du précurseur à 300°C. Finalement, le composé a été traité à haute température : 48 heures à 950°C ont été nécessaires à l'obtention d'un produit bien cristallisé. Cette température est plus élevée que celles mentionnées dans la littérature [Costantino, 1982], [Huang, 1975], comprises entre 700°C et 900°C, ceci pouvant être attribué à la quantité synthétisée.

II. CARACTERISATION DES MATERIAUX

L'objet de cette partie porte sur la caractérisation des matériaux : le diphosphate de zirconium, dont la synthèse a été décrite précédemment, et un échantillon commercial (CERAC[®]) pulvérulent d'oxyde de zirconium, ou zircone, de structure cubique stabilisée par l'yttrium (Y_2O_3 à 10 – 15 % en masse : $ZrO_2:Y$). La pureté chimique de la zircone est de 99 % et la taille moyenne des particules est de -325 mesh (soit environ 40 microns). Avant la caractérisation, la zircone a été broyée à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (FRITSCH[®]) avant d'être lavée à l'eau distillée.

Après avoir mesuré la surface spécifique des solides, une analyse physico-chimique a été réalisée, en particulier pour déceler la présence éventuelle de phases minoritaires, qui pourraient conduire à des conclusions erronées quant à l'interprétation des propriétés de

surface. Cette caractérisation a été complétée par la détermination de la densité de sites de surface, paramètre nécessaire à la définition des conditions expérimentales de réalisation des sauts de sorption : elle a été déterminée aux différentes températures retenues pour les sauts de sorption, soit 25°C, 50°C, 75°C et 90°C.

A. Détermination de la surface spécifique

La caractérisation morphologique des composés a consisté à mesurer leur surface spécifique pour définir les paramètres expérimentaux nécessaires à la formulation des protocoles de sorption. Ce paramètre permet de définir le taux de recouvrement afin de pouvoir se situer sous la saturation des sites de surface, et ainsi d'éviter les interactions latérales de type coulombien et les phénomènes de précipitation de surface.

La surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T. 5 points [Brunauer, 1938], par volumétrie d'adsorption d'azote, et a été réalisée sur un appareil COULTER SA 3100[®]. Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés pendant 150 minutes à 120°C, de manière à éliminer toute trace d'eau et de matières volatiles. L'incertitude absolue associée à la mesure est évaluée à environ 0,2 m²/g pour l'ordre de grandeur des surfaces mesurées. Les surfaces spécifiques déterminées sont, respectivement, de 13,4 ± 0,2 m²/g pour le diphosphate de zirconium et 0,6 ± 0,2 m²/g pour la zircone. Cette dernière valeur est certes faible, mais se situe dans les limites d'application de l'adsorption d'azote, l'utilisation du krypton ayant également pu être envisagée [Lützenkirchen, 1996]. Néanmoins, pour garder des conditions expérimentales homogènes, l'azote a été retenu pour l'analyse des deux matériaux.

Remarque : La détermination des surfaces spécifiques a été réalisée par adsorption d'azote, donc pour une interface gaz – solide. Toutefois, la transposabilité de ces valeurs à une interface solide – solution a été vérifiée par Lomemech [Lomenech, 2002] : un bon accord était obtenu pour les valeurs de surface spécifique déterminées par volumétrie d'adsorption d'azote et par gravimétrie d'adsorption d'eau pour un zircon et une zircone.

B. Caractérisation physico-chimique

Les matériaux broyés et réduits en fine poudre ont été caractérisés par diffraction des rayons X ; la spectroscopie infrarouge a également été utilisée pour caractériser le groupement

diphosphate de ZrP_2O_7 . Enfin, des tests de solubilité ont été réalisés pour déterminer s'il était nécessaire de prendre en compte le phénomène de dissolution des matériaux.

1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés ZrO_2 et ZrP_2O_7 sont présentés, respectivement, sur les Figures 1.1 et 1.2. Ils ont été enregistrés avec un diffractomètre BRUKER D8ADVANCE[®] utilisant la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le dépouillement a été effectué par comparaison avec les fiches JCPDS n° 24-1490 (ZrP_2O_7) et n° 30-1468 (ZrO_2) : toutes les raies de diffraction obtenues expérimentalement pour les composés correspondent aux fiches respectives ; de plus, la présence de raies fines révèle que les composés sont bien cristallisés. La présence d'aucune phase minoritaire n'a été observée (teneur inférieure à 5 % en masse). Le diphosphate de zirconium possède une structure cubique avec un paramètre de maille valant $a = 24,735 \text{ \AA}$ [Chaunac, 1971], [Hubin, 1967] : l'atome de zirconium est lié à six atomes d'oxygène, et l'anion $P_2O_7^{4-}$ est de symétrie D_{3d} , le pont P-O-P étant linéaire. La zircone est également de structure cubique, le paramètre de maille valant $5,139 \text{ \AA}$ [Pfoertsch, 1977], avec des atomes d'oxygène sur les sites tétraédriques de la maille et des atomes de zirconium répartis suivant un réseau cubique à faces centrées.

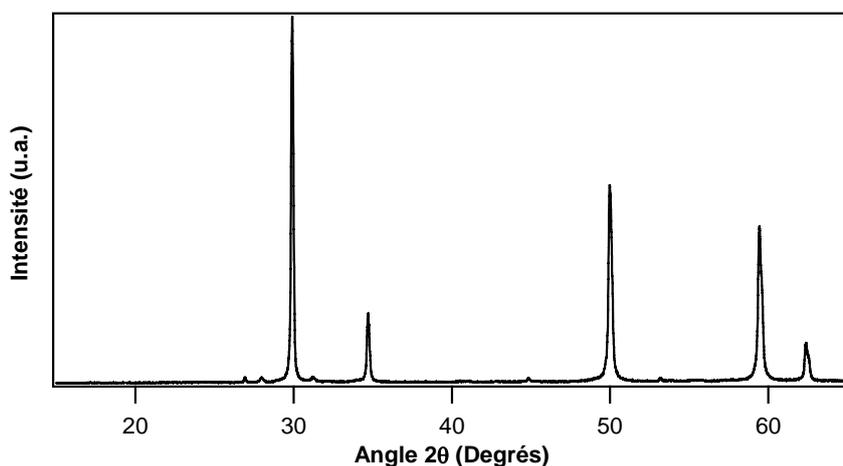


Figure 1.1 : Diagramme de diffraction des rayons X par ZrO_2 .

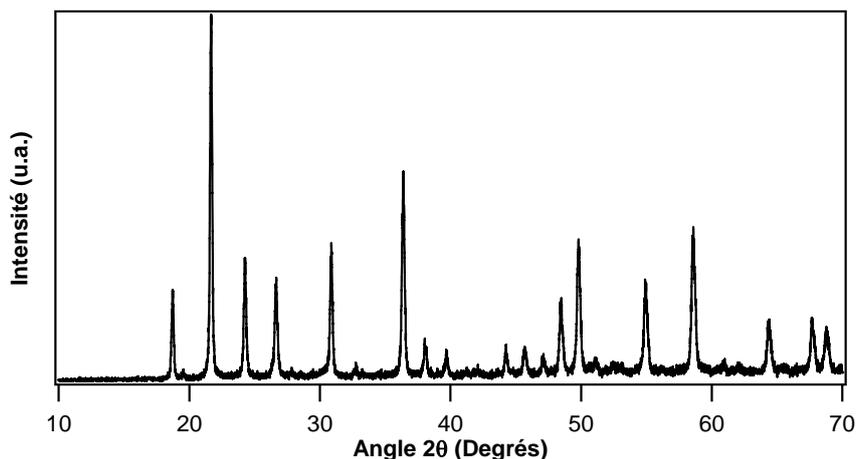


Figure 1.2 : Diagramme de diffraction des rayons X par ZrP_2O_7 .

2. Spectroscopie infrarouge

La zircone étant un échantillon commercial de pureté certifiée, ce composé n'a pas été analysé par spectroscopie infrarouge, celui-ci ayant uniquement été caractérisé par diffraction des rayons X pour s'assurer qu'il possède une structure cubique et qu'il est bien cristallisé. Cette technique va donc principalement servir à caractériser le groupement phosphaté de ZrP_2O_7 . Le spectre infrarouge du diphosphate de zirconium, présenté sur la Figure 1.3, a été réalisé entre 400 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre HITACHI I-2001[®] à double faisceau. La poudre a été pastillée après dispersion à 1 % environ en masse dans du bromure de potassium. Le composé de structure cubique est caractérisé par un spectre infrarouge simple, tout à fait comparable à celui d'autres diphosphates cubiques $M^{IV}P_2O_7$ (M^{IV} : Sn, Hf, Pb U, Ti, Si) [Hubin, 1967], [Dacheux, 1996].

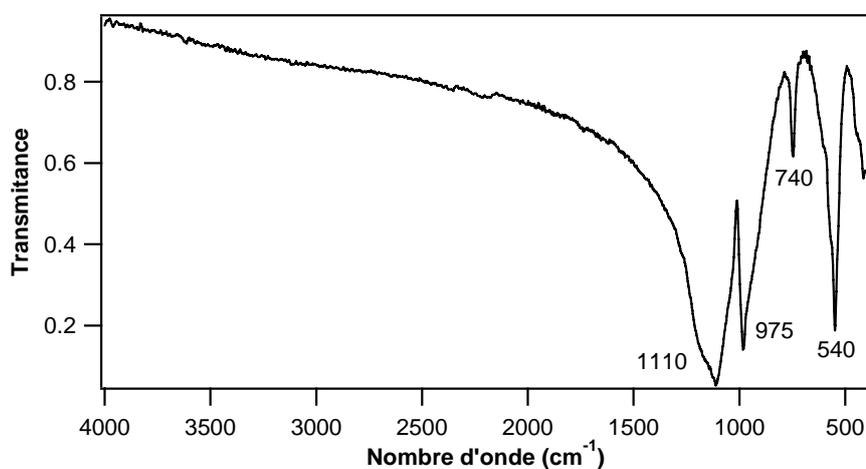


Figure 1.3 : Spectre infrarouge de ZrP_2O_7 .

Le groupement diphosphate ($O_3P-O-PO_3$) peut être décomposé en une liaison centrale P-O-P et deux groupements terminaux $-PO_3$ pyramidaux, les liaisons centrales étant les plus longues sont observées aux fréquences les plus faibles [Rulmont, 1991], [Nakamoto, 1986]. Les bandes observées expérimentalement sont en accord avec les données de la littérature :

- vers 1110 cm^{-1} se situe une bande large et intense correspondant aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes $-PO_3$;
- une autre bande intense située vers 975 cm^{-1} correspond à l'élongation antisymétrique du pont P-O-P ;
- la bande la plus caractéristique du groupement se situe vers 740 cm^{-1} et correspond à la vibration symétrique du pont ;
- vers 540 cm^{-1} se trouve la vibration de déformation de la liaison de P-O des groupes $-PO_3$.

De plus, la présence du groupement $-PO_4$ (vers 1017 cm^{-1} , 938 cm^{-1} et 567 cm^{-1}) n'est pas clairement mise en évidence, indiquant l'absence de phase secondaire et concordant avec les résultats de diffraction des rayons X.

3. Dissolution des matériaux

Les deux matériaux sont réputés insolubles en solution aqueuse à température ambiante. Cependant, des tests de solubilité ont été réalisés dans des conditions proches de celles envisagées pour la réalisation des expériences de sorption, en se basant sur les résultats de la caractérisation physico-chimique (surface spécifique) pour déterminer les rapports masse / volume, et sur des tests préliminaires de sorption pour choisir les conditions de pH. 48 heures de temps de contact solide / solution ont donc été retenues, à 25°C et à 90°C , avec un rapport masse / volume de 10 g/L et pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 4 environ pour ZrP_2O_7 ; pour la zircone, les tests ont été réalisés aux mêmes températures pendant 48 heures, avec une concentration massique de 80 g/L et des pH compris entre 2 et 6 environ. Les dosages en zirconium des filtrats, réalisés par ICP-MS, n'ont pas permis de détecter de dissolution pour ZrP_2O_7 , alors qu'elle était inférieure à $0,01\%$ en masse pour ZrO_2 .

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature pour les analogues divalents calcique et manganique du diphosphate de zirconium qui sont des composés très faiblement solubles d'après les résultats de Masala *et al.* [Masala, 2002], et corrobore la très faible solubilité de α - UP_2O_7 rapportée par Dacheux [Dacheux, 1995]. Quant à l'oxyde de zirconium, il est insoluble dans l'eau et très faiblement soluble en présence d'acides minéraux concentrés [Lide, 2004]. Les différentes estimations trouvées dans la littérature [Curti, 1999] (50°C), [Curti, 2002] rapportent une dissolution maximale inférieure à 0,1 % pour un temps de contact solide / solution de 48 heures et pour des pH compris entre 2 et 6 environ. Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, les phénomènes de dissolution ne seront pas pris en compte au cours de cette étude.

4. Conclusion

L'ensemble des résultats de cette étude a permis de montrer qu'aucune phase minoritaire n'est présente dans les matériaux qui sont, par ailleurs, bien cristallisés. En effet, la présence d'une quelconque autre phase aurait rendu très difficile toute interprétation des propriétés de surface. De plus, le caractère insoluble des deux matériaux étudiés simplifiera l'interprétation des réactions de sorption.

Etant donné la structure des matériaux étudiés et les résultats de leur caractérisation, plusieurs types de sites de surface sont à envisager, qui sont des données fondamentales dans l'étude des mécanismes de sorption :

- Les oxygènes liés au cation de la matrice, qui proviendraient de la dissociation des molécules d'eau lors de l'hydratation de la surface de ZrO_2 et ZrP_2O_7 , comme cela a déjà été observé par Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2002] : $\equiv Zr-O$,
- Les oxygènes du groupement diphosphate pour ZrP_2O_7 [Drot, 1998b] : $\equiv P-O$.

Après cette caractérisation physico-chimique, la détermination expérimentale de la densité de sites de surface des matériaux peut maintenant être réalisée.

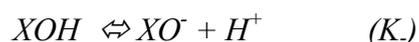
C. Détermination de la densité de sites

La densité de sites de surface est un paramètre essentiel pour entreprendre une étude macroscopique de sorption, puisqu'il conditionne la définition des conditions expérimentales

de réalisation des sauts : il permet de se situer sous la saturation des sites de surface et ainsi d'éviter les interactions latérales de type coulombien et les phénomènes de précipitation de surface en définissant le facteur R, rapport entre la quantité de cations initialement présents en solution et le nombre de sites de surface. Plusieurs méthodes sont possibles pour déterminer la densité de sites : la première est une estimation théorique à partir de la structure cristalline ; une alternative est l'échange au tritium avec les groupements hydroxylés de surface [Dzombak, 1990], [Bérubé, 1967]. Cependant, ces deux méthodes donnent généralement des valeurs de densité de sites élevées, comparées à d'autres méthodes [Lützenkirchen, 1999]. Enfin, la méthode la plus couramment employée et la plus facile à mettre en œuvre est le titrage potentiométrique, technique utilisée lors de cette étude à toutes les températures.

Plusieurs modèles peuvent être employés pour rendre compte des phénomènes observés à l'interface solide / solution. Parmi les plus fréquemment utilisés, le modèle de complexation de surface [Dzombak, 1990], [Hayes, 1991], [Sposito, 1983] semble être le mieux adapté pour cette étude, où une approche macroscopique est associée à une étude structurale fine de l'interface. Parmi les modèles de complexation de surface, deux principaux modèles ont été développés pour la description des sites, permettant de rendre compte de la variation de la charge d'un solide en suspension en fonction du pH : le modèle à 1 pK et à 2 pK [Rudziński, 1999], [Piasecki, 2002].

Dans le cadre du modèle à deux pK, les sites de surface pour les suspensions aqueuses d'oxydes métalliques [Dzombak, 1990] sont considérés comme amphotères, propriété également admise pour les composés phosphatés [Drot, 1998a], [Drot, 1999]. Les deux équilibres suivants peuvent ainsi être définis, avec XOH, XOH₂⁺ et XO⁻ représentant, respectivement, les groupements hydroxylés de surface, les groupements protonés et les groupements déprotonés, avec leur constante de réaction associée :



Equations 1.1

A partir de ces deux constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface a été défini le pH de point de charge nulle ($pH_{p.c.n.}$), pH pour lequel les concentrations en sites protonés et déprotonés sont égales :

$$pH_{p.c.n.} = \frac{[\log(K_+) - \log(K_-)]}{2} \quad \text{Equation 1.2}$$

Lors des titrages potentiométriques, si le pH de la suspension obtenu après ajout d'acide est suffisamment bas par rapport au pH de point de charge nulle, il est possible de considérer que la totalité des sites de surface se trouve initialement sous la forme protonée, sous réserve que la première acidité soit relativement faible, sinon la valeur de la densité de sites sera sous-estimée. Le titrage par ajout d'une solution basique permettra alors de neutraliser l'ensemble des groupements protonés. Une alternative est d'ajuster le pH de la suspension au point de charge nulle du matériau : dans ce cas, l'ajout de base permettra de doser les sites se trouvant sous la forme XOH. Le résiduel de groupements se trouvant sous la forme XOH_2^+ , selon la valeur de la constante d'acidité par rapport au point de charge nulle, sera également dosé, mais compensé par la forme XO^- . C'est la méthode retenue au cours de cette étude pour déterminer les densités de sites des deux matériaux aux différentes températures. Préalablement à ces titrages, les pH de point de charge nulle ont été déterminés par titrage en masse [Noh, 1989], [Reymond, 1999].

1. Dispositif expérimental

L'objectif de ce travail étant de déterminer l'influence de la température sur la sorption des ions uranyle sur la zircone et des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium, il est indispensable de déterminer la densité de sites de surface en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés. Un dispositif expérimental spécial est donc nécessaire, devant permettre de chauffer le milieu réactionnel tout en évitant les problèmes d'évaporation. Il devra servir à la fois à la réalisation des titrages potentiométriques et à l'obtention des sauts de sorption, devant donc également permettre de filtrer les suspensions en température.

Deux possibilités existent pour réaliser ces expériences : la première est la mise en contact de la poudre avec la solution dans un pot individuel, l'agitation pouvant être réalisée

en étuve ou dans un bain-marie, et la mesure des pH peut ensuite être effectuée dans un bain-marie. L'étude structurale des réactions de sorption nécessitant d'utiliser des poudres sèches, l'étape la plus délicate consiste à filtrer les suspensions en température, au moyen d'une filtration sous vide en plaçant un ruban chauffant autour du col de filtration par exemple [Eglizaud, 2003]. Cependant, une alternative moins contraignante est d'utiliser un appareil, permettant de réaliser les titrages potentiométriques et les expériences de sorption à des températures pouvant dépasser 100°C, suivie de la filtration en température : c'est la méthode retenue pour réaliser les titrages potentiométriques aux différentes températures en employant un appareil autoclave.

Le dispositif expérimental, représenté sur la Figure 1.4, est composé d'une partie haute et d'une partie basse, séparées par un dispositif de filtration composé d'une grille servant de support au filtre ; toutes les parties en contact avec la suspension ou la solution sont en téflon. La partie haute, où se déroule la réaction, est entourée d'un ruban chauffant et comprend un bol en téflon amovible. Un piston coulissant traverse le centre du bol : maintenu en position basse par un ressort, il ferme hermétiquement le bol. La filtration est réalisée en tirant sur le piston et en admettant une surpression de gaz en partie haute, pour faire passer le piston en position haute. Le filtrat est récupéré en partie basse, également constituée d'un bol en téflon, par simple pipetage de la solution. Finalement, le solide est récupéré sur le filtre en démontant la partie haute. L'agitation est assurée par une table agitante supportant l'appareil ; l'utilisation d'une électrode appropriée (électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon Fisher Bioblock[®]) permet la mesure du pH *in situ*, en température.

Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple, situé dans le ruban chauffant au niveau du filtre, qui est relié à un système de commande permettant de maintenir le milieu réactionnel à la température de consigne. Compte tenu de l'inertie de l'appareillage, des tests ont été réalisés pour déterminer le temps nécessaire à la montée en température de la suspension : une heure environ est nécessaire pour atteindre la température de consigne ; cependant, deux heures de chauffage ont été retenues pour des raisons de sécurité avant de réaliser les expériences de titrage. L'appareil est conçu pour chauffer à 200°C et résister à une pression de l'ordre d'une dizaine de bar. Cependant, l'utilisation de filtres en acétate de cellulose et la mesure du pH *in situ* limitent le chauffage à environ 120°C. L'incertitude liée à la mesure de la température est estimée à un degré environ.

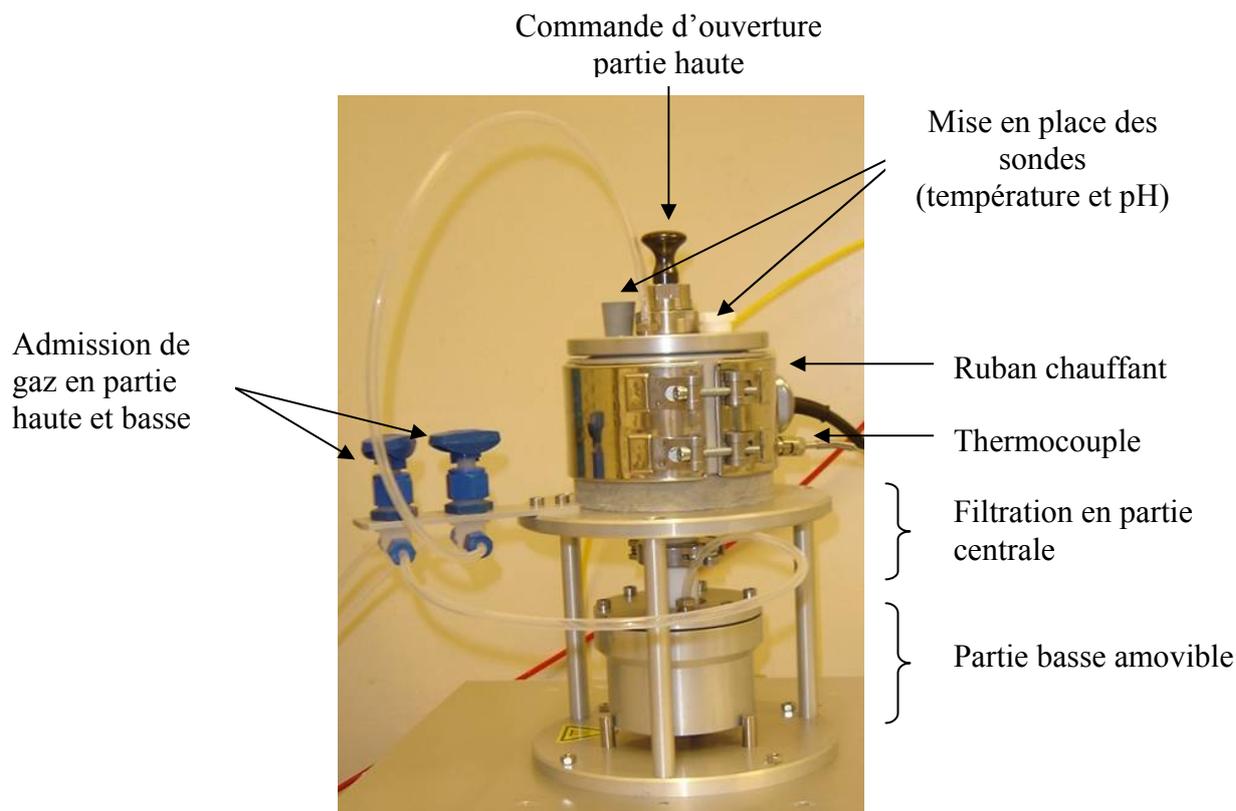


Figure 1.4 : Dispositif expérimental (autoclave) permettant de réaliser les expériences de titrages et de sorption en température.

2. Définition des conditions expérimentales

a. Choix de l'électrolyte support

Afin de s'affranchir de toute variation de la force ionique au cours des expériences de sorption, et donc de toute variation des coefficients d'activité des espèces en solution, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte support pour fixer la force ionique du milieu. Le sel de fond devra répondre à deux exigences : d'une part, il doit être relativement soluble, et d'autre part, ses ions constitutifs ne doivent pas se sorber spécifiquement à la surface des solides, de manière à limiter le nombre d'équilibres à prendre en compte au moment de la modélisation des sauts. Pour limiter la quantité d'ions, la concentration en sel de fond sélectionnée a été gardée aussi faible que possible. Des expériences préliminaires de sorption ont été effectuées pour situer les sauts correspondant aux différents systèmes étudiés : les résultats ont montré que les sauts allaient débiter à des pH compris entre 1 et 2,5 environ selon le système considéré à température ambiante. Dans ces conditions, la force ionique doit être relativement

élevée : elle a été fixée à 0,1 M pour l'étude de la sorption sur ZrO_2 et à 0,5 M pour l'étude de la sorption sur ZrP_2O_7 , permettant également une comparaison avec des études antérieures [Champion, 2005], [Drot, 1998b].

Parmi les ions connus pour ne pas se sorber spécifiquement à la surface des solides, les ions volumineux et monochargés, et donc à densité de charge relativement faible, peuvent être retenus. Parmi ceux-ci se trouvent ClO_4^- , NO_3^- et K^+ , contrairement à Cl^- et Na^+ [Dzombak, 1990], [Ridley, 1999]. $KClO_4$ et KNO_3 semblent donc bien adaptés pour ces études. Cependant, un compromis a été fait : la faible solubilité du premier (environ 0,1 M à 25°C) [Lide, 2004] a conduit à choisir KNO_3 et $NaClO_4$ à la concentration de 0,5 M, respectivement, pour l'étude de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium. Pour l'étude de la sorption des ions uranyle sur la zircone, le milieu $NaClO_4$ à la concentration de 0,1 M a été retenu. Ces forces ioniques ont été choisies afin de rester homogène avec des études antérieures [Champion, 2005], [Drot, 1998b]. La spéciation du lanthanide étant relativement simple en solution, le nitrate de potassium a été choisi pour étudier l'influence des ions nitrate sur la nature du complexe formé à la surface du matériau en fonction de la température, ce paramètre modifiant la spéciation des ions europium en solution, comme cela sera vu par la suite. Pour l'étude de la sorption des ions uranyle, le perchlorate de sodium a été choisi de manière à se situer en milieu non complexant par rapport à l'ion UO_2^{2+} (formation d'un complexe de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)^{2+}$ en milieu nitrique [Drot, 1998b], [Lomenech, 2003a]), et ainsi limiter le nombre d'équilibres de sorption à considérer. Enfin, pour la caractérisation de la surface des matériaux, KNO_3 a été utilisé de manière à n'avoir à prendre en compte aucune sorption spécifique lors de la détermination des paramètres de surface des matériaux : les ions Na^+ du perchlorate de sodium possèdent une forte densité de charge et pourraient entrer en compétition avec la sorption des protons à la surface des matériaux.

b. Durée d'hydratation

De manière à assurer la validité des expériences de détermination du point de charge nulle et de titrage potentiométrique, les échantillons préparés doivent être à l'équilibre d'hydratation lors de la mesure des pH. A température ambiante, une étude cinétique a permis de s'assurer que l'équilibre était atteint au bout de six heures environ pour les deux matériaux, durée un peu plus courte que celle obtenue par Drot *et al.* [Drot, 1998a], qui rapportent une

dizaine d'heures environ pour le diphosphate de zirconium, et par Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003b] qui rapportent seize heures environ pour la zircone. Pour les expériences de titrage potentiométrique, cette étape d'hydratation a été fixée à une vingtaine d'heures à température ambiante (25°C), et à une vingtaine d'heures à température ambiante, suivies de deux heures à la température d'étude entre 50°C et 90°C.

3. Détermination des pH de point de charge nulle

a. Expériences de titrages en masse

La méthode de titrage en masse repose sur le pouvoir tampon d'un solide en suspension aqueuse. Elle consiste à mettre en suspension des quantités croissantes de solide dans un certain volume de solution, puis à mesurer le pH à l'équilibre d'hydratation, qui tend vers le point de charge nulle au fur et à mesure que la teneur en solide dans la suspension augmente : le protocole expérimental décrit par Noh et Schwartz [Noh, 1989] a été suivi. Les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock[®]) calibrée à l'aide de solutions étalons certifiées. Les expériences ont été réalisées en milieu nitrate de potassium afin de s'affranchir de la présence des ions sodium qui pourraient s'adsorber spécifiquement à la surface des matériaux.

Le diphosphate de zirconium a été ajouté à une solution aqueuse de nitrate de potassium à 0,5 M et la zircone à une solution de KNO₃ à 0,1 M, de façon à obtenir les teneurs massiques suivantes : 0,2 %, 1 %, 3 %, 5 %, 15 % et 20 % environ. A température ambiante, le pH des suspensions a été mesuré après une vingtaine d'heures d'agitation à 45 tours par minute. Les incertitudes expérimentales estimées sont de l'ordre de 0,3 unité sur la valeur du pH de point de charge nulle. Les valeurs expérimentales obtenues sont de $2,6 \pm 0,3$ pour ZrP₂O₇ et de $6,9 \pm 0,3$ pour ZrO₂.

Aux températures supérieures, le protocole expérimental a été quelque peu modifié : le solide mis en suspension a été placé dans un bain thermostaté chauffant agité pendant 24 heures environ. Les valeurs de pH de point de charge nulle obtenues expérimentalement aux différentes températures pour les deux matériaux sont regroupées dans le Tableau 1.1. Les erreurs expérimentales estimées sont de l'ordre de 0,3 unité sur la valeur du pH de point de charge nulle. Pour le diphosphate de zirconium, la valeur ne varie presque pas avec la

température, les variations se situant dans l'erreur expérimentale : il est de $2,6 \pm 0,3$ de 50°C à 90°C . Pour la zircone, il diminue régulièrement avec une augmentation de la température pour atteindre $6,5 \pm 0,3$ à 90°C , les variations se situant toutefois aux limites des incertitudes expérimentales.

Tableau 1.1 : pH de point de charge nulle en fonction de la température pour les deux matériaux étudiés, en milieu KNO_3 .

Matériau	25°C	50°C	75°C	90°C
ZrP_2O_7	$2,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$
ZrO_2	$6,9 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$

c. Comparaison avec les données de la littérature

En milieu KNO_3 à $0,05 \text{ M}$ et à 25°C , le point isoélectrique (assimilé au pH de point de charge nulle) déterminé par Drot *et al.* par mobilité électrophorétique pour ZrP_2O_7 était de $3,6 \pm 0,3$ [Drot, 1998a], valeur nettement supérieure à nos résultats : ce résultat laisse supposer qu'il s'agit d'une caractéristique propre à chaque nouvelle synthèse, celle-ci influençant l'aspect morphologique et la réactivité de la surface du matériau. A titre de comparaison, le Tableau 1.2 regroupe des valeurs de pH de point de charge nulle obtenues à température ambiante pour différents composés phosphatés citées dans la littérature : en général, les valeurs sont comprises entre 3 et 7 environ. La faible valeur obtenue pour notre matériau synthétique pourrait être expliquée par la durée du traitement thermique lors de la synthèse.

Les données recensées dans la littérature concernant les pH de point de charge nulle de la zircone obtenus à température ambiante sont présentées dans le Tableau 1.3 : globalement, il se situe entre 6 et 9 environ, avec une forte dispersion des valeurs. La forme stabilisée yttrium présente une dispersion plus faible des valeurs, la valeur trouvée par titrage en masse lors de ce travail se situant dans l'intervalle. Cependant, il est admis que ce paramètre est fortement influencé par la pureté du matériau : ceci souligne l'importance d'avoir plusieurs sources de données expérimentales plutôt qu'une seule valeur « recommandée », souvent choisie pour démontrer une corrélation apparente avec des propriétés du matériau étudié [Kosmulski, 2002].

Tableau 1.2 : Valeurs de pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$) de composés phosphatés obtenues à 25°C, recensées dans la littérature.

Composé	Méthode	$\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$	Référence
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{F},\text{OH})_3$	Mobilité électrophorétique	6,3	[Perrone, 2002]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Mobilité électrophorétique	5,7	[Jarlbring, 2005]
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	Mobilité électrophorétique	≈ 3	[Ordoñez-Regil, 2002]
LaPO_4	Mobilité électrophorétique	3,5	[Ordoñez-Regil, 2002]
ZrP_2O_7	Mobilité électrophorétique	3,6	[Drot, 1998a]
$\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Mobilité électrophorétique	4,0	[Drot, 1998a]
$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	Mobilité électrophorétique	6,8	[Drot, 1998a]
ZrP_2O_7	Titration en masse	2,6	Ce travail

Tableau 1.3 : Valeurs de pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$) de composés d'oxyde de zirconium obtenues à 25°C, recensées dans la littérature.

Point de charge nulle	Méthode	Référence
6,4 / 6,5	Titration / Mobilités	[Regazzoni, 1983]
$\sim 9 / 6,5 / 8,7$	Titration / Mobilités / Calcul	[Ardizzone, 1990]
7	Mobilités électrocinétiques	[Garg, 1988]
6,7	Microélectrophorèse	[Mattson, 1934]
6,0 – 6,6	Titration potentiométriques	[Mandel, 1980]
4,2	Titration en masse	[Lomenech, 2003b]
2,7 – 10,3 ($\text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 6,0 – 7,5 ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)	Mobilités, Titration Mobilités électrocinétiques	[Kosmulski, 2002]
6,9 ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$)	Titration en masse	Ce travail

4. Titration potentiométriques

a. Protocole expérimental

Les titration potentiométriques ont été réalisées sur des échantillons de solide en suspension aqueuse, de pH ajusté au point de charge nulle pour la zirconite et de pH ajusté à une valeur proche de 2 pour ZrP_2O_7 par ajout d'acide nitrique 5 M. Etant donné la valeur du pH de point de charge nulle du diphosphate de zirconium (2,6), la totalité des sites de surface ne peut être considérée comme protonée pour un pH proche de 2 : uniquement la partie des

titrages réalisés pour des pH supérieurs au point de charge nulle a été exploitée ; la totalité des courbes sera utilisée lors de l'étape de modélisation. Considérant les surfaces spécifiques mesurées précédemment, une concentration massique à 100 g/L a été retenue pour les deux solides afin d'avoir une surface réactive suffisante dans le réacteur, et les mêmes conditions opératoires de concentration massique des suspensions pour les deux solides. Pour le diphosphate de zirconium, une suspension à 100 g/L en milieu KNO_3 à 0,5 M a été préparée en ajoutant 8 g de poudre à 80 mL de solution (surface réactive de 107 m² dans le réacteur), et pour l'oxyde de zirconium, une suspension à 100 g/L en milieu KNO_3 à 0,1 M a été préparée en ajoutant 9 g de poudre à 90 mL de solution (surface réactive de l'ordre de 5 m² dans le réacteur). Les titrages ont uniquement été effectués par ajout d'une solution de potasse à 0,1 M, après agitation des suspensions pendant une vingtaine d'heures à température ambiante, suivies de deux heures de chauffage pour les titrages réalisés entre 50°C et 90°C.

Les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée et maintenues sous argon. Les mesures ont été réalisées dans l'appareil autoclave sous argon, grâce à une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock[®]), calibrée à l'aide de solutions étalons certifiées. La durée de l'attente entre chaque ajout a été fonction de la stabilité du pH mesuré. Pour chacun des titrages de suspension, un « blanc », constitué d'une solution de KNO_3 de même force ionique et ajustée en pH, a été titré dans les mêmes conditions expérimentales. Les incertitudes expérimentales sont estimées à 0,5 site / nm² environ pour les deux matériaux.

b. Résultats

Pour les deux matériaux, la densité de sites a été déterminée par comparaison entre la courbe de titrage de la suspension et celle du blanc. Lorsque la totalité des sites de surface a réagi, la courbe représentant le nombre de moles d'ions hydroxydes ajoutés en fonction du nombre de moles de ces mêmes ions dosés devient linéaire : la différence entre les courbes de titrage du blanc et de la suspension donne alors directement une estimation de la densité de sites de surface (Figure 1.5). Connaissant la masse de poudre en suspension (m) et sa surface spécifique (A_s), la différence entre la partie linéaire des deux courbes extrapolées à l'origine (Δn) donne la quantité de sites ayant réagi, et permet le calcul de la densité de sites, avec N_A

le nombre d'Avogadro :

$$d_s (\text{sites} / \text{nm}^2) = \frac{\Delta n \times N_A}{A_s \times m \times (10^9)^2} \quad \text{Equation 1.3}$$

A toutes les températures, la densité de sites de surface est trouvée identique : pour le diphosphate de zirconium, une densité de $5,0 \pm 0,5$ sites / nm^2 a été obtenue, et une densité de $6,5 \pm 0,5$ sites / nm^2 pour l'oxyde de zirconium. La constance de cette quantité sur l'ensemble des températures étudiées permet d'affirmer que la température n'active pas de nouveau site de surface par rapport au proton et qu'il s'agit d'une caractéristique propre au matériau, dépendant uniquement de sa surface et non pas des conditions expérimentales.

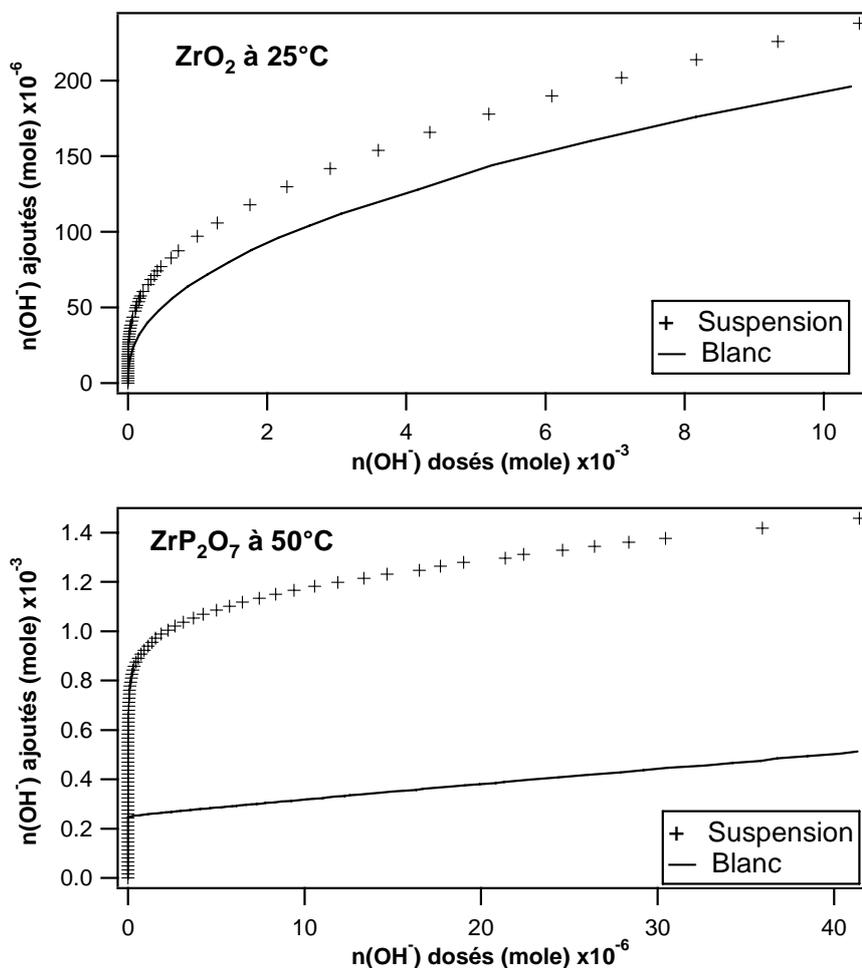


Figure 1.5 : Titrages potentiométriques de suspensions de zircone en milieu KNO_3 à 0,1 M réalisé à 25°C et de diphosphate de zirconium en milieu KNO_3 à 0,5 M réalisé à 50°C , et des blancs correspondants, constitués de la solution d'électrolyte support seul, de même force ionique et ajustée en pH, représentant le nombre de mole d'ions OH^- ajoutés en fonction du nombre de mole d'ions OH^- dosés.

A titre de comparaison, Drot *et al.* avaient obtenu pour le diphosphate de zirconium une densité de 6 sites / nm² par titrage potentiométrique et de 7 sites / nm² à l'issue de la simulation de la courbe de titrage à 25°C [Drot, 1998a,b]. Lors de la caractérisation de la surface d'une zircone monoclinique, Lomenech *et al.* avaient obtenu 3 sites / nm² par titrage potentiométrique et par modélisation de la courbe de titrage à température ambiante [Lomenech, 2003b].

D. Conclusion

Les densités de sites obtenues par titrages potentiométriques sur les deux matériaux sont en accord avec les données reportées dans la littérature [Dzombak, 1990], qui sont en général comprises entre 1 et 20 sites / nm². Ces résultats vont permettre de définir les conditions expérimentales de réalisation des sauts de sorption, bien que l'incertitude associée à ces valeurs soit relativement importante. En effet, la détermination de la densité de sites est conditionnée par la surface spécifique du matériau, qui admet des incertitudes relativement importantes, notamment pour la zircone où la surface spécifique mesurée est faible (0,6 m²/g). Lors de la modélisation des courbes de titrage potentiométrique de ZrP₂O₇, la valeur de densité de sites ne sera utilisée que comme point de départ et non comme une valeur expérimentale connue avec une bonne précision. Par contre, les valeurs de point de charge nulle utilisées pour déterminer les pH de départ des titrages seront utilisées comme contraintes lors de la modélisation des titrages. Ces données fourniront aussi une information sur la charge globale de la surface en fonction du pH, aidant à formuler une première interprétation des sauts de sorption.

III. SAUTS DE SORPTION EN FONCTION DU pH ET DE LA TEMPERATURE

L'acquisition des données expérimentales de sorption des ions uranyle sur la zircone et des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium fait l'objet de cette partie de l'étude. Dans un premier temps, les conditions opératoires retenues pour les expériences de sorption seront détaillées ; les sauts de sorption en fonction du pH et de la température seront présentés ensuite, et comparés à ceux obtenus par Eglizaud [Eglizaud, 2003] pour la sorption des ions europium (III) sur une zircone. Une première interprétation des résultats sera donnée en se basant sur la spéciation des ions europium et uranyle en solution dans les conditions de

réalisation des sauts de sorption. Finalement, la réversibilité des réactions sera également vérifiée.

A. Définition des conditions expérimentales

1. Concentration initiale en cations

a. Système Eu(III) / ZrP₂O₇

Pour l'étude de la sorption des ions europium (III) sur ZrP₂O₇, le rapport m/V a été fixé égal à 3 g/L et gardé constant pour toutes les expériences réalisées pour ce système, à toutes les températures. La valeur de la concentration initiale en ions europium va être guidée par l'estimation de la densité de sites effectuée au paragraphe précédent : un rapide calcul montre que pour le rapport m/V choisi, la concentration en sites de surface est de $3,3 \cdot 10^{-4}$ M. L'incertitude associée à la détermination de la densité de sites étant relativement importante, une concentration initiale en ions europium de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M a été retenue pour la réalisation des sauts de sorption en fonction du pH et aux différentes températures. La sorption de ce cation sur ZrP₂O₇ étant de nature bidentate, comme cela a été démontré par Drot *et al.* [Drot, 1999], le facteur R, rapport entre la quantité de cations initialement présents en solution et le nombre de sites de surface disponibles, vaut 0,15. La valeur de R a été choisie assez faible de sorte à limiter les interactions latérales de type coulombien entre les complexes de surface, et à éviter les phénomènes de précipitation de surface.

b. Système U(VI) / ZrP₂O₇

Pour les expériences de sorption des ions uranyle, le calcul des taux de sorption devant être réalisé à partir des analyses des filtrats par scintillation liquide α , une concentration minimale en ions est nécessaire pour avoir des signaux se dégageant nettement du bruit de fond : pour les expériences de sorption de ces ions sur le diphosphate de zirconium, la concentration initiale en ions uranyle a été fixée égale à $6 \cdot 10^{-5}$ M. Pour les mêmes raisons que précédemment, le rapport R a été choisi assez faible : il a été fixé égal à 0,12. La sorption des ions uranyle à la surface de ZrP₂O₇ étant également de caractère bidentate [Drot, 1999], une concentration massique en poudre de 8,75 g/L a été retenue.

c. Système U(VI) / ZrO₂

Pour les expériences de sorption des ions uranyle sur la zircone, une concentration massique à 80 g/L a été choisie, avec une concentration initiale en cations de $1,75 \cdot 10^{-4}$ M. Le facteur R correspondant se situe également sous la saturation des sites de surface, valant 0,68, la sorption des ions uranyle à la surface de la zircone étant de caractère bidentate [Lomenech, 2003a]. Compte tenu de la quantité de poudre employée et de la concentration initiale en cations, ces expériences serviront également à la préparation d'échantillons en vue de l'analyse spectroscopique.

2. Nature de l'électrolyte support et force ionique

La nature de l'électrolyte support utilisé et la force ionique sont deux paramètres déjà abordés dans le cadre des expériences de détermination de la densité de sites de surface. La force ionique est maintenue constante en la fixant à une valeur relativement élevée : le sel de fond utilisé est KNO₃ à la concentration de 0,5 M pour l'étude de la sorption des ions europium (III) sur ZrP₂O₇ et NaClO₄ à la concentration de 0,5 M pour la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium ; pour la sorption des ions uranyle sur la zircone, NaClO₄ à la concentration de 0,1 M a été retenu. Rappelons que le milieu perchlorate de sodium a été retenu pour son caractère non complexant qui va simplifier la spéciation des ions uranyle en solution, et que le milieu nitrate de potassium a été choisi pour étudier l'influence d'un milieu complexant sur la réaction de sorption des ions europium aux différentes températures.

3. Cinétiques des réactions

Au cours de la fixation d'un ion sur une surface minérale, différentes réactions se produisent à la surface du matériau, comme l'hydratation de la surface ou la sorption des cations : les cinétiques associées à ces réactions sont généralement rapides, comprises entre quelques minutes et quelques heures. Le réarrangement de surface est généralement un phénomène lent et ne sera pas pris en compte dans cette étude [Dzombak, 1990], [Lützenkirchen, 1996], [Sposito, 1989].

a. Cinétique d'hydratation de la surface

Pour les expériences de sorption, une étape d'hydratation a été respectée avant l'étape de sorption, permettant l'ajustement du pH, et ainsi la formation des groupements hydroxyles de manière homogène sur l'ensemble de la surface du solide en suspension. La cinétique d'hydratation a été discutée lors des expériences de titrages potentiométriques où cette étape était fixée à une vingtaine d'heures à température ambiante, suivies de deux heures à la température d'étude. Pour les expériences de sorption, une vingtaine d'heures a été retenue pour l'étape d'hydratation du solide à toutes les températures.

b. Cinétique de sorption

A température ambiante, une étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre lors de la fixation des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7 : environ cinq heures sont nécessaires sur toute la gamme de pH considérée, résultats confirmant ceux de Drot *et al.* [Drot, 1998a]. Pour les températures plus élevées, une étude cinétique a été menée pour la sorption des ions europium sur ZrP_2O_7 pour des valeurs de pH se situant vers le milieu du saut de sorption : l'équilibre est atteint au bout de deux heures environ pour l'ensemble des températures. Par analogie avec les résultats obtenus à température ambiante, les mêmes cinétiques sont admises pour la sorption des ions uranyle sur ZrP_2O_7 . Ces cinétiques de sorption aux différentes températures sont également supposées valables pour la sorption des ions uranyle sur la zircone : à 25°C, une vérification a cependant été réalisée, concordant avec les résultats de Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003b] sur la sorption des ions uranyle sur une zircone monoclinique. Cependant, pour l'ensemble des systèmes étudiés, cette étape a été fixée à une vingtaine d'heures pour l'ensemble des températures.

4. Protocole expérimental

a. Préparation des solutions mères

Une solution mère d'électrolyte support à 0,5 M en KNO_3 a été préparée à partir de nitrate de potassium de marque Fluka[®]. Une solution mère d'europium à $2 \cdot 10^{-2}$ M a été préparée à partir de nitrate d'europium pentahydraté $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Fluka[®]) : la quantité

appropriée a été dissoute dans une solution de KNO_3 à 0,5 M, puis acidifiée à l'aide d'acide nitrique à un pH proche de 2, afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse, et a été conservée à l'abri de la lumière. Pour ajuster les pH lors des expériences de sorption, des solutions de potasse et d'acide nitrique à 1 M, 0,1 M et 0,01 M ont été préparées.

Des solutions mères d'électrolyte support à 0,5 M et 0,1 M en NaClO_4 ont été préparées à partir de perchlorate de sodium de marque Prolabo[®]. Une solution mère d'uranyle, de concentration 0,01 M a été préparée à partir de cristaux de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®]), dissous dans une solution de perchlorate de sodium à 0,5 M, puis acidifiée à l'aide d'acide perchlorique à un pH voisin de 1, de manière à s'affranchir de tout phénomène d'hydrolyse, et a été conservée à l'abri de la lumière. Pour ajuster les pH lors des expériences de sorption, des solutions de soude et d'acide perchlorique de différentes molarités (5 M, 1 M, 0,1 M, 0,01 M) ont également été préparées.

b. Mode opératoire

Réalisation des expériences de sorption

Les suspensions sont maintenues en agitation pendant les différentes étapes d'hydratation et de sorption. Les taux de sorption en ions europium ont été calculés après dosage des filtrats par spectrométrie de masse (ICP-MS), et les taux de sorption en ions uranyle ont été calculés après dosage des filtrats par scintillation liquide α , à l'aide d'un système de comptage PACKARD 2700 Tri-carb[®]. Une étude préalable a permis de s'assurer que, dans la gamme de pH considérée, la fixation des ions uranyle et europium sur les parois des tubes utilisés n'était pas détectable.

Pour chaque expérience, le solide a été mis en contact avec une solution de KNO_3 ou de NaClO_4 et ajustée en pH. Après l'étape d'hydratation, le pH des surnageants a été relevé aux différentes températures à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock[®]), calibrée avec des solutions étalons certifiées. Après ajout de la solution mère en cation, l'étape de sorption a été réalisée dans les mêmes conditions d'agitation et de température. Les pH ont ensuite été relevés dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étape d'hydratation.

Analyse des surnageants

Pour les expériences de sorption des ions europium, les analyses ont été effectuées par spectrométrie de masse (ICP-MS de marque FISIONS PLASMA QUAD[®]) au Service de Dosimétrie Interne de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire situé à Fontenay-aux-Roses. Le filtrat, acidifié à un pH proche de 1 à l'aide d'acide nitrique, est dilué environ 2500 fois dans HNO₃ à 1 %. La précision des mesures est assurée par l'ajout de deux étalons internes (Tb et La) à une teneur de 1 ppb. Les solutions sont aspirées dans la torche à plasma par concentrations croissantes pour éviter toute pollution d'un échantillon à l'autre. La détermination des concentrations (moyenne de cinq mesures) est réalisée au moyen d'une courbe d'étalonnage, réalisée pour des teneurs en europium comprises entre 0,02 ppb et 10 ppb. L'incertitude associée à ces mesures a été estimée à 5 % environ.

Pour les expériences de sorption des ions uranyle, les concentrations dans les surnageants ont été déterminées de la manière suivante [Dacheux, 1997] : 5 mL de surnageant sont acidifiés à un pH proche de 1 à l'aide d'acide nitrique, avant d'ajouter 1,5 mL de cocktail scintillant-extractant Alphaex de marque ETRAC[®]. Après agitation pendant 10 minutes à 45 tours par minute et centrifugation à 2000 tours par minute pendant 15 minutes à température ambiante, 1 mL de phase organique est prélevé et dilué avec 3 mL de toluène pour optimiser la géométrie de comptage [Célestin, 2000]. Avant la mesure par le dispositif de comptage, les échantillons sont dégazés 2 minutes sous argon, de manière à éviter tout phénomène d'extinction lors de la mesure.

B. Sauts de sorption en fonction du pH et de la température

La présentation des données macroscopiques de sorption des ions europium (III) et uranyle sera suivie d'une première discussion des résultats, basée sur la comparaison des données obtenues pour les différents systèmes et sur l'influence de la température sur l'allure et la position des sauts. Par exemple, un saut de sorption s'étendant sur plusieurs unités de pH correspondra vraisemblablement à la sorption successive de plusieurs espèces différentes ou d'une seule espèce sur différents sites de surface : compte tenu de la nature des matériaux, un seul type de site de surface est à envisager pour la zircone ($\equiv\text{Zr-O}$), alors que pour le diphosphate de zirconium, 2 types de sites de surface peuvent être envisagés : $\equiv\text{Zr-O}$ résultant de l'hydratation du cation métallique de surface, par analogie à ce qui a été observé par

Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2002], et les oxygènes du groupement diphosphate ($\equiv\text{P-O}$). A l'inverse, un saut pentu sera caractéristique de la sorption d'une seule espèce sur un seul site du matériau ou d'une précipitation. Ces différentes hypothèses pourront être formulées plus précisément après l'étude de la spéciation des ions en solution. Les sauts de sorption obtenus au cours de ce travail seront finalement comparés à ceux obtenus par Eglizaud [Eglizaud, 2003] concernant la sorption des ions europium (III) sur une zircone : ces résultats permettront d'étudier l'influence de la nature du substrat sur la sorption des ions europium (III).

Tout au long de cette étude, le facteur R et la force ionique du milieu ont été gardés constants pour que la température soit le seul paramètre variable d'un saut à l'autre pour un système donné. Considérant un caractère bidentate des différentes réactions de sorption, R a été fixé égal à 0,15 pour le cas des ions europium (III) sorbés sur ZrP_2O_7 et égal à 0,12 pour les ions uranyle sorbés sur ce même substrat ; pour l'étude de la sorption des ions uranyle sur l'oxyde de zirconium, il a été fixé égal à 0,68. Pour les différents sauts présentés, les taux de sorption ont été calculés à partir des concentrations des cations (M^{n+}) en solution selon :

$$\text{Taux de sorption (\%)} = 100 \times \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{initiale}} - [\text{M}^{n+}]_{\text{finale}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{initiale}}} \quad \text{Equation 1.4}$$

Les incertitudes absolues liées à la détermination des taux de sorption sont évaluées à 5 % environ, avec une plus grande imprécision en début et en fin de saut. Les incertitudes associées aux mesures de pH sont estimées à 0,1 unité et celles liées à la mesure de la température sont estimées à 1 degré environ.

1. Influence de la température

a. Système Eu(III) / ZrP_2O_7

Tous les sauts de sorption présentés sur la Figure 1.6 ont été réalisés avec une concentration initiale en ions europium (III) de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M et une concentration massique en poudre de 3 g/L : le facteur R vaut 0,15. Le seul paramètre variable d'un saut à l'autre est la température.

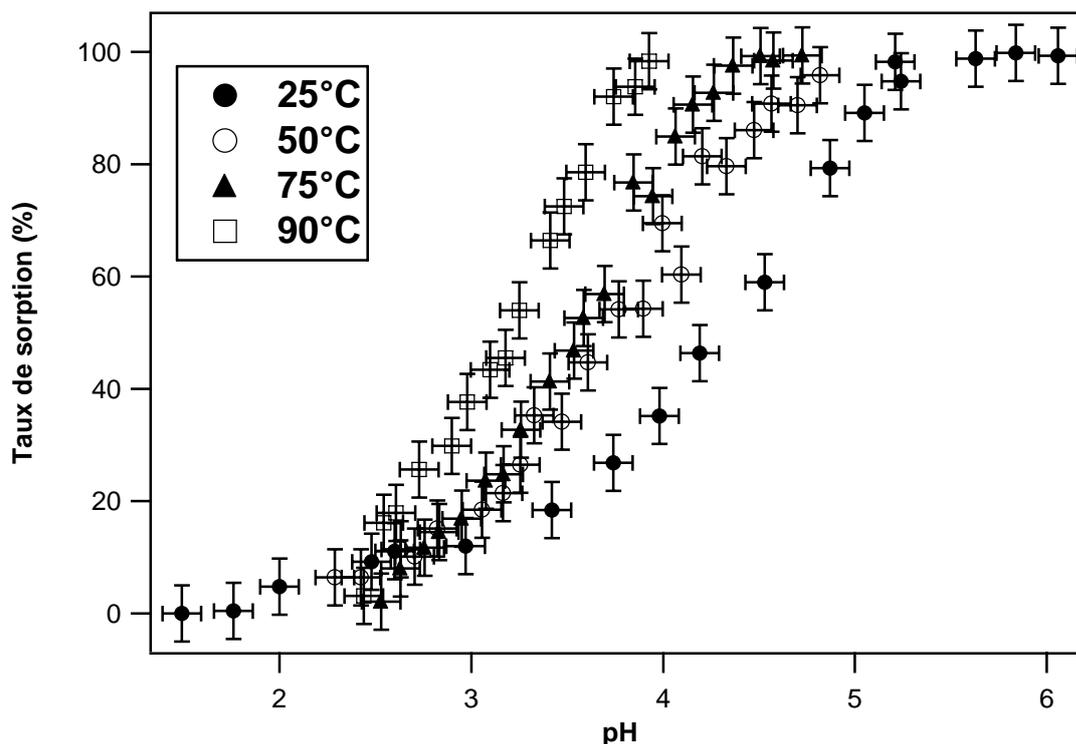


Figure 1.6 : Sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 en milieu KNO_3 à 0,5 M, obtenus pour $[Eu^{3+}]_{initiale} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M et $m/V = 3g/L$, aux différentes températures.

A 25°C, le saut de sorption débute vers $pH = 2,5$ et se termine vers $pH = 5$ environ : le saut se situe à des valeurs de pH supérieures au point de charge nulle du matériau (2,6), plage de pH où la charge de surface est majoritairement négative. De plus, le saut de sorption s'étend sur plusieurs unités de pH : en première approche, cette observation laisse supposer la présence de plusieurs complexes différents à la surface du matériau. Plusieurs hypothèses sont envisageables : il peut s'agir de la sorption de différentes espèces d'europium présentes en solution et / ou la sorption sur les différents sites de surface potentiels. La chimie des ions europium (III) en solution étant relativement simple pour ces conditions de pH et de température, l'étude des courbes de spéciation permettra, a priori, de formuler une première hypothèse.

Aux températures plus élevées, les sauts de sorption sont décalés vers des valeurs de pH inférieures : à 90°C, le saut se situe entre $pH = 2,5$ et $pH = 4$ environ. Le décalage observé est de l'ordre d'une unité de pH : à pH constant, une augmentation de la température a pour effet de favoriser la réaction de sorption, ce qui laisse supposer un caractère endothermique.

De plus, une légère augmentation des pentes associées aux sauts est observée, pouvant avoir plusieurs origines :

- la température favorise la réaction en déplaçant l'équilibre de sorption,
- les mécanismes de sorption sont modifiés,
- d'autres espèces sont sorbées à la surface du matériau,
- d'autres sites de surface sont favorisés par la température vis-à-vis de la sorption de l'ion europium (III) contrairement au proton, la densité de site restant constante entre 25 et 90°C.

A ce stade de l'étude, il y a nécessité d'étudier la spéciation des ions en solution et de réaliser une étude structurale afin de pouvoir préciser expérimentalement les mécanismes mis en jeu aux différentes températures.

b. Système U(VI) / ZrP₂O₇

Pour ce système, tous les sauts présentés sur la Figure 1.7 ont été réalisés en milieu NaClO₄ à 0,5 M, avec une concentration initiale en ions uranyle de $6 \cdot 10^{-5}$ M et une concentration massique en poudre de 8,75 g/L : pour ces conditions opératoires, R vaut 0,12. Le seul paramètre variable d'un saut à l'autre est la température. Par soucis de clarté, les barres d'incertitudes ne sont pas représentées sur la Figure 1.7.

A température ambiante, le saut de sorption se situe entre pH = 0,5 et pH = 3,5 environ, soit pour des pH plus bas que pour la sorption des ions europium (III) sur le même matériau. Le pH de point de charge nulle se situe environ au milieu du saut (2,6), qui s'étend sur 3 unités de pH. Ces deux caractéristiques ont déjà été observées auparavant pour ces deux mêmes cations sorbés sur ce matériau [Drot, 1999]. De plus, l'étalement du saut laisse supposer la présence de plusieurs complexes différents à la surface du matériau, bien que pour cette concentration et ces valeurs de pH la chimie de l'uranyle en solution soit relativement simple (présence majoritaire d'UO₂²⁺), comme cela sera vu dans l'étude de la spéciation de ces ions en solution. Une première hypothèse serait donc la sorption d'une même espèce sur différents sites de surface, comme cela a été envisagé pour la sorption des ions europium (III).

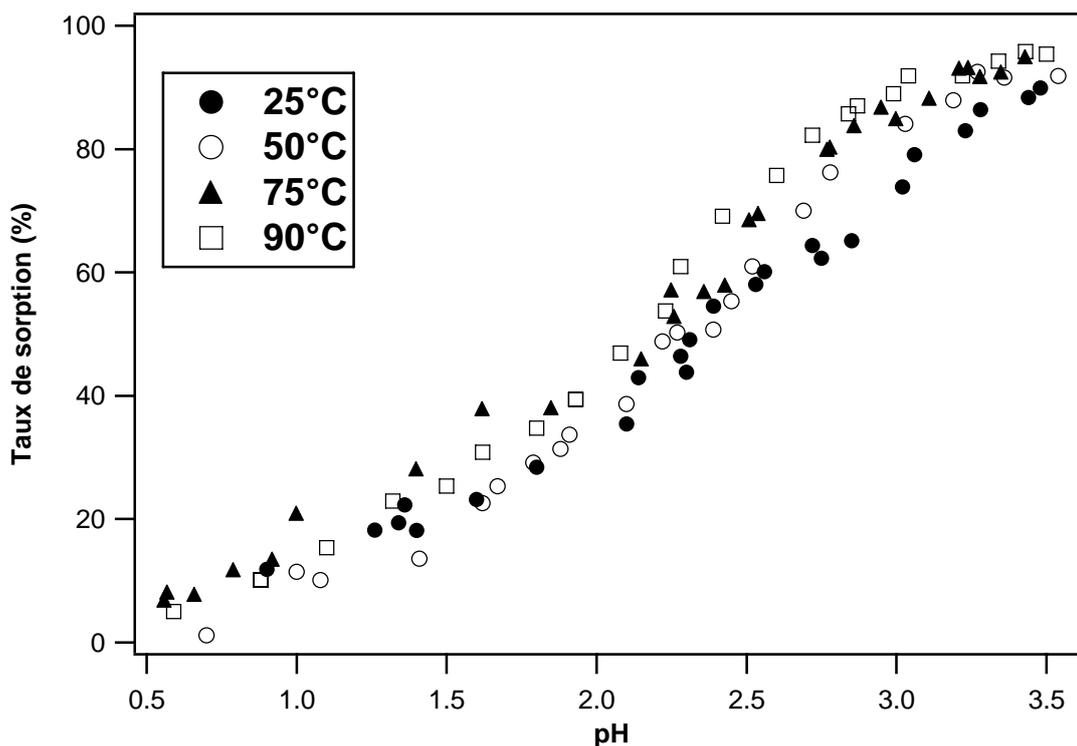


Figure 1.7 : Sauts de sorption des ions uranyle sur ZrP_2O_7 en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M, obtenus pour $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 6.10^{-5}$ M et $m/V = 8,75$ g/L, aux différentes températures.

Contrairement à la sorption des ions europium, compte tenu des incertitudes expérimentales, le décalage des sauts de sorption observé avec une augmentation de la température se situe à la limite des incertitudes expérimentales (très faible et semble régulier), et ceci jusqu'à 90°C : la température semble être sans effet ou d'un effet très faible sur la réaction de sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium. Cette observation laisse supposer un caractère globalement athermique de la réaction, ce qui n'exclut pas la coexistence de plusieurs mécanismes dont la somme des différents effets thermiques est nulle : ceci pourrait provenir de la présence de complexes de surface différents, dont les réactions de sorption sont exothermiques et endothermiques. De plus, aucune modification de la pente associée aux différents sauts n'est observée : ceci laisse supposer que les mêmes mécanismes se produisent aux différentes températures. Comme précédemment, en plus de l'étude de la spéciation des ions en solution, une étude structurale s'impose afin de déterminer les mécanismes mis en jeu au cours des réactions de sorption.

c. Système U(VI) / ZrO₂

Pour la sorption des ions uranyle sur la zircone, tous les sauts présentés sur la Figure 1.8 ont été réalisés en milieu NaClO₄ à 0,1 M, avec une concentration initiale en ions uranyle de $1,75 \cdot 10^{-4}$ M et une concentration massique en poudre de 80 g/L : pour ces conditions opératoires, R vaut 0,68. Le seul paramètre variable d'un saut à l'autre est la température.

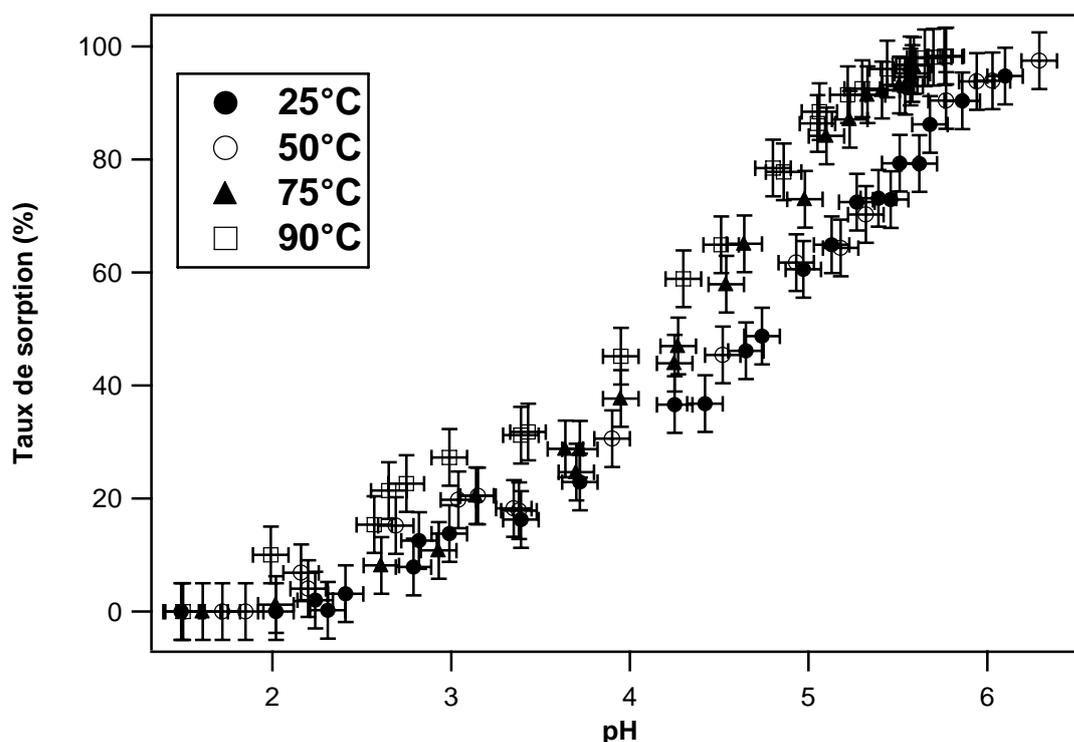


Figure 1.8 : Sauts de sorption des ions uranyle sur ZrO₂ en milieu NaClO₄ à 0,1 M, obtenus pour $[UO_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 1,75 \cdot 10^{-4}$ M et m/V = 80 g/L, aux différentes températures.

A température ambiante, le saut de sorption se situe entre pH = 2 et pH = 6 environ : le saut s'étend sur plusieurs unités de pH, ce qui laisse également supposer la présence de plusieurs complexes différents à la surface de la zircone. Les mêmes caractéristiques avaient déjà été observées par Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003b] lors de l'étude de la sorption des ions uranyle sur une zircone monoclinique. Pour ces concentrations et jusqu'à pH = 4 environ, la chimie de l'uranyle en solution est relativement simple, avec une présence majoritaire d' UO_2^{2+} . Au-delà de ces valeurs de pH, la chimie en solution est plus complexe, avec notamment la présence de plusieurs espèces hydrolysées : ceci renforce l'hypothèse de la présence de plusieurs complexes de l'uranyle sorbés, avec probablement des complexes différents selon que l'on se situe au début (pH = 2 à 3) ou vers la fin (pH = 5 à 6) du saut. Par ailleurs, ce matériau ne présente qu'un seul type de site de surface ($\equiv Zr-O$) : les différents

complexes de surface seraient donc issus de la sorption de différentes espèces présentes en solution sur le même type de site. Cette hypothèse sera vérifiée par la spéciation des ions en solution. De plus, les sauts de sorption sont situés sur une plage de pH se situant sous le pH de point de charge nulle (6,9), c'est-à-dire dans des conditions où la charge de surface est globalement positive.

De 50 à 90°C, les sauts de sorption sont légèrement décalés vers des valeurs de pH inférieures : à 90°C, le saut se situe entre pH = 1,5 et pH = 5,5 environ. Le décalage observé est de l'ordre d'une demi-unité de pH : à pH constant, une augmentation de la température favorise la réaction de sorption, ce qui laisse supposer un caractère endothermique, comme dans le cas de la sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium. Mais contrairement à ce dernier système, il n'y a pas de modification des pentes associées aux sauts, laissant supposer que les mêmes mécanismes sont impliqués dans les réactions de sorption aux différentes températures. Rappelons que pour ce matériau, le point de charge nulle diminue avec la température, et que cette diminution est du même ordre de grandeur que le décalage observé pour les sauts.

d. Système Eu(III) / ZrO₂

Les sauts de sorption présentés ici sont issus de l'étude de la sorption des ions europium (III) sur une zircone monoclinique menée par Eglizaud [Eglizaud, 2003]. Ces données permettront de comparer l'influence du substrat sur la sorption des ions europium (III) en fonction de la température : 25°C, 50°C, 80°C, 120°C et 150°C. Le matériau employé était une zircone monoclinique (Cérac[®]) : bien que la zircone employée au cours de cette étude pour réaliser les sauts de sorption des ions uranyle soit de structure cubique, la nature des sites de sorption de surface est la même : $\equiv\text{Zr-O}$. Par ailleurs, les expériences de sorption ont été réalisées en milieu complexant : nitrate de potassium, ce qui permettra également de mettre en évidence l'influence de la nature de l'électrolyte support.

Pour étudier l'influence de la température sur la sorption des ions europium (III), la zircone monoclinique, de $\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$ constant entre 25°C et 150°C (application de l'Equation 1.2) et valant $4,0 \pm 0,2$, avait une surface spécifique de $11,9 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ et une densité de sites de surface de 3 sites / nm^2 à 25°C (cette valeur est supposée constante pour l'ensemble des températures étudiées par analogie aux résultats obtenus expérimentalement au cours de cette

étude). Les expériences ont été réalisées en mettant en suspension 500 mg de poudre de ZrO_2 dans 50 mL de nitrate de potassium à 0,1 M avant d'y ajouter 1 mL de solution mère de nitrate d'euporium à la concentration de 10^{-3} M : pour ces conditions expérimentales, le facteur R vaut 0,06 en se plaçant dans l'hypothèse bidentate. Les étapes d'hydratation et de sorption n'étaient pas séparées. Les suspensions étaient dans un premier temps agitées à température ambiante pendant 12 heures avant d'être chauffées à la température d'étude pendant 3 heures environ. Les suspensions étaient ensuite filtrées en température et les teneurs en europium dans les filtrats étaient déterminées par ICP-AES. Les sauts de sorption pour les différentes températures sont présentés sur la Figure 1.9, le seul paramètre variant d'un saut à l'autre étant la température. Les incertitudes étaient évaluées à 0,1 unité sur la valeur de pH, à un degré pour la température et à 5 % environ sur les dosages des filtrats en europium.

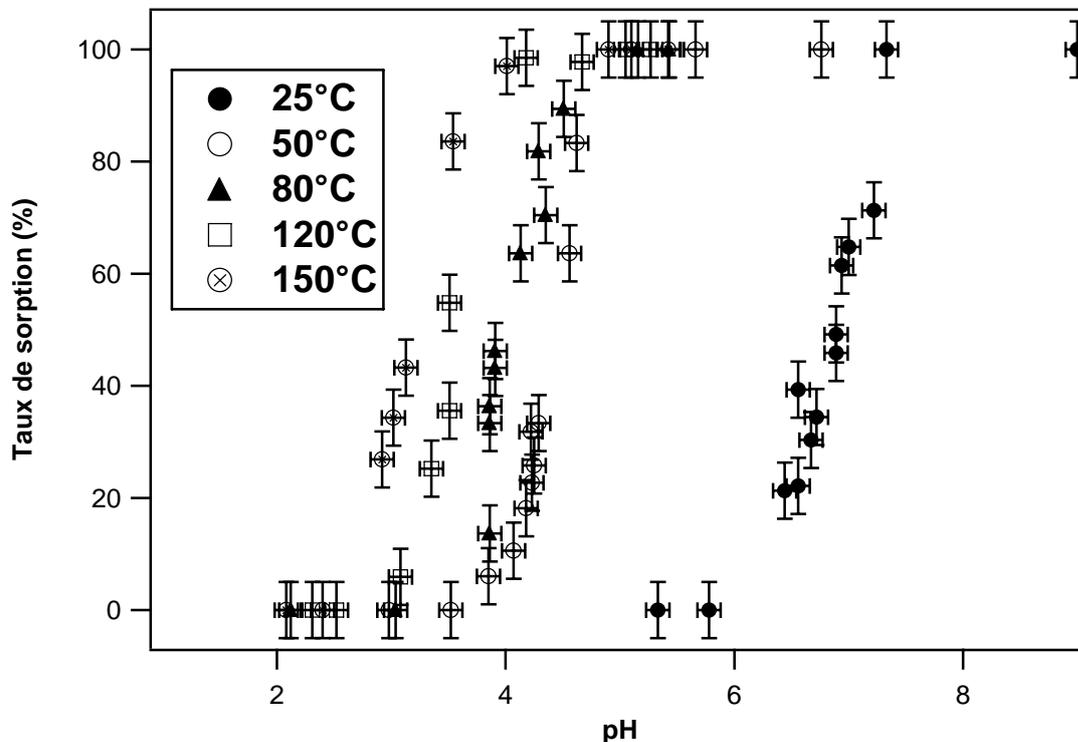


Figure 1.9 : Sauts de sorption des ions europium (III) sur une zircone monoclinique réalisés en milieu KNO_3 à 0,1 M, pour $R = 0,06$ entre $25^\circ C$ et $150^\circ C$ [Eglizaud, 2003].

D'une manière générale, les différents sauts de sorption sont relativement pentus, s'étendant sur une unité de pH environ. A $25^\circ C$, le saut de sorption se situe entre $pH = 6$ et $pH = 7$ environ. Avec une augmentation de la température, le taux de sorption augmente à pH constant : un taux de sorption de 50 % est atteint à $25^\circ C$ pour $pH = 7$ environ, alors que le même taux de sorption est atteint pour $pH = 4$ environ à $80^\circ C$ et pour $pH = 3,5$ environ à

150°C. Les pentes ne sont pas modifiées entre 25°C et 150°C, indiquant que les mêmes mécanismes sont certainement impliqués dans la réaction de sorption aux différentes températures (un seul type de site de surface : $\equiv\text{Zr-O}$). L'ensemble de ces observations permet de supposer un caractère globalement endothermique de la sorption, la température favorisant la réaction. Par ailleurs, le pH de point de charge nulle, obtenu par calcul à partir des constantes de surface, est trouvé constant sur la plage de températures étudiée : à 25°C et 50°C, les sauts de sorption sont situés à des valeurs de pH supérieures au $\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$ alors qu'à 120°C et 150°C, les sauts de sorption sont situés pour des valeurs de pH inférieures au $\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$.

e. Comparaison entre les différents systèmes

L'ensemble de ces résultats renseigne sur l'influence de la température sur les propriétés de surface du matériau d'une part, et sur les réactions de sorption d'autre part. Les différents sauts de sorption réalisés permettent de mettre en évidence l'influence de la nature du substrat sur la sorption d'un même cation : l'ion uranyle par exemple, et également l'influence du cation sur un même substrat : le diphosphate de zirconium par exemple.

Les propriétés intrinsèques des matériaux, comme la densité de sites, ne sont pas modifiées avec la température, et donc R est gardé constant d'un saut à l'autre à système cation / substrat identique. Mais leur comportement diffère quant au pH de point de charge nulle : il reste constant dans le cas du diphosphate de zirconium, alors qu'il diminue légèrement avec une augmentation de la température pour la zircone cubique, ceci étant l'effet généralement observé avec une augmentation de la température [Halter, 1999], [Machesky, 1998]. Il s'agit du premier effet observé de la température : le pH de point de charge nulle a été défini en fonction des constantes de protonation et de déprotonation (Equation 1.2), qui elles dépendent de la température. En conséquence, la charge de surface est donc également fonction de la température et peut être à l'origine du décalage des sauts de sorption observé, selon les valeurs de constantes de réaction.

A ce stade vient s'ajouter la nature du cation considéré : pour le diphosphate de zirconium, l'ion uranyle se sorbe pour des valeurs de pH inférieures au cas de l'ion europium (III) (densité de charge des deux cations différente) et il n'y pas de décalage des sauts avec la température pour l'actinide. Cette dernière observation peut être expliquée par la différence de spéciation des cations en solution, l'uranyle se trouvant en milieu non complexant, où l'ion

UO_2^{2+} prédomine. Le décalage des sauts de sorption avec la température est un effet déjà observé pour différents systèmes [Angove, 1998], [Eglizaud, 2003], [Karasyova, 1999], [Kosmulski, 1997], [Tertre, 2005]. Pour ZrO_2 , la sorption de l'ion uranyle intervient également pour des valeurs de pH inférieures au cas de la sorption de l'ion europium (III).

L'influence du matériau est également mise en évidence en comparant les sauts réalisés en sorbant l'ion uranyle à la surface du diphosphate de zirconium et de la zircone : les sauts sont étalés sur 4 unités de pH pour la zircone, alors qu'ils ne le sont que sur 3 unités pour ZrP_2O_7 , ceci laissant supposer la présence de plusieurs complexes à la surface des deux matériaux. Les sauts sont également situés à des valeurs de pH inférieures dans le cas du diphosphate de zirconium, ceci étant à mettre en rapport avec la valeur du point de charge nulle : dans les deux cas les sauts sont situés majoritairement ou totalement sous le pH de point de charge nulle. Pour la sorption de l'ion europium (III) sur les deux matériaux, la sorption débute pour des valeurs de pH supérieures au point de charge nulle et une augmentation de la température décale les sauts de sorption vers des pH plus bas, se situant progressivement sous le $\text{pH}_{\text{p.c.n.}}$. Toutefois, ces observations sont à mettre en relation également avec les valeurs des constantes de réaction.

f. Conclusion

Pour tous les systèmes étudiés, les sauts de sorption sont étalés sur plusieurs unités de pH, ce qui semble indiquer la coexistence de plusieurs équilibres de sorption. De manière à pouvoir préciser la nature des complexes de surface mis en jeu dans ces équilibres, et bien que le pH à l'interface solide / solution puisse être assez différent du pH en solution [O'Reilly, 2005], les courbes de spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution seront étudiées dans un premier temps, afin de pouvoir formuler des hypothèses quant à la nature des équilibres de sorption.

2. Spéciation des ions Eu(III) et U(VI) en solution

L'étude de la spéciation des cations en solution permet de déterminer quelles sont les espèces prépondérantes en fonction des conditions expérimentales de réalisation des expériences de sorption (pH, force ionique, température). Les courbes de spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution ont été obtenues à l'aide du logiciel JCHESS [van der

Lee, 2000], en se basant sur les données référencées dans la littérature [Wood, 1990], [Lee, 1992], [Grenthe, 1992], [Pashalidis, 1995], [Nguyen-Trung, 2000], et en excluant les phénomènes de précipitation. La plupart des codes de calculs courants utilisés pour obtenir les diagrammes de spéciation utilisent l'équation de Davies pour les corrections de force ionique. Or, cette équation n'est valable en théorie que pour des solutions diluées allant jusqu'à 0,1 M : les expériences de sorption ayant été réalisées à des concentrations en électrolyte support de 0,1 M et 0,5 M, l'équation de Debye-Hückel étendue lui a été préférée.

a. Correction des constantes thermodynamiques en fonction de la température

Le logiciel JCHESS permet de rendre compte de l'effet de la température en modifiant l'équation de Debye-Hückel étendue, et possède dans sa base de données les constantes d'équilibre thermodynamiques aux différentes températures, calculées à l'aide de lois polynômiales. Au cours de cette étude, l'équation de Debye-Hückel étendue a été corrigée de l'effet de la température en utilisant la base de données, mais les constantes thermodynamiques des équations de réaction ont été recalculées d'une manière un peu plus sophistiquée. D'une manière générale, la façon la plus simple d'obtenir les constantes en fonction de la température est d'appliquer l'expression intégrée de van't Hoff [Eliet, 2000] : elle suppose une enthalpie molaire standard de réaction ne variant pas sur l'intervalle de température $T-T_0$, ce qui peut être admis entre 25 et 90°C, et est donnée par l'Equation 1.6.

$$\log_{10} \beta^0(T) = \log_{10} \beta^0(T_0) + \frac{\Delta_r H_m^0(T_0)}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equation 1.6}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits, $\beta^0(T)$ la constante de stabilité à la température T et à force ionique nulle, $\beta^0(T_0)$ la constante de stabilité à la température de référence T_0 (298,15 K) et à force ionique nulle, et $\Delta_r H_m^0(T_0)$ l'enthalpie molaire standard de la réaction considérée à la température T_0 . Cependant, une expression plus sophistiquée lui a été préférée : l'équation DQUANT [Helgeson, 1967], [Grenthe, 1997]. Celle-ci suppose que l'effet de la température sur la variation de la capacité calorifique lors d'une réaction de dissociation est proportionnel à l'effet de la température sur la contribution électrostatique. Elle fut proposée

par Helgeson dans les années 1960, et est donnée par :

$$\log_{10} \beta^0(T) = \frac{\Delta_r S_m^0(T_0)}{RT \ln 10} \left\{ T_0 - \frac{\theta}{\omega} \left[1 - \exp \left(\exp(b + aT) - c + \frac{T - T_0}{\theta} \right) \right] \right\} - \frac{\Delta_r H_m^0(T_0)}{RT \ln 10} \quad \text{Equation 1.7}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits, $\theta = 219 \text{ K}$, $a = 0,01875 \text{ K}^{-1}$, $b = -12,741$, $c = \exp(b + aT_0) = 7,84 \cdot 10^{-4}$, $\omega = (1 + ac\theta) = 1,00322$, T_0 est la température de référence (298,15 K), $\Delta_r S_m^0(T_0)$ et $\Delta_r H_m^0(T_0)$ désignent, respectivement, l'entropie et l'enthalpie molaires standards de réaction à la température T_0 . Cette relation a notamment été reprise par Kirishima *et al.* et Kimura *et al.* lors de l'étude de la spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution en fonction de la température [Kirishima, 2004a,b], [Kimura, 2002]. Cependant, cette équation nécessite de connaître les enthalpie et entropie molaires de réaction, contrairement à l'expression intégrée de van't Hoff où seule $\Delta_r H_m^0(T_0)$ est nécessaire au calcul.

b. Estimation de la teneur en carbonates dissous

Les principaux complexants présents en solution pour les différents systèmes étudiés, en plus des ions constitutifs de l'électrolyte support, sont les carbonates dissous : les sauts de sorption pour les différents systèmes se situent sur une gamme de pH allant de 0,5 à 6 environ. Si pour les pH les plus bas il est possible de supposer qu'il n'y a pas de formation d'espèces carbonatées d'euporium ou d'uranyle (selon la concentration totale en carbonates dissous et les constantes de formation), il est légitime d'envisager la formation d'espèces carbonatées lorsque le pH augmente. La concentration maximale en carbonates dissous en milieu KNO_3 à la concentration de 0,5 M a été calculée aux différentes températures en utilisant les constantes d'équilibre données dans le Tableau 1.4 [Grenthe, 1997], [Lemire, 2001], avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5} \text{ atm}$. L'équation DQUANT a été utilisée pour le calcul des constantes aux températures supérieures à 25°C en utilisant les données référencées par Lemire *et al.* [Lemire, 2001]. Les résultats sont supposés identiques en milieu NaClO_4 .

La Figure 1.10 représente la concentration totale en carbonates dissous en fonction de la température : la solubilité est voisine de 10^{-5} M à température ambiante pour des pH inférieurs à 6, et augmente ensuite avec le pH. Lorsque la température augmente, la concentration maximale en carbonates dissous diminue : à 90°C, la solubilité est voisine de

$2 \cdot 10^{-6}$ M pour des pH inférieurs à 5,5 environ. Les expériences de sorption ont été réalisées dans des tubes individuels hermétiquement fermés ne permettant pas le renouvellement de l'atmosphère constituant le volume mort, estimé à environ 2 cm^3 . L'application de la loi des gaz parfaits permet d'estimer une concentration maximale en CO_2 dissous inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ M à température ambiante : l'utilisation d'une concentration totale moyenne en carbonates dissous égale à 10^{-5} M à 25°C lors des calculs apparaît donc plus pénalisante comparé à la situation réelle. Si d'après les diagrammes de spéciation la formation d'espèces carbonatées apparaîtra négligeable, elle le sera encore davantage en situation réelle. Cependant, la formation d'espèces carbonatées étant non seulement fonction de la quantité présente en solution, mais également des constantes de formation, leur influence sera discutée pour chaque système considéré.

Tableau 1.4 : Equilibres considérés pour le calcul de la concentration totale en carbonates dissous entre 25°C et 90°C , avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. et pour des pH compris entre 1 et 8.

Equations de réaction	$\log K^0$ (25°C)	$\log K^0$ (50°C)	$\log K^0$ (75°C)	$\log K^0$ (90°C)
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	6,36	6,28	6,26	6,27
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10,33	-10,16	-10,10	-10,10
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	7,82	8,04	8,32	8,52

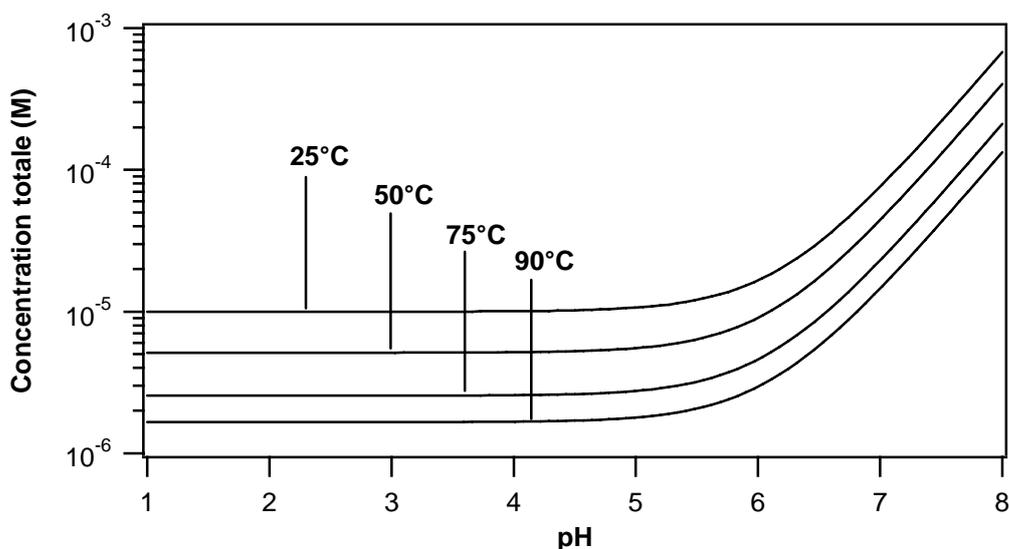


Figure 1.10 : Concentration totale en carbonates dissous ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm.) en milieu KNO_3 à $0,5 \text{ M}$, entre 25°C et 90°C et pour des pH compris entre 1 et 8.

c. Spéciation de l'ion europium (III)

A température ambiante, la chimie en solution de l'europium (III) est assez simple : l'hydrolyse du cation se produit pour des valeurs de pH supérieures à 7 ; il se complexe facilement avec différents ligands organiques et inorganiques, mais ne forme pas d'espèces polymérisées. Cependant, afin d'éviter les phénomènes de précipitation ou la formation d'espèces hydrolysées, la solution mère a été préparée à température ambiante par dissolution des cristaux de nitrate d'europium en milieu acide, de pH proche de 2, et a été conservée à l'abri de la lumière.

Tableau 1.5 : Equilibres considérés pour calculer la répartition des espèces de l'europium (III) en milieu nitrique entre 25 et 90°C, avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. et pour des pH compris entre 1 et 8.

Equations de réaction	$\log K^0$ (25°C)	$\text{Log } K^0$ (50°C)	$\log K^0$ (75°C)	$\log K^0$ (90°C)
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7,90	-6,82	-5,83	-5,28
$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	-16,37	/	/	/
$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3 \text{H}^+$	-25,41	/	/	/
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{CO}_3)^+$	-2,33	-1,04	0,34	0,09
$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	-8,46	/	/	/
$\text{Eu}^{3+} + \text{NO}_3^- \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$	1,23	0,77	-0,02	-0,27

Les constantes d'équilibre associées aux différents équilibres retenus pour la description des solutions étudiées sont données dans le Tableau 1.5. A température ambiante, les valeurs proposées par Wood [Wood, 1990] et Lee *et al.* [Lee, 1992] ont été choisies. Cependant, plusieurs valeurs de constantes de formation de l'espèce $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ sont référencées dans la littérature : Millero [Millero, 1992] rapporte $\log \beta^\circ (\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}) = 0,83$ alors que Wood [Wood, 1990] propose une valeur de 1,23 pour cette même constante. Etant donné qu'il est généralement admis que l'ion europium (III) est un analogue chimique de l'ion américium (III), et que Guillaumont *et al.* [Guillaumont, 2003] rapportent $\log \beta^\circ (\text{Am}(\text{NO}_3)^{2+}) = 1,33$, la valeur référencée par Wood a été préférée à celle de Millero. Aux températures supérieures, les courbes de spéciation n'ont été calculées que pour les espèces dont les données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. En général, pour les équilibres impliquant les espèces majoritaires (observées à 25°C), les valeurs nécessaires sont

disponibles. L'équation DQUANT a été utilisée pour calculer les différentes constantes d'équilibre en fonction de la température avec les données de Haas *et al.* [Haas, 1995].

Les diagrammes de spéciation de l'ion europium (III) représentés sur la Figure 1.11 donnent une première information : ils permettent de répertorier les différentes espèces susceptibles de se sorber à l'interface solide / solution. En milieu nitrique, à température ambiante, il y a coexistence des espèces europium (III) aquo (55 %) et europium (III) nitrate (45 %) pour toute la plage de pH couverte par le saut de sorption (pH compris entre 2,5 et 5 environ) : chacune de ces espèces est donc susceptible de se sorber. Aux températures supérieures, et pour toutes les gammes de pH couvertes par les sauts de sorption, il y a coexistence des deux mêmes espèces : Eu^{3+} et $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$. Cependant, une augmentation de la température modifie les proportions de chacune, l'europium (III) nitrate ne représentant plus que 5 % environ à 90°C. D'après les diagrammes de spéciation, la formation d'espèces carbonatées d'europium à 25°C n'intervient que pour des pH supérieurs à 7, c'est-à-dire pour des valeurs supérieures à celles couvertes par le saut de sorption : l'influence des carbonates dissous au cours des expériences de sorption des ions europium (III) est donc négligeable. Ceci est également valable pour les températures supérieures à 25°C.

Etant donné que deux sites de sorption différents ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$) sont envisageables pour ZrP_2O_7 , une première hypothèse pour le mécanisme de sorption des ions europium (III) peut être formulée : l'espèce $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ viendrait se sorber à la surface du matériau sur le site $\equiv\text{P-O}$, comme cela a été démontré par Drot *et al.* à 25°C [Drot, 1998b], et pourrait être le cas à toutes les températures. Le changement de pente observé pourrait être expliqué par la sorption préférentielle d'une autre espèce présente en solution (Eu^{3+}) favorisée par la température. Cependant, la présence de deux sites de surface et de deux espèces en solution offre plusieurs possibilités de formation de complexes de surface. Une approche spectroscopique de la sorption des ions europium apparaît dès lors indispensable pour déterminer la nature des mécanismes mis en jeu.

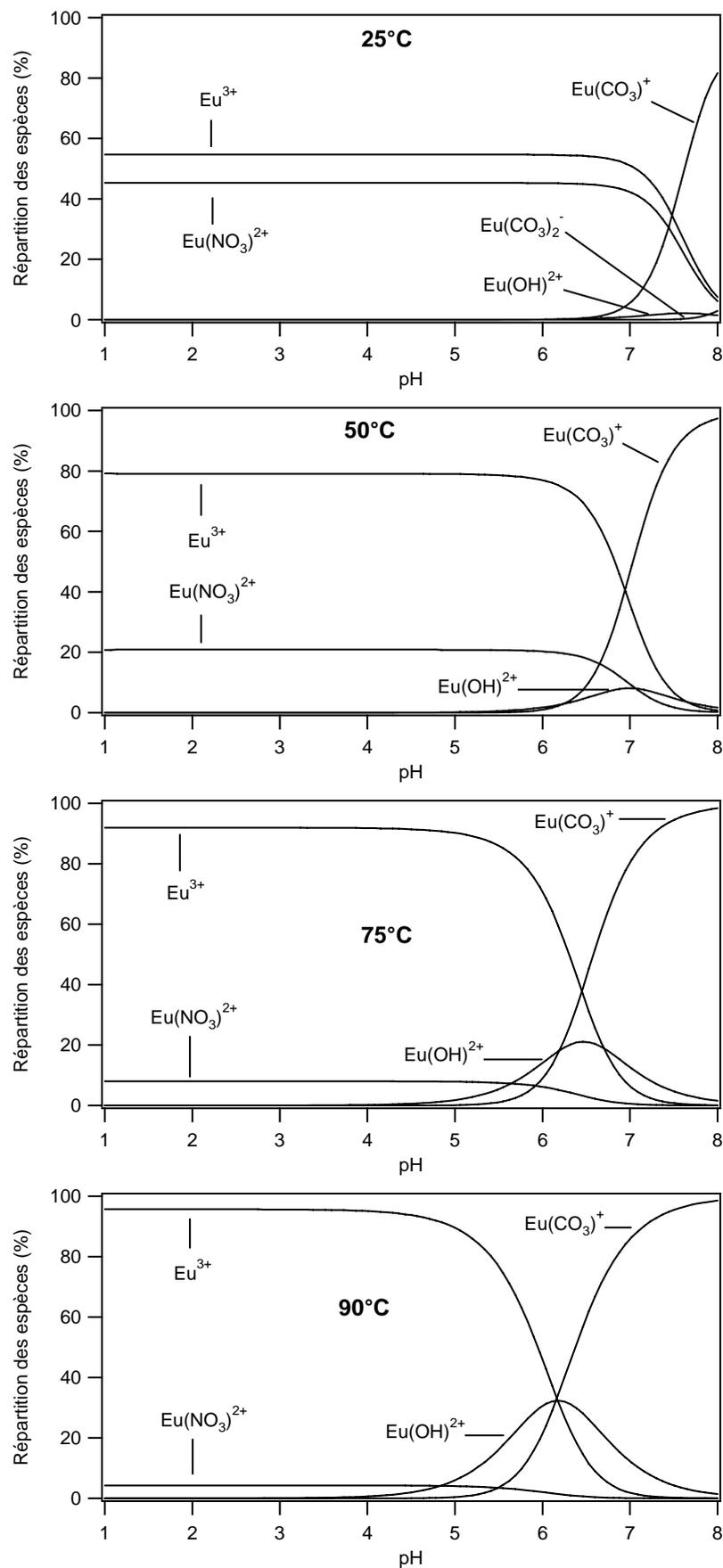


Figure 1.11 : Diagrammes de répartition des ions europium (III) en milieu KNO_3 à 0,5 M, pour $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{initiale}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm., aux différentes températures (précipitation exclue).

d. Spéciation de l'ion uranyle

Contrairement à l'ion europium (III), à température ambiante, la chimie en solution de l'ion uranyle est assez complexe : il s'hydrolyse et se complexe facilement, et forme des complexes avec de nombreux ligands organiques et inorganiques. Les constantes d'équilibre associées aux différents équilibres retenus pour la description des solutions étudiées sont données dans le Tableau 1.6. A température ambiante, les valeurs référencées par Grenthe *et al.* [Grenthe, 1992] ont été utilisées, exceptées les valeurs retenues pour la formation des complexes $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq.) [Pashalidis, 1995] et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ [Nguyen-Trung, 2000]. Aux températures supérieures, l'équation DQUANT a été utilisée pour calculer les constantes d'équilibre en fonction de la température, et les courbes de spéciation ont été tracées pour les espèces dont les données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature [Grenthe, 1992], [Eliet, 2000], ce qui est en général le cas pour les équilibres impliquant les espèces majoritaires (observées à 25°C). Les diagrammes de répartition des ions uranyle en milieu NaClO_4 , dans les conditions de réalisation des sauts de sorption, sont présentés sur les Figures 1.12 (système $\text{UO}_2^{2+} / \text{ZrP}_2\text{O}_7$) et 1.13 (système $\text{UO}_2^{2+} / \text{ZrO}_2$), et permettent de répertorier les différents complexes de l'uranyle susceptibles de se sorber à la surface des matériaux. Pour simplifier la présentation, un complexe du type $(\text{UO}_2)_l(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n^z$ est désigné par (l,m,n), et par souci de lisibilité ne sont représentées que les espèces présentes à plus de 5 % dans la répartition totale.

En ce qui concerne la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium à température ambiante, le saut de sorption se situe en-dessous de $\text{pH} = 4$, où la spéciation de l'ion uranyle est relativement simple : seule l'espèce uranyle aquo est susceptible de se sorber. Lorsque la température augmente, les sauts ne sont que très faiblement décalés, mais sur la plage de pH considérée, il y a essentiellement apparition et augmentation de la proportion d'une autre espèce susceptible de se sorber : $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. Ce matériau présentant deux sites de sorption potentiels ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$), une étude structurale s'impose afin de déterminer la nature des complexes formés.

Tableau 1.6 : Equilibres considérés pour calculer la répartition des espèces de l'uranyle en milieu NaClO₄ entre 25°C et 90°C, avec pCO₂ = 10^{-3,5} atm. et pour des pH compris entre 1 et 8.

Equations de réaction	log K ⁰ (25°C)	log K ⁰ (50°C)	log K ⁰ (75°C)	log K ⁰ (90°C)
UO ₂ ²⁺ + H ₂ O ⇌ UO ₂ (OH) ⁺ + H ⁺	-5,20	-4,60	-4,07	-3,77
UO ₂ ²⁺ + 2 H ₂ O ⇌ UO ₂ (OH) _{2 (aq)} + 2 H ⁺	-12,90	-12,02	-11,28	-10,89
UO ₂ ²⁺ + 3 H ₂ O ⇌ UO ₂ (OH) ₃ ⁻ + 3 H ⁺	-19,20	-17,76	-16,53	-15,88
UO ₂ ²⁺ + 4 H ₂ O ⇌ UO ₂ (OH) ₄ ²⁻ + 4 H ⁺	-33,00	/	/	/
2 UO ₂ ²⁺ + H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₂ (OH) ³⁺ + H ⁺	-2,70	/	/	/
2 UO ₂ ²⁺ + 2 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ + 2 H ⁺	-5,62	-5,11	-4,66	-4,41
3 UO ₂ ²⁺ + 4 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺ + 4 H ⁺	-11,90	/	/	/
3 UO ₂ ²⁺ + 5 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺ + 5 H ⁺	-15,55	-14,23	-13,08	-12,46
3 UO ₂ ²⁺ + 7 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻ + 7 H ⁺	-31,00	-28,47	-26,28	-25,11
4 UO ₂ ²⁺ + 7 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺ + 7 H ⁺	-21,90	/	/	/
UO ₂ ²⁺ + HCO ₃ ⁻ ⇌ UO ₂ CO _{3 aq} + H ⁺	-0,65	-0,37	-0,10	0,05
UO ₂ ²⁺ + 2 HCO ₃ ⁻ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ + 2 H ⁺	-3,72	-3,05	-2,43	-2,08
UO ₂ ²⁺ + 3 HCO ₃ ⁻ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ + 3 H ⁺	-9,39	-9,36	-9,42	-9,49
3 UO ₂ ²⁺ + 6 HCO ₃ ⁻ ⇌ (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻ + 6 H ⁺	-7,97	-7,65	-7,40	-7,28
2 UO ₂ ²⁺ + 3 H ₂ O + HCO ₃ ⁻ ⇌ (UO ₂) ₂ (CO ₃)(OH) ₃ ⁻ + 4 H ⁺	-11,18	/	/	/
3 UO ₂ ²⁺ + 3 H ₂ O + HCO ₃ ⁻ ⇌ (UO ₂) ₃ O(OH) ₂ (HCO ₃) ⁺ + 4 H ⁺	-9,67	/	/	/
11 UO ₂ ²⁺ + 12 H ₂ O + 6 HCO ₃ ⁻ ⇌ (UO ₂) ₁₁ (CO ₃) ₆ (OH) ₁₂ ²⁻ + 18 H ⁺	-25,54	/	/	/

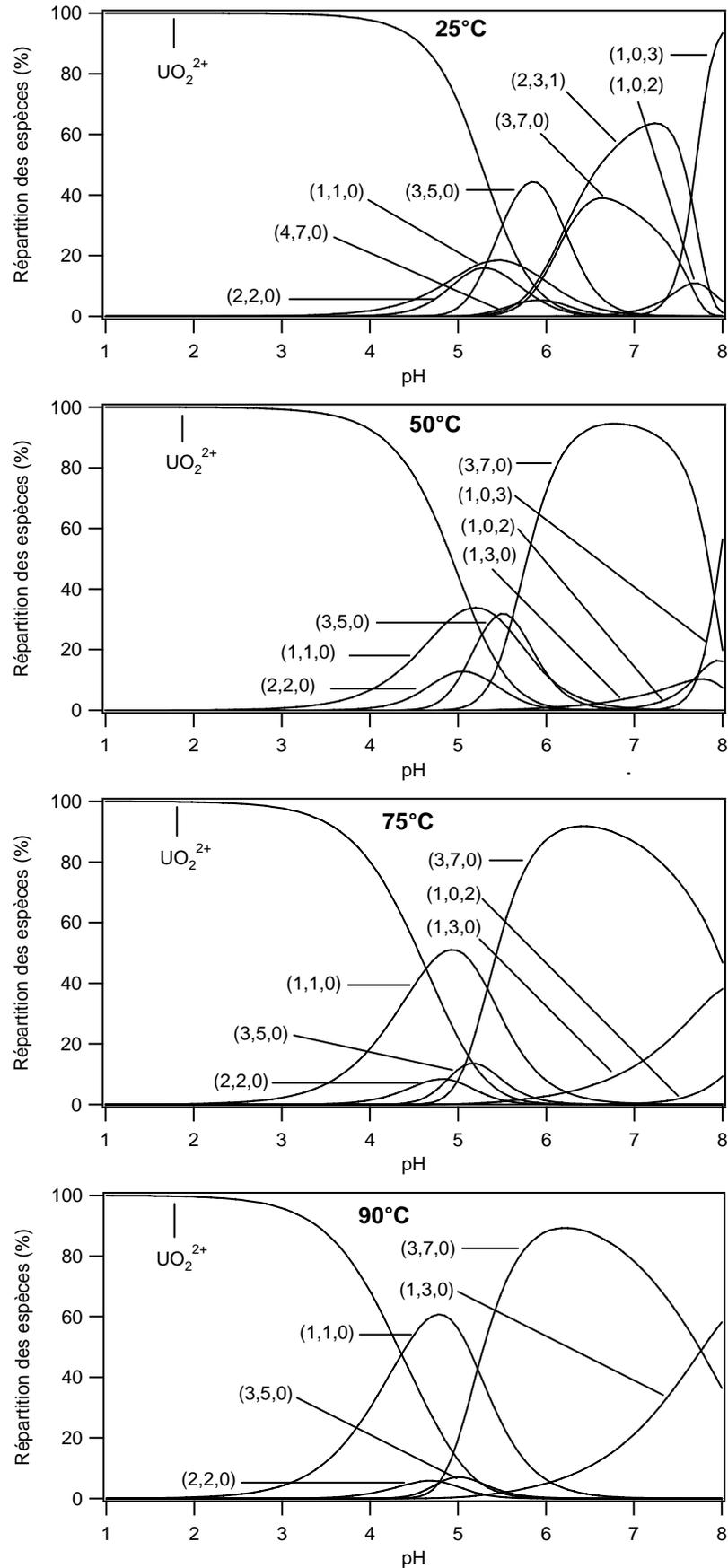


Figure 1.12 : Diagrammes de répartition des ions UO_2^{2+} en milieu NaClO_4 à 0,5 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 6 \cdot 10^{-5}$ M, avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm, aux différentes températures (U(VI) / ZrP_2O_7 , précipitation exclue).

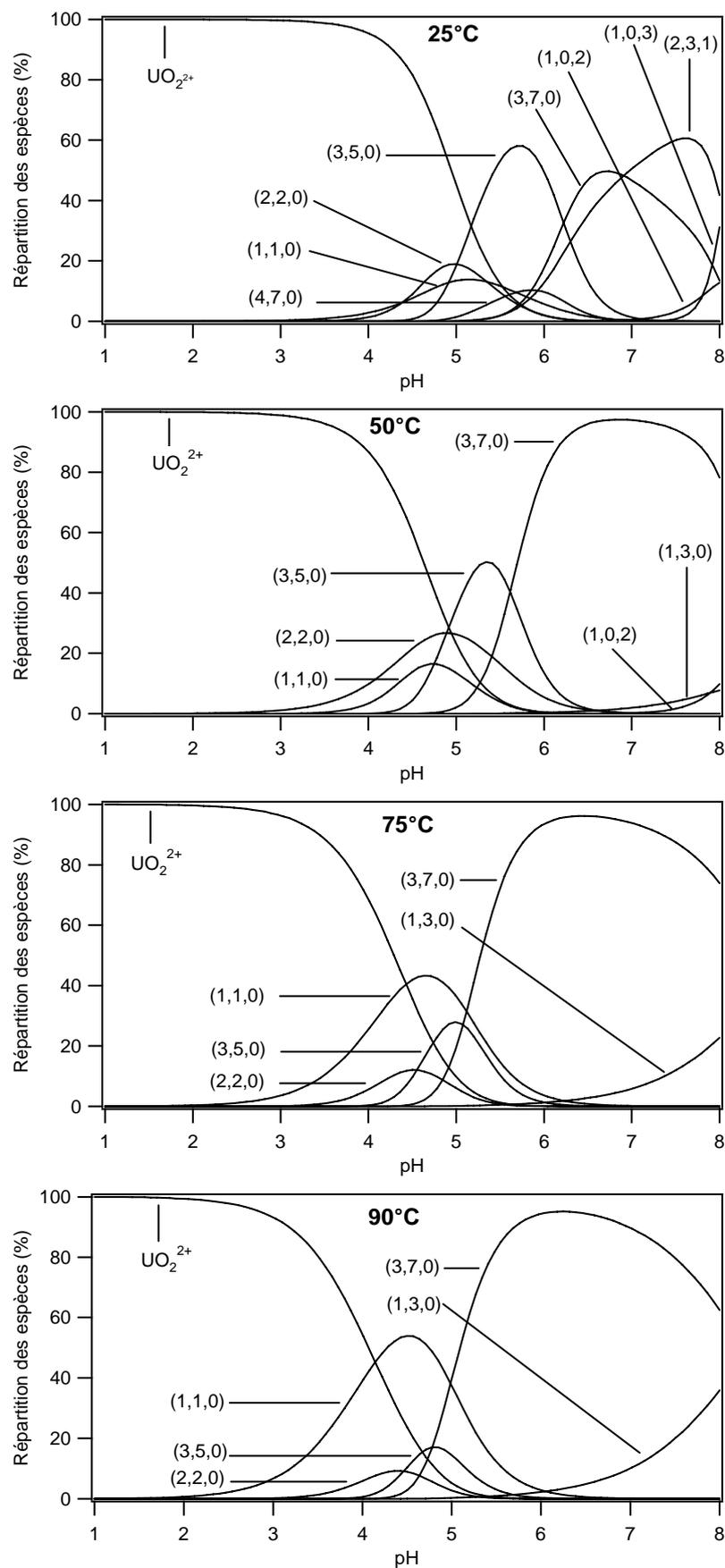


Figure 1.13 : Diagrammes de répartition des ions UO_2^{2+} en milieu NaClO_4 à 0,1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 1,75 \cdot 10^{-4}$ M, avec $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm, aux différentes températures (U(VI) / ZrO_2 , précipitation exclue).

Pour la sorption de l'ion uranyle sur la zircone, la spéciation de l'uranyle est relativement simple à température ambiante en-dessous de $\text{pH} = 4$ ou 5 , ce qui correspond à la première partie du saut de sorption : seule l'espèce uranyle aquo est susceptible de se sorber. Au-delà, la chimie en solution est plus complexe, avec l'apparition de différents types d'espèces : une espèce hydrolysée monomère ($\text{UO}_2(\text{OH})^+$), des espèces hydrolysées polymères ($(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^-$) et des espèces carbonatées ($(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ essentiellement). Cependant, la sorption d'une espèce carbonatée peut être écartée, étant donné la très faible concentration totale en carbonates dissous et les valeurs des constantes de formation. Néanmoins, plusieurs hypothèses restent possibles concernant le mécanisme de la sorption des ions uranyle sur la deuxième partie du saut de sorption : compte tenu de la répartition des espèces en solution, une espèce hydrolysée de l'uranyle comme $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ est envisageable ou encore une espèce polymère comme $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, dont la sorption sur TiO_2 a déjà été rapportée dans la littérature [Eliet, 1996]. Finalement, l'hypothèse de la sorption de l'ion uranyle aquo n'est pas à exclure.

Lorsque la température augmente, la proportion en ion uranyle aquo en solution diminue et les proportions des espèces hydrolysées monomère et polymères augmentent. Les sauts de sorption n'étant que très peu décalés vers les bas pH avec une augmentation de la température, pratiquement toutes les espèces hydrolysées précédemment citées sont susceptibles de se sorber à la surface du matériau entre 50 et 90°C . Bien que la zircone ne présente qu'un seul type de site de surface ($\equiv\text{Zr-O}$), une étude structurale de la sorption des ions uranyle sur la zircone apparaît indispensable afin d'identifier les mécanismes de sorption.

C. Réversibilité des réactions

Compte tenu du modèle choisi (modèle de complexation de surface, reposant sur la loi d'action de masse), il est indispensable de s'assurer de l'existence d'un équilibre dans les conditions choisies pour réaliser les expériences. Il est donc nécessaire de vérifier la réversibilité des réactions de sorption avant de modéliser les données expérimentales.

La réversibilité a été vérifiée à température ambiante, en optant pour la méthode consistant à ajouter un microvolume d'acide concentré au système équilibré et à attendre à nouveau l'équilibre de sorption pour doser la quantité de cations restant en solution. Si le taux de sorption obtenu au pH de ce nouvel équilibre correspond à celui attendu d'après le saut de

sorption correspondant, la réversibilité de la réaction de sorption pourra être admise. Cette propriété a été vérifiée pour les différents systèmes étudiés en se plaçant à un taux de sorption relativement important avant ajout de l'acide, de manière à se situer en bas du saut après désorption des cations.

Les résultats de ces expériences de désorption ont montré un bon accord entre les taux de sorption obtenus après désorption et ceux attendus pour des réactions complètement réversibles. Par exemple, pour la sorption des ions uranyle sur la zircone à 25°C, un taux de sorption de l'ordre de 75 % était obtenu pour un pH proche de 5,7 ; après l'étape de désorption le pH mesuré était de 2,4 et le taux de sorption déterminé était de l'ordre de 6 à 7 %, en accord avec ce qui est attendu d'après le saut correspondant (environ 5 %). Les différences observées étant de l'ordre de l'incertitude expérimentale, les réactions de sorption étudiées dans la suite de ce travail seront considérées comme des équilibres. Cette propriété est supposée valable à toutes les températures et pour tous les systèmes étudiés.

A température ambiante, la réversibilité de la réaction de sorption de l'ion uranyle sur le diphosphate de zirconium a été vérifiée par *Drot et al.* [Drot, 1999], qui admettaient également la réversibilité pour la sorption de l'ion europium sur ce même substrat : après sorption, le surnageant avait été remplacé par une solution d'électrolyte support fraîche, ajustée au même pH, pour désorber l'ion fixé à la surface. Cette même méthode a été employée par *Lomenech et al.* [Lomenech, 2003b] pour vérifier la réversibilité de la réaction de sorption des ions uranyle sur une zircone monoclinique à température ambiante.

CONCLUSION

L'approche macroscopique de la sorption des ions uranyle sur la zircone et des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium a été la première étape de ce travail. Tout d'abord, la caractérisation physico-chimique des matériaux par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge a permis de s'assurer de l'absence de phase minoritaire, critère indispensable lors de l'étude de phénomènes de surface, et a permis d'avancer des hypothèses quant à la nature des sites de sorption. Les matériaux ont ensuite été caractérisés du point de vue de leur surface, notamment en mesurant les surfaces spécifiques qui valent, respectivement **13,4 m²/g** pour le diphosphate de zirconium et **0,6 m²/g** pour la zircone, et en

estimant la densité de sites de surface par titrages potentiométriques, respectivement de **5,0 sites / nm²** pour le diphosphate de zirconium et de **6,5 sites / nm²** pour la zircone. Celles-ci ne varient pas avec la température, indiquant qu'il s'agit d'un paramètre intrinsèque au matériau. Au préalable, les pH de point de charge nulle avaient été déterminés par titrages en masse : environ **2,6** pour le diphosphate de zirconium à toutes les températures, alors qu'il diminuait de **6,9 à 25°C** à **6,5 à 90°C** pour la zircone. Contrairement à la densité de sites de surface, le pH de point de charge nulle, qui a été défini à partir des constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface (Equation 1.2), est lié aux conditions expérimentales, et notamment à la température. Finalement, l'ensemble de ces résultats a permis de définir les conditions expérimentales de réalisation des expériences de sorption, permettant de se situer sous la saturation des sites de surface.

L'influence de la température sur les réactions de sorption à même système cation / substrat, la nature du cation sur un même substrat, ou encore la nature du substrat à cation identique, ainsi que la nature de l'électrolyte support sur la sorption des ions europium, a pu être mise en évidence. En se basant sur les diagrammes de spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution, quelques premières hypothèses sur la nature des complexes mis en jeu lors des réactions de sorption ont pu être avancées :

- concernant la sorption de l'ion europium (III) sur ZrP_2O_7 , il y a coexistence des formes **aquo et nitrate** en solution, avec une diminution de la proportion d' $Eu(NO_3)^{2+}$ avec la température, et deux sites de surface sont disponibles pour la sorption des espèces présentes en solution ; à ce stade du travail, aucune hypothèse ne peut être favorisée : seule l'étude structurale permettra d'identifier la nature du ou des complexe(s) de surface formé(s).
- en ce qui concerne la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium, l'ensemble des sauts de sorption se situe sur un intervalle de pH où la spéciation est relativement simple, avec une prépondérance d' UO_2^{2+} : cela tend à supposer que seule cette espèce se sorbe à la surface du matériau. Cependant, la présence de différents sites de surface nécessite une étude structurale, dont les résultats seront présentés au cours du prochain chapitre.

- pour la sorption de l'ion uranyle sur la zircone, deux cas sont à considérer : la première partie du saut pour l'ensemble des températures, où la chimie de l'uranyle en solution est la même que pour le système précédent, et la deuxième partie du saut de sorption, pour les pH plus élevés, où la chimie en solution de l'uranyle est plus complexe, avec la coexistence d'espèces hydrolysées monomère ou polymères. Essentiellement les formes $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ seront retenues comme espèces pouvant se sorber à la surface, bien que l'hypothèse de la sorption d' UO_2^{2+} ne soit pas à exclure, la sorption d'une espèce carbonatée pouvant être écartée. A température ambiante, Lomenech *et al.* avaient mis en évidence que sur la première partie du saut, seul l'ion uranyle aquo se sorbait, et sur la deuxième partie du saut, uniquement l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ était présente à la surface du matériau [Lomenech, 2003a]. Cependant, ces résultats demandent à être confirmés à 25°C et une étude structurale s'impose entre 50°C et 90°C pour déterminer si les mêmes mécanismes sont impliqués aux différentes températures.

A ce stade du travail, il apparaît clairement qu'une approche structurale est nécessaire pour définir expérimentalement les équilibres de sorption. En effet, même si les diagrammes de spéciation en solution permettent d'avancer certaines hypothèses quant à la nature des complexes de surface, aucune information sur la nature et le nombre de sites impliqués dans les réactions de sorption et le nombre d'espèces sorbées n'est disponible. La seconde partie de ce mémoire, consacrée à l'étude structurale des complexes de surface, va permettre de répondre à une grande partie de ces interrogations. Une fois les équilibres de sorption clairement définis pour les différentes températures, la modélisation des données expérimentales pourra être effectuée dans le troisième chapitre.

Références bibliographiques

- [Angove, 1998] : Angove M. J., Johnson B. B., and Wells J. D., The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 93-103 (1998).
- [Ardizzone, 1990] : Ardizzone S., Chidichimo G., Golemme A., Radaelli M., Monoclinic ZrO₂ Powders. Some Features of the Interfacial Electrostatic Behaviour, *Craot. Chim. Acta* **63** (3), 545-552 (1990).
- [Bérubé, 1967] : Bérubé Y. G., Onoda G. Y., and DeBruyn P. L., Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface: II. Analysis of kinetic data, *Surf. Sci.*, **7**, 448-461 (1967).
- [Brunauer, 1938] : Brunauer S., Emmett P. H., and Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
- [Célestin, 2000] : Célestin D., Stage de BTS Chimie, Scintillation liquide alpha : optimisation de rendements d'extraction et de détection, IPN, 2000.
- [Champion, 2005] : Champion J., Stage de Master Première Année, Etude des propriétés de rétention des ions uranyle sur l'oxyde de zirconium, IPN, 2005.
- [Chaunac, 1971] : Chaunac M., Etude cristallographique du pyrophosphate de zirconium, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 424-429 (1971).
- [Costantino, 1982] : Costantino U., La Ginestra A., On the existence of pyrophosphates of tetravalent metals having a layered structure, *Thermochim. Acta*, **58**, 179-189 (1982).
- [Curti, 1999] : Curti E., and Hummel W., Modeling the solubility of zirconia in a repository for high-level radioactive waste, *J. Nucl. Mater.*, **274**, 189-196 (1999).
- [Curti, 2002] : Curti E., and Degueldre C., Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data, *Radiochim. Acta*, **90**, 801-804 (2002).
- [Dacheux, 1995] : Dacheux N., Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation, Thèse, Université Paris XI, Orsay, 1995.
- [Dacheux, 1996] : Dacheux N., Brandel V., Genet M., Bak K., and Berthier C., Solid solutions of uranium and thorium phosphates: synthesis, characterization and X-ray photoelectron spectroscopy, *New J. Chem.*, **20**, 301-310 (1996).

- [Dacheux, 1997] : Dacheux N., and Aupiais J., Determination of uranium, thorium, plutonium, americium and curium ultratraces by photoelectron rejecting α liquid scintillation, *Anal. Chem.*, **69** (13), 2275-2282 (1997).
- [Drot, 1998a] : Drot R., Lindecker C., Fourest B., and Simoni E., Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds, *New J. Chem.*, **22** (10) 1105-1109 (1998).
- [Drot, 1998b] : Drot R., Simoni E., Alnot M., and Erhardt J. J., Structural environment of uranium(VI) and europium(III) species sorbed onto phosphate surfaces : XPS and optical spectroscopy studies, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 410-416 (1998).
- [Drot, 1999] : Drot R. and Simoni E., Uranium(VI) and europium(III) speciation at the phosphate compounds-solution interface, *Langmuir*, **15**, 4820-4827 (1999).
- [Dzombak, 1990] : Dzombak D. A., and Morel F. M. M., Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons Eds, New York, 1990.
- [Eglizaud, 2003] : Eglizaud N., Etude des phénomènes de sorption à haute température : cas de l'europium sur la zirconite, Projet de fin d'étude, CPE Lyon, ENSCP, EdF, 2003.
- [Eliet, 1996] : Eliet V., Application des techniques de fluorescence pour l'étude de l'uranium dans des milieux homogènes et hétérogènes : réactions d'hydrolyse et de photoréduction sur le bioxyde de titane, Thèse, Université Paris-Sud, Orsay, 1996.
- [Eliet, 2000] : Eliet V., Grenthe I., and Bidoglio G., Time-resolved laser-induced fluorescence of uranium (VI) hydroxo-complexes at different temperatures, *Appl. Spectrosc.*, **54** (1), 99-105 (2000).
- [Garg, 1988] : Garg A., Matijevic E., Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles. III. Zirconium Hydrous Oxide on Hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, **126** (1), 243-250 (1988).
- [Grenthe, 1992] : Grenthe I., Fuger J., Konings R. J. M., Lemire R. J., Muller A. B., Nguyen-Trung C., and Wanner H., Chemical Thermodynamics of Uranium, Vol. 1 of Chemical Thermodynamics, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [Grenthe, 1997] : Grenthe I., and Puigdomenech I., Modelling in aquatic chemistry, OECD/NEA, Paris, 1997.
- [Guillaumont, 2003] : Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D. A., and Rand M. H., Chemical Thermodynamics Vol. 5, Update of the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier, Amsterdam, 2003.

- [Haas, 1995] : Haas J. R., Shock E. L., and Sassani D. C., Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 4329-4350 (1995).
- [Halter, 1999] : Halter W. E., Surface acidity constants of α -Al₂O₃ between 25 and 70°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** (19/20), 3077-3085 (1999).
- [Hayes, 1991] : Hayes K. F., Redden G., Ela W., and Lockie J. O., Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data, *J. Colloid Interface Sci.*, **142** (2), 448-469 (1991).
- [Helgeson, 1967] : Helgeson H. C., Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, **71** (10), 3121-3136 (1967).
- [Huang, 1975] : Huang C.-H., Knop O., and Othen D. A., and Woodhams F. L. W., and Howie R. A., Pyrophosphates of tetravalent elements and a Mössbauer study of SnP₂O₇, *Can. J. Chem.*, **53**, 79-91 (1975).
- [Hubin, 1967] : Hubin R., and Tarte P., Spectre d'absorption infra-rouge des pyrophosphates et pyroarséniates cubiques d'éléments tétravalents X^{IV}P₂O₇ et X^{IV}As₂O₇, *Spectrochim. Acta A : Molec. Spect.*, **23** (6), 1815-1824 (1967).
- [Jarlbring, 2005] : Jarlbring M., Gunneriusson L., and Forsling W., Characterisation of the protolytic properties of synthetic carbonate free fluorapatite, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 206-211 (2005).
- [Karasyova, 1999] : Karasyova O. A., Ivanova L. I., Lakshtanov L. Z., and Lövgren L., Strontium sorption on hematite at elevated temperatures, *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 419-428 (1999).
- [Kimura, 2002] : Kimura T., Nagaishi R., Arisaka M., Ozaki T., and Yoshida Z., Instrumental development for spectroscopic speciation of f-elements in hydrothermal solutions: luminescence properties of lanthanide(III) ions, *Radiochim. Acta*, **90**, 715-719 (2002).
- [Kirishima, 2004a] : Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O., and Yoshida Z., Speciation study on uranium (VI) hydrolysis at high temperatures and pressures, *J. Alloys Compd.*, **374**, 277-282 (2004).
- [Kirishima, 2004b] : Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O., and Yoshida Z., Speciation study on complexe formation of uranium (VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, *Radiochim. Acta*, **92**, 889-896 (2004).

- [Kosmulski, 1997] : Kosmulski M., Standard enthalpies of adsorption of di- and trivalent cations on alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 215-227 (1997).
- [Kosmulski, 2002] : Kosmulski M., The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge, *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 77-87 (2002).
- [Lee, 1992] : Lee J. H., and Byrne R. H., Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1127-1137 (1992).
- [Lemire, 2001] : Lemire R., Fuger J., Nitsche H., Potter P., *et al.*, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, OCDE, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [Lide, 2004] : Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed., CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [Lomenech, 2002] : Lomenech C., Etude mécanistique de l'interaction des ions uranyle avec l'oxyde et le silicate de zirconium, Thèse, Université Paris-Sud, Orsay, 2002.
- [Lomenech, 2003a] : Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.-J., and Mielczarski J., Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 221-232 (2003).
- [Lomenech, 2003b] : Lomenech C., Drot R., Simoni E., Speciation of Uranium(VI) at the Solid/Solution Interface: Sorption Modeling on Zirconium Silicate and Zirconium Oxide, *Radiochim. Acta*, **91**, 453-461 (2003).
- [Lützenkirchen, 1996] : Lützenkirchen J., Description des interactions aux interfaces liquide-solide à l'aide des modèles de complexation et de précipitation de surface, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1996.
- [Lützenkirchen, 1999] : Lützenkirchen J., Parameter estimation for the constant capacitance surface complexation model : Analysis of parameter interdependencies, *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 384-390 (1999).
- [Machesky, 1998] : Machesky M. L., Wesolowski D. J., Palmer D. A., and Ichiro-Hayashi, Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 298-309 (1998).
- [Mandel, 1980] : Mandel F. S., Spencer H. G., Point of Zero Charge of Synthetic Hydrated Zr(IV) Oxide Sols, *J. Colloid Interface Sci.*, **77** (2), 577-579 (1980).
- [Masala, 2002] : Masala O., McInnes E. J. L., and O'Brien P., Modelling the formation of granules: the influence of manganese ions on calcium pyrophosphates precipitates, *Inorg. Chim. Acta*, **339**, 366-372 (2002).

- [Mattson, 1934] : Mattson S., Pugh A., The Laws of Soil Colloidal Behavior: XIV. The Electrokinetics of Hydrrous Oxides and Their Ionic Exchange, *J. Soil Sci.*, **38**, 299-313 (1934).
- [Millero, 1992] : Millero F. J., Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56** (8), 3123-3132 (1992).
- [Nakamoto, 1986] : Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed., Wiley, New York, 1986.
- [Nguyen-Trung, 2000] : Nguyen-Trung C., Palmer D. A., Gegun G. M., Pfeiffert C., and Mesmer R. E., Aqueous uranyl complexes 1. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl (VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25°C and 0.1 MPa, *J. Solution Chem.*, **29** (2), 101-129 (2000).
- [Noh, 1989] : Noh J. S., and Schwartz J. A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.*, **130** (1), 157-164 (1989).
- [Ordoñez-Regil, 2002] : Ordoñez-Regil E., Drot R., Simoni E., and Ehrhardt J. J., Sorption of uranium(VI) onto lanthanum phosphate surfaces, *Langmuir*, **18** (21), 7977-7984 (2002).
- [O'Reilly, 2005] : O'Reilly J. P., Butts C. P., l'Anson I. A., and Shaw A. M., Interfacial pH at an isolated silica-water surface, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1632-1633 (2005).
- [Pashalidis, 1995] : Pashalidis I., Kim J. I., Ashida T., and Grenthe I., Spectroscopic study of the hydrolysis of PuO_2^{2+} in aqueous solution, *Radiochim. Acta*, **68**, 99-104 (1995).
- [Pfoertsch, 1977] : Pfoertsch, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid (1977).
- [Piasecki, 2002] : Piasecki W., 1 pK and 2 pK protonation models in the theoretical description of simple ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: the analysis of temperature dependence of potentiometric titration curves, *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, 56-63 (2002).
- [Perrone, 2002] : Perrone J., Fourest B., and Giffaut E., Surface characterization of synthetic and mineral carbonate fluoroapatites, *J. Colloid Interface Sci.*, **249**, 441-452 (2002).
- [Regazzoni, 1983] : Regazzoni A. E., Blesa M. A., Maroto A. J. G., Interfacial properties of zirconium dioxide and magnetite in water, *J. Colloid Interface Sci.*, **91** (2), 560-570 (1983).

- [Reymond, 1999] : Reymond J. P., and Kolenda F., Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration, *Powder Technol.*, **103**, 30-36 (1999).
- [Ridley, 1999] : Ridley M. K., Machesky M. L., Wesolowski D. J., and Palmer D. A., Calcium adsorption at the rutile-water interface: a potentiometric study in NaCl media to 250°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** (19/20), 3087-3096 (1999).
- [Rudziński, 1999] : Rudziński W., Charmas R., and Piasecki W., Experimental studies and theoretical interpretation of the calorimetric effects accompanying ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: application of flow adsorption calorimetry, *Langmuir*, **15**, 5921-5931 (1999).
- [Rulmont, 1991] : Rulmont A., Cahay R., Liegeois-Duyckaerts M., and Tarte P., Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1), 207-219 (1991).
- [Sposito, 1983] : Sposito S., On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **91** (2), 329-340 (1983).
- [Sposito, 1989] : Sposito G., *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [Tertre, 2005] : Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., and Giffaut E., Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (21), 4937-4948 (2005).
- [van der Lee, 2000] : van der Lee J., and de Windt L., CHES Tutorial and Cookbook, Users Manual Nr. **LHM/RD/00/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- [Wood, 1990] : Wood S. A., The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters, *Chem. Geol.*, **82**, 159-186 (1990).

CHAPITRE 2 :
ETUDE STRUCTURALE DE
LA SORPTION DES IONS
EUROPIUM (III) ET URANYLE
SUR LE DIPHOSPHATE DE
ZIRCONIUM

La première partie de ce travail a consisté à obtenir les résultats macroscopiques des réactions de sorption aux différentes températures, et à mettre en évidence, entre autre, une différence de comportement des ions uranyle vis-à-vis de la sorption sur les deux matériaux. En se basant sur la spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution, quelques hypothèses quant à la nature des complexes de surface formés ont pu être formulées. Cependant, de nombreuses questions subsistent afin de pouvoir déterminer à l'échelle microscopique la nature des mécanismes de sorption : une étude structurale s'impose car le pH à l'interface solide / solution peut être très différent du pH de la solution d'une part [O'Reilly, 2005], et la réaction de sorption déplace les équilibres entre les différentes espèces présentes en solution d'autre part.

Pour cette étude structurale, deux techniques spectroscopiques complémentaires ont été choisies : la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT), celle-ci permettant également une approche *in situ* de l'interface par analyse des solides en suspension dans la solution d'électrolyte support. La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de la surface des matériaux, fournissant des informations sur l'environnement chimique des atomes sondés : depuis quelques années, cette technique a été utilisée avec succès pour caractériser les mécanismes de sorption [Alliot, 2003], [Drot, 1998], [Froideval, 2003], [Kowal, 2004a,b], [Lomenech, 2003], [Scott, 2005]. Les ions europium (III) et uranyle ont également été choisis pour leurs propriétés de fluorescence : la spectrofluorimétrie laser est une technique analytique très efficace pour les études de spéciation en solution ou à l'interface solide / solution [Moll, 1998], [Moulin, 1991], [Moulin, 1995], [Rabung, 2000], [Rabung, 2005]. Les déclin de fluorescence suivant une loi exponentielle propre à chacune des entités de surface sondées et à une température donnée, l'exploitation des signaux de fluorescence (spectre et déclin) renseigne directement sur le nombre d'entités présentes à la surface des échantillons.

Dans la première partie de ce chapitre, les spécificités des techniques choisies à la problématique posée seront brièvement présentées, ainsi que les conditions opératoires retenues pour la réalisation des expériences et les méthodes d'exploitation des données enregistrées. Dans une deuxième partie, le nombre et la nature des sites de sorption seront déterminés avant d'identifier la nature des espèces sorbées à la surface des matériaux : les

résultats obtenus à toutes les températures par spectrofluorimétrie laser seront présentés, puis confrontés à ceux obtenus à température ambiante par spectroscopie de photoélectrons X. L'ensemble de ces résultats mènera à une compréhension microscopique aussi complète que possible des systèmes étudiés.

I. LES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES

A. La spectrofluorimétrie laser

Les propriétés de fluorescence des ions europium (III) et uranyle seront présentées dans un premier temps, avant de décrire le dispositif expérimental permettant les mesures en température.

1. L'ion europium (III)

Après excitation laser, l'ion europium (III) se désexcite de manière radiative en émettant une fluorescence rouge intense. Pour les échantillons sorbés analysés, principalement deux bandes sont observées : celles correspondant à la transition de l'état excité 5D_0 vers les multiplets 7F_2 (vers 615 – 620 nm) et 7F_1 (vers 590 nm). La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est dite *hypersensible* [Carnall, 1976], [Carnall, 1988], c'est-à-dire qu'elle est particulièrement sensible au champ de ligand, son intensité variant selon l'état de complexation du cation [Rabung, 2002]. Cependant une troisième transition existe : de l'état excité 5D_0 vers le multiplet 7F_0 (vers 580 nm), celle-ci n'étant permise que pour les groupes de très basse symétrie (C_s , C_n et C_{nv}) et n'apparaissant donc pas pour les complexes de plus haute symétrie. De plus, le nombre de molécules d'eau présentes en première sphère d'hydratation de l'ion europium (III) aquo en solution peut être déterminé [Horrocks, 1979], [Kimura, 1998] à partir de l'inverse du temps de vie de fluorescence (k_{obs} en ms^{-1}) selon :

$$N_{H_2O} = 1,07 \times k_{obs} - 0,62$$

Equation 2.1

2. L'ion uranyle

L'ion uranyle se désexcite en émettant une fluorescence verte dans le domaine du visible, entre 470 et 580 nm ; les spectres d'émission présentent une structure vibrationnelle bien définie, comprenant 5 bandes de fluorescence dont la présence de certaines dépend du milieu étudié, et dont la position peut servir à l'identification de différents minéraux d'uranium [Geipel, 2006]. En effet, en solution à température ambiante, le spectre d'émission des espèces d'uranyle présente une riche structure vibronique résolue : celle-ci dérive de la résolution des niveaux d'énergie vibrationnels dans l'état électronique fondamental associés aux modes vibrationnels qui sont autorisés par Frank-Condon et / ou ont une symétrie appropriée pour interagir avec les états électroniques fondamentaux ou excités [Chisholm-Brause, 2004].

3. Dispositif expérimental

Toutes les expériences de spectrofluorimétrie laser ont été effectuées au laboratoire à l'aide d'un laser classique Nd-YAG de marque Continuum[®] couplé à un OPO (Optical Parametric Oscillator, de marque Continuum[®]), permettant d'obtenir une longueur d'onde d'excitation de 430 nm pour l'ion uranyle et de 466 nm pour l'ion europium (III), ces longueurs d'onde ayant été choisies afin de minimiser le signal provenant des matrices. Les spectres d'émission ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Spectra-Pro-300 (Acton Research Corporation[®]) équipé d'un réseau de 600 traits/mm, couplé à une caméra CCD (Princeton Instruments[®]). Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide du logiciel Winspec (Princeton Instruments[®]) dans les régions correspondantes aux pics de fluorescence de l'uranyle (de 450 à 600 nm) et de l'europium (de 530 à 680 nm). La résolution en longueur d'onde est évaluée à 2 nm environ. Le logiciel IgorPro[®] a été utilisé pour le traitement mathématique des déclinés de fluorescence.

Les échantillons analysés étaient de deux natures différentes : des échantillons *in situ*, c'est-à-dire des suspensions correspondant aux conditions de sorption, et des poudres sèches, obtenues après filtration et lavage avec la solution d'électrolyte support. Toutes les expériences ont été réalisées à l'aide de tubes en quartz scellés, placés dans un four (Figure 2.1) se trouvant sur le trajet optique et permettant d'effectuer les mesures aux différentes températures. La température du four est maintenue constante au moyen d'une alimentation

de type PID (Proportionnel, Intégral, Différentiel). L'incertitude sur la température est évaluée à un degré environ.

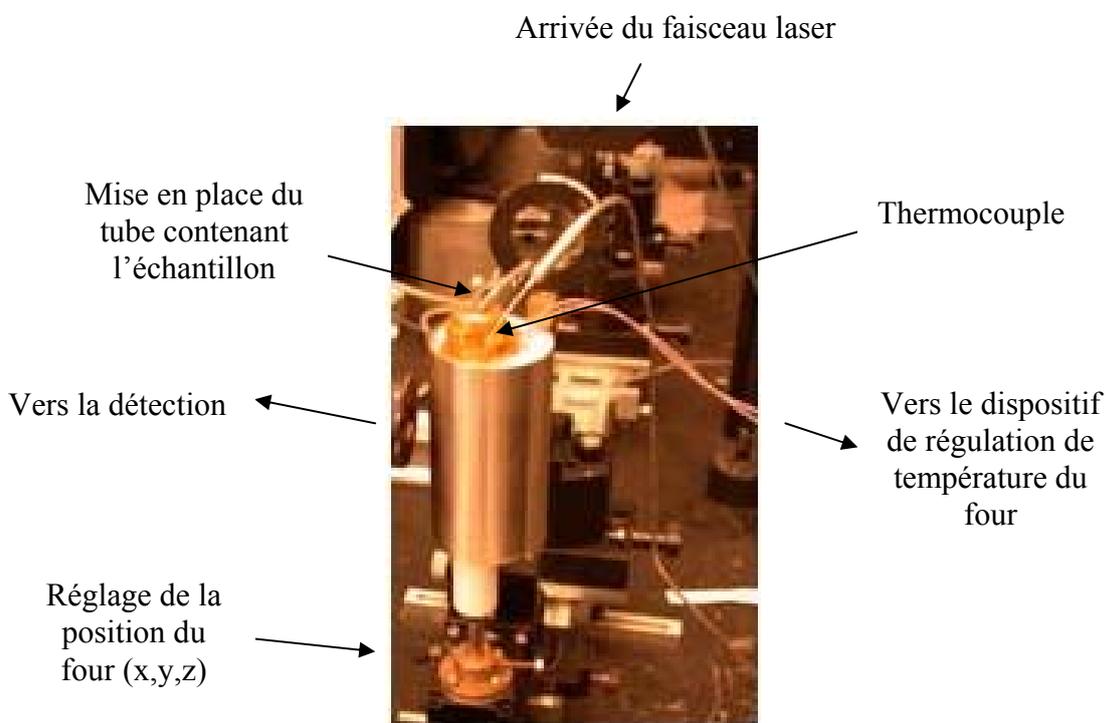


Figure 2.1 : Dispositif expérimental (four) permettant de réaliser les expériences de spectrofluorimétrie laser en température, se trouvant sur le trajet optique du faisceau laser.

Pour les échantillons *in situ*, le signal de fluorescence associé aux ions présents en solution était négligeable comparé au signal de l'échantillon sorbé dans les conditions expérimentales (de l'ordre de 1 %). Préalablement à toute expérience sur des échantillons sorbés, un spectre des deux matrices a également été réalisé dans les régions d'étude sur des poudres sèches et des échantillons *in situ* aux différentes températures. Pour le diphosphate de zirconium, la fluorescence issue du matériau était négligeable pour les conditions expérimentales retenues. Pour l'oxyde de zirconium, un signal continu provenant du matériau a été observé lors de l'étude de la sorption des ions uranyle, et un spectre comprenant deux bandes d'émission, situées vers 590 nm et 606 nm, provenant d'une impureté dans la matrice et caractérisée par un temps de vie long, a été observé lors de l'étude de la sorption des ions europium (III). L'intensité du signal provenant de l'impureté étant négligeable devant celle du lanthanide de l'échantillon étudié, l'analyse des déclins de fluorescence a été réalisée sans tenir compte de cette impureté. Le certificat d'analyse de la zircone mentionne la présence

d'impuretés (Al, Fe, Si, Ca), mais ne fait pas référence à l'euporium ou à d'autres terres rares. Finalement, les déclinés de fluorescence ont été analysés pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (transition hypersensible) vers 614 nm.

B. La spectroscopie de photoélectrons X

Parmi les techniques d'analyse de surface, la spectroscopie de photoélectrons X est une de celles fournissant le plus d'informations sur la surface de l'échantillon étudié : analyse semi-quantitative des couches superficielles, informations sur la nature de la liaison dans laquelle l'élément sondé est engagé et caractérisation de la structure électronique. L'énergie du faisceau de photons X (de l'ordre du keV) est dissipée par interactions inélastiques dans la matière, ce qui va provoquer l'éjection d'un certain nombre d'électrons, appelés photoélectrons ayant pour énergie cinétique $E_{\text{cin}} = h\nu - E_l$, avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents et E_l l'énergie de liaison des électrons éjectés. L'énergie cinétique est ensuite traduite en énergie de liaison. La position du pic photoélectrique est fonction de l'environnement chimique de l'atome sondé : tout changement de l'environnement chimique d'un atome implique une variation de l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence. A partir de la mesure de l'énergie de liaison des orbitales de l'élément sondé, l'analyse par XPS permet de fournir des informations sur la structure des entités de surface, en se basant notamment sur les données référencées dans la littérature, ou sur sa propre base de données d'énergies de liaison.

Les expériences de spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces, au Service de Chimie Physique du Département de Physico-Chimie du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. Elles ont été réalisées avec un spectromètre VG Esclab[®] 220iXL, en utilisant une source d'aluminium (raie monochromatée K_α d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV) sous une tension de 10 kV et une intensité de 20 mA. Elles ont été réalisées sous ultra-vide (environ 10^{-9} mbar), à partir d'échantillons préparés sous forme de poudres et déposés sur un scotch double-face conducteur en graphite. Les mesures d'énergie ont été réalisées en utilisant un analyseur hémisphérique Thermo Electron[®] en mode transmission, et les spectres ont été acquis à l'aide d'un détecteur équipé de 6 channeltrons en série, avec une énergie de passage des électrons de 100 eV et un pas de 1 eV pour le spectre général, et de 20 eV avec un pas de 0,1 eV pour les spectres de région. Un faisceau de 1 mm² a été utilisé pour réaliser l'ensemble des expériences. Pour le spectre

général, la résolution est de 1 eV environ et de 0,3 eV pour les spectres de région. Les substrats étudiés étant isolants, il se produit un décalage entre les énergies de liaison mesurées et les énergies de liaison réelles (« effet de charge ») : les charges de surface ont été neutralisées avec un faisceau d'électrons (« flood gun ») d'une tension de 8 V et de 3 A d'intensité. Comme le flux d'électrons ne compense pas exactement l'effet de charge, les spectres ont été recalibrés à l'aide de l'énergie de liaison des électrons 1s du carbone de contamination situé à 284,6 eV. La recombinaison des spectres a été réalisée en utilisant le programme XPSPeak3.0[®] [Kwok, 1997].

1. L'ion europium (III)

Pour étudier l'environnement chimique de l'ion europium (III) à la surface des solides, les pics photoélectriques Eu3d (énergies de liaison comprises environ entre 1120 et 1180 eV) et Eu4d (énergies de liaison comprises environ entre 130 et 150 eV) peuvent être exploités. Pour les expériences réalisées au cours de cette étude, les spectres de région Eu3d (Eu3d_{3/2} et Eu3d_{5/2}) ont été réalisés entre 1125 à 1170 eV : les pics photoélectriques correspondant aux orbitales 4d de l'europium sont moins sensibles, malgré la présence d'un fond moins important (électrons secondaires), et correspondent à la gamme d'énergie où les orbitales 2p (2p_{3/2} et 2p_{1/2}) du phosphore interfèrent (étude de ZrP₂O₇) [Briggs, 1996].

L'analyse des spectres a été effectuée après soustraction du bruit de fond par la méthode de Shirley. La constante de couplage spin-orbite a été maintenue à 29,9 eV, et le rapport des aires des pics Eu3d_{3/2} et Eu3d_{5/2} a été fixé à 0,60 [Kowal, 2004b]. La largeur à mi-hauteur des pics Eu3d a été fixée à 3,2 eV après étude de l'ensemble des échantillons analysés, et le pourcentage lorentzienne-gaussienne (% L/G) a été fixé à 70 % pour tous les échantillons. Les paramètres restants libres sont donc l'énergie de liaison et l'aire des pics.

2. L'ion uranyle

Pour étudier l'environnement chimique de cet élément, des spectres de région ont été réalisés entre 375 et 400 eV : dans cette gamme d'énergie peuvent être observés les pics photoélectriques relatifs aux orbitales 4f de l'uranium (U4f_{7/2} et U4f_{5/2}). Comme pour l'europium, l'analyse des spectres a été effectuée après soustraction du bruit de fond par la méthode de Shirley. La constante de couplage spin-orbite a été maintenue à 10,8 eV, et le

rapport des aires des composantes $U4f_{7/2}$ et $U4f_{5/2}$ a été fixé à 0,75 [Kowal, 2004a], [Lomenech, 2003b], [Ordoñez-Regil, 2002]. La largeur à mi-hauteur des pics photoélectriques $U4f$ a été fixée égale à 1,9 eV après étude de l'ensemble des échantillons analysés, et le pourcentage lorentzienne-gaussienne a été fixé à 75 % pour l'ensemble des échantillons. Les paramètres restants libres sont donc l'énergie de liaison et l'aire des pics. Sur chacun des spectres présentés se trouvent également des pics satellites caractéristiques de l'uranium hexavalent à environ 3,5 eV des pics principaux, avec un rapport des aires d'environ 10 % relativement aux pics photoélectriques. Cependant, la présence d'yttrium servant à stabiliser la structure cubique de la zirconite pourra s'avérer gênante, le pic photoélectrique correspondant aux orbitales 3s (vers 395 eV) se trouvant dans la région de celui des orbitales $U4f_{5/2}$ [Briggs, 1996].

C. Conclusion

L'étude par SLRT des différences entre les allures des spectres obtenus pour les deux matériaux, associée à l'analyse des déclinés de fluorescence des ions sorbés, permettront de déterminer le nombre d'entités présentes en surface et de pouvoir avancer des hypothèses quant à la nature des espèces mises en jeu, et ceci aux différentes températures. En effet, lorsque deux entités de surface sont sondées simultanément, le spectre observé est la somme de deux signatures spectrales individuelles : en observant le spectre d'émission pour différents temps (ou retards) après l'excitation laser, lorsque la contribution d'une espèce de temps de vie plus court sera négligeable devant celle de temps de vie plus long, le spectre observé correspondra à cette deuxième espèce sondée uniquement, renseignant directement sur le nombre de complexes de surface.

La spectroscopie de photoélectrons X, sensible à la surface des échantillons, permettra de confronter les résultats à ceux obtenus par SLRT et d'établir des comparaisons entre les spectres enregistrés pour les différents matériaux. La recombinaison des spectres fournira également des informations sur l'environnement chimique des atomes sondés en surface : nature du site ($\equiv Zr-O$ et / ou $\equiv P-O$) et nature de l'espèce sorbée, notamment dans le cas de l'europium (III) où les formes aquo et nitrate coexistent en solution, en se basant sur les données de la littérature [Mercier, 2006]. Cette démarche sera facilitée par l'utilisation d'une source monochromatée permettant de recomposer les pics photoélectriques avec une largeur à mi-hauteur plus étroite que dans le cas d'une source polychromatique : la résolution en

énergie est améliorée par élimination de la contribution gênante des raies satellites, mais en contrepartie, le flux de photons X est moins intense et l'effet de charge produit est plus important.

II. RESULTATS

L'étude structurale de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur les deux matériaux s'est déroulée en deux étapes :

- la détermination du nombre et de la nature des différents complexes présents à la surface des matériaux par analyse des entités formées après sorption des ions uranyle, et,
- l'identification des différentes espèces de l'uranyle et de l'euporium (préexistantes en solution) sorbées à la surface des matériaux dans toute la gamme de pH couverte par les sauts de sorption et à toutes les températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C) ; de même l'influence de la nature de l'électrolyte support (KNO₃ et NaClO₄) dans l'étude de la sorption des ions europium (III) a été mise en évidence.

A. Détermination de la nature des sites de sorption

Les matériaux utilisés lors de cette étude peuvent présenter différents sites de sorption : dans le cas de l'oxyde de zirconium servant de référence, seuls des groupements de surface de type $\equiv\text{Zr-O}$ peuvent être envisagés. En revanche, dans le cas du diphosphate de zirconium, deux types de sites peuvent être réactifs vis-à-vis de la sorption : les groupements de surface $\equiv\text{P-O}$ et ceux provenant de l'hydratation du cation métallique présent en surface $\equiv\text{Zr-O}$, par analogie à ce qui a été observé pour LaPO₄ [Ordoñez-Regil, 2002]. L'identification des différents sites a été réalisée en se plaçant dans les conditions les plus simples possibles vis-à-vis de la chimie des ions uranyle en solution : pH faible et milieu non complexant pour garantir la présence d'une seule espèce en solution (UO₂²⁺). La spectrofluorimétrie laser va renseigner sur le nombre d'entités en surface et sur leur nature par comparaison entre les deux matériaux, et ceci à toutes les températures. Ces résultats seront ensuite confrontés à ceux obtenus par spectroscopie de photoélectrons X à température ambiante, par recombinaison des pics photoélectriques. Certaines mesures ont été réalisées sur des échantillons préparés avec des concentrations initiales en ions uranyle nettement plus élevées que dans les conditions des sauts de sorption, notamment pour les expériences d'XPS

nécessitant un fort taux d'occupation des sites de surface, afin d'avoir un signal photoélectrique exploitable.

1. Spectrofluorimétrie laser

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons sorbés dans des conditions proches de celles de la réalisation des sauts de sorption : pour l'oxyde de zirconium, l'électrolyte support était NaClO_4 à 0,1 M et un pH proche de 3, un rapport m/V de 80 g/L et une concentration initiale en ions uranyle de $1,75 \cdot 10^{-4}$ M. Pour le diphosphate de zirconium, l'électrolyte support était NaClO_4 à 0,5 M et un pH proche de 2, un rapport m/V de 15 g/L et une concentration initiale en ions uranyle de 10^{-4} M. Ces conditions expérimentales permettent de garder un facteur R (rapport entre le nombre de cations initialement présents en solution et le nombre de sites de surface disponibles pour la sorption) identique à celui de l'obtention des sauts de sorption ($R = 0,68$ pour le système $\text{U(VI)} / \text{ZrO}_2$ et $R = 0,12$ pour le système $\text{U(VI)} / \text{ZrP}_2\text{O}_7$), se situant relativement loin de la saturation des sites de surface. Les expériences ont été réalisées aux mêmes températures que pour les sauts (25°C , 50°C , 75°C et 90°C), sur des échantillons *in situ* et sur des poudres sèches, obtenues en filtrant les suspensions à la température d'étude, suivi d'un lavage par l'électrolyte support et gardées en température jusqu'à l'analyse.

Les spectres obtenus sur des échantillons *in situ* d'uranyle sorbé sur la zircone et sur le diphosphate de zirconium sont représentés sur la Figure 2.2. Avec une augmentation de la température, aucune modification de l'intensité relative des pics n'a été observée, et le décalage des longueurs d'onde était de l'ordre de la résolution du spectromètre. Pour les échantillons d'uranyle sorbé sur la zircone, aucun décalage n'était observé avec le retard après l'excitation laser à toutes les températures, alors que pour ZrP_2O_7 , le décalage était de l'ordre de la résolution du spectromètre (environ 1 nm) à toutes les températures. Ces observations mettent en évidence la présence de la même entité ou des mêmes entités à la surface des matériaux à toutes les températures : une augmentation de la température n'entraîne pas la formation d'un nouveau complexe de surface.

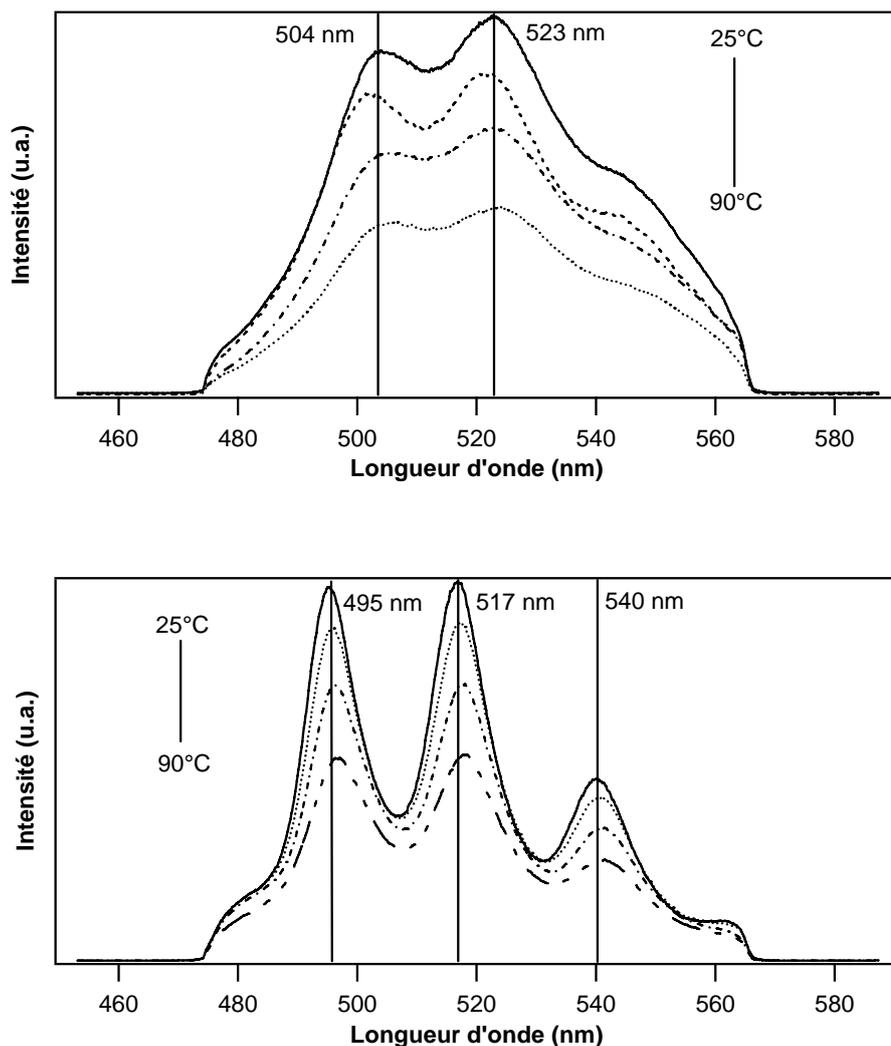


Figure 2.2 : Spectres d'émission obtenus pour des échantillons *in situ* d'uranyle sorbé sur l'oxyde de zirconium en milieu NaClO_4 à 0,1 M (en haut, pH proches de 3) et sur le diphosphate de zirconium en milieu NaClO_4 à 0,5 M (en bas, pH proches de 2), pour les différentes températures.

Les résultats de l'analyse des déclins de fluorescence des expériences réalisées pour les différentes conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 2.1 ; la précision sur les temps de vie est estimée à 10 % environ. Avant de déterminer les temps de vie associés aux complexes de surface, le signal propre à l'oxyde de zirconium seul a d'abord été enregistré : un temps de vie de 3 μs propre à la matrice a été relevé ; ce signal à faible temps de vie sera pris en compte lors du traitement mathématique des déclins de fluorescence pour déterminer le nombre d'entités de surface, mais pas dans la présentation des résultats.

Tableau 2.1 : Temps de vie de l'ion U(VI) pour les échantillons d'uranyle sorbé sur ZrO₂ (m/V = 80 g/L, [UO₂²⁺]_{initiale} = 1,75.10⁻⁴ M en milieu NaClO₄ à 0,1 M et pH proches de 3) et sur ZrP₂O₇ (m/V = 15 g/L, [UO₂²⁺]_{initiale} = 10⁻⁴ M en milieu NaClO₄ à 0,5 M et pH proches de 2), sur des échantillons sec et *in situ*, et aux différentes températures.

Température (°C)	Echantillon	1 ^{er} temps de vie (en µs)		2 ^e temps de vie (en µs)	
		<i>In situ</i>	Sec	<i>In situ</i>	Sec
25	Uranyle sorbé sur ZrO ₂	18 ± 2	20 ± 2	-	-
	Uranyle sorbé sur ZrP ₂ O ₇	18 ± 2	20 ± 2	85 ± 9	130 ± 15
50	Uranyle sorbé sur ZrO ₂	18 ± 2	20 ± 2	-	-
	Uranyle sorbé sur ZrP ₂ O ₇	18 ± 2	20 ± 2	45 ± 5	130 ± 15
75	Uranyle sorbé sur ZrO ₂	18 ± 2	20 ± 2	-	-
	Uranyle sorbé sur ZrP ₂ O ₇	18 ± 2	20 ± 2	8 ± 1	130 ± 15
90	Uranyle sorbé sur ZrO ₂	18 ± 2	20 ± 2	-	-
	Uranyle sorbé sur ZrP ₂ O ₇	18 ± 2	20 ± 2	5 ± 1	130 ± 15

A 25°C, les données montrent qu'il y a accord entre le nombre de temps de vie pour les échantillons *in situ* et les poudres sèches : un seul temps de vie pour l'oxyde de zirconium (20 µs sur échantillon sec) et deux temps de vie pour le diphosphate de zirconium (20 et 130 µs sur échantillon sec), les étapes de lavage et de séchage n'ayant pas entraîné la désorption quantitative du cation sur un site. La comparaison entre les valeurs permet d'identifier les différents sites, la zircone ne possédant qu'un seul site de surface : ≡Zr-O. L'entité correspondant à la sorption de l'ion uranyle sur ce site est caractérisée par un temps de vie de 20 µs sur poudre sèche. Le diphosphate de zirconium présente deux sites de sorption : les groupements ≡Zr-O et ≡P-O, la sorption des ions uranyle sur ceux-ci formant des entités, auxquelles sont associés des temps de vie respectifs de 20 µs et de 130 µs (poudres sèches).

Pour les échantillons *in situ*, le temps de vie de 18 µs est associé au même complexe de surface caractérisé par un temps de vie de 20 µs obtenu pour les poudres sèches : la sorption de l'ion aquo sur le site ≡Zr-O, la différence entre les deux valeurs se situant dans l'incertitude expérimentale. De même, le temps de vie de 85 µs pour l'échantillon *in situ* d'uranyle aquo sorbé sur ZrP₂O₇ et celui de 130 µs obtenu sur poudre sèche sont associés au même complexe de surface (UO₂²⁺ sorbé sur le site ≡P-O), mais celui-ci est plus sensible à la nature de l'échantillon (sec ou *in situ*), révélant une spécificité du groupement diphosphate.

Une explication peut être avancée par analogie à ce qui a été observé en solution : la désexcitation de l'ion uranyle aquo en solution est due non seulement aux molécules d'eau présentes en première sphère d'hydratation, mais également à celles présentes plus loin en solution, provoquant une augmentation des processus de désexcitation non radiatifs du cation [Nagaishi, 1998]. Cette observation montre l'importance de la nature de l'environnement chimique de l'ion uranyle sorbé ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$) sur la valeur du temps de vie du complexe de surface.

Aux températures supérieures (de 50°C à 90°C), une seule entité est présente à la surface de la zircone alors que deux entités sont présentes à la surface du diphosphate de zirconium, d'après le nombre de temps de vie relevés. Sur poudres sèches, les temps de vie associés aux deux systèmes ne varient pas avec la température (20 μs pour ZrO_2 ; 20 μs et 130 μs pour ZrP_2O_7) : les mêmes entités sont présentes à la surface des deux matériaux de 25°C à 90°C, confirmant la conclusion de l'observation des spectres. En revanche, pour les échantillons *in situ*, le temps de vie associé à la sorption de l'ion uranyle sur l'oxyde de zirconium reste constant à 18 μs (site $\equiv\text{Zr-O}$), alors que pour ceux associés à la sorption sur ZrP_2O_7 , l'un reste inchangé à 18 μs (sorption sur le site $\equiv\text{Zr-O}$), mais le deuxième est sensible à la température : le temps de vie attribué à la sorption de l'ion uranyle sur le site $\equiv\text{P-O}$ voit son temps de vie diminuer de manière significative, passant de 85 μs à température ambiante à 5 μs à 90°C. Le groupement diphosphate possède donc deux caractéristiques propres : la sensibilité à la température et au degré d'hydratation de l'échantillon en deuxième sphère de coordination (sec ou *in situ*).

Afin de déterminer si cette diminution du temps de vie avec la température pour l'échantillon *in situ* d'uranyle sorbé sur ZrP_2O_7 est d'origine physique ou chimique, l'échantillon préparé à 90°C a été refroidi à 25°C : les temps de vie obtenus pour l'échantillon préparé et analysé à 25°C ont été retrouvés. De même, en réchauffant l'échantillon précédemment refroidi, les temps de vie mesurés correspondent à ceux obtenus pour l'échantillon préparé et analysé à 90°C : ces résultats semblent indiquer une origine physique de la variation du temps de vie, et très certainement pas un changement des équilibres chimiques impliqués dans les réactions de sorption.

Le même phénomène a été observé en solution par Kirishima *et al.* [Kirishima, 2004a,b] qui observaient une chute importante du temps de vie avec une élévation de la

température pour l'ion uranyle aquo en milieu perchlorique : le temps de vie diminuait de 2,3 μs à température ambiante à 0,2 μs à 60°C. Par ailleurs, l'allure du spectre d'émission et les positions des pics n'étaient pas modifiées, indiquant la même structure de l'espèce en solution : les molécules d'eau présentes en première couche d'hydratation ainsi que celles présentes plus loin dans la sphère de coordination du cation étaient responsables de cette chute du temps de vie [Nagaishi, 1998]. La même tendance a été relevée par Eliet *et al.* [Eliet, 2000] pour différentes espèces d'uranyle en solution, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, dont les temps de vie diminuaient de 40,5 μs et 12,7 μs à 20°C, à 11,2 μs et 2,5 μs à 60°C, respectivement. Par ailleurs, Wang *et al.* [Wang, 2004] observaient une forte augmentation du temps de vie des espèces d'uranyle avec une diminution de la température, celui de l'uranyle aquo passant de 1,8 μs à température ambiante à 270 μs à 6 K. L'ensemble de ces résultats montre bien l'importance de la température sur la valeur du temps de vie.

Afin de comparer ces résultats à une référence solide, le déclin de fluorescence d'une matrice d'uranium sèche a été étudié entre 25°C et 90°C : $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$. Deux temps de vie invariants avec la température ont été obtenus de l'analyse du déclin de fluorescence : $100 \pm 10 \mu\text{s}$ et $600 \pm 60 \mu\text{s}$, dont l'un serait attribué à l'uranium présent à l'état d'oxydation +VI dans la matrice, et le deuxième serait dû à l'oxydation de surface de l'uranium, initialement au degré +IV (sur quelques couches atomiques au plus). Ce résultat peut être mis en relation avec les valeurs obtenues pour les échantillons d'uranyle sorbés et analysés sur poudres sèches où la température était sans influence sur les temps de vie mesurés.

Finalement, à toutes les températures, **un seul temps de vie** provenant de la sorption de l'ion uranyle sur la **zirconite** a été décelé, indiquant la présence d'un seul site de sorption ($\equiv\text{Zr-O}$). En revanche, le **diphosphate de zirconium** présente deux sites de sorption différents : les sites $\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$, qui ont pu être différenciés et identifiés par comparaison entre les deux substrats. Ces résultats vont maintenant être confrontés, à température ambiante, à ceux obtenus par spectroscopie de photoélectrons X.

2. Spectroscopie de photoélectrons X

Comme pour les expériences de spectrofluorimétrie laser, les échantillons ont été préparés dans des conditions expérimentales les plus simples possibles vis-à-vis de la spéciation des ions uranyle en solution : milieu non complexant et pH le plus bas possible. Le

rapport m/V était de 75 g/L pour l'échantillon d'uranyle ($[U^{VI}]_{\text{initiale}} = 3.10^{-3}$ M, pH = 3,0 à 25°C) sorbé sur la zircone, et de 12,5 g/L pour les échantillons de ZrP_2O_7 avec une concentration initiale en ions uranyle de 6.10^{-4} M pour l'échantillon préparé à 25°C (pH = 2,2) et de 3.10^{-3} M pour l'échantillon préparé à 90°C (pH = 2,3). Le pic photoélectrique correspondant aux orbitales $U4f_{5/2}$ de l'échantillon d'uranyle sorbé sur la zircone n'a pas été recomposé, celui de l'orbitale 3s de l'yttrium étant très intense et se situant dans la même région. L'erreur expérimentale sur les énergies de liaison a été estimée à 0,3 eV.

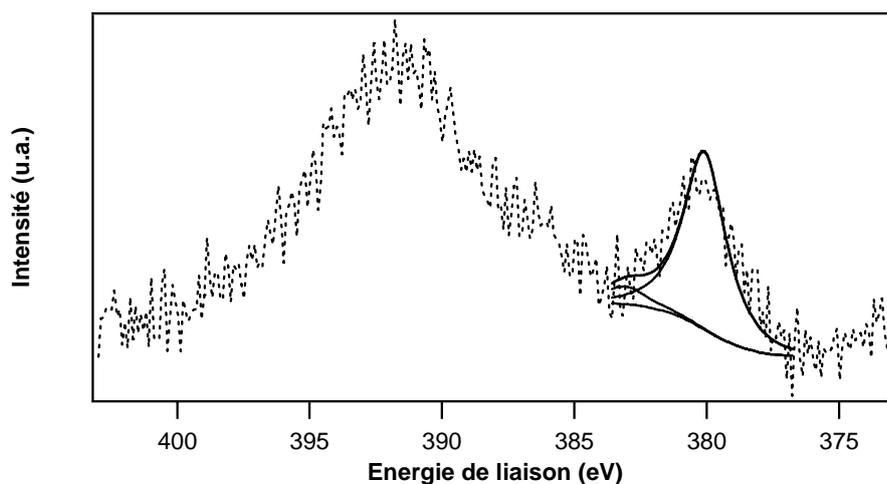


Figure 2.3 : Spectre XPS des pics $U4f_{7/2}$ et $U4f_{5/2}$ de l'échantillon d'uranyle sorbé sur la zircone à 25°C ($[UO_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 3.10^{-3}$ M, m/V = 75 g/L, pH = 3,0) en milieu $NaClO_4$ à 0,1 M.

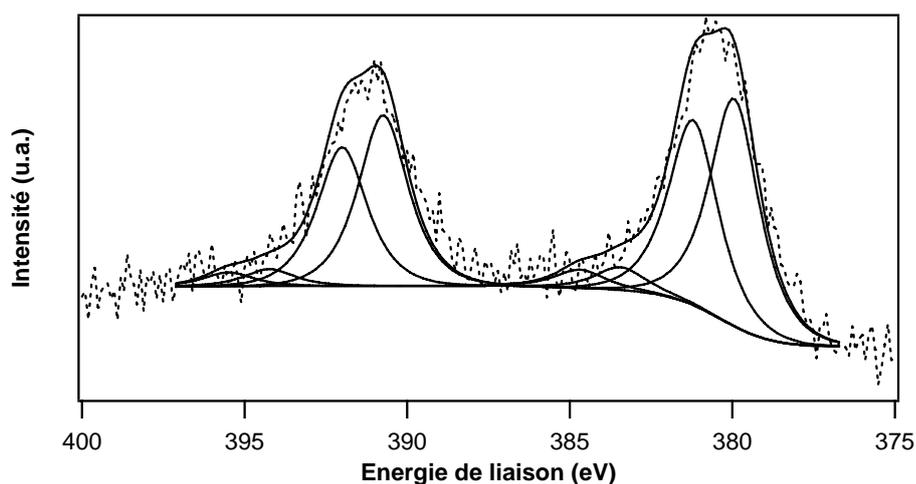


Figure 2.4 : Spectre XPS des pics $U4f_{7/2}$ et $U4f_{5/2}$ pour l'échantillon d'uranyle sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C ($[UO_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 6.10^{-4}$ M, m/V = 12,5 g/L, pH = 2,2) en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M.

Pour l'échantillon de zircon (Figure 2.3), une seule composante est nécessaire à la recombinaison du pic photoélectrique correspondant à l'orbitale $U4f_{7/2}$ (**380,1 eV**) et deux composantes sont nécessaires à la recombinaison du pic pour l'échantillon de diphosphate de zirconium (**380,0 eV** et **381,3 eV**), comme le montre la Figure 2.4. Une valeur étant commune aux deux matrices, la comparaison des énergies de liaison permet d'identifier la nature de l'entité de surface : l'ion uranyle sorbé sur un site $\equiv Zr-O$ est caractérisé par une énergie de liaison de 380,0 eV, et donc celle de 381,3 eV caractérise l'entité formée par sorption de l'uranyle sur le groupement diphosphate. L'analyse de l'échantillon de ZrP_2O_7 préparé à 90°C a mis en évidence des énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur identiques à celui préparé à 25°C, confirmant que les mêmes entités sont présentes à la surface du matériau entre 25°C et 90°C. L'ensemble de ces résultats concorde très bien avec les résultats obtenus par SLRT.

3. Comparaison avec les données de la littérature.

a. Spectrofluorimétrie laser

La valeur obtenue expérimentalement au cours de cette étude attribuée à la sorption de l'ion uranyle sur la zircon (20 μs) dans les conditions de pH et de nature de l'électrolyte support (milieu $NaClO_4$, pH = 3) est en accord avec celle rapportée par Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003b] à 25°C. Mais peu de données sont recensées dans la littérature concernant l'étude structurale de complexes de surface formés par sorption de l'ion uranyle sur des substrats phosphatés. Pour les matériaux phosphatés de cations métalliques, le complexe de surface est généralement du type $\equiv P-O-U^{VI}$ [Drot, 1998], [Ordoñez-Regil, 2002], sauf pour $LaPO_4$ et $La(PO_3)_3$, où les complexes impliquant le cation métallique de surface étaient des sites dits « faibles », ne devenant actifs vis-à-vis de la sorption que pour de fortes concentrations initiales en ions uranyle. Cependant, Drot *et al.* [Drot, 1998] rapportent une valeur de 70 μs attribuée au complexe formé par sorption de l'ion uranyle sur le site $\equiv P-O$ du diphosphate de zirconium. Dans ce travail, deux temps de vie ont été obtenus au cours de l'étude de la sorption de l'ion uranyle sur le diphosphate de zirconium : l'un correspondant à la sorption sur le site zirconium (20 μs) et un deuxième correspondant à la sorption sur le site phosphate (130 μs). Considérant les différences observées, l'interprétation n'est pas la même : deux sites sont actifs vis-à-vis de la sorption de l'ion uranyle dans ce travail, alors qu'un seul site de surface de ZrP_2O_7 était actif vis-à-vis de la sorption pour les travaux réalisés par Drot *et al.*

b. Spectroscopie de photoélectrons X

Relativement peu d'études structurales utilisant l'XPS comme moyen d'analyse des complexes formés par sorption de l'ion uranyle à la surface d'un substrat phosphaté sont disponibles dans la littérature. Cependant, des travaux portant sur LaPO_4 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, sont rapportés par Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2002], confirmant les résultats de spectrofluorimétrie laser quant à la présence d'un site dit « fort » et d'un site dit « faible ». Drot *et al.* [Drot, 1998] ne rapportent qu'une seule énergie de liaison de l'orbitale $\text{U}4f_{7/2}$ pour un échantillon d'uranyle sorbé sur le site $\equiv\text{P}-\text{O}$ de ZrP_2O_7 , le site $\equiv\text{Zr}-\text{O}$ n'ayant pas été trouvé actif vis-à-vis de la sorption de l'ion UO_2^{2+} , et concordant avec les résultats de spectrofluorimétrie laser quant à la présence d'un seul site de sorption.

4. Conclusion

La détermination de la nature des sites de sorption a été réalisée en utilisant les résultats obtenus par les deux techniques spectroscopiques : SLRT et XPS. Dans un premier temps, les résultats de spectrofluorimétrie laser ont permis de déterminer le nombre de sites de surface de chaque matériau et de les identifier. Des différences de comportements ont été observées pour ZrP_2O_7 entre des échantillons *in situ* et des poudres sèches, et des comparaisons ont été effectuées avec une matrice solide d'une part, et avec l'ion uranyle aquo d'autre part : l'ion uranyle sorbé sur le site $\equiv\text{P}-\text{O}$ pour l'échantillon *in situ* se comporte comme l'ion aquo en solution, alors que pour un échantillon sec le comportement se rapproche de celui d'une matrice d'uranium. Dans le même temps, le comportement de l'ion uranyle sorbé sur le site $\equiv\text{Zr}-\text{O}$ est insensible à la température (**20 μs** sur poudres sèches), les mêmes valeurs de temps de vie ayant été relevées pour les deux matériaux. Ces observations montrent que les complexes formés par sorption de l'ion UO_2^{2+} sur ZrP_2O_7 possèdent un comportement spécifique à la nature du site, comparable à celui d'un solide (temps de vie invariant avec la température) et à celui d'une solution (temps de vie sensible à la température comme l'ion aquo en solution).

Ces résultats concordent avec ceux obtenus expérimentalement par XPS. La recombinaison du pic photoélectrique de l'orbitale $\text{U}4f_{7/2}$ de l'échantillon d'uranyle sorbé sur la zirconite a nécessité une seule composante, alors que deux composantes étaient nécessaires à la recombinaison du pic photoélectrique pour l'échantillon d'uranyle sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C

et à 90°C. Une énergie de liaison de l'orbitale $U4f_{7/2}$ spécifique à chaque environnement chimique de l'ion uranyle a pu être attribuée aux complexes formés à la surface de ZrP_2O_7 : le complexe $\equiv Zr-O-U^{VI}$ a été caractérisé par une énergie de liaison valant **380,0 eV**, alors que **381,3 eV** a été attribuée au complexe $\equiv P-O-U^{VI}$. Comme pour les expériences de SLRT, un échantillon d'uranyle sorbé sur le diphosphate de zirconium préparé à 90°C a été refroidi à 25°C et analysé par XPS : les mêmes résultats que pour l'échantillon préparé et analysé à 25°C ont été obtenus, indiquant que les mêmes complexes de surface sont formés aux différentes températures, donc que les mêmes sites de surface sont actifs vis-à-vis de la sorption de l'ion uranyle.

B. Détermination de la nature des espèces sorbées

Dans un premier temps, la surface des solides a été caractérisée en identifiant les différents sites sur lesquels les cations pouvaient se fixer, principalement grâce à la SLRT. Au cours de ce travail les mêmes sites de surface sont supposés actifs vis-à-vis de la sorption des deux cations : les ions uranyle et europium (III). Il s'agit maintenant de déterminer sous quelles formes les espèces de l'euporium (III) et de l'uranyle, préexistantes en solution, vont être sorbées, et ce dans toute la gamme de pH couverte par les sauts de sorption. En étudiant l'influence du pH, et également de la nature de l'électrolyte support pour la sorption des ions europium (III), l'objectif est de parvenir à une caractérisation la plus complète possible de l'interface en ce qui concerne la nature des complexes de surface, ceci principalement grâce à la spectrofluorimétrie laser.

1. Etude de la sorption de l'ion europium (III)

Au cours de ce travail, l'étude de la sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium a été réalisée en milieu complexant : en milieu nitrate de potassium. La spéciation de ces ions en solution a montré que deux espèces de l'euporium (III) existaient en solution dans la gamme de pH couverte par les sauts : l'ion europium aquo et la forme nitrate $Eu(NO_3)^{2+}$. De plus, la présence de deux sites de surface pour le matériau a été mise en évidence lors du paragraphe précédent : $\equiv Zr-O$ et $\equiv P-O$. Afin de déterminer quelle espèce vient se fixer à la surface du solide et sur quel(s) site(s) aux différentes températures, une série d'expériences a été réalisée en milieu perchlorique (non complexant) et en milieu nitrique, sur ZrO_2 et sur ZrP_2O_7 . Par comparaison des résultats obtenus pour les deux substrats, pour

différentes conditions expérimentales en électrolyte support, les complexes de surface pourront être identifiés. Les études précédentes de sorption de l'euporium (III) sur ZrP_2O_7 à température ambiante [Drot, 1998] et sur la zircone entre 25°C et 150°C [Eglizaud, 2003] seront d'une aide précieuse, tout comme les résultats obtenus par XPS, peu nombreux, référencés dans la littérature [Alliot, 2003], [Kowal, 2002], [Mercier, 2006].

a. Spectrofluorimétrie laser

Les échantillons utilisés pour cette étude ont été préparés dans des conditions expérimentales proches de celles retenues pour les sauts de sorption : milieu KNO_3 et $NaClO_4$ à 0,5 M, avec une concentration initiale en ions europium de $1,75 \cdot 10^{-4}$ M pour la sorption sur la zircone ($m/V = 80$ g/L), et une concentration initiale en ions europium de $1,25 \cdot 10^{-4}$ M pour le diphosphate de zirconium ($m/V = 15$ g/L). Une série d'expériences a été menée afin d'étudier l'influence de l'électrolyte support, seuls les ions Eu^{3+} étant présents en milieu perchlorique, alors que les espèces Eu^{3+} et $Eu(NO_3)^{2+}$ coexistent en milieu nitrique. Les expériences ont été réalisées aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C), pour des échantillons *in situ* et pour des poudres sèches. L'hypothèse de la formation de précipités d'euporium en solution a été écartée en réalisant les expériences suivantes : la solution mère d'euporium a été ajoutée aux filtrats des échantillons des expériences de solubilité, réalisées au cours du chapitre précédent pour les deux matériaux, dans des conditions de concentrations initiales en cations identiques aux sauts à 25°C et 90°C. Ces expériences ont été réalisées pour des valeurs de pH proches de 2, 5 et 6 pour la zircone, et proches de 1, 3 et 4 pour le diphosphate de zirconium : aucun précipité n'a été observé au bout d'une semaine.

i. Sorption de l'ion Eu(III) sur la zircone

Les sauts de sorption n'ont pas été réalisés pour ce système cation / substrat, mais les résultats obtenus par Eglizaud [Eglizaud, 2003] présentés au chapitre précédent ont montré que la sorption de l'euporium (III) sur la zircone débutait vers $pH = 6$ à température ambiante et que les sauts étaient décalés vers les bas pH avec une augmentation de la température. Pour ces conditions expérimentales, la chimie des ions europium en solution commence à se compliquer avec l'apparition d'espèces hydroxylées et carbonatées. Les expériences ont donc été réalisées sur des échantillons préparés à des pH compris entre 5,5 et 6,0 environ pour l'ensemble des températures, afin de rester dans des conditions de spéciation des ions en

solution les plus simples possibles. La Figure 2.5 présente les spectres enregistrés en milieu perchlorique pour des échantillons *in situ* aux différentes températures : la position (593 et 617 nm) et le rapport des intensités des pics ($I_{593}/I_{617} = 0,4$) n'ont pas été modifiés avec une augmentation de la température, ni avec le retard après excitation laser. Les mêmes observations ont été faites pour les expériences réalisées sur des poudres sèches. Les spectres réalisés en milieu nitrique aux différentes températures, pour des poudres sèches et pour des échantillons *in situ*, ont également montré très peu de différences dans la position et l'intensité relative des pics, comme pour les expériences réalisées en milieu perchlorique. Ces résultats indiquent que seul l'ion europium aquo (Eu^{3+}) est sorbé à la surface de la zircone (site $\equiv\text{Zr-O}$) en milieu KNO_3 , bien qu'il y ait coexistence des formes libre et nitrate en solution.

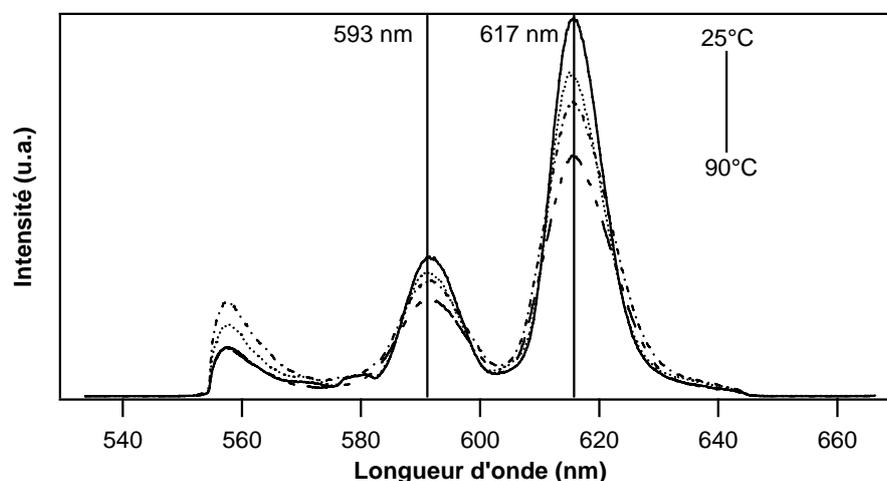


Figure 2.5 : Spectres d'émission de l'Eu(III) obtenus pour des échantillons *in situ* d'europium sorbé sur la zircone, en milieu NaClO_4 à 0,5 M, entre 25°C et 90°C et pour des pH compris entre 5,5 et 6,0 environ.

Le Tableau 2.2 présente l'ensemble des résultats obtenus pour les différentes conditions de température et de nature de l'électrolyte support : un seul temps de vie a été relevé pour tous les échantillons, la valeur étant la même en milieu perchlorique et en milieu nitrique, et correspond à la même entité de surface, la différence entre les échantillons *in situ* et secs étant inférieure à l'incertitude expérimentale. La zircone ne présentant qu'un seul site de surface, le seul temps de vie relevé, et ceci quel que soit le milieu, ne peut correspondre qu'à la formation du même complexe de surface : la sorption de l'ion Eu^{3+} sur le site $\equiv\text{Zr-O}$. Ce résultat montre que **l'électrolyte support est sans influence sur la nature de l'espèce sorbée**, bien qu'il modifie la spéciation des ions en solution. Cette observation concorde avec les résultats obtenus récemment par Rabung *et al.* [Rabung, 2005] lors de la sorption des ions europium (III) sur une argile (montmorillonite) en milieu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: bien que le nitrate d'europium soit observable en solution, aucune influence des ions nitrate n'était observée ni

sur le taux de sorption, ni sur la spéciation des espèces de surface. En appliquant la formule de Horrocks, $6,0 \pm 0,5$ molécules H_2O/OH^- seraient dans la première sphère de coordination du cation sorbé. Cette valeur peut sembler élevée compte tenu de la géométrie du complexe de surface, l'ion $Eu(III)$ étant lié de manière bidentate [Drot, 1998] à la surface du matériau : l'ion ne se trouve pas en solution, ce qui modifie très certainement le rapport entre les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs, et pose donc la question de la transposabilité de l'application de la formule du cation présent en solution au cation sorbé à la surface d'un matériau.

Tableau 2.2 : Temps de vie obtenus par analyse des déclinés de fluorescence de l' $Eu(III)$ pour des échantillons d'europium (III) sorbé sur la zircone aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C), en milieu perchlorique et nitrique, pour des pH compris entre 5,5 et 6,0 environ.

Milieu	Temps de vie (en μs)	
	Echantillons <i>in situ</i>	Poudres sèches
Perchlorate de sodium	160 ± 15	170 ± 15
Nitrate de potassium	160 ± 15	170 ± 15

A titre de comparaison, des mesures de temps de vie ont été effectuées sur des composés d'europium (Tableau 2.3) : les temps de vie mesurés sont constants entre 25°C et 90°C, et diminuent avec le pourcentage massique en europium dans la matrice de Eu_2O_3 à $Gd_{0,9}Eu_{0,1}PO_4$. En effet, la probabilité de désexcitation du niveau fluorescent par interaction ion-ion diminue avec la concentration en ions $Eu(III)$ inhibiteurs. Pour les plus faibles concentrations en ions luminescents dans un solide homogène, le temps de vie est largement contrôlé par la probabilité de transition radiative de l'état excité vers le niveau fondamental. En conséquence, le temps de vie observé augmente avec une diminution de la concentration en ions $Eu(III)$ [Bihari, 1997], [Gentleman, 2005]. D'après les données de la littérature pour l'ion aquo en solution, jusqu'à 100°C, la température est sans effet sur le temps de vie en milieu perchlorique : la désexcitation a été attribuée au seul effet de la première couche d'hydratation, celle-ci restant inchangée avec la température. Cette même propriété a également été mise en évidence pour d'autres lanthanides (samarium, terbium et dysprosium) jusqu'à 100°C environ [Kimura, 2002]. Ce résultat souligne la différence existant entre ces ions lanthanides et l'ion uranyle en solution, pour lequel une chute du temps de vie avec une augmentation de la température a été observée (environ 2 μs à 25°C et 0,2 μs à 60°C) : la

différence entre les deux comportements a été attribuée à la seule force d'hydratation du cation.

Tableau 2.3 : Temps de vie d'Eu(III) dans des composés d'europium (III) et pour les ions aquo en milieu perchlorique entre 25°C et 90°C

Composé	Eu ₂ O ₃	EuPO ₄	Gd _{0,9} Eu _{0,1} PO ₄	Eu ³⁺ (solution)
Temps de vie (µs)	10 ± 1 [Ce travail]	750 ± 75 [Ce travail]	1150 ± 115 [Ce travail]	110 ± 10 [Kimura, 2002]

ii. Sorption de l'ion Eu(III) sur le diphosphate de zirconium

Afin de déterminer si les deux sites de surface de ZrP₂O₇ sont actifs vis-à-vis de la sorption d'une espèce d'europium, et pour déterminer quelle espèce vient se sorber à la surface du matériau, des expériences ont été réalisées en milieu perchlorique et nitrique. A l'aide des résultats précédents de la sorption sur la zircone, les complexes de surface pourront être identifiés. Les expériences ont été réalisées pour des poudres sèches et pour des échantillons *in situ* aux différentes températures, et pour différentes valeurs de pH représentatives de la totalité des sauts de sorption (Tableau 2.4). La Figure 2.6 présente les spectres d'émission pour des échantillons d'europium sorbé sur ZrP₂O₇ en milieu nitrique pour des poudres sèches et pour des échantillons *in situ*.

Tableau 2.4 : Valeurs de pH retenues pour la réalisation des expériences de SLRT pour les échantillons d'europium (III) sorbé sur ZrP₂O₇ dans les différentes conditions expérimentales (température, nature de l'échantillon, nature de l'électrolyte support).

Température (°C)	Milieu perchlorique		Milieu nitrique	
	Sec	<i>In situ</i>	Sec	<i>In situ</i>
25	2,8 / 5,4	2,8 / 5,3	2,8 / 3,3 / 4,0	2,8 / 4,7 / 4,9
50	3,2 / 5,0	3,2 / 5,0	3,2 / 3,8	3,2 / 4,1
75	3,2 / 4,2 / 4,7	3,2 / 4,2 / 4,7	3,2 / 3,6	3,3 / 3,6
90	3,4 / 4,2	3,4 / 4,2	2,8 / 3,5	3,2 / 3,8

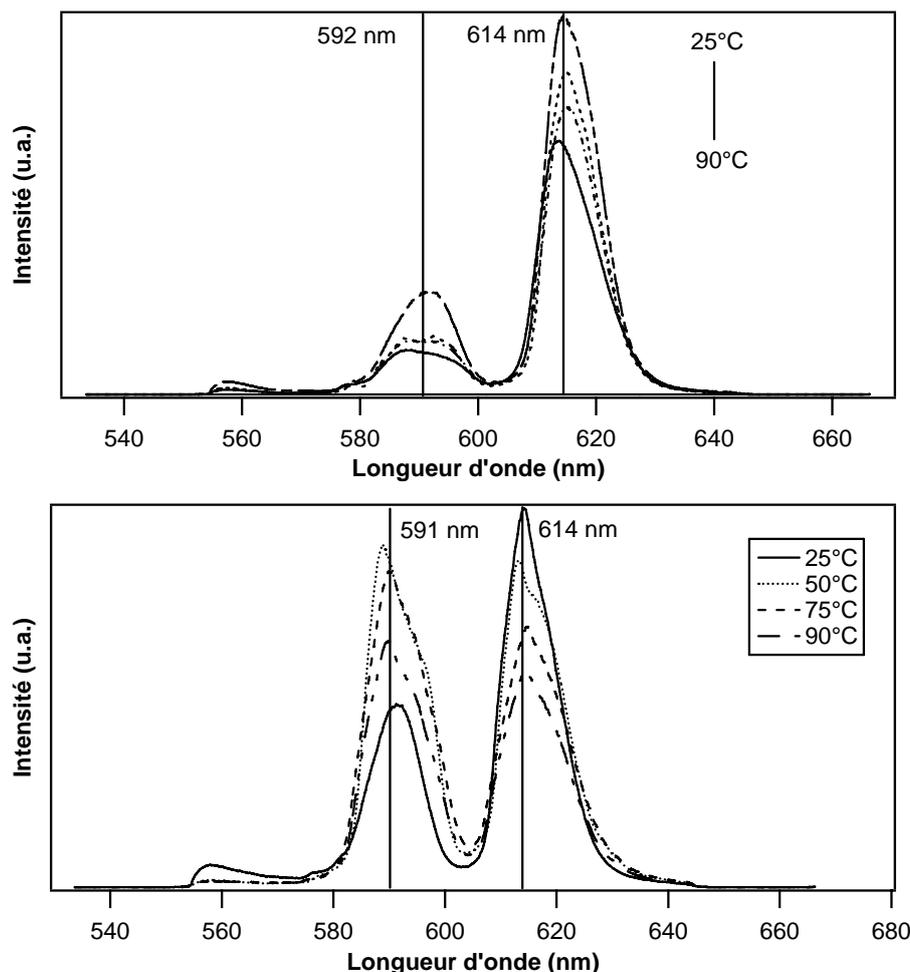


Figure 2.6 : Spectres d'émission pour des échantillons d'europium sorbé sur le diphosphate de zirconium en milieu KNO_3 à 0,5 M aux différentes températures. Les spectres ont été enregistrés sur poudres sèches (en haut) et pour des échantillons *in situ* (en bas), pour des pH proches de 3,0 (voir Tableau 2.4).

Les spectres obtenus pour des poudres sèches aux différentes températures, en milieu perchlorique et nitrique, ont montré peu de différence quant à la position des pics selon le milieu (592 et 614 nm), indiquant que seul l'ion europium aquo se sorbe à la surface de ZrP_2O_7 . Cependant, le rapport des intensités $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ augmente avec la température, et cette tendance est davantage prononcée sur les spectres obtenus pour les échantillons *in situ* : il passe de 0,5 à 25°C à 1,2 à 90°C. L'explication serait un changement de l'environnement chimique du cation métallique associé au caractère hypersensible de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, entraînant un changement de l'intensité de cette transition. De plus, la Figure 2.7 présente les spectres enregistrés pour un échantillon *in situ* d'europium sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C (milieu nitrique et pH proche de 5) pour deux retards différents après excitation laser (10 μs et 1500 μs) : le matériau présentant deux sites de sorption, deux complexes de surface, de temps de vie différents, peuvent être attendus. En conséquence, en

se plaçant à un retard suffisant après l'excitation laser, il est possible de n'observer la signature spectrale que de l'espèce de temps de vie le plus long. En effet, les allures n'étant pas les mêmes, la présence de deux entités différentes à la surface est confirmée. Cette observation peut être expliquée par la présence de deux complexes différents à la surface du matériau, dont l'un serait plus sensible à la température : en comparant avec les résultats obtenus pour la zircone (pas de modification du rapport des intensités avec la nature du milieu ou la température), il s'agit du complexe formé par sorption de l'ion Eu(III) sur le site $\equiv\text{P-O}$. Rappelons qu'une différence de comportement était déjà observée pour les ions uranyle sorbés sur le même matériau : le temps de vie passait de 85 μs à 25°C à 5 μs à 90°C, mais l'allure des spectres n'était pas modifiée. Afin de confirmer ces hypothèses, les déclinés de fluorescence ont été analysés.

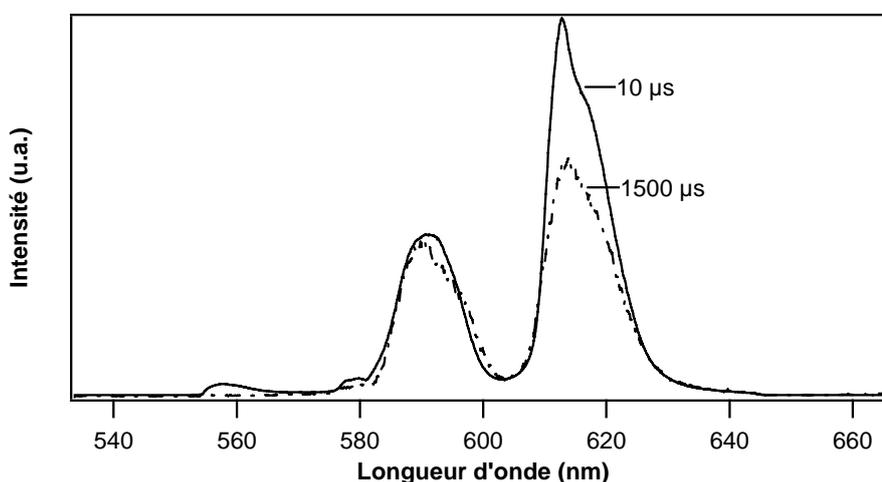


Figure 2.7 : Spectres d'émission pour deux retards différents après excitation laser d'un échantillon d'europium sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C.

Le Tableau 2.5 présente l'ensemble des résultats obtenus pour les différentes conditions expérimentales ; la précision sur les temps de vie est estimée à 10 % environ. Les résultats indiquent la présence simultanée de deux complexes de surface sur les poudres sèches et pour les échantillons *in situ*. Les mêmes temps de vie ont été obtenus en milieu perchlorique et en milieu nitrique, confirmant l'hypothèse que les deux mêmes complexes sont présents en surface, et ceci quelle que soit la nature de l'électrolyte support : l'ion **europium aquo** sorbé sur les sites $\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$. Comme observé précédemment, les temps de vie relevés sur poudres sèches (170 et 520 μs) sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour les échantillons *in situ* (160 et 470 μs) ; cependant les différences se situent dans l'incertitude expérimentale, indiquant qu'il s'agit des mêmes complexes de surface. En

comparant ces valeurs à celles obtenues pour la sorption sur la zircone, un temps de vie peut être attribué à chaque complexe de surface : le plus court (**170 μ s** sur poudres sèches) correspond à la sorption sur le site $\equiv\text{Zr-O}$ et le plus long (**520 μ s** sur poudres sèches) correspond donc à la sorption sur le site $\equiv\text{P-O}$.

Tableau 2.5 : Temps de vie mesurés sur des poudres sèches et des échantillons *in situ* d'ions europium (III) sorbés sur ZrP_2O_7 , en milieu perchlorique et nitrique, aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C). Ces résultats ont été obtenus pour des valeurs de pH représentatives de l'ensemble des sauts (Tableau 2.4).

Milieu	1 ^{er} temps de vie (en μ s)		2 ^e temps de vie (en μ s)	
	<i>In situ</i>	Sec	<i>In situ</i>	Sec
Perchlorate de sodium	160 \pm 15	170 \pm 15	470 \pm 45	520 \pm 50
Nitrate de potassium	160 \pm 15	170 \pm 15	470 \pm 45	520 \pm 50

Considérant ces résultats, le changement des pentes associées aux sauts de sorption observé au cours du premier chapitre peut être expliqué de la façon suivante : la sorption de l'ion europium aquo serait favorisée sur un des deux sites avec une augmentation de la température. Ne connaissant pas les rendements quantiques de fluorescence de chaque espèce, aucune valeur chiffrée ne peut être avancée à partir des facteurs préexponentiels obtenus lors de l'analyse des déclin de fluorescence. Cependant, ces facteurs ne restaient pas constants avec la température (augmentation de la proportion du temps de vie long), ceci permettant toutefois d'expliquer le changement du rapport des intensités observé sur les spectres d'émission.

L'estimation du nombre de molécules d'eau présentes en première sphère de coordination du cation métallique sorbé sur le site phosphate, à partir des temps de vie, indique la présence de $1,6 \pm 0,5$ molécule $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: ce complexe est faiblement hydraté par rapport à celui formé par sorption de l'ion Eu^{3+} sur le site $\equiv\text{Zr-O}$ (6 molécules $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$). Comme précédemment, la transposabilité du calcul du nombre de molécules d'eau d'hydratation de l'ion présent en solution à l'ion sorbé sur le matériau ne semble pas très évidente.

b. Spectroscopie de photoélectrons X

Comme pour les expériences d’XPS ayant servi à déterminer la nature des sites en caractérisant les entités présentes en surface des solides, les échantillons ont été préparés dans des conditions expérimentales les plus simples possibles vis-à-vis de la spéciation des ions europium (III) en solution, tant en milieu perchlorique que nitrique, en se plaçant à des pH les plus bas possibles. Cependant, les concentrations initiales en cations étaient plus élevées, compte tenu des faibles taux de sorption liés aux conditions de pH. Pour les expériences réalisées, les échantillons d’europium sorbé sur ZrP_2O_7 en milieu nitrique et perchlorique à 25°C ont été préparés avec une concentration initiale en cations de 2.10^{-3} M et un rapport m/V de 12,5 g/L et des pH proches de 3. Les spectres enregistrés pour les deux échantillons sont représentés sur la Figure 2.8. L’incertitude expérimentale sur les énergies de liaison a été estimée à 0,3 eV.

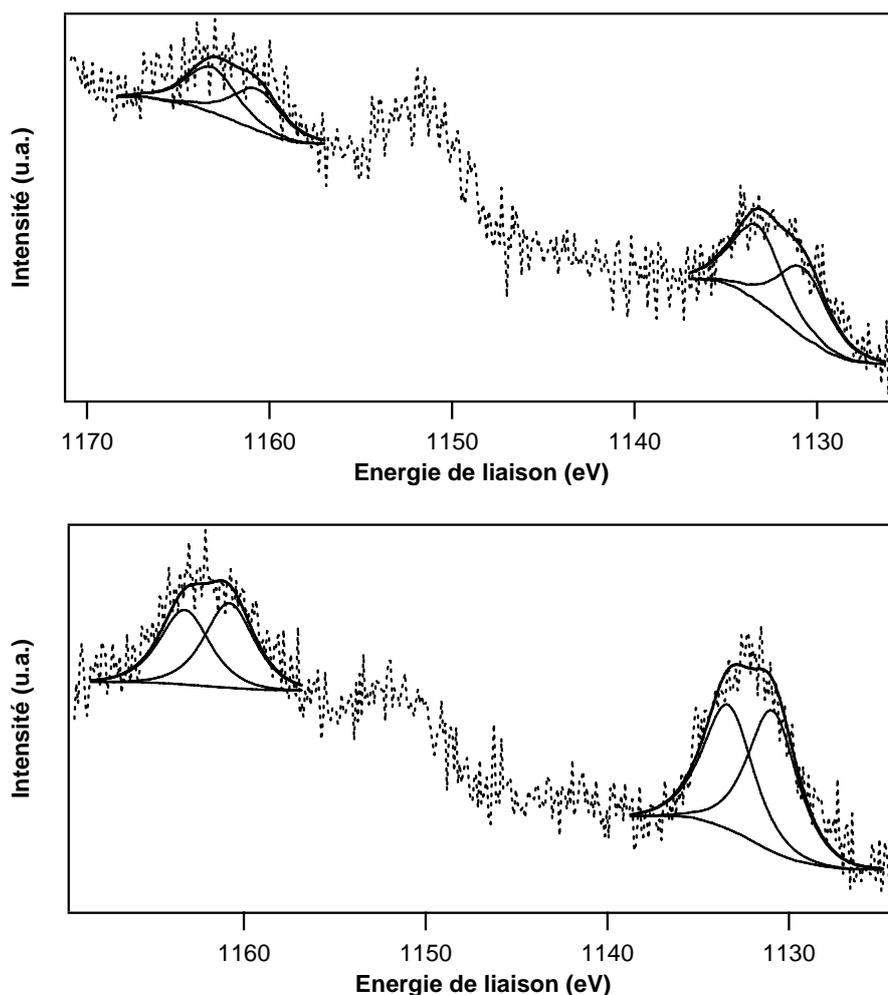


Figure 2.8 : Spectres XPS des orbitales Eu3d pour les échantillons d'europium (III) sorbé sur ZrP_2O_7 à 25°C pour des pH proches de 3 en milieu KNO_3 à 0,5 M (en haut) et en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M (en bas) pour un rapport m/V = 12,5 g/L et une concentration initiale en ions de 2.10^{-3} M.

Pour les deux échantillons, 2 composantes de mêmes énergies de liaison étaient nécessaires pour recomposer les pics photoélectriques $\text{Eu}3d_{5/2}$: 1130,9 eV et 1133,4 eV, écartant ainsi l'hypothèse de la sorption de la forme nitrate, et corroborant les résultats obtenus par SLRT : il y a sorption uniquement de la forme aquo Eu^{3+} . En effet, les valeurs citées dans la littérature [Mercier, 2006] pour le nitrate d'euporium se situent plutôt vers 1136,4 eV, alors que les valeurs obtenues au cours de cette étude sont plus proches de celles reportées pour l'oxyde Eu_2O_3 (1133,7 eV). Malheureusement, pour la différenciation et l'attribution d'une valeur d'énergie de liaison à chaque entité de surface, aucun échantillon d'euporium sorbé sur ZrO_2 n'a pu être analysé, le signal enregistré n'ayant pu être exploité en raison de sa très faible intensité. Cette attribution a donc été réalisée par analogie aux travaux rapportés dans la littérature [Mercier, 2006] : considérant un hétéroatome X pour un composé X-O-Eu, plus X est électronégatif, plus l'énergie de liaison $\text{Eu}3d_{5/2}$ sera élevée. L'atome de zirconium étant moins électronégatif que l'atome de phosphore [Pauling, 1960], l'énergie de liaison la plus basse (**1130,9 eV**) a été attribuée au complexe résultant de la sorption de l'ion euporium (III) sur le site $\equiv\text{Zr-O}$, et donc **1133,4 eV** a été attribuée au complexe résultant de la sorption de l'ion euporium (III) sur le site $\equiv\text{P-O}$. Rappelons que le même ordre a été observé précédemment pour la sorption d' UO_2^{2+} : une énergie de liaison de 380,0 eV de l'orbitale $\text{U}4f_{7/2}$ pour l'ion uranyle sorbé sur le site $\equiv\text{Zr-O}$, et une énergie de liaison de 381,3 eV de l'orbitale $\text{U}4f_{7/2}$ pour le même ion sorbé sur le site $\equiv\text{P-O}$.

c. Comparaison avec les données de la littérature

Relativement peu de données sont recensées dans la littérature concernant l'étude structurale de complexes formés par sorption de l'ion euporium (III) sur des composés phosphatés. Concernant l'analyse par SLRT, Drot *et al.* [Drot, 1998] rapportent un temps de vie de 240 μs attribué à la sorption de l'ion Eu^{3+} sur le site $\equiv\text{Zr-O}$ d'un oxophosphate de zirconium et d'une zircone, valeur légèrement supérieure à celle obtenue au cours de cette étude sur poudre sèche (170 μs), ainsi qu'un temps de vie de 310 μs attribué au complexe formé par sorption de ce même cation sur le site $\equiv\text{P-O}$ d'un diphosphate de zirconium, valeur inférieure à celle obtenue au cours de cette étude sur poudre sèche (520 μs). Deux valeurs de temps de vie ayant été obtenues au cours de cette étude (170 μs et 520 μs sur poudres sèches), l'interprétation est différente de celle rapportée par Drot *et al.* : deux sites de surface sont actifs vis-à-vis de la sorption de l'ion euporium (III) sur le diphosphate de zirconium au cours de ce travail, alors qu'un seul site ne l'était dans les travaux rapportés par Drot *et al.*

Afin de comparer les valeurs obtenues expérimentalement au cours de ce travail par spectroscopie de photoélectrons X pour la sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 avec des valeurs référencées dans la littérature, les Tableaux 2.6 et 2.7 présentent quelques valeurs d'énergies de liaison des orbitales $Eu3d_{5/2}$ d'échantillons d'europium (III) sorbé sur différentes matrices, et de composés d'europium.

Tableau 2.6 : Energies de liaisons de l'orbitale $Eu3d_{5/2}$ d'échantillons d'europium (III) sorbé sur différentes matrices en milieu perchlorique à température ambiante.

Matrice	Energie de liaison de l'orbitale $Eu3d_{5/2}$ (eV)	Site attribué	Référence
$\gamma-Al_2O_3$	1134,5	$\equiv Al-O$	[Kowal, 2004b]
$\alpha-Al_2O_3$	1135,4	$\equiv Al-O$	[Alliot, 2003]
SiO_2	1134,5 et 1135,9	$\equiv Si-O$	[Kowal, 2004b]
ZrP_2O_7	1130,9 et 1133,4	$\equiv Zr-O$ et $\equiv P-O$	Ce travail

Tableau 2.7 : Energies de liaison de l'orbitale $Eu3d_{5/2}$ de composés d'europium (III).

Composé	Energie de liaison de l'orbitale $Eu3d_{5/2}$ (eV)	Référence
$Eu(OH)_3$	1134,8	[Alliot, 2003]
$Eu_2(CO_3)_3$	1135,3	[Mercier, 2006]
$Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$	1133,9	[Kowal, 2002]
$Eu(NO_3)_3$	1136,4	[Mercier, 2006]
Eu_2O_3	1133,7	[Mercier, 2006]
	1133,8	[Kowal, 2002]

Les énergies de liaison de l'orbitale $Eu3d_{5/2}$ obtenues au cours des expériences de spectroscopie de photoélectrons X pour les échantillons d'europium sorbé sur ZrP_2O_7 se situent vers celles de l'oxyde reportées par Mercier *et al.* [Mercier, 2006], étant également inférieures aux valeurs reportées pour la sorption de l'europium (III) sur la silice ou sur l'alumine. Par ailleurs l'hypothèse d'une forme carbonatée ou hydrolysée de l'europium sorbée à la surface du matériau peut être exclue d'après les valeurs du Tableau 2.7.

d. Conclusion

Les expériences de spectrofluorimétrie laser menées sur les deux matériaux, et dans différentes conditions expérimentales, ont permis de déterminer le nombre de complexes présents à la surface de chaque substrat et de les identifier par comparaisons. Pour la **zircon**, seule l'espèce Eu^{3+} est présente sur le site $\equiv\text{Zr-O}$, l'absence de la forme nitrate ayant été confirmée par XPS. Par ailleurs, seul l'**ion europium (III)** se trouve sorbé sur les deux sites de surface du diphosphate de zirconium ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$), indépendamment du milieu considéré, ces résultats ayant également été confirmés par spectroscopie de photoélectrons X. Le pH et la température n'ont pas affecté la nature des complexes formés à la surface des deux matériaux ; cependant le changement de pente associée aux sauts de sorption de l'ion Eu^{3+} sur ZrP_2O_7 peut être attribué à la sorption préférentielle de l'ion europium aquo sur un site avec une augmentation de la température. Comme précédemment pour le diphosphate de zirconium, le comportement des complexes de surface peut être comparé à celui de matrices d'europium solides et à celui de l'ion europium aquo en milieu perchlorique : dans tous les cas, aucune modification des temps de vie n'a été observée avec la température.

2. Etude de la sorption de l'ion uranyle

Pour rendre compte de la totalité des équilibres mis en jeu sur les intervalles de pH correspondants aux sauts de sorption des ions uranyle sur les deux matériaux, il faut analyser des échantillons préparés à des pH plus élevé. Le maximum de sorption des sauts présentés au premier chapitre débute vers $\text{pH} = 3,5$ environ pour le diphosphate de zirconium à toutes les températures : dans ce domaine de pH, l'ion uranyle reste largement majoritaire en solution, comme l'ont montré les diagrammes de spéciation. Pour l'oxyde de zirconium, le maximum de sorption à température ambiante débute vers $\text{pH} = 6,5$ et n'est que peu déplacé vers les bas pH avec une augmentation de la température : dans ce domaine de pH, la spéciation en solution commence à se compliquer. Pour la zircon, plusieurs hypothèses avaient été envisagées à haut pH : la sorption d'un complexe monomère hydrolysé ou d'un complexe polymère hydrolysé. La démarche employée a été la même que celle pour l'étude de la sorption des ions europium : utiliser la complémentarité des techniques spectroscopiques et les résultats de l'étude de la sorption sur l'oxyde de zirconium pour l'étude de la sorption sur le diphosphate de zirconium. L'apport des données de la littérature concernant la sorption des ions uranyle sur une zircon monoclinique réalisée à température ambiante sera également

très utile, étant donné le nombre d'hypothèses envisagées, notamment lors de l'étude par SLRT [Lomenech, 2003].

a. Spectroscopie de photoélectrons X

Au cours de l'étude de la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium, la spéciation des ions en solution n'intervenant presque pas, les mêmes entités sont attendues à la surface du matériau : uniquement la sorption des ions UO_2^{2+} sur les différents sites ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$) est attendue. En revanche, pour la zircone, la spéciation intervient pour la partie haute des sauts de sorption : l'analyse d'un échantillon préparé pour une valeur de pH plus élevée est nécessaire afin d'identifier le complexe de surface. Pour cela, un échantillon d'uranyle ($[\text{U}^{\text{VI}}]_{\text{initiale}} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $m/V = 75 \text{ g/L}$) sorbé sur ZrO_2 à 25°C et à $\text{pH} = 4,7$ a été analysé. Une seule composante est nécessaire pour recomposer le pic photoélectrique $\text{U}4f_{7/2}$, d'énergie de liaison valant $379,8 \text{ eV}$, et correspond à l'incertitude expérimentale près, à la valeur trouvée précédemment ($380,1 \text{ eV}$) pour un échantillon préparé à $\text{pH} = 3,0$. Cette observation met en évidence la présence de la même entité à la surface du matériau, mais ne peut écarter la présence simultanée d'une deuxième entité possédant la même énergie de liaison, à l'incertitude expérimentale près, comme le rapportent Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003] pour l'étude de la sorption de l'ion uranyle sur une zircone monoclinique ($381,5 \text{ eV}$ pour UO_2^{2+} et $381,7 \text{ eV}$ pour $\text{UO}_2(\text{OH})^+$).

Cependant, la spéciation des ions en solution intervenant pour ces valeurs de pH, l'hypothèse de la sorption d'une espèce carbonatée peut être écartée par analyse du pic photoélectrique correspondant à l'orbitale $\text{C}1s$ (Figure 2.9). En effet, dans l'hypothèse de la sorption d'une espèce carbonatée, un pic supplémentaire par rapport à celui du carbone de contamination devrait être observé sur le spectre correspondant à l'orbitale $\text{C}1s$ vers 288 eV . Or, une seule composante est nécessaire à la recombinaison du pic correspondant au carbone. Ce résultat confirme l'hypothèse émise après l'étude de la spéciation des ions uranyle en solution au cours du chapitre précédent et réduit la liste des espèces potentiellement sorbées sur la zircone à haut pH : l'espèce présente en surface à haut pH n'est **pas un complexe carbonaté** de l'uranyle.

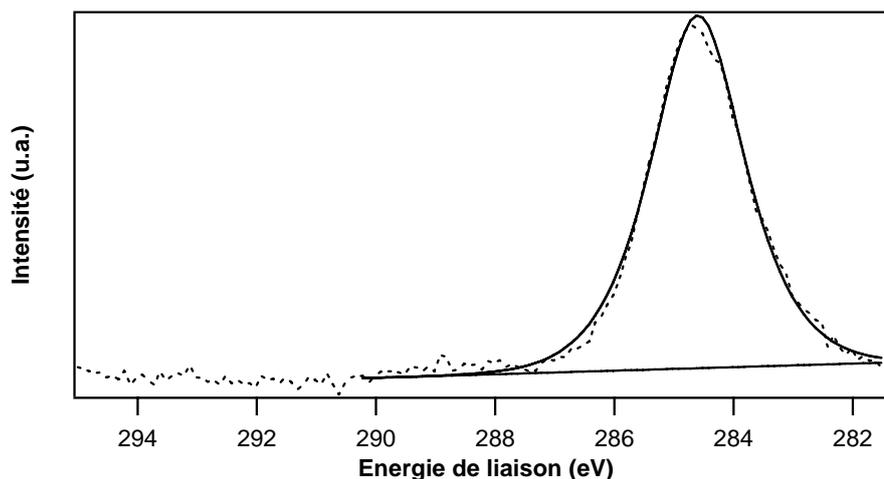


Figure 2.9 : Spectre XPS de l'orbitale C1s pour un échantillon d'uranyle sorbé sur la zircone, préparé à 25°C, de pH proche de 5 et avec une concentration initiale en ions uranyle de $1,75 \cdot 10^{-4}$ M (m/V = 75 g/L).

b. Spectrofluorimétrie laser

Les expériences ont été réalisées aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C) sur des poudres sèches et des échantillons *in situ* préparés dans les mêmes conditions de concentrations massiques en poudre (ZrO_2 : m/V = 80 g/L ; ZrP_2O_7 : m/V = 15 g/L) et de concentrations initiales en ions uranyle (ZrO_2 : $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 1,75 \cdot 10^{-4}$ M ; ZrP_2O_7 : $[UO_2^{2+}]_{initiale} = 10^{-4}$ M) que pour la détermination de la nature des sites de sorption. Les expériences ont été réalisées en milieu $NaClO_4$, à différents pH permettant de rendre compte de la totalité des sauts de sorption.

i. Sorption de l'ion uranyle sur la zircone

Les spectres obtenus par spectrofluorimétrie laser sur des échantillons *in situ* sorbés aux différentes températures pour des valeurs de pH inférieures ou proches de 3 sont du type de ceux présentés sur la Figure 2.10. Sur la Figure 2.11 sont représentés les spectres obtenus pour des échantillons d'uranyle sorbé sur la zircone pour des valeurs de pH supérieures ou proches de 5 sans retard, et avec un retard de 100 μs après excitation laser. Ces valeurs de pH correspondent au début et à la fin des sauts de sorption. Les résultats obtenus pour les différentes conditions expérimentales de température et de pH sont présentés dans le Tableau 2.8 ; la précision sur les temps de vie est estimée à 10 % environ.

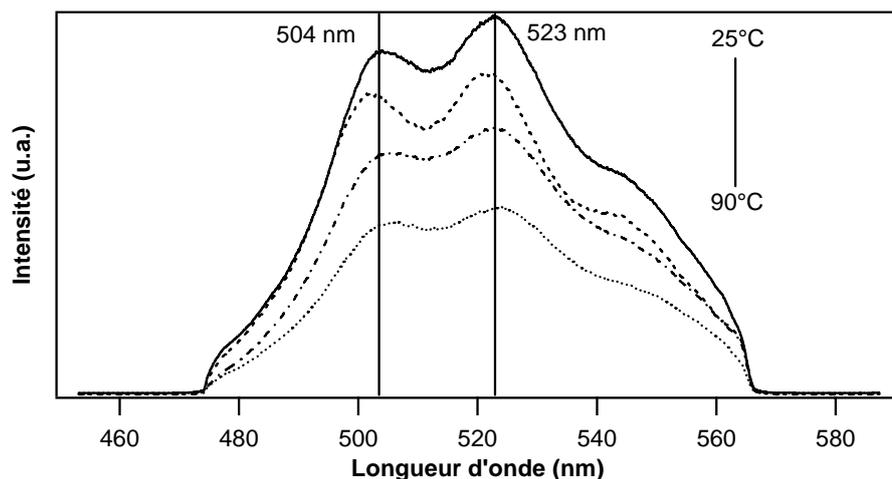


Figure 2.10 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrO_2 en milieu $NaClO_4$ à 0,1 M aux différentes températures pour des pH proches de 3 sans retard après l'excitation laser (identiques à la Figure 2.2).

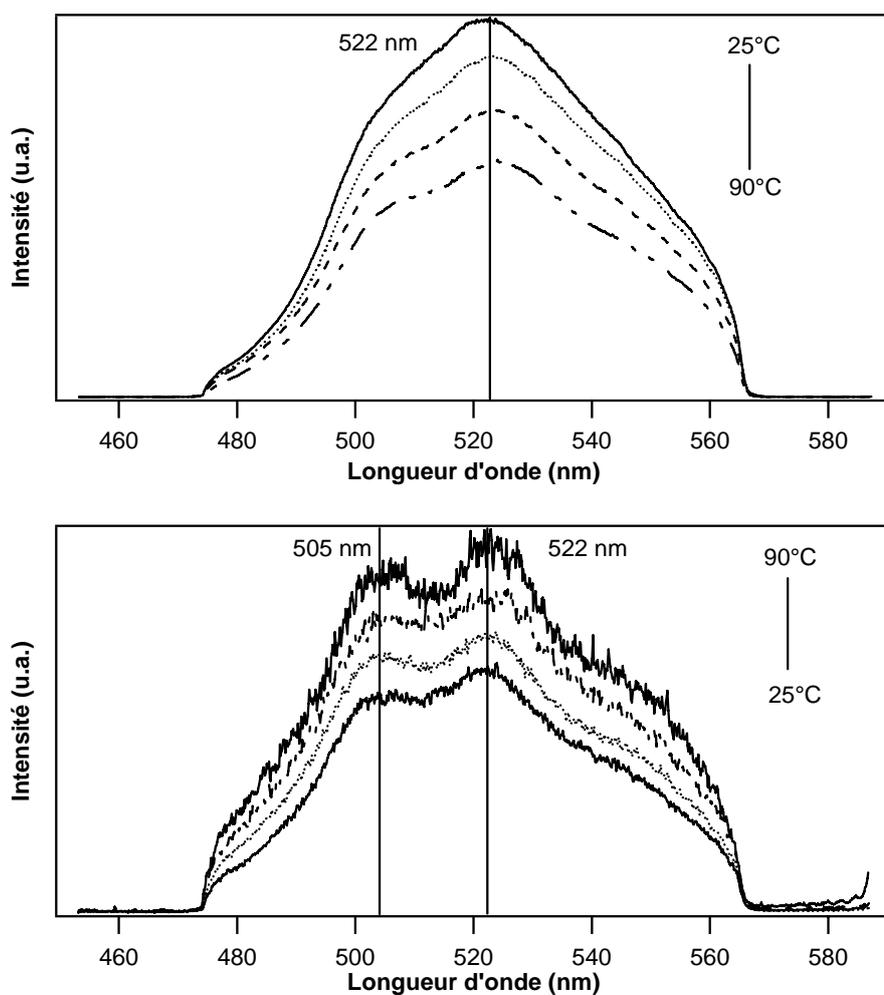


Figure 2.11 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrO_2 en milieu $NaClO_4$ à 0,1 M aux différentes températures à des pH supérieurs à 5 sans retard (en haut) et avec un retard de 100 μs après l'excitation laser (en bas).

En comparant les spectres présentés sur la Figure 2.11, il apparaît clairement que les spectres de l'uranyle sorbé sur ZrO_2 à plus haut pH sans retard après l'excitation laser diffèrent de ceux obtenus pour l'uranyle sorbé à plus bas pH (pH proches de 3, Figure 2.10). Pour ces derniers, aucune modification n'était observée avec le retard après excitation laser. En comparant les allures des spectres d'émission pour les échantillons sorbés à plus haut pH sans retard et avec un retard de 100 μs , la présence de deux complexes de surface différents peut être observée. L'allure des spectres obtenus pour un pH proche de 5 avec un retard de 100 μs correspondant à celle de l'uranyle sorbé à plus bas pH, il peut être conclu que la même espèce est présente à la surface du matériau pour ces conditions de pH (entre 3 et 5 environ) et à toutes les températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C). Par conséquent, la même espèce (UO_2^{2+}) est présente à la surface de ZrO_2 sur toute la plage de pH couverte par les sauts de sorption (pH compris entre 2 et 5,5 environ), et une augmentation du pH entraîne la sorption d'une deuxième espèce présente en solution. Par ailleurs, deux pics sont nettement visibles à bas pH et à haut pH avec retard (vers 505 nm et 522 nm), alors qu'à haut pH et sans retard, une seule bande large est observée vers 522 nm. Pour identifier la deuxième espèce d'uranyle sorbée à la surface de la zircone dans la deuxième partie des sauts par son temps de vie, les déclinés de fluorescence ont été analysés pour les différents échantillons.

Tableau 2.8 : Temps de vie obtenus pour des échantillons d'uranyle sorbé sur la zircone sur poudres sèches et pour des échantillons *in situ*, pour différents pH et en milieu $NaClO_4$ à 0,1 M, aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C).

Température (°C)	Echantillons <i>in situ</i>		Poudres sèches	
	pH	Temps de vie (en μs)	pH	Temps de vie (en μs)
25	3,4	18 ± 2	2,7	20 ± 2
	5,8	18 ± 2 et 3 ± 1	4,7	20 ± 2 et 8 ± 1
50	2,7	18 ± 2	3,0	20 ± 2
	5,8	18 ± 2 et 3 ± 1	5,4	20 ± 2 et 8 ± 1
75	3,2	18 ± 2	2,6	20 ± 2
	5,5	18 ± 2 et 3 ± 1	5,3	20 ± 2 et 8 ± 1
90	3,5	18 ± 2	2,8	20 ± 2
	5,8	18 ± 2 et 3 ± 1	5,1	20 ± 2 et 8 ± 1

D'après les données du Tableau 2.8, les mêmes observations que précédemment peuvent être faites : le même nombre de temps de vie a été trouvé sur les poudres sèches et

pour les échantillons *in situ*, avec des temps de vie plus longs sur poudres sèches, la température étant sans effet sur la valeur des temps de vie (échantillons secs et *in situ*). Bien que les temps de vie obtenus pour des poudres sèches soient légèrement supérieurs à ceux obtenus pour des échantillons *in situ*, ils peuvent être attribués aux mêmes entités de surface, les mesures ayant été réalisées pour des conditions de pH identiques. L'hypothèse d'espèces sorbées différentes au début et à la fin des sauts est confirmée : en bas du saut de sorption, un seul temps de vie a été observé (20 μ s sur poudres sèches), correspondant à la sorption de l'ion **uranyle aquo** ; à haut pH, deux temps de vie ont été observés, le plus long étant identique au plus bas pH, confirmant l'hypothèse de l'étude de l'allure des spectres (sorption d' UO_2^{2+}). Le deuxième temps de vie (8 μ s sur poudres sèches) pourrait correspondre à une espèce hydrolysée, et en étudiant les diagrammes de spéciation aux différentes températures, trois espèces hydrolysées monomère et polymères pourraient être envisagées : $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO})_3(\text{OH})_5^+$. Plusieurs hypothèses étant possibles, le complexe de surface a été identifié par son temps de vie à l'aide des valeurs référencées dans la littérature : sur une zircone monoclinique à température ambiante et à $\text{pH} > 5$, un temps de vie de 8 μ s a été rapporté par Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003] et attribué à la sorption de l'espèce monomère $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ à la surface du matériau. La même valeur de temps de vie étant obtenue expérimentalement au cours de cette étude, et ceci à toutes les températures, la présence simultanée de UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ à la surface du matériau pour des pH correspondants à la partie haute des sauts de sorption peut être avancée. Bien que deux entités aient été identifiées à la surface de ZrO_2 par SLRT à haut pH, une seule énergie de liaison des orbitales $\text{U}4f_{7/2}$ (380,1 eV) a été obtenue en XPS, comme Lomenech *et al.* qui rapportent la même énergie de liaison pour les deux espèces [Lomenech, 2003].

ii. Sorption de l'ion U(VI) sur le diphosphate de zirconium

L'allure des spectres d'émission est identique à ceux présentés sur la Figure 2.12, et ceci quels que soient le pH, la température et la nature de l'échantillon (sec ou *in situ*). Les résultats des analyses des déclins de fluorescence, obtenus pour différentes conditions expérimentales, sont présentés dans le Tableau 2.9 ; la précision sur les temps de vie est estimée à 10 % environ.

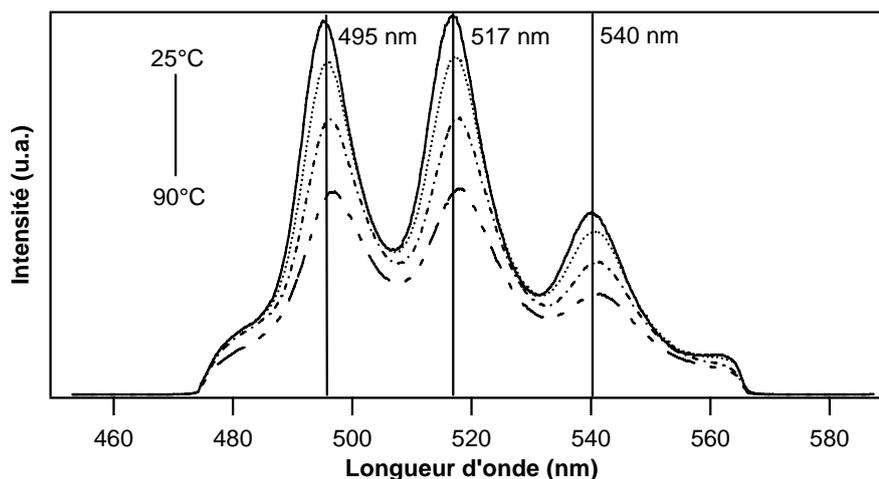


Figure 2.12 : Spectres d'émission d'échantillons *in situ* d'ions uranyle sorbés sur ZrP_2O_7 en milieu $NaClO_4$ à 0,5 M aux différentes températures, pour des pH proches de 2 (identiques à la Figure 2.2).

Sur les spectres présentés sur la Figure 2.12, trois pics distincts peuvent être observés à 495 nm, 517 nm et 540 nm (le décalage des longueurs d'onde observé étant de l'ordre de la résolution du spectromètre). Aucune modification n'étant observée quant à la position et l'intensité relative des pics, les mêmes espèces sont trouvées sorbées à la surface du matériau, et ceci quels que soient le pH et la température. A bas pH, deux temps de vie attribués à la sorption des ions uranyle sur les sites $\equiv Zr-O$ et $\equiv P-O$ étaient relevés : il semblerait donc que seul l'ion uranyle aquo soit présent à la surface de ZrP_2O_7 tout au long des sauts de sorption. Pour vérifier cette hypothèse, les déclins de fluorescence ont été analysés pour différentes conditions expérimentales de pH et de température.

Les données reportées dans le Tableau 2.9 montrent qu'il y a concordance entre le nombre de temps de vie obtenus sur poudres sèches et pour les échantillons *in situ*, confirmant l'hypothèse de deux complexes de surface présents simultanément à la surface de ZrP_2O_7 , et ceci quelque soient le pH et la température. En considérant les valeurs obtenues sur poudres sèches entre 25°C et 90°C et pour des pH représentatifs de l'ensemble des sauts de sorption, il s'agirait d' UO_2^{2+} sorbé sur le site $\equiv Zr-O$ (20 μs) et sur le site $\equiv P-O$ (130 μs), ceux-ci ayant été identifiés précédemment. Les mesures ayant été réalisées pour des valeurs de pH identiques sur poudres sèches et pour des échantillons *in situ*, le temps de vie de 20 μs obtenu sur poudres sèches peut être attribué à la même entité de surface que le temps de vie de 18 μs obtenu pour les échantillons *in situ* ; de même, le temps de vie de 130 μs obtenu sur poudre sèche peut être attribué au même complexe de surface que le temps de vie obtenu pour les échantillons *in situ* diminuant de 85 μs à 25°C à 5 μs à 90°C. Ces résultats sont confirmés par

le fait que l'allure des spectres, la position et l'intensité des pics d'émission ne sont pas modifiées avec le pH et la température.

Tableau 2.9 : Temps de vie obtenus pour des échantillons d'uranyle sorbé sur le diphosphate de zirconium pour différents pH représentatifs de l'ensemble des sauts de sorption et pour différentes températures en milieu NaClO₄ à 0,5 M, pour des échantillons *in situ* et des poudres sèches.

Température (°C)	Echantillons <i>in situ</i>		Poudres sèches	
	pH	Temps de vie (en μs)	pH	Temps de vie (en μs)
25	1,5	18 ± 2 et 85 ± 9	1,5	20 ± 2 et 130 ± 15
	3,5	18 ± 2 et 85 ± 9	2,6	20 ± 2 et 130 ± 15
50	1,9	18 ± 2 et 45 ± 5	1,9	20 ± 2 et 130 ± 15
	3,4	18 ± 2 et 45 ± 5	2,8	20 ± 2 et 130 ± 15
75	2,1	18 ± 2 et 8 ± 1	2,1	20 ± 2 et 130 ± 15
	3,3	18 ± 2 et 8 ± 1	3,4	20 ± 2 et 130 ± 15
90	3,2	18 ± 2 et 5 ± 1	2,1	20 ± 2 et 130 ± 15
			3,3	20 ± 2 et 130 ± 15

c. Conclusion

L'ensemble de ces résultats, obtenus principalement par spectrofluorimétrie laser, a permis d'identifier la nature des complexes de surface formés sur les deux matériaux, et ceci sur toute la gamme de pH couverte par les sauts de sorption aux différentes températures. A bas pH, uniquement la sorption de l'ion **uranyle aquo** sur le site ≡Zr-O de la zircone a été observée (temps de vie de 20 μs sur poudres sèches), alors que pour les pH correspondants à la deuxième partie des sauts de sorption, la présence de deux espèces a été observée : **UO₂²⁺** et **UO₂(OH)⁺**, celle-ci ayant été identifiée par son temps de vie (8 μs sur poudres sèches) référencé dans la littérature, l'hypothèse de la sorption d'une espèce carbonatée ayant été écartée par XPS. Concernant la sorption sur ZrP₂O₇, seul l'ion **UO₂²⁺** se trouve sorbé à la surface du matériau sur les deux sites (≡Zr-O et ≡P-O, de temps de vie respectifs de 20 μs et 130 μs sur poudres sèches) tout au long des sauts de sorption et aux différentes températures. Comme lors de l'étude de la sorption des ions europium, la température n'a pas affecté la nature des complexes formés à la surface des deux matériaux, ceux-ci étant les mêmes de 25°C à 90°C.

CONCLUSION

Ce deuxième chapitre a permis de définir expérimentalement les équilibres mis en jeu au cours des réactions de sorption des ions uranyle sur la zircone et des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium en utilisant conjointement la spectroscopie de photoélectrons X et la spectrofluorimétrie laser, et ceci à toutes les températures étudiées : 25°C, 50°C, 75°C et 90°C.

Dans un premier temps, les sites de surface ont été identifiés aux différentes températures : un seul type de site existe à la surface de la zircone ($\equiv\text{Zr-O}$) alors que le diphosphate de zirconium présente deux sites de sorption : $\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$. Les différentes espèces sorbées à la surface des matériaux, à toutes les températures, ont ensuite été identifiées :

- pour la zircone, au début des sauts de sorption, seul **l'ion uranyle aquo** est sorbé, alors que vers la fin du saut les espèces UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ sont sorbées à la surface du matériau.
- pour le diphosphate de zirconium, **seul l'ion uranyle aquo** est sorbé à la surface du matériau sur les deux sites, et ceci tout au long des sauts et à toutes les températures.
- en ce qui concerne la sorption de l'ion europium (III) en milieu nitrique sur ZrP_2O_7 , une série d'expériences a permis de montrer que **seul l'ion europium aquo** était sorbé, à toutes les températures, sur les deux sites de surfaces : $\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$, bien que les formes Eu^{3+} et $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ coexistent en solution d'après les diagrammes de spéciation.

Les expériences de SLRT effectuées sur des échantillons *in situ* d'europium (III) et d'uranyle sorbés sur ZrP_2O_7 ont révélé un caractère propre aux complexes formés par sorption des cations sur le site $\equiv\text{P-O}$: une modification du rapport des intensités des pics d'émission pour les échantillons d'europium sorbé sur le matériau, et une diminution du temps de vie des échantillons d'uranyle sorbé en fonction de la température, le comportement de ces derniers complexes de surface se rapprochant des ions aquo en solution. Dans le même temps, aucune modification n'a été observée pour les complexes d'europium (III) et d'uranyle sorbés sur le

site $\equiv\text{Zr-O}$, tant pour ZrP_2O_7 que pour ZrO_2 . Par contre, pour les poudres sèches, aucune modification n'a été observée au cours des différentes expériences (europium et uranyle) sur les valeurs des temps de vie.

Cette étude structurale confirme la validité de l'ensemble de la démarche expérimentale entreprise : l'utilisation conjointe de deux techniques spectroscopiques complémentaires, dont la spectroscopie de photoélectrons X pour laquelle l'étude sur des échantillons *in situ* n'est pas possible, indiquant également que les étapes de filtration et de lavage n'ont pas désorbé quantitativement une espèce présente à la surface des matériaux. Les résultats ont mis en évidence que pour le diphosphate de zirconium, les deux sites de surface envisagés sont actifs vis-à-vis de la sorption des ions uranyle et europium (III), et que la nature de l'électrolyte support employé au cours de la sorption du lanthanide n'a pas d'influence sur la nature de l'espèce sorbée à la surface du matériau. Finalement, la température n'a pas d'influence sur la nature du complexe de surface formé, et ceci quel que soit le matériau étudié, bien qu'elle modifie la spéciation des ions en solution.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce chapitre a permis d'identifier les différents complexes de surface formés pour les systèmes étudiés à toutes les températures. Les équilibres de sorption ayant été définis expérimentalement et qualitativement, ces données vont maintenant permettre de simuler les données macroscopiques obtenues au cours du premier chapitre de ce mémoire en contraignant fortement le code de calcul.

Références bibliographiques

- [Alliot, 2003] : Alliot C., Sorption de lanthanides et actinides en présence de complexants organiques simples. Approche thermodynamique et spectroscopique, Thèse, Université d'Evry Val d'Essonne, 2003.
- [Bénard, 1994] : Bénard P., Louër D., Dacheux N., Brandel V., and Genet M., $U(VO_2)(PO_4)_2$, a new mixed-valence uranium orthophosphate: *ab initio* structure determination from powder diffraction data and optical and X-ray photoelectron spectra, *Chem. Mater.*, **6** (7), 1049-1058 (1994).
- [Bihari, 1997] : Bihari B., Eilers H., and Tissue B. M., Spectra and dynamics of monoclinic Eu_2O_3 and $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals, *J. Lumin.*, **75**, 1-10 (1997).
- [Briggs, 1996] : Briggs D., and Seah M. P., Practical Surface Analysis Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Second Edition, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
- [Carnall, 1976] : Carnall W. T., The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North Holland Publishing, Amsterdam (1976).
- [Carnall, 1988] : Carnall W. T., Goodman G. L., Rajnak K., Rana R. S., A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 , Report ANL-88-8, Argonne National Laboratory, Argonne (1988).
- [Chisholm-Brause, 2004] : Chisholm-Brause C. J., Berg J. M., Little K. M., Matzner R. A., and Morris D. E., Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 366-382 (2004).
- [Dacheux, 1995] : Dacheux N., Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisation et lixiviation, Thèse, Université Paris XI, Orsay, 1995.
- [Dacheux, 1996] : Dacheux N., Brandel V., Genet M., Bak K., and Berthier C., Solid solutions of uranium and thorium phosphates: synthesis, characterization and X-ray photoelectron spectroscopy, *New J. Chem.*, **20**, 301-310 (1996).
- [Drot, 1998] : Drot R., Simoni E., Alnot M., and Ehrhardt J. J., Structural environment of uranium(VI) and europium(III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and Optical spectroscopy studies, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 410-416 (1998).

- [Eliet, 2000] : Eliet V., Grenthe I., and Bidoglio G., Time-resolved laser-induced fluorescence of uranium (VI) hydroxo-complexes at different temperatures, *Appl. Spectrosc.*, **54** (1), 99-105 (2000).
- [Eglizaud, 2003] : Eglizaud N., Etude des phénomènes de sorption à haute température : cas de l'europium sur la zircone, Projet de fin d'étude, CPE Lyon, ENSCP, EdF, 2003.
- [Froideval, 2003] : Froideval A., Del Nero M., Barillon R., Hommet J., and Mignot G., pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system : an XPS study, *J. Colloid Interface Sci.*, **266**, 221-235 (2003).
- [Geipel, 2006] : Geipel G., Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 844-854 (2006).
- [Gentleman, 2005] : Gentleman M. M., and Clarke D. R., Luminescence sensing of temperature in pyrochlore zirconate materials for thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1264-1269 (2005).
- [Hedhili, 2000] : Hedhili M. N., Yakshinskiy B. V., and Madey T. E., Interaction of water vapour with UO₂ (001), *Surf. Sci.*, **445**, 512-525 (2000).
- [Horrocks, 1979] : Horrocks W., and Sudnick D. R., Lanthanide ions probe of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334-340 (1979).
- [Kimura, 1998] : Kimura T., Kato Y., Takeishi H., and Choppin G. R., Comparative study on the hydration states of Cm(III) and Eu(III) in solution and in cation exchange resin, *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 719-722 (1998).
- [Kimura, 2002] : Kimura T., Nagaishi R., Arisaka M., Ozaki T., and Yoshida Z., Instrumental development for spectroscopic speciation of f-elements in hydrothermal solutions: luminescence properties of lanthanide (III) ions, *Radiochim. Acta*, **90**, 715-719 (2002).
- [Kirishima, 2004a] : Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O., and Yoshida Z., Speciation study on uranium (VI) hydrolysis at high temperatures and pressures, *J. Alloys Compd.*, **374**, 277-282 (2004).
- [Kirishima, 2004b] : Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O., and Yoshida Z., Speciation study on complex formation of uranium(VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, *Radiochim. Acta*, **92**, 889-896 (2004).
- [Kowal, 2002] : Kowal-Fouchard A., Etude des mécanismes de rétention des ions U(VI) et Eu(III) sur les argiles : influence des silicates, Thèse, Université Paris XI, Orsay, 2002.

- [Kowal, 2004a] : Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E., and Ehrhardt J. J., Use of spectroscopic techniques for uranium(VI)/montmorillonite interaction modelling, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1399-1407 (2004).
- [Kowal, 2004b] : Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E., Marmier N., Fromage F., and Ehrhardt J. J., Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite, *New J. Chem.*, **28**, 864-869 (2004).
- [Kwok, 1997] : Kwok R. W. M., XPSPeak95 version 3.0, The Chinese University of Hong-Kong, 1997.
- [Lomenech, 2003] : Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., and Mielczarski J., Sorption of uranium(VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 221-232 (2003).
- [Mercier, 2006] : Mercier F., Alliot C., Bion L., Thromat N., and Toulhoat P., XPS study of Eu(III) coordination compounds: core level binding energies in solid mixed-oxo-compounds $\text{Eu}_m\text{X}_n\text{O}_y$, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **150**, 21-26 (2006).
- [Moll, 1998] : Moll H., Geipel G., Brendler V., Bernhard G., and Nitsche H., *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 765-768 (1998).
- [Moulin, 1991] : Moulin C., Decambox P., and Mauchien P., Analytical applications of time-resolved laser-induced fluorescence in the nuclear fuel cycle, *Journal de Physique IV*, Colloque C7, **1**, 677-680 (1991).
- [Moulin, 1995] : Moulin C., Decambox P., Moulin V., and Decailon J. G., Uranium speciation in solution by time-resolved laser-induced fluorescence, *Anal. Chem.*, **67** (2), 348-353 (1995).
- [Nagaishi, 1998] : Nagaishi R., Kimura T., Inagawa I., and Kato Y., Isotope and temperature effects on photochemical reactions of uranyl ion in H_2O - D_2O mixtures, *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 794-798 (1998).
- [Ordoñez-Regil, 2002] : Ordoñez-Regil E., Drot R., and Simoni E., Sorption of uranium(VI) onto lanthanum phosphate surfaces, *Langmuir*, **18** (21), 7977-7984 (2002).
- [O'Reilly, 2005] : O'Reilly J. P., Butts C. P., l'Anson I. A., and Shaw A. M., Interfacial pH at an isolated silica-water surface, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1632-1633 (2005).
- [Pauling, 1960] : Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, third Edition, Cornell University, Ithaca, 1960.
- [Rabung, 2000] : Rabung T., Stumpf Th., Geckeis H., Klenze R., and Kim J. I., Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling, *Radiochim. Acta*, **88**, 711-716 (2000).

- [Rabung, 2002] : Rabung T., Bauer A., Coppin F., Fanghänel, and Kim J. I., Inner-sphere, outer-sphere and ternary surfaces complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite, *Radiochim. Acta*, **90**, 345-349 (2002).
- [Rabung, 2005] : Rabung T., Pierret M. C., Bauer A., Geckeis H., Bradbury M. H., and Baeyens B., Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (23), 5393-5402 (2005).
- [Scott, 2005] : Scott T. B., Allen G. C., Heard P. J., and Randell M. G., Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (24), 5639-5646 (2005).
- [Wang, 2004] : Wang Z., Zachara J. M., Yantasee W., Gassman P. L., Liu C., and Joly A. G., Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose zone pore waters, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5591-5597 (2004).

CHAPITRE 3 :
APPROCHE THERMODYNAMIQUE
DE LA SORPTION DES IONS
EUROPIUM (III) ET URANYLE SUR
LE DIPHOSPHATE DE
ZIRCONIUM

L'étude macroscopique de la sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium, et des ions uranyle sur la zircone, a été l'objet du premier chapitre de ce mémoire. Une étude structurale des équilibres de sorption a ensuite été réalisée au cours du deuxième chapitre, afin de pouvoir définir expérimentalement, et de manière aussi précise que possible, la nature des équilibres mis en jeu, en adoptant une démarche consistant à associer les résultats de l'étude structurale aux résultats thermodynamiques. Ce troisième chapitre sera consacré, dans une première partie, à la modélisation des données expérimentales de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium, en contraignant le code de calcul à l'aide des données structurales obtenues précédemment, afin d'obtenir les constantes associées aux différentes réactions en fonction de la température. Dans une deuxième partie, les différentes réactions seront caractérisées du point de vue thermodynamique : en utilisant les constantes d'hydratation de surface et de sorption des cations aux différentes températures pour déterminer la variation d'enthalpie associée à chaque réaction par la relation de van't Hoff, et en mesurant directement la chaleur de réaction par microcalorimétrie et en lui associant la quantité de réactif ayant réagi. Cette démarche permettra la comparaison des deux approches pour l'obtention d'une variation d'enthalpie, et permettra également de confirmer thermodynamiquement l'observation macroscopique à partir de l'effet de la température sur les réactions de sorption.

I. DETERMINATION DES CONSTANTES DE SORPTION DES IONS EUROPIUM (III) ET URANYLE SUR LE DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

Pour rendre compte des phénomènes observés à l'interface solide / solution, deux principaux types de modèles, reposant tous deux sur les mêmes bases thermodynamiques (loi d'action de masse) ont été développés : la théorie des échangeurs d'ions et le modèle de complexation de surface. Ce dernier, se basant sur une approche moléculaire des interactions solide / solution, a été retenu au cours de ce travail et correspond à la démarche adoptée pour décrire les équilibres étudiés. Parmi les différentes représentations possibles de l'interface solide / solution, le traitement des données expérimentales de sorption par un modèle de complexation de surface à deux pK permet de rendre compte du changement de signe de la charge de surface en fonction du pH [Stumm, 1992], en proposant un caractère amphotère des

sites de surface. Parmi les différents modèles de complexation de surface, le modèle à capacité constante a été choisi étant donné les conditions de force ionique (0,5 M), et permettra des comparaisons directes avec des études précédentes de sorption sur des composés phosphatés [Drot, 1998], [Drot, 1999a], [Ordoñez-Regil, 2003]. Pour la simulation des données expérimentales, le code de calcul FITEQL4.0 a été choisi [Herbelin, 1996].

Dans un premier temps, le modèle à capacité constante sera décrit brièvement ainsi que le code de calcul et la procédure de simulation des données expérimentales. Ensuite, les simulations des courbes de titrages potentiométriques seront présentées, fournissant les constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface, la valeur de la capacité de la double couche électrique en fonction de la température et la répartition des différents sites. Ces données seront ensuite utilisées pour simuler les sauts de sorption en fonction du pH et de la température : les équilibres réactionnels ayant été décrits qualitativement au cours du deuxième chapitre de ce mémoire, les seuls paramètres restant à déterminer sont les constantes de sorption et le nombre de protons libérés au cours des réactions.

A. Modèle et code de calcul

1. Le modèle à capacité constante

Principalement trois modèles de complexation de surface sont couramment employés pour simuler les données expérimentales : le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) [Hayes, 1991]. Le modèle de la couche diffuse ne comporte que trois paramètres ajustables (constantes d'acidité de surface et nombre total de sites de surface) et n'est applicable que pour des forces ioniques allant jusqu'à 0,1 M. Le modèle de la triple couche est plus complet et comporte le plus grand nombre de paramètres ajustables : constantes d'acidité de surface, deux valeurs de capacité, nombre total de sites de surface et constantes de sorption des ions de l'électrolyte support. Enfin, le modèle à capacité constante est applicable pour des forces ioniques constantes et relativement élevées (supérieures à 0,1 M) et ne comporte que quatre paramètres ajustables pour un site donné : les constantes d'acidité de surface, la densité de sites de surface et la capacité. Ce dernier modèle a été retenu étant donné les conditions expérimentales (force ionique fixée à 0,5 M), et permettra des comparaisons directes avec des études précédentes de sorption sur des composés phosphatés [Drot, 1998], [Drot, 1999a], [Ordoñez-Regil, 2003].

Dans ces différents modèles de complexation de surface, la surface des solides en suspension aqueuse est considérée se modifier sous l'action de l'eau. Par adsorption puis dissociation successives des molécules d'eau, des groupements de surface de type XOH sont formés et sont supposés avoir un caractère amphotère plus ou moins marqué. Pour un site de type XOH, deux équilibres acido-basiques peuvent donc être définis, auxquels sont associées deux constantes d'équilibre apparentes K_+^{app} et K_-^{app} :



Le pH de point de charge nulle ($pH_{p.c.n.}$) est une valeur de pH pour laquelle les concentrations en sites de surface protonés et déprotonés sont égales. Dans le cas d'un solide ne possédant qu'un seul type de site de surface, et en assimilant activités et concentrations, cette valeur peut être définie en utilisant les constantes d'équilibres ci-dessus :

$$pH_{p.c.n.} = \frac{[\log(K_+^{app}) - \log(K_-^{app})]}{2}\tag{Equation 3.2}$$

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH de point de charge nulle, la charge de surface est globalement positive : la concentration en sites protonés est supérieure à la concentration en sites déprotonés. En conséquence, elle sera donc globalement négative pour des pH supérieurs au pH de point de charge nulle. L'existence de cette charge de surface entraîne une concentration d'ions de charge opposée au voisinage de l'interface.

Dans le modèle de complexation de surface à capacité constante, les ions spécifiquement sorbés sont considérés comme appartenant à la surface : ils sont tous localisés dans un même plan et contribuent à la création de la charge de surface notée σ_0 . Cette charge de surface entraîne une concentration d'ions de charge opposée au voisinage de l'interface. L'influence de cette perturbation électrostatique sur la répartition des ions en solution est alors fonction de leur distance à la surface chargée : la séparation des charges dans cette double couche électrique crée une différence de potentiel entre la surface et la solution.

En termes énergétiques, la sorption d'un cation métallique hydrolysable à l'interface solide / solution peut être décrite comme une compétition entre des contributions favorables, les énergies coulombienne et chimique, et défavorable (énergie d'hydratation) [James, 1972], [Tao, 2004]. Négligeant cette dernière, et exprimée en termes d'enthalpies libres, l'énergie de fixation d'un ion sur une surface chargée (ΔG_{ads}) peut alors être considérée comme la somme de deux composantes [Dzombak, 1990] : l'une intrinsèque est d'origine chimique (ΔG_{int}), et l'autre coulombienne est d'origine électrostatique, due à la différence de potentiel entre la surface et la solution (ΔG_{coul}). L'enthalpie libre intrinsèque, qui correspondrait à la sorption sur une surface non chargée, peut être obtenue à partir de la constante d'équilibre correspondant à la loi d'action de masse de l'équilibre considéré, avec R et T étant la constante des gaz parfaits et la température absolue :

$$\Delta G_{int} = -R \times T \times \ln K^{int} \quad \text{Equation 3.3}$$

L'enthalpie libre coulombienne est fonction du potentiel électrostatique à la surface du solide, Ψ_0 , en tenant compte de la variation de charge du site de surface au cours de la réaction de sorption (Δz), où F désigne le Faraday :

$$\Delta G_{coul} = \Delta z \times F \times \Psi_0 \quad \text{Equation 3.4}$$

Ainsi, la constante apparente de sorption K^{app} est liée à la constante d'équilibre intrinsèque K^{int} , correspondant à la fixation de l'ion sur une surface neutre, par un terme exponentiel correspondant à la contribution coulombienne :

$$K^{app} = K^{int} \times \exp\left(\frac{-\Delta z \times F \times \Psi_0}{R \times T}\right) \quad \text{Equation 3.5}$$

Dans le modèle à capacité constante, la double couche électrique est assimilée à un condensateur plan de capacité C, constante pour une force ionique donnée. Elle peut être définie à partir de la constante diélectrique du milieu (ϵ), de la permittivité du vide (ϵ_0) et de la distance d'approche des ions à la surface du solide (d) selon :

$$C = \frac{\epsilon \times \epsilon_0}{d} \quad \text{Equation 3.6}$$

La constante diélectrique du milieu étant dépendante de la température, la capacité C est donc également dépendante de la température : une variation de ce paramètre peut être attendue au cours de la modélisation des titrages réalisés aux différentes températures. La relation liant le potentiel électrostatique (Ψ_0) à la charge de surface du solide (σ_0) est donnée par :

$$\sigma_0 = C \times \Psi_0 \quad \text{Equation 3.7}$$

L'assimilation de la double couche électrique à un condensateur plan est applicable en théorie seulement pour des conditions de forces ioniques élevées ($I > 0,1 \text{ M}$) ou pour des systèmes présentant de faibles valeurs de potentiel de surface : elle est donc adaptée aux systèmes chimiques étudiés, la force ionique étant fixée à $0,5 \text{ M}$ pour l'ensemble des expériences réalisées.

Le modèle à capacité constante apparaît donc comme le plus simple des modèles de complexation de surface contenant un terme électrostatique, puisqu'il ne tient pas compte de la distribution des contre-ions au voisinage de l'interface, et ne comprend que quatre paramètres ajustables pour un type de site : les deux constantes d'équilibre K_+^{app} et K_-^{app} , la densité de sites de surface et la valeur de C , la capacité de la double couche électrique assimilée au condensateur plan.

2. Code de calcul FITEQL et procédure de simulation

La modélisation des courbes de titrages potentiométriques et des sauts de sorption en fonction du pH, obtenus aux différentes températures, a été réalisée à l'aide du code de calcul FITEQL4.0 [Herbelin, 1996]. Ce code permet la modélisation des données expérimentales à l'aide des principaux modèles de complexation de surface, dont le modèle à capacité constante utilisé tout au long de ce travail. Cependant, la température ne peut pas être modifiée facilement pour ce code de calcul : ce facteur sera modifié indirectement en faisant varier la capacité C [Angove, 1998], [Angove, 1999], [Halter, 1999].

Le principe de ce code repose sur la minimisation des écarts entre les points expérimentaux et la courbe simulée par une méthode des moindres carrés. Les différents équilibres chimiques mis en jeu dans la solution et à l'interface solide / solution sont définis

en introduisant deux types d'entités : les « composants » et les « espèces ». Les « composants » sont des briques élémentaires permettant de définir de façon matricielle les entités chimiques « espèces » en fonction de ces composants uniquement, et permettent d'associer à chaque équilibre i ainsi défini une constante intrinsèque K_i^{int} , qui sera soit connue et fixée, soit ajustée par le code. La surface spécifique du matériau et la concentration massique de la suspension doivent être précisées, tout comme la capacité de surface C dans le cas du modèle à capacité constante. FITEQL4.0 utilise également le point de charge nulle comme référence, en considérant le point pour lequel la concentration en sites protonés est égale à la concentration en sites déprotonés comme origine pour les courbes de titrages potentiométriques. Le pH de point de charge nulle en fonction de la température a été déterminé dans le premier chapitre avant de définir les conditions expérimentales pour la réalisation des titrages potentiométriques.

Le modèle à capacité constante nécessite l'ajustement des paramètres suivants pour simuler les données des titrages potentiométriques : les constantes de protonation et de déprotonation et la capacité, la densité de sites étant fixée constante pour toutes les températures, conformément aux résultats de la caractérisation physico-chimique du matériau. Les courbes de titrages ont été simulées en gardant la densité de sites de surface constante pour toutes les températures, et en ajustant la capacité de manière à rester aussi proche que possible des valeurs référencées dans la littérature. Pour les oxydes, une capacité comprise entre 1,0 et 1,9 F.m⁻² est généralement employée pour les modélisations utilisant le modèle CCM à 25°C, les valeurs les plus importantes étant majoritairement retenues pour les forces ioniques les plus élevées [Gao, 2003], [Halter, 1999], [Hayes, 1991], [Lomenech, 2003a], [Marmier, 1999a,b], [Vandenborre, 2005]. Mais relativement peu d'études ont été réalisées concernant les phosphates : peu de valeurs sont disponibles dans la littérature, une capacité de 3,1 F.m⁻² ayant cependant été utilisée avec succès lors de la modélisation de données expérimentales obtenues pour des composés phosphatés [Drot, 1998], [Drot, 1999b], [Ordoñez-Regil, 2003].

Deux types de sites de surface à deux pK ont été retenus, conformément à l'étude structurale : ≡Zr-O-H provenant de l'hydratation du cation métallique présent à la surface du solide, et ≡P-O-H du groupement diphosphate. Considérant la formule stœchiométrique du composé, une estimation initiale de 1:2 pour le rapport ≡Zr-O:≡P-O a été retenue. Les seuls

paramètres restant alors libres, excepté la capacité, sont les constantes de protonation et de déprotonation. Cependant, le code de calcul utilisant le point de charge nulle comme référence, l'équation liant le pH de point de charge nulle aux constantes d'acidité de surface permet de réduire le système d'un degré de liberté.

Dans un premier temps, les constantes d'acidité de surface, la capacité et la densité de sites et leur répartition en fonction du pH ont d'abord été déterminées aux différentes températures à partir de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques. Les sauts de sorption en fonction du pH et de la température ont ensuite été modélisés, en utilisant les résultats obtenus par la simulation des titrages potentiométriques. Lors de la modélisation des sauts, les résultats de l'étude structurale ont servi à contraindre le code de calcul : les seuls paramètres ajustables restant sont les constantes d'équilibre, associées aux équilibres définis qualitativement par des expériences de spectroscopie, et la prise en compte ou non d'une libération de protons impliquée dans les réactions de sorption.

Lors de la simulation des données expérimentales, les incertitudes introduites dans le code de calcul étaient de 0,05 unité sur la valeur de pH mesurée et de 2 % sur la quantité totale en protons ajoutés lors des titrages potentiométriques. Le programme FITEQL ne permettant pas d'associer aux différents points expérimentaux des incertitudes relatives différentes, l'erreur introduite était de 5 % sur la concentration en ions europium (III) et uranyle, ce qui correspond environ à la moyenne des incertitudes expérimentales. La qualité de l'ajustement est estimée par le paramètre WSOS / DF, où WSOS représente la somme pondérée à l'aide des incertitudes expérimentales, du carré des différences entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour chaque point, et où DF représente le nombre de degrés de liberté du système. En général, une bonne simulation doit conduire à une valeur de WSOS / DF comprise entre 0,1 et 20 [Herbelin, 1996], cette valeur dépendant de l'estimation des incertitudes introduites et du nombre de points expérimentaux.

B. Simulation des courbes de titrages potentiométriques

1. Détermination des constantes de protonation et de déprotonation

Avant d'entreprendre la modélisation des données expérimentales de sorption, le matériau a d'abord été caractérisé du point de vue de ses propriétés intrinsèques de surface

lorsqu'il est en contact avec une solution aqueuse. Cette caractérisation a été effectuée en simulant les données des titrages potentiométriques réalisés, au cours du premier chapitre, sur des suspensions à 100 g/L de diphosphate de zirconium préalablement acidifiées à un pH proche de 2, en milieu KNO_3 à 0,5 M et aux différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C), par ajout de KOH à 0,1 M. Les courbes de titrages potentiométriques expérimentales, représentant les concentrations nettes en protons ajoutés au système en fonction du pH (contribution du solide en suspension), sont présentées sur la Figure 3.1.

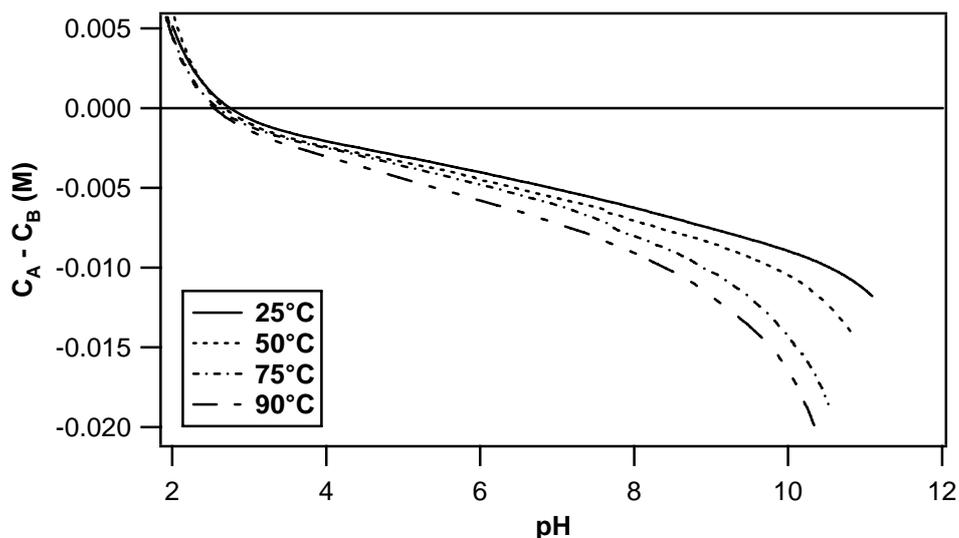


Figure 3.1 : Courbes de titrages potentiométriques de ZrP_2O_7 réalisés sur des suspensions à 100 g/L en milieu KNO_3 à 0,5 M par ajout de base (KOH à 0,1 M) aux différentes températures.

L'ensemble des courbes coupe l'axe des abscisses, correspondant à une charge de surface nulle, à un pH proche de 2,6 à l'incertitude expérimentale près, confirmant la valeur du pH de point de charge nulle obtenue par titrage en masse dans le premier chapitre. La pente associée aux titrages diminue avec la température : l'ajout d'une certaine quantité de base au système a un effet moindre sur la valeur du pH à plus haute température. Le même phénomène a été observé par Halter [Halter, 1999] lors de titrages de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 25°C et 70°C et par Machesky *et al.* [Machesky, 1998] lors des titrages du rutile jusqu'à 250°C : l'effet observé était expliqué par une plus grande approche des cations constitutifs de l'électrolyte support de la surface chargée négativement, augmentant l'écrantage de la charge de surface. La Figure 3.2 présente les simulations des titrages de ZrP_2O_7 réalisés aux différentes températures, et le Tableau 3.1 regroupe les différents résultats obtenus par simulation des courbes. La précision sur les constantes de protonation et de déprotonation est estimée à 0,2 sur leur logarithme, en tenant compte de l'optimisation de la capacité de surface et de l'incertitude liée à la température sur la qualité de l'ajustement.

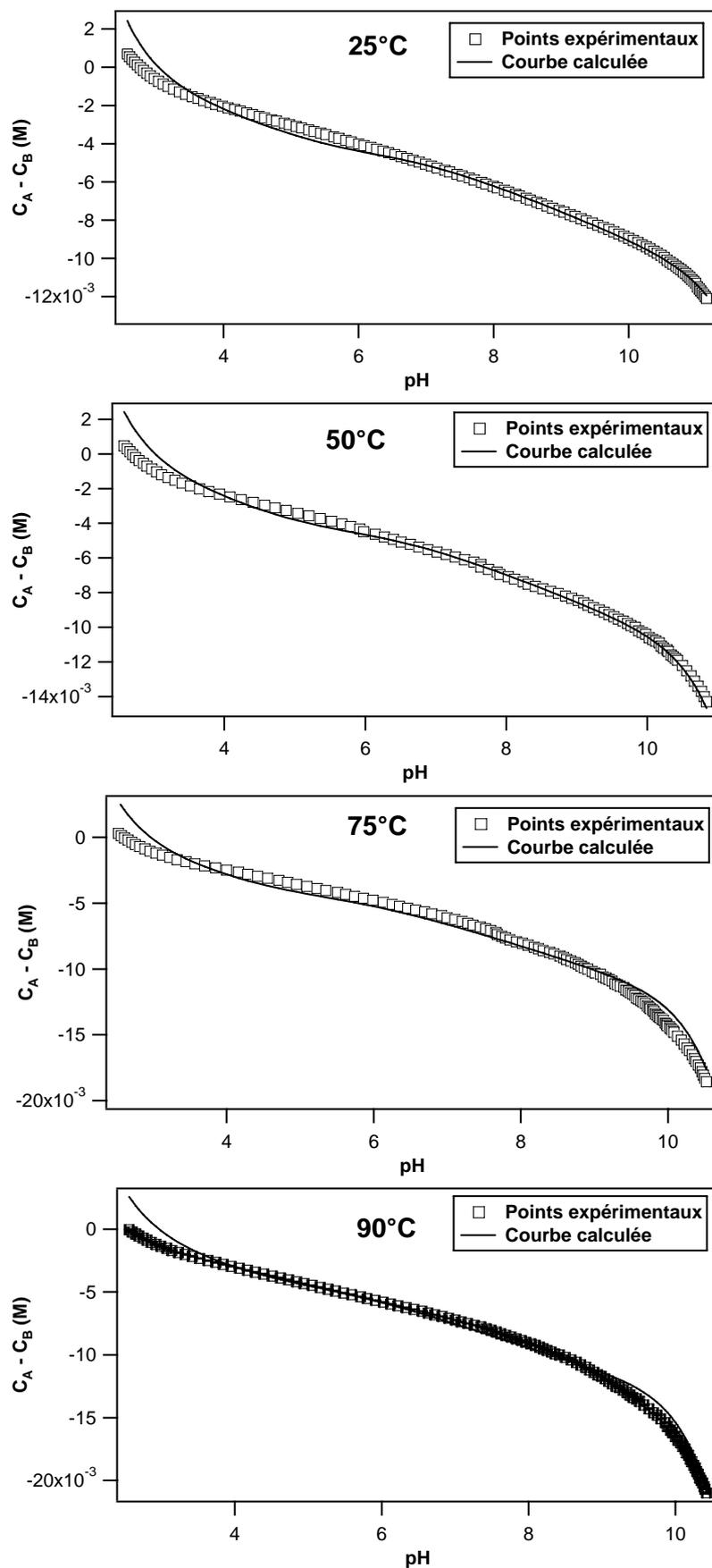


Figure 3.2 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de ZrP_2O_7 ($m/V = 100$ g/L) réalisés en milieu KNO_3 à 0,5 M entre 25°C et 90°C.

Les modélisations des courbes de titrages potentiométriques présentées sur la Figure 3.2 montrent un bon accord entre les points expérimentaux et la courbe simulée à toutes les températures. Cependant, pour les pH les plus bas, l'écart avec les données issues de la simulation est plus important : le pH mesuré par l'électrode correspond à la somme de deux réactions de neutralisation d'un acide par une base : la neutralisation des protons en solution (réaction acide – base forts) et la neutralisation des sites de surface protonés (réaction acide – base faibles). En conséquence, le signal provenant du matériau est proportionnellement bien moins important que pour des valeurs de pH plus élevées.

Tableau 3.1 : Logarithmes des constantes de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) pour les deux sites obtenus par modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions de ZrP_2O_7 (m/V = 100 g/L) aux différentes températures, valeurs de la capacité et qualité de l'ajustement (WSOS/DF).

Temp. (°C)	C (F.m ⁻²)	log $K_{\equiv ZrOH,+}$	log $K_{\equiv ZrOH,-}$	log $K_{\equiv POH,+}$	log $K_{\equiv POH,-}$	WSOS/DF
25	2,5	1,3 ± 0,2	-2,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2	-5,6 ± 0,2	10
50	2,8	1,6 ± 0,2	-2,5 ± 0,2	1,8 ± 0,2	-5,4 ± 0,2	9
75	3,2	1,8 ± 0,2	-2,2 ± 0,2	1,9 ± 0,2	-5,0 ± 0,2	14
90	3,7	2,0 ± 0,2	-2,0 ± 0,2	2,1 ± 0,2	-4,8 ± 0,2	11

La densité de sites de surface a été fixée constante pour l'ensemble des températures, la simulation donnant une valeur supérieure à celle obtenue expérimentalement (5,0 sites / nm²) : une densité de 7,2 sites / nm² a été obtenue à l'issue de la modélisation. Cependant, le rapport des concentrations en sites de surface ($\equiv Zr-O / \equiv P-O$) issu de la simulation (0,46) est très proche de l'estimation initiale (0,50). Comme indiqué dans le Tableau 3.1, la capacité a été augmentée avec la température, soulignant le caractère isolant du matériau à plus haute température. Ces résultats ont déjà été observés précédemment, notamment lors des titrages de $\alpha-Al_2O_3$ en milieu $NaNO_3$ entre 25°C et 70°C [Halter, 1999] ou encore du rutile en milieu $NaCl$ entre 25°C et 250°C [Machesky, 1998]. Par ailleurs, les logarithmes des constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface obtenus au cours de cette étude augmentent avec la température.

La modélisation des courbes de titrages permet également d'obtenir la répartition des différentes espèces de surface du solide en suspension aqueuse pour les différentes températures : la Figure 3.3 donne les répartitions entre 25°C et 90°C. Le rapport des

concentrations en sites $\equiv\text{Zr-O} / \equiv\text{P-O}$ est gardé constant pour toutes les températures. Pour la plage de pH couvrant les sauts de sorption (pH < 6 environ), à 25°C la proportion en sites phosphate sous la forme déprotonée est négligeable, alors que pour les plus bas pH, la forme protonée ne représente que 20 % environ, la majorité des sites phosphate se trouvant sous la forme neutre. A pH = 6, pratiquement la totalité des sites phosphate se trouve sous la forme $\equiv\text{P-OH}$. Concernant les sites zirconium, pour des pH > 6, pratiquement la totalité des sites se trouve sous la forme $\equiv\text{Zr-O}^-$. A pH = 2, environ 70 % des sites se trouvent sous la forme $\equiv\text{Zr-OH}$, alors que le quart se trouve encore sous la forme déprotonée, la forme protonée étant largement minoritaire (environ 5 %). Finalement, à pH = 2 et à 25°C, environ 3 fois plus de sites phosphate ($\equiv\text{P-OH}$) sont disponibles pour la sorption des cations que de sites zirconium ($\equiv\text{Zr-OH}$).

Lorsque la température augmente, les mêmes tendances sont observées, mais à des valeurs de pH plus basses. Pour les sites phosphate à 90°C et à pH = 2, environ 65 % des sites se trouve sous la forme neutre, le reste des sites se trouvant sous la forme protonée et la proportion en sites déprotonés étant nulle. Vers pH = 5 environ, la proportion en sites $\equiv\text{P-OH}$ est maximale (environ 90 %). Bien que les mêmes tendances soient observées à toutes les températures, la proportion en sites $\equiv\text{P-OH}$ diminue de 80 % à 65 % environ à pH = 2 en passant de 25°C à 90°C, et celle en sites $\equiv\text{P-OH}_2^+$ augmente de 20 % à 35 % environ.

Pour les sites zirconium, les mêmes tendances sont également observées à toutes les températures, mais à des pH plus bas. A 90°C, la majorité des sites de surface se trouve sous la forme déprotonée pour des pH supérieurs à 4,5 environ. A pH = 2, environ 65 % des sites se trouvent encore sous la forme déprotonée, un quart sous la forme $\equiv\text{Zr-OH}$, la forme protonée ne représentant que 10 % environ. Pour ce type de site de surface, la forme protonée reste minoritaire à toutes les températures (environ 10 %). Une autre observation peut être faite à pH = 2 en passant de 25°C à 90°C : à 25°C, les deux tiers des sites se trouvent sous la forme $\equiv\text{Zr-OH}$, le tiers restant se trouvant sous la forme $\equiv\text{Zr-O}^-$, alors qu'à 90°C, 70 % des sites se trouvent sous la forme $\equiv\text{Zr-O}^-$ et le quart sous la forme neutre. Le rapport des proportions est inversé avec une augmentation de la température.

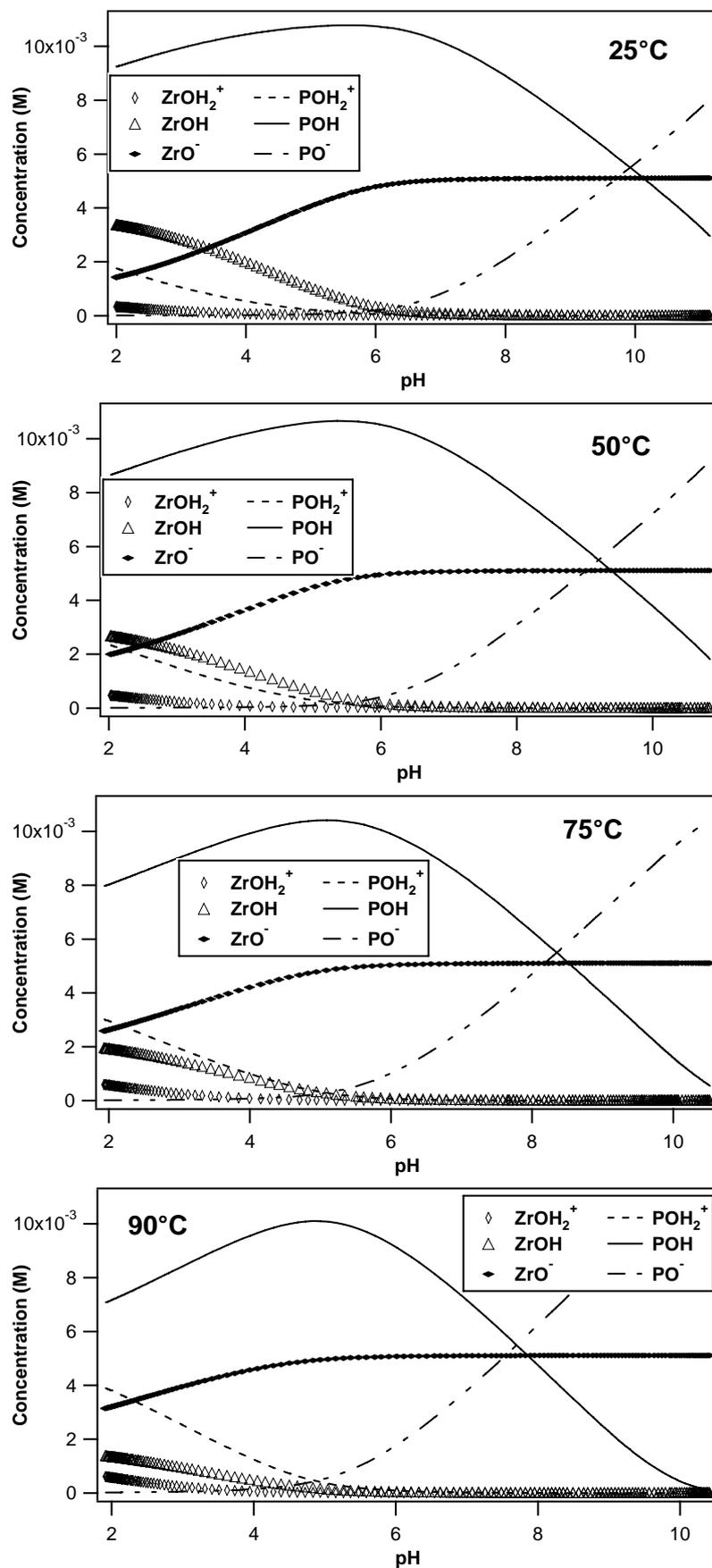


Figure 3.3 : Diagrammes de répartition des espèces de surface de ZrP_2O_7 ($m/V = 100$ g/L) entre 25°C et 90°C.

Ces diagrammes mettent en évidence que la majorité des sites de surface disponibles à la sorption pour les plages couvertes par les sauts de sorption sont les sites phosphate (sous la forme neutre et protonée à plus haute température), conformément à la stœchiométrie 1 : 2 pour la répartition en sites zirconium et phosphate. Les sites zirconium sont également disponibles à la fixation des cations, mais à des proportions bien plus faibles, la forme neutre étant majoritaire devant la forme déprotonée pour les bas pH à 25°C, la tendance s'inversant avec une augmentation de la température. Finalement, la sorption sur les sites $\equiv\text{Zr-OH}_2^+$ et $\equiv\text{P-O}^-$ n'est pas attendue étant donné leurs faibles proportions respectives.

2. Comparaison avec les données de la littérature

Relativement peu de données de simulations de courbes de titrages potentiométriques de composés phosphatés sont disponibles dans la littérature. Cependant, Drot *et al.* [Drot, 1998] et Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2003] rapportent des études réalisées à 25°C de caractérisations de surfaces du point de vue des propriétés intrinsèques (densités de sites et constantes de protonation et de déprotonation) avant d'entreprendre la modélisation de données expérimentales de sorption. Après identification des différents sites de surface pour la forme monazite de LaPO_4 , la modélisation du titrage avait conclu à une répartition 1 : 1 pour les sites de surface $\equiv\text{La-O} : \equiv\text{P-O}$ [Ordoñez-Regil, 2003]. En revanche, un seul type de site de surface actif vis-à-vis de la sorption avait été identifié pour ZrP_2O_7 (site $\equiv\text{P-O}$), et deux types de sites de surface actifs vis-à-vis de la sorption avaient été mis en évidence pour $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($\equiv\text{P-O}$ et oxo) et $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\equiv\text{PO}_4$ et $\equiv\text{P}_2\text{O}_7$), de stœchiométries respectives 1,2 et 3,2, plus ou moins proches de celles attendues en se basant sur les formules chimiques des matériaux. Les résultats obtenus au cours de cette étude concordent avec ces données : une stœchiométrie 1 : 2 pour la répartition des sites de surface $\equiv\text{Zr-O} : \equiv\text{P-O}$, proche de celle attendue à partir de la formulation du matériau étudié. Par ailleurs, le pH_{pcn} rapporté par Drot *et al.* pour ZrP_2O_7 (3,6) est supérieur à celui mesuré expérimentalement au cours de ce travail (2,6). Les logarithmes des constantes de protonation et de déprotonation obtenues au cours de ce travail associés au site phosphate (1,6 et -5,6), sont inférieurs à ceux relevés dans la littérature (3,2 et -4,2) : ceci reflète la différence de réactivité des matériaux synthétiques. Cependant, le cation métallique présent en surface du matériau est trouvé actif vis-à-vis de la sorption, comme pour LaPO_4 où le site était dit « faible », mais contrairement aux résultats rapportés pour ZrP_2O_7 et $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$: ces études montrent que dans la majorité des cas, uniquement le site phosphate de surface est actif vis-à-vis de la sorption. Cependant, deux

sites de surface étaient trouvés actifs vis-à-vis de la sorption pour LaPO_4 comme pour ZrP_2O_7 au cours de cette étude, et ceci à toutes les températures étudiées.

Les valeurs des constantes d'acidité de surface en fonction de la température peuvent être obtenues de deux façons différentes. La première est d'employer des modèles se basant sur différents paramètres comme la constante diélectrique du milieu et les longueurs de liaisons interatomiques [Sverjensky, 1998], [Sverjensky, 2005], ou avec le modèle MUSIC (MULTI SITE Complexation). Ce dernier modèle a été utilisé par Machesky *et al.* pour calculer les constantes d'acidité de surface du rutile entre 0°C et 300°C , où une diminution des constantes était observée avec une augmentation de la température [Machesky, 2001]. Eglizaud [Eglizaud, 2003] rapporte également des constantes de protonation et de déprotonation, obtenues en se basant sur les données référencées dans la littérature, diminuant avec une augmentation de la température pour une zircone monoclinique.

La modélisation des courbes de titrages potentiométriques est une deuxième possibilité pour obtenir les constantes de protonation et de déprotonation, démarche également employée au cours de cette étude. Cette méthode a notamment été utilisée par Angove *et al.* [Angove, 1999] pour déterminer les constantes entre 10°C et 70°C pour une goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) : la constante de déprotonation augmentait, alors que celle associée à la protonation diminuait, la capacité diminuant avec une augmentation de la température. Les mêmes variations en fonction de la température sont rapportées par Mustafa *et al.* [Mustafa, 1998] pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jusqu'à 60°C : une augmentation de la constante de déprotonation et une diminution de la constante de protonation. D'autres variations en fonction de la température sont rapportées par Halter [Halter, 1999] pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: les deux constantes diminuaient avec une augmentation de la température de 25°C à 70°C . Karasyova *et al.* [Karasyova, 1999] rapportent des résultats de modélisations de courbes de titrages potentiométriques d'une hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) réalisés entre 25°C et 75°C : la valeur de la constante de protonation était pratiquement constante sur l'intervalle de températures, alors que la constante de déprotonation augmentait. L'ensemble de ces résultats met en évidence que l'augmentation ou la diminution des constantes de protonation et de déprotonation avec une augmentation de la température est fonction du matériau, aucune tendance générale ne pouvant être déduite de ces exemples. Ces observations mettent en avant l'importance de la simulation des données

expérimentales pour obtenir la dépendance en température des constantes, comme cela a été réalisé au cours de cette étude.

C. Simulation des sauts de sorption

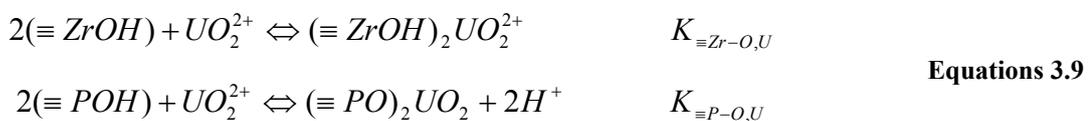
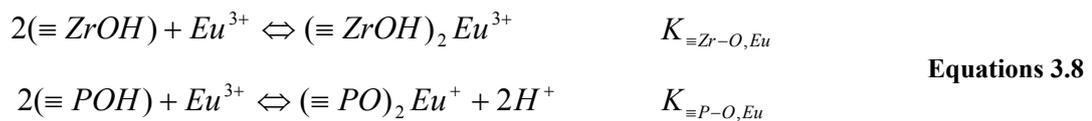
La modélisation des données expérimentales de sorption nécessite de connaître l'identité et la denticité du complexe formé par sorption du cation sur le site de surface, ces caractéristiques étant généralement déterminées par spectroscopie (SLRT, XPS, EXAFS). En effet, Walter *et al.* [Walter, 2003] rapportent des études sur la sorption de l'ion uranyle sur une goëthite en milieu Na_2SO_4 0,01 M et à $\text{pH} = 4,2$: un complexe de surface mononucléaire, bidentate de sphère interne était observé. Catalano *et al.* [Catalano, 2005] comparent leurs résultats obtenus par Grazing Incidence EXAFS à ceux reportés dans la littérature : alors que dans la majorité des études recensées la sorption de l'ion uranyle sur une surface minérale conduit à la formation d'un complexe de surface mononucléaire bidentate, ils rapportent un caractère monodentate de la sorption sur le plan $(1\bar{1}02)$ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et bidentate sur le plan $(1\bar{1}02)$ de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'étude de la sorption de l'uranyle sur un zircon et sur une zircone [Lomenech, 2003b] a mis en évidence un caractère tridentate du complexe de surface formé par sorption de l'ion uranyle sur le site $\equiv\text{Zr-O}$ de la zircone et $\equiv\text{Si-O}$ du zircon (ZrSiO_4) pour des pH proches de 3, alors que les complexes étaient bidentates pour des valeurs de pH proches de 5, impliquant la sorption de l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. Pour les substrats phosphatés, peu d'études sont citées dans la littérature. Cependant, Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2002] rapportent des complexes de surface mononucléaires bidentate et tridentate, respectivement, pour la sorption des ions uranyle sur LaPO_4 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. Finalement, Drot *et al.* [Drot, 1999b] rapportent des complexes mononucléaires, bidentates de sphère interne pour la sorption des ions uranyle et europium (III) sur une surface de diphosphate de zirconium. Ces derniers résultats seront pris en compte pour la modélisation des sauts de sorption.

La simulation des sauts de sorption a été réalisée en tenant compte des résultats de l'étude structurale obtenus au cours du chapitre précédent : le diphosphate de zirconium admet deux sites de sorption des ions europium (III) et uranyle, les sites $\equiv\text{Zr-O}$ et les sites $\equiv\text{P-O}$. La densité de sites de surface et la répartition des différents sites, la valeur de la capacité et les constantes de protonation et de déprotonation obtenues par modélisation des courbes de titrages potentiométriques aux différentes températures seront utilisées

directement. Dans le cas de la sorption des ions uranyle, l'étude structurale a montré qu'il n'y a sorption que de l'ion uranyle aquo UO_2^{2+} à toutes les températures. Pour la sorption des ions europium (III) en milieu nitrique entre 25°C et 90°C, seul l'ion Eu^{3+} se sorbe à la surface du matériau. Par ailleurs, la formation d'un complexe de surface bidentate, mononucléaire de sphère interne et résultant de la sorption des ions Eu^{3+} ou UO_2^{2+} selon le système, a été considérée pour modéliser les sauts de sorption. L'ensemble de ces résultats va permettre de contraindre le code de calcul par la définition expérimentale des équilibres de sorption lors de la modélisation des sauts. Les résultats seront présentés dans un premier temps, avant d'être discutés et comparés aux données disponibles dans la littérature.

1. Détermination des constantes de sorption

Conformément à l'étude spectroscopique, le même mécanisme a été retenu pour simuler les données à toutes les températures. Lors de la simulation des données de sorption des deux cations (Eu^{3+} et UO_2^{2+}) sur ZrP_2O_7 , la libération ou non de protons accompagnant la formation des complexes de surface a été testée : lorsque les deux sites sont simultanément déprotonés ou non, la qualité de l'ajustement est dégradée en début et en fin de saut, et ceci à toutes les températures pour les deux systèmes étudiés. La qualité de l'ajustement est également dégradée pour les sites $\equiv Zr-O$ libérant des protons et les sites $\equiv P-O$ ne libérant pas de protons au cours de la formation des complexes de surface. Finalement, la modélisation a mis en évidence que les mêmes mécanismes étaient impliqués dans la sorption des deux cations à la surface du diphosphate de zirconium : la sorption des cations sur le site $\equiv Zr-O$ ne s'accompagne pas de libération de proton, alors que la sorption sur le site $\equiv P-O$ s'accompagne de la libération de deux protons (caractère bidentate). Les meilleurs ajustements pour la modélisation des données expérimentales de sorption ont été obtenus en considérant les équilibres suivants à toutes les températures, avec leurs constantes de formation associées :



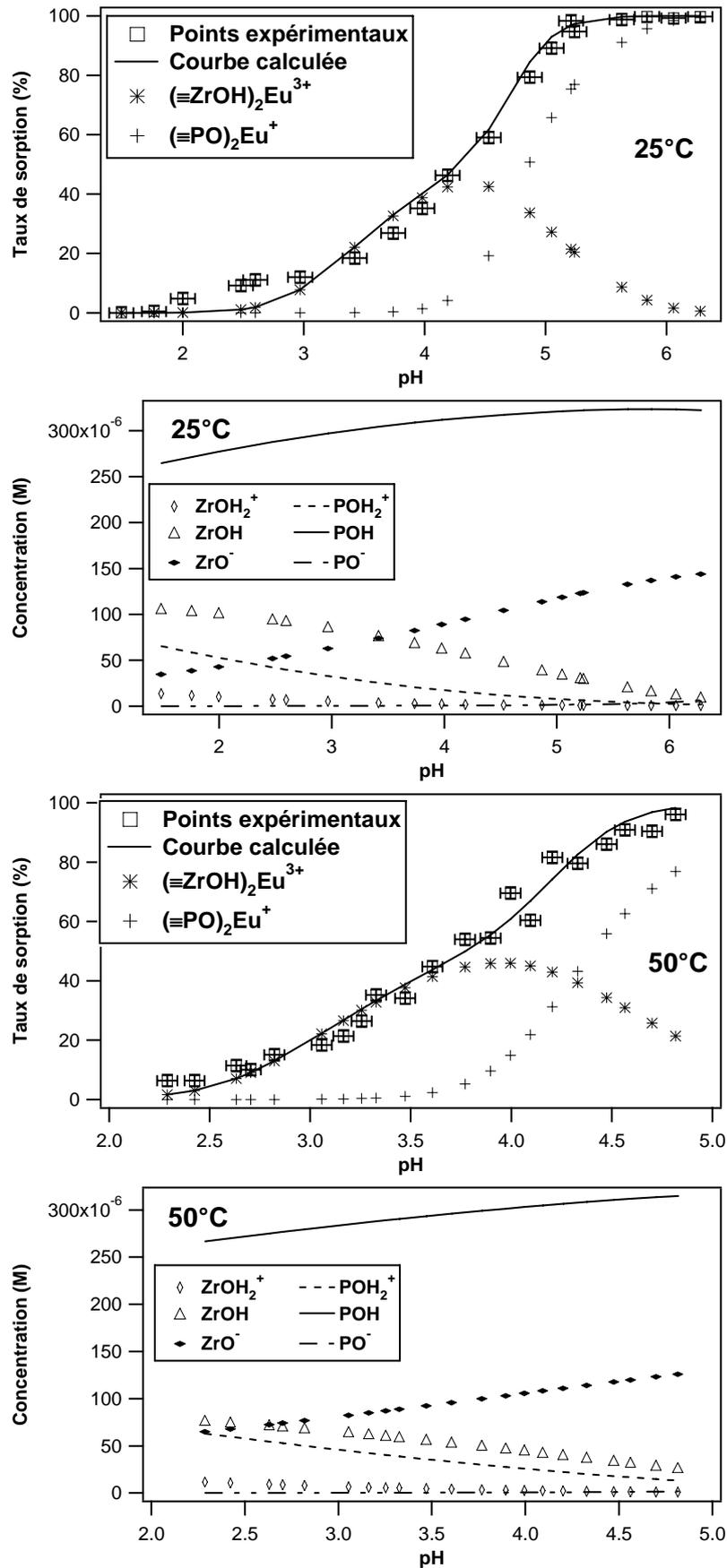


Figure 3.4a : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP₂O₇ (R = 0,15) à 25°C et à 50°C, avec la répartition des complexes et des sites de surface.

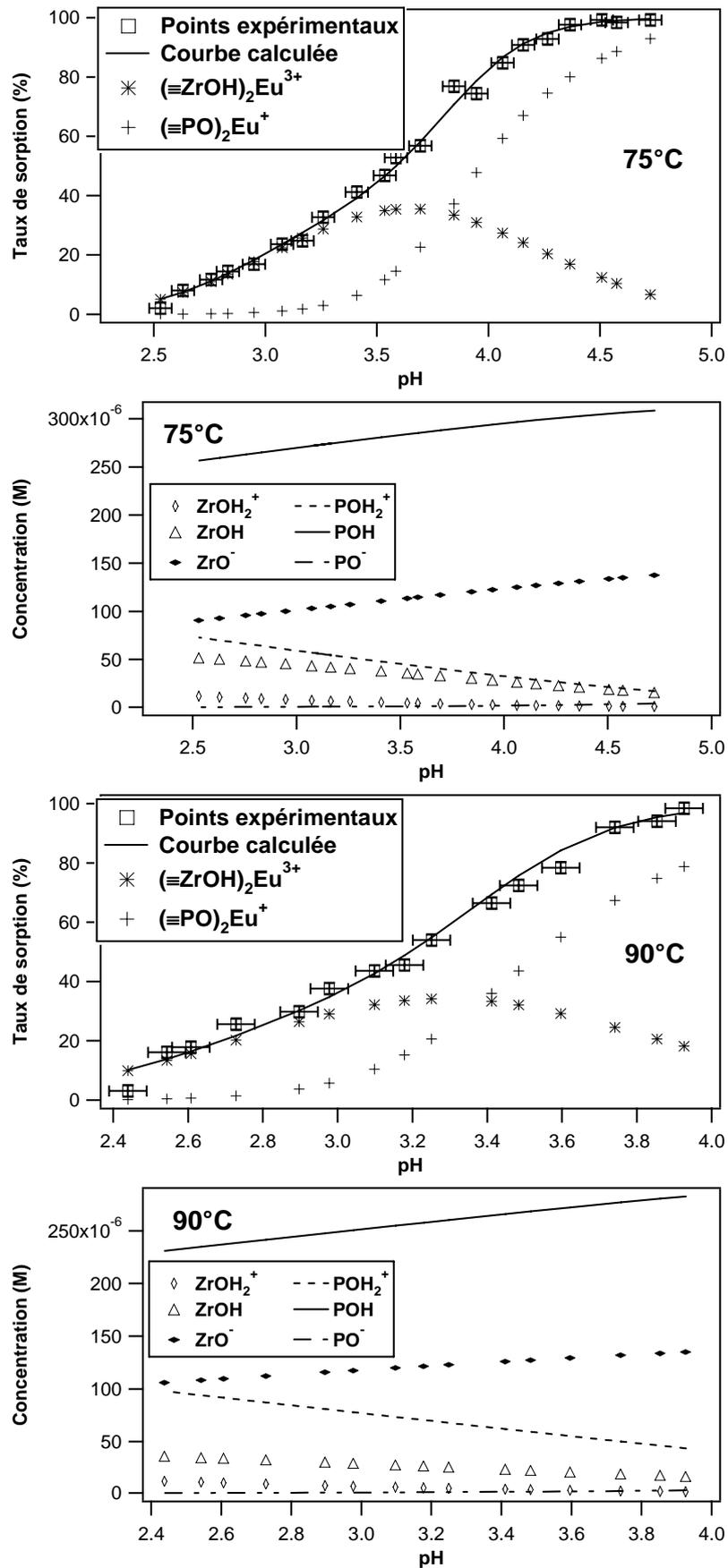


Figure 3.4b : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP₂O₇ (R = 0,15) à 75°C et à 90°C, avec la répartition des complexes et des sites de surface.

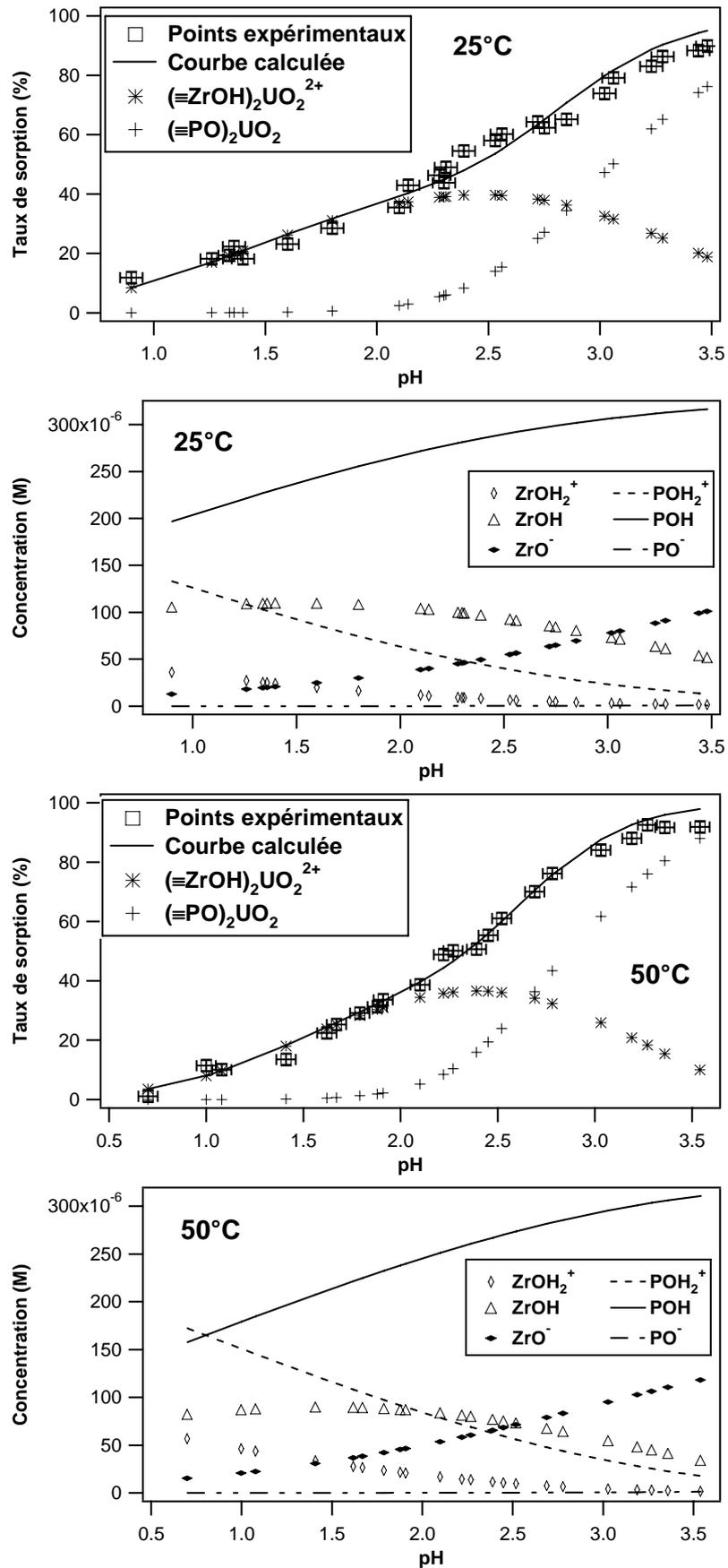


Figure 3.5a : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions uranyle aquo sur ZrP_2O_7 ($R = 0,12$) à 25°C et à 50°C, avec la répartition des sites et des complexes de surface.

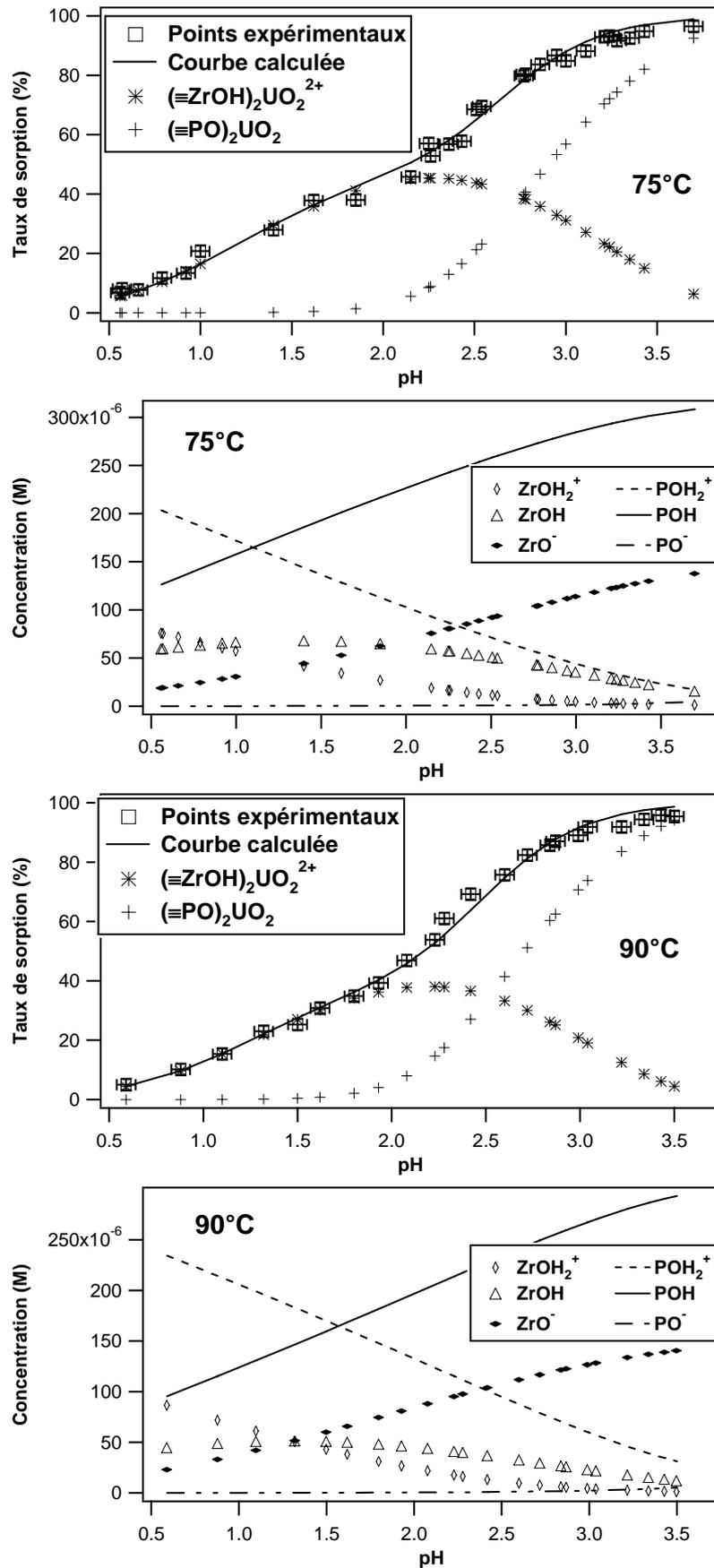


Figure 3.5b : Points expérimentaux et courbes calculées pour les sauts de sorption des ions uranyle aquo sur ZrP_2O_7 ($R = 0,12$) à 75°C et 90°C, avec la répartition des sites et des complexes de surface.

Les ajustements des données expérimentales de sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium sont présentés sur les Figures 3.4a (25°C et 50°C) et 3.4b (75°C et 90°C) et les Figures 3.5a (25°C et 50°C) et 3.5b (75°C et 90°C) présentent les résultats de la modélisation des données de sorption des ions uranyle aquo sur le même substrat. La répartition des différentes formes (déprotonée, neutre ou protonée) des sites de surface, pour les conditions expérimentales de sorption avant ajout du cation, sont également représentées sur les Figures. Les logarithmes des constantes de formation obtenus par modélisation des sauts de sorption sont présentés dans le Tableau 3.2 avec les facteurs WSOS/DF correspondants. L'incertitude sur les constantes d'équilibre est estimée à 0,3 unité environ sur leur logarithme, bien que le code de calcul donne une incertitude calculée en fonction de la qualité de l'ajustement de l'ordre de 0,2 : d'autres incertitudes s'ajoutent ici comme celle liée à la température ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau 3.2 : Logarithmes des constantes de formation des complexes obtenus par modélisation des sauts de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium aux différentes températures.

Temp. (°C)	$\log K_{\equiv\text{Zr-O},\text{Eu}}$	$\log K_{\equiv\text{P-O},\text{Eu}}$	WSOS/DF	$\log K_{\equiv\text{Zr-O},\text{U}}$	$\log K_{\equiv\text{P-O},\text{U}}$	WSOS/DF
25	$6,25 \pm 0,30$	$-3,20 \pm 0,30$	61	$8,75 \pm 0,30$	$1,50 \pm 0,30$	2
50	$7,00 \pm 0,30$	$-2,10 \pm 0,30$	7	$8,90 \pm 0,30$	$1,90 \pm 0,30$	2
75	$7,15 \pm 0,30$	$-1,30 \pm 0,30$	0,7	$9,55 \pm 0,30$	$1,95 \pm 0,30$	1
90	$8,20 \pm 0,30$	$-0,10 \pm 0,30$	2	$9,65 \pm 0,30$	$2,35 \pm 0,30$	0,4

L'accord observé entre les courbes calculées et les points expérimentaux met en évidence que les mêmes mécanismes sont bien impliqués pour la sorption des deux cations aux différentes températures, conformément aux résultats de l'étude structurale. Pour les ions europium (III) à 25°C, la sorption se fait uniquement sur les sites $\equiv\text{Zr-OH}$ jusqu'à pH = 4 environ, la sorption sur le site $\equiv\text{P-OH}$ intervenant ensuite, et celle sur les sites zirconium diminuant. Pour cette plage de pH, la proportion de sites zirconium neutres diminue, alors que celle de sites phosphate neutres augmente (Figure 3.4a) : une augmentation de la sorption sur les sites $\equiv\text{P-OH}$ pour les pH les plus élevés est bien attendue avec une diminution de la sorption sur les sites $\equiv\text{Zr-OH}$. En effet, en haut du saut de sorption, uniquement le site $\equiv\text{P-OH}$ est impliqué dans le mécanisme de fixation du cation à la surface du matériau, la proportion de sites $\equiv\text{Zr-OH}$ étant devenue très faible.

Aux températures supérieures, la sorption implique toujours le site zirconium en premier lieu, mais celle sur le site phosphate intervient pour des pH de plus en plus bas. La fixation du cation sur le site zirconium admet un maximum de sorption se situant à des pH de plus en plus bas avec la température (pH = 3,3 environ à 90°C) : ce maximum correspond à environ 50 % de la totalité de l'euporium sorbé à 25°C, alors qu'il ne correspond plus qu'à 35 % environ à 90°C. Pour la partie haute des sauts de sorption, le site phosphate est pratiquement le seul site impliqué dans le mécanisme de fixation du cation : la proportion en sites $\equiv\text{P-OH}$ est maximale pour ces valeurs de pH. Les proportions en sites $\equiv\text{Zr-OH}_2^+$ et $\equiv\text{P-O}^-$ sont très faibles, voire nulles à toutes les températures sur la plage de pH considérée, alors que les proportions en sites $\equiv\text{Zr-O}^-$ et $\equiv\text{P-OH}_2^+$ augmentent avec la température. Pour le site phosphate, aucune preuve expérimentale ne vient soutenir l'hypothèse de la sorption sur un site neutre, accompagnée d'une libération de protons, ou de la sorption sur un site déprotoné, sans libération de proton. Ces observations sont à prendre avec précaution, car la sorption dépend non seulement des proportions de chaque site de surface disponible à la sorption, mais également des constantes de formation associées.

Les logarithmes des constantes de sorption associées à la sorption de l'euporium (III) sur chaque type de site de surface augmentent fortement avec la température : entre 25°C et 90°C, $\log K_{\equiv\text{Zr-O},\text{Eu}}$ augmente de deux ordres de grandeurs et $\log K_{\equiv\text{P-O},\text{Eu}}$ augmente de trois ordres de grandeurs. Ces résultats indiquent que la sorption sur le site phosphate est davantage favorisée par la température que le site zirconium : la contribution à la fixation de l'ion europium (III) à la surface de ZrP_2O_7 par les sites $\equiv\text{P-OH}$ augmente bien avec la température à pH constant, et intervient pour des pH de plus en plus bas avec une augmentation de la température (Figures 3.4a et 3.4b). Ceci confirme bien les hypothèses émises au cours de l'étude structurale de la sorption de ces ions, où une inversion des pics d'émission était observée avec une augmentation de la température. Ce résultat confirme également le fort pouvoir complexant du groupement diphosphate, lequel est augmenté par la température. Le critère de qualité de l'ajustement (WSOS/DF) pour la simulation du saut à 25°C est au-delà de 20 qui est généralement admis pour une bonne modélisation : un bon accord est observé pour des pH supérieurs à 3, mais le moins bon ajustement pour des pH plus bas est à l'origine de cette valeur de WSOS/DF.

Pour la sorption des ions uranyle à la surface du matériau, à 25°C et jusqu'à pH = 2 environ, la sorption se fait uniquement sur les sites zirconium : la proportion en sites zirconium est environ la moitié de celle en site $\equiv\text{P-OH}$ au début du saut. La sorption sur les sites phosphate n'intervient que pour des pH plus élevés. Le maximum de la sorption sur le site $\equiv\text{Zr-OH}$ (40 % environ) est atteint pour pH = 2,5 environ, alors que débute la contribution du site phosphate à la fixation du cation sur le matériau, représentant 80 % de la contribution totale en haut du saut de sorption.

Aux températures supérieures, les mêmes observations peuvent être faites : la sorption de l'ion uranyle sur le diphosphate de zirconium intervient d'abord sur le site zirconium, et à partir de pH = 2 environ, intervient la sorption sur le site phosphate. Par ailleurs, au début des sauts, la proportion en sites $\equiv\text{Zr-OH}$ est environ la moitié de celle en sites $\equiv\text{P-OH}$, et ce rapport diminue avec une augmentation du pH. Cette diminution est également accentuée avec la température : cette observation illustre le fait que la sorption sur le site phosphate augmente avec la température à pH constant, certainement dû à la diminution de la concentration en sites zirconium et à l'augmentation de la concentration en sites phosphate. Comme pour l'euporium, aucune preuve expérimentale de la sorption sur un site phosphate neutre ou déprotoné ne vient confirmer les mécanismes mis en évidence par simulation. D'autres évolutions peuvent être observées : les proportions en sites $\equiv\text{Zr-OH}_2^+$ et $\equiv\text{P-OH}_2^+$ augmentent avec la température, alors que la proportion en sites $\equiv\text{P-O}^-$ reste très faible sur l'intervalle de pH considéré à toutes les températures. Comme pour l'euporium (III), ces observations sont à mettre en relation avec les constantes de formation associées à chaque site de surface.

Les données portées dans le Tableau 3.2 montrent une augmentation des logarithmes des constantes de formation, cependant plus modérée que pour l'euporium (III), les augmentations de $\log K_{\equiv\text{Zr-O,U}}$ et $\log K_{\equiv\text{P-O,U}}$ étant inférieures à un ordre de grandeur. Ces résultats corroborent également l'observation de l'effet de la température sur les sauts de sorption : un décalage très faible avec la température était observé au cours du premier chapitre de ce travail. Les sauts de sorption des ions uranyle sont également situés de part et d'autre du pH de point de charge nulle : la sorption intervient pour une charge de surface globalement positive puis négative. Finalement, pour les deux cations, la sorption s'effectue dans un premier temps sans libération de proton (site zirconium, se situant proche du pH_{pcn}),

la libération de protons accompagnant la sorption (site phosphate, caractère bidentate) n'intervient que plus tard : cette observation reflète une dépendance de la sorption par rapport au pH, très certainement liée à la nature du site de surface (oxyde ou phosphate).

2. Comparaison avec les données de la littérature

Quelques travaux de modélisations de données expérimentales de sorption, contraintes par les résultats d'une étude structurale, sont rapportés dans la littérature. La sorption de l'ion europium (III) en milieu nitrique sur différents substrats phosphatés a été étudiée à 25°C par Drot *et al.* [Drot, 1999b] : dans tous les cas, la fixation mononucléaire, bidentate de sphère interne du complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ était observée. La sorption sur les sites $\equiv\text{P-OH}$ de ZrP_2O_7 n'impliquait pas de libération de proton, alors que sur $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ et sur $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, il y avait libération de proton lors de la sorption sur les sites phosphate et sur le site oxo. Au cours de cette étude, la sorption de l'ion Eu^{3+} sur le diphosphate de zirconium s'accompagne d'une libération de protons lors de la fixation sur le site phosphate, mais pas pour la sorption sur le site zirconium : dans les deux cas, les matériaux ont été synthétisés, impliquant une réactivité de surface différente ayant pour première conséquence un pH_{pcn} différent (3,6 pour Drot *et al.* contre 2,6 pour ce travail). Catalette *et al.* [Catalette, 1998] rapportent également des simulations de données de sorption des ions europium (III) et barium (II) sur une magnétite (Fe_3O_4). Sans contrainte structurale, la modélisation supposait la fixation des deux cations en formant chacun deux complexes monodentates : un premier impliquant une libération de proton et un deuxième impliquant la coadsorption d'une molécule d'eau (Ba^{2+}) ou de deux molécules d'eau (Eu^{3+}) s'accompagnant d'une libération de proton. Pour les deux cations, les mécanismes de sorption étaient les mêmes, comme pour la sorption de l'euporium et de l'uranyle au cours de cette étude.

Drot *et al.* [Drot, 1999] et Ordoñez-Regil *et al.* [Ordoñez-Regil, 2003] rapportent quelques études concernant la sorption de l'ion uranyle sur différents matériaux phosphatés. En milieu nitrate de potassium, la sorption de l'ion uranyle s'effectue généralement sous les formes aquo et nitrate. Pour ZrP_2O_7 , les deux espèces sont sorbées sur le site phosphate du matériau en formant des complexes mononucléaires bidentates, la réaction s'accompagnant d'une libération de protons (caractère bidentate). Les deux espèces sont également sorbées par le même mécanisme sur les deux sites phosphates de $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Pour LaPO_4 , la sorption des deux espèces (aquo et nitrate) de l'uranyle est également rapportée, mais ne

s'accompagne pas d'une libération de proton au cours de la fixation sur le site phosphate pour former un complexe mononucléaire bidentate de sphère interne.

La sorption de l'uranyle sur des oxydes a également été étudiée. Gabriel *et al.* [Gabriel, 2001] rapportent des modélisations de la sorption de l'ion UO_2^{2+} à la surface d'une silice : à plus bas pH (pH compris entre 4 et 5), l'ion aquo était sorbé à la surface en formant un complexe mononucléaire bidentate, dont la formation s'accompagnait d'une libération de protons. A plus haut pH (pH > 7 environ), il y avait coadsorption d'une molécule d'eau avec le cation, formant le complexe $\equiv\text{Si}(\text{O})_2\text{UO}_2\text{OH}^-$ et s'accompagnant également d'une libération de protons. Un troisième complexe ternaire, $\equiv\text{Si}(\text{O})_2\text{UO}_2\text{OHCO}_3^{3-}$, s'accompagnant d'une libération de proton pour les plus hauts pH (8 à 9), était supposé se former. Lomenech *et al.* [Lomenech, 2003a] rapportent également des modélisations de données expérimentales de sorption des ions uranyle sur un oxyde et un silicate de zirconium. Pour ZrSiO_4 , la sorption de l'ion UO_2^{2+} à bas pH (pH = 3 environ) se faisait par formation d'un complexe monomère tridentate ne s'accompagnant pas de libération de proton, alors qu'à plus haut pH (pH = 5 environ), l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ formait un complexe monomère bidentate s'accompagnant d'une libération de protons. Les mêmes caractéristiques sont rapportées pour la sorption de l'uranyle sur ZrO_2 en milieu perchlorate de sodium. En milieu nitrate de potassium, uniquement l'espèce $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ était sorbée à la surface de la zircone : formation d'un complexe tridentate mononucléaire sans libération de proton à plus bas pH, et formation d'un complexe bidentate mononucléaire accompagnée d'une libération de protons à plus haut pH. Cette libération de protons à plus haut pH, mais pas à plus bas pH, est une caractéristique également trouvée au cours de cette étude : en bas des sauts, la sorption sur le site zirconium ne s'accompagne pas d'une libération de proton, mais la sorption sur le site phosphate intervenant plus tard s'accompagne d'une libération de protons.

Lorsque les études de sorption de cations sur des surfaces minérales sont réalisées à différentes températures, une augmentation du taux de sorption avec la température est l'effet généralement observé, impliquant une augmentation des constantes de sorption, indépendamment du substrat ou du cation. Angove *et al.* [Angove, 1999] rapportent des résultats d'études menées entre 10°C et 70°C pour la sorption du cadmium (II) et du cobalt (II) sur une goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Pour les deux cations, les constantes de fixation augmentaient avec la température, indiquant un caractère endothermique des réactions. Par ailleurs, les mécanismes réactionnels étaient les mêmes pour les deux cations et sur tout

l'intervalle de température. Deux complexes de surface monodentates étaient formés : l'un était formé par sorption du cation métallique accompagnée d'une libération de proton, un deuxième était formé par coadsorption d'une molécule d'eau et accompagnée d'une libération de protons. L'augmentation des constantes de réaction et l'invariance des mécanismes réactionnels avec la température sont deux caractéristiques également relevées au cours de cette étude. Angove *et al.* [Angove, 1998] rapportent également des travaux concernant la sorption de ces deux mêmes ions (Cd^{2+} et Co^{2+}) sur une kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Les ions sont trouvés fixés par les mêmes mécanismes et à toutes les températures à la surface de l'argile en formant des complexes bidentates sur les sites de bord et s'accompagnaient d'une libération de protons. Entre 10°C et 70°C , les constantes de sorption augmentaient, traduisant un caractère endothermique des différentes réactions. Plus récemment, Tertre *et al.* [Tertre, 2005] ont rapporté des études menées jusqu'à 80°C pour la sorption de 14 lanthanides et jusqu'à 150°C pour la sorption du nickel, du césium et de l'euporium (III) sur une montmorillonite (minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté). Pour la sorption des ions Ni^{2+} et Eu^{3+} , les réactions d'échanges n'étaient que peu ou pas influencées par une augmentation de la température, contrairement aux réactions de complexation de surface dont les coefficients de distribution (Kd) associés augmentaient entre 25°C et 150°C . Pour la série des lanthanides, les Kd augmentaient également entre 25°C et 80°C en milieu NaClO_4 à 0,5 M et $\text{pH} = 9$. Cependant, pour le césium, les Kd diminuaient avec une augmentation de la température, traduisant un caractère exothermique de la fixation sur la montmorillonite : contrairement aux autres cations, le césium ne forme pas de complexes de sphère interne (liaisons covalentes) par sorption sur les sites de surface, mais des complexes de sphère externe plus sensibles à la force ionique et à la température.

D. Conclusion

Les sauts de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium ont été modélisés en utilisant les données obtenues au cours de l'étude structurale permettant de définir les différents équilibres réactionnels. Dans un premier temps, les titrages potentiométriques ont été modélisés aux différentes températures pour caractériser la surface du matériau du point de vue de ses propriétés intrinsèques : constantes d'acidité de surface, densité et répartition des différents sites, et valeurs de la capacité en fonction de la température. Les constantes d'acidité augmentent avec la température, mais le pH de point de charge nulle reste constant, concordant avec les données expérimentales. La densité et la

répartition des sites de surface ont été optimisées mais gardées constantes pour l'ensemble des températures, conformément aux résultats expérimentaux, et la valeur de la capacité augmente avec la température.

En utilisant les résultats de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques, les sauts de sorption ont ensuite été simulés en considérant la formation de complexes de surface bidentates pour les deux cations, et en vérifiant si la réaction implique ou non une libération de protons. Les résultats ont mis en évidence que les mêmes mécanismes sont impliqués pour la fixation des deux cations sur les sites de surface du matériau : $\equiv\text{Zr-O}$ ne s'accompagnant **pas de libération de protons**, et $\equiv\text{P-O}$ s'accompagnant de la **libération de 2 protons (caractère bidentate)**. **La température ne modifie pas les mécanismes réactionnels** pour les deux systèmes étudiés. Les constantes de sorption pour les ions europium (III) augmentent avec la température pour les deux sites, concordant avec le décalage des sauts de sorption observé au cours de l'étude macroscopique. Quant à la sorption des ions uranyle aquo, les constantes augmentent peu avec la température, le décalage des sauts de sorption observé au cours du premier chapitre étant très faible.

Les données expérimentales de sorption ayant été modélisées, la dépendance en température des constantes de réaction permettra de calculer les variations d'enthalpies associées aux différentes réactions au cours de la prochaine partie. Ces valeurs pourront ensuite être confrontées à celles obtenues expérimentalement, en mesurant directement la quantité de chaleur échangée par microcalorimétrie.

II. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DES IONS EUROPIUM (III) ET URANYLE SUR LE DIPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

La variation d'enthalpie associée à une réaction peut être déterminée soit par application de la relation de van't Hoff, soit par mesure calorimétrique. La première repose sur la dépendance en température des constantes de réaction : appliquée aux constantes thermodynamiques déterminées par simulation des courbes de titrages potentiométriques et des sauts de sorption aux différentes températures, les variations d'enthalpies de réaction correspondantes peuvent être calculées. D'autre part, la quantité de chaleur impliquée dans les

différentes réactions de sorption peut être mesurée directement, et les variations d'enthalpies molaires associées aux réactions peuvent être déterminées. Au cours de cette étude, les deux méthodes ont été employées afin de tester la validité des deux approches.

Dans un premier temps, les différentes méthodes d'obtention de l'enthalpie d'une réaction seront présentées avant de décrire le principe et la mise en œuvre de la mesure de chaleurs de réaction par microcalorimétrie. Ensuite, les résultats obtenus par application de la relation de van't Hoff aux données issues des modélisations, et ceux obtenus expérimentalement par mesure de microcalorimétrie seront présentés. Finalement, les différentes valeurs d'enthalpies seront comparées et commentées.

A. Détermination de l'enthalpie d'une réaction

L'enthalpie d'une réaction peut être déterminée par deux méthodes différentes : la première consiste à appliquer la relation de van't Hoff, connaissant la dépendance en température de la constante de réaction. La deuxième méthode consiste à déterminer expérimentalement, par mesure calorimétrique, la quantité de chaleur échangée au cours de la réaction et de lui associer la quantité de réactif ayant réagi.

1. Relation de van't Hoff

C'est la méthode la plus classique car elle ne nécessite pas d'appareillage spécifique. La constante d'équilibre K étant une fonction de la température T du système, une variation de ce paramètre va entraîner une perturbation de l'équilibre : celui-ci va évoluer vers un autre état d'équilibre caractérisé par une valeur de K différente. Sa dépendance par rapport à la température est donnée par la relation de van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{Equation 3.10}$$

En pratique, l'enthalpie libre de Gibbs est reliée à la constante de réaction par l'Equation 3.3. En utilisant la relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, l'Equation 3.3 peut être réécrite

selon :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad \text{Equation 3.11}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits et T la température absolue (en Kelvin). $\Delta_r S^\circ$ est considérée constante sur l'intervalle de température étudié (25°C à 90°C). La pente de la droite $\ln(K) = f(1/T)$ permet d'accéder directement à l'enthalpie standard de réaction, l'ordonnée à l'origine renseignant sur la variation d'entropie standard.

2. Microcalorimétrie

Les expériences de mesure de chaleurs de réaction par microcalorimétrie ont été réalisées au Laboratoire de Conception des Architectures Moléculaires dans le Service de Chimie des Procédés de Séparation au Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Marcoule, dans le cadre d'une collaboration par l'intermédiaire du groupement de recherche PARIS.

La microcalorimétrie est une technique presque universelle, car la plupart des phénomènes physiques sont accompagnés d'un échange caractéristique de chaleur entre le système et le milieu environnant [Denoyel, 2002]. Elle consiste à mesurer directement cette quantité de chaleur ($Q_{\text{réaction}}$), dégagée ou absorbée, et de lui associer la quantité de réactif ($n_{\text{réactif}}$) impliquée dans la réaction chimique pour calculer la variation d'enthalpie molaire ($\Delta_r H_{\text{réaction}}$) associée à un équilibre de réaction :

$$-\Delta_r H_{\text{réaction}} = Q_{\text{réaction}} / n_{\text{réactif}} \quad \text{Equation 3.12}$$

Un calorimètre isotherme a été utilisé pour réaliser les expériences : les données thermiques sont enregistrées par des thermopiles placées entre la cellule où se déroule la réaction et le milieu environnant. La différence de température enregistrée donne naissance à un signal proportionnel au flux de chaleur, dont l'intégration en fonction du temps renseigne sur la quantité de chaleur échangée.

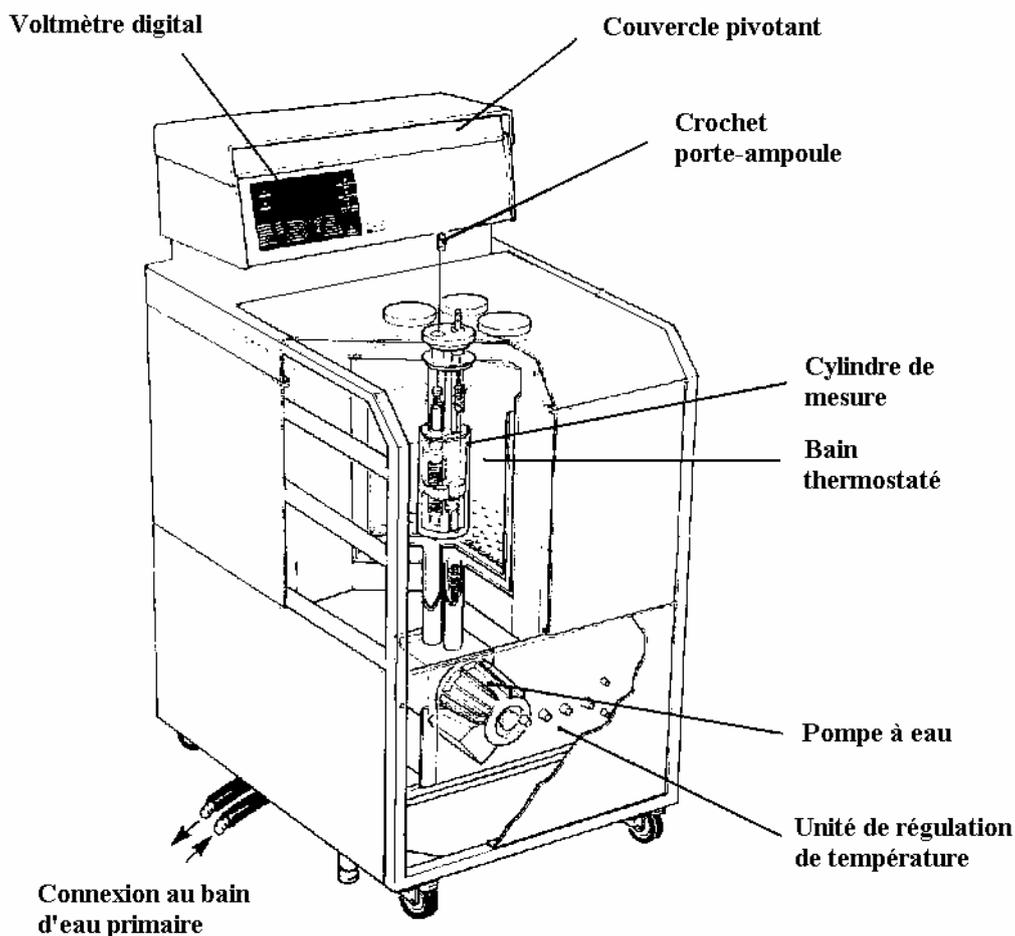


Figure 3.6 : Vue d'ensemble de l'unité de base du microcalorimètre TAM utilisé lors des expériences de titrages microcalorimétriques pour mesurer les chaleurs de réaction à 25°C, comprenant un bain d'eau thermostaté connecté à un bain primaire, et quatre puits de mesure.

Sur la Figure 3.6 est représentée l'unité de base du microcalorimètre TAM utilisé pour les expériences, commercialisé par Thermometric® [Suurkuusk, 1982], constituée d'un bain d'eau thermostaté principal de 20 litres, dans lequel plongent quatre modules calorimétriques composés chacun de deux microcalorimètres jumelés. Différents modules existent, dont ceux basés sur la technique de l'ampoule brisée consistant à mettre en contact les différents réactifs en une seule fois. L'un des réactifs est contenu dans une ampoule en verre immergée dans le milieu réactionnel : après équilibre thermique de tous les réactifs, l'ampoule est brisée mécaniquement et la quantité de chaleur échangée au cours de la réaction est enregistrée. D'autres modules permettent de réaliser des titrages microcalorimétriques, permettant de détecter des puissances calorifiques voisines du microwatt : le principe consiste à introduire le

réactif par incrément dans la cellule de mesure et à suivre l'effet thermique produit. Cette méthode a été utilisée pour réaliser les mesures de chaleurs de réaction au cours de cette étude. Lors des mesures, un des microcalorimètres jumelés du puits, contenant une cellule vide, était utilisé comme référence.

La calibration est une étape délicate [Flandin, 2000] et doit être réalisée avec un soin particulier en utilisant deux protocoles : une calibration *statique* consistant à dissiper une chaleur connue et constante au niveau de la zone de mesure, permettant après calibration, de lire la valeur de la puissance thermique échangée en microwatt, et une calibration *dynamique* réalisée avant chaque injection, permettant de « redresser » le signal brut rendu par les détecteurs pour obtenir la chaleur réellement échangée. L'agitation est une autre opération délicate pouvant se traduire par des puissances thermiques constantes et faibles (de 1 à 3 μW) : opérant en milieu hétérogène (poudre en suspension en milieu aqueux), l'agitation au moyen d'une turbine a été choisie car elle permet une meilleure agitation comparée à une hélice par exemple. Finalement, les chaleurs de réaction mesurées expérimentalement doivent être corrigées des chaleurs de dilution dues à l'ajout de réactif, le pH et la température devant être rigoureusement identiques dans l'essai de dilution pour garantir une bonne correction.

3. Comparaison des méthodes

Quelques travaux de la littérature ont comparé les résultats d'une enthalpie de réaction déterminée par la méthode de van't Hoff et par mesure directe de chaleurs. Les études concernent essentiellement des réactions en solution aqueuse. Alors que certains auteurs attribuent les différences observées à l'incertitude expérimentale (calibration, soustraction du 'blanc') lors de la mesure de chaleurs [Mizoue, 2004], [Horn, 2001], d'autres expliquent ces faibles différences par une variation de la capacité calorifique avec la température sur l'intervalle étudié [Chaires, 1997]. Au contraire, Liu *et al.* [Liu, 1997] avancent le fait que les différences sont bien au-delà des incertitudes expérimentales, liées à la variation des coefficients d'activité. Naghibi *et al.* [Naghibi, 1995] indiquent que les réactions étudiées sont en réalité plus complexes que ne le laisse supposer une simple équation réactionnelle : les effets thermiques mesurés englobent les réactions étudiées, mais également des effets dus aux changements de solvation, décelables désormais grâce à la sensibilité des mesures par la technique calorimétrique. Plus récemment, Tellinghuisen [Tellinghuisen, 2006] proposa

d'introduire un terme correctif tenant compte de l'expansion thermique du solvant pour se rapprocher de l'état de référence.

En milieu biphasique liquide-liquide, la relation de van't Hoff est la plus utilisée, même si elle est considérée comme peu précise par rapport à la calorimétrie [Kalina, 1981]. Marcus *et al.* [Marcus, 1973] donnent l'exemple de l'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP et avancent que les coefficients d'activité peuvent varier avec la température, conduisant à une détermination erronée de l'enthalpie de réaction par la méthode de van't Hoff. Récemment, Miguirditchian *et al.* [Miguirditchian, 2005] ont rapporté des valeurs d'enthalpies de complexation de différents lanthanides déterminées par titrage microcalorimétrique et par application de la relation de van't Hoff aux constantes de formation déterminées par spectroscopie : un bon accord était obtenu pour les ions La^{3+} , Eu^{3+} et Ho^{3+} complexés par un ligand azoté tridentate. Alors que le calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir de la dépendance en température des constantes de réaction ne permet pas de séparer les différentes contributions, la calorimétrie permet une approche plus moléculaire. Avec le titrage calorimétrique, les incertitudes sur les mesures de chaleurs ou de températures sont assez faibles, la principale incertitude provenant de la détermination exacte de la quantité de matière ayant réagi [Flandin, 2000].

4. Conclusion

L'application de la relation de van't Hoff aux constantes thermodynamiques obtenues par modélisations permettra de tester la validité de cette loi en confrontant les résultats à ceux obtenus expérimentalement par mesures microcalorimétriques. Les chaleurs de réaction enregistrées étant des sommes de différentes contributions thermiques, les chaleurs de dilution devront être mesurées avant de calculer les variations d'enthalpie associées aux réactions. Les mesures de chaleurs pour deux types de réaction peuvent être envisagées : la chaleur d'hydratation du matériau et la chaleur de sorption des deux cations. L'étude structurale ayant montré que le matériau présente deux sites de sorption, les résultats de calorimétrie devront tenir compte de la spéciation des entités de surface pour déterminer l'enthalpie correspondant à la formation de chaque complexe de surface.

B. Résultats

La détermination des enthalpies associées aux réactions d'hydratation de la surface de ZrP_2O_7 et de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium s'est déroulée en deux étapes :

- dans un premier temps la relation de van't Hoff a été appliquée aux constantes obtenues par modélisation des données thermodynamiques afin de calculer les enthalpies d'hydratation du diphosphate de zirconium et de sorption des ions europium (III) et uranyle sur ce même matériau.

- dans un deuxième temps les chaleurs associées aux différentes réactions ont été mesurées directement, et les valeurs expérimentales de variations d'enthalpie associées à chaque site ont été calculées à l'aide de la spéciation des entités de surface réalisée précédemment.

1. Détermination des enthalpies par application de la relation de van't Hoff

Les courbes de titrages potentiométriques de suspensions de diphosphate de zirconium ont été modélisées au cours du paragraphe précédent, afin de caractériser la surface du matériau du point de vue de ses propriétés intrinsèques. Ces résultats ont ensuite été utilisés pour obtenir les constantes de sorption des ions Eu^{3+} et UO_2^{2+} pour chaque site de surface du diphosphate de zirconium. La dépendance en température de ces constantes va maintenant servir à calculer les enthalpies associées à chaque réaction en appliquant la relation de van't Hoff.

a. Enthalpie d'hydratation de ZrP_2O_7

Au cours du paragraphe précédent, la modélisation des courbes de titrages potentiométriques a permis d'obtenir les constantes intrinsèques de protonation et de déprotonation aux différentes températures. Ces constantes ne tiennent pas compte de la contribution électrostatique, c'est-à-dire qu'elles correspondent à des réactions se produisant sur des surfaces non chargées. Dans le Tableau 3.3 sont donnés les logarithmes des constantes apparentes obtenus après correction par le terme électrostatique. La Figure 3.7 représente les relations $\ln K = f(1/T)$ pour les réactions de protonation (i,+) et de déprotonation (i,-) des

deux sites de surface de ZrP_2O_7 . Le Tableau 3.4 donne les variations d'enthalpie associées aux différentes réactions.

Les valeurs portées dans le Tableau 3.3 sont toutes du même signe que les constantes intrinsèques (Tableau 3.1) : les logarithmes des constantes de protonation sont positifs et les logarithmes des constantes de déprotonation sont négatifs. Par ailleurs, toutes les constantes augmentent avec la température : la température favorise donc toutes les réactions. Les données du Tableau 3.3 montrent également que les réactions impliquant les sites zirconium sont plus sensibles à la température que les sites phosphate, alors que les constantes intrinsèques obtenues par simulation faisaient apparaître une sensibilité équivalente à la température pour les deux sites : la différence peut être attribuée à la correction par le terme électrostatique.

Tableau 3.3 : Constantes apparentes de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) pour les deux sites de ZrP_2O_7 obtenues après correction des constantes intrinsèques par le terme électrostatique aux différentes températures.

Température (°C)	$\ln K_{\equiv Zr-O,+}$	$\ln K_{\equiv Zr-O,-}$	$\ln K_{\equiv P-O,+}$	$\ln K_{\equiv P-O,-}$
25	$2,7 \pm 0,5$	$-6,1 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,5$	$-12,9 \pm 0,5$
50	$3,4 \pm 0,5$	$-5,6 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,5$	$-12,5 \pm 0,5$
75	$4,1 \pm 0,5$	$-4,9 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,5$	$-11,5 \pm 0,5$
90	$4,6 \pm 0,5$	$-4,6 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$-11,0 \pm 0,5$

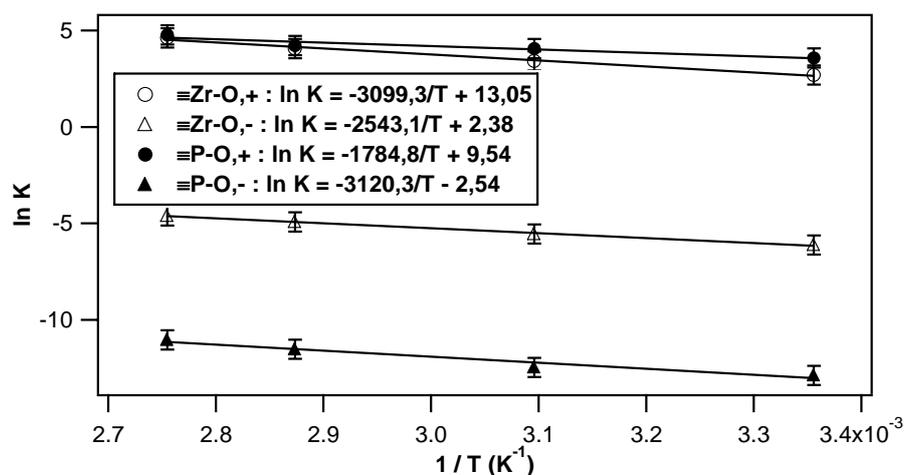


Figure 3.7 : Relations $\ln K = f(1/T)$ pour les réactions de protonation ($K_{i,+}$) et de déprotonation ($K_{i,-}$) des sites de surface de ZrP_2O_7 en utilisant les constantes apparentes.

Tableau 3.4 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) de protonation (i,+) et de déprotonation (i,-) des sites de surface par application de la relation de van't Hoff aux logarithmes des constantes apparentes.

Réactions	$\equiv\text{Zr-O,+}$	$\equiv\text{Zr-O,-}$	$\equiv\text{P-O,+}$	$\equiv\text{P-O,-}$
$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	26 ± 13	21 ± 13	15 ± 13	26 ± 13
$\Delta_r S$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	109 ± 60	20 ± 60	79 ± 60	-19 ± 60

Les valeurs de $\Delta_r H$ (Tableau 3.4) relatives à la protonation et à la déprotonation des deux sites de surface ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$) sont toutes positives : les réactions sont endothermiques, une augmentation de la température favorisant donc ces réactions. Les enthalpies de déprotonation des deux sites sont du même ordre de grandeur, alors que celle associée à la protonation du site phosphate est environ deux fois plus petite que celle associée à la protonation du site zirconium.

Récemment, Morel *et al.* [Morel, 2006] ont rapporté des enthalpies de première ($\text{SOH}_2^+ \leftrightarrow \text{SOH} + \text{H}^+$) et de deuxième ($\text{SOH} \leftrightarrow \text{SO}^- + \text{H}^+$) déprotonation d'une alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) déterminées par titrage microcalorimétrique, valant respectivement, 80 kJ.mol⁻¹ et 5 kJ.mol⁻¹ (réactions endothermiques). Ces valeurs présentent un grand écart, mais leur somme était proche des résultats rapportés par Tombàcz *et al.* [Tombàcz, 2001] de 31 kJ.mol⁻¹ et de 39 kJ.mol⁻¹ pour les mêmes réactions sur le même matériau, obtenus également par titrage calorimétrique. Cependant, dans la première étude, uniquement un titrage par une solution de potasse a été réalisé, alors que pour la deuxième étude, des titrages partant du pH_{pcn} ont été réalisés par ajout d'acide et de base. Cette observation souligne l'importance de la définition des conditions opératoires sur l'exploitation des données expérimentales. Les valeurs d'enthalpies de déprotonation obtenues par application de la relation de van't Hoff au cours de ce travail sont bien de l'ordre de grandeur de celles obtenues expérimentalement par mesures de chaleurs de réaction par Tombàcz *et al.*, alors que les signes sont opposés pour la protonation des sites. Cependant, Kallay *et al.* rapportent des réactions de protonation (32 kJ.mol⁻¹) et de déprotonation (74,5 kJ.mol⁻¹) d'une hématite endothermiques, obtenues par titrage calorimétrique [Kallay, 1999]. Ces résultats sont bien en accord avec ceux obtenus au cours de ce travail.

Les variations d'entropie associées aux différentes réactions sont davantage contrastées : celles correspondant à la protonation des deux sites sont positives, indiquant une augmentation du désordre du système, alors que celle associée à la déprotonation du site $\equiv\text{Zr-}$

O est positive et celle associée à la déprotonation du site $\equiv\text{P-O}$ est négative. Après avoir caractérisé l'aspect thermodynamique des réactions de surface par rapport au proton par application de la relation de van't Hoff, l'approche thermodynamique par application de cette relation aux données de sorption des ions europium (III) et uranyle peut être abordée.

b. Enthalpies de sorption des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7

Les valeurs logarithmiques des constantes intrinsèques obtenues par modélisations des sauts de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium entre 25°C et 90°C sont rappelées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Constantes intrinsèques de formation obtenues par modélisation des sauts de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium entre 25°C et 90°C (Tableau 3.2).

Température (°C)	$\ln K_{\equiv\text{Zr-O},\text{Eu}}^{\text{int}}$	$\ln K_{\equiv\text{P-O},\text{Eu}}^{\text{int}}$	$\ln K_{\equiv\text{Zr-O},\text{U}}^{\text{int}}$	$\ln K_{\equiv\text{P-O},\text{U}}^{\text{int}}$
25	14,4 ± 0,7	-7,4 ± 0,7	20,2 ± 0,7	3,5 ± 0,7
50	16,1 ± 0,7	-4,8 ± 0,7	20,5 ± 0,7	4,4 ± 0,7
75	16,5 ± 0,7	-3,0 ± 0,7	22,0 ± 0,7	4,5 ± 0,7
90	18,9 ± 0,7	-0,2 ± 0,7	22,2 ± 0,7	5,4 ± 0,7

Les valeurs issues de la modélisation des sauts de sorption (Tableau 3.5) sont des constantes intrinsèques, c'est-à-dire négligeant la contribution électrostatique. Pour se rapprocher au plus proche des conditions réelles, ces valeurs ont été corrigées du terme électrostatique à l'aide de l'Equation 3.5 : les seules données nécessaires sont la variation de la charge du site de surface par rapport à la réaction de sorption (Δz) et le potentiel électrostatique à la surface du solide (Ψ_0). Pour la sorption de l'ion Eu^{3+} sur le site $\equiv\text{Zr-O}$, Δz vaut 3, et 1 pour la sorption de ce cation sur le site phosphate ; concernant l'uranyle, la variation de charge est nulle pour la sorption sur le site phosphate (les constantes sont donc inchangées) et vaut 2 pour la sorption sur le site zirconium. Pour la sorption de l'ion europium (III), les corrections ont été réalisées pour 3 différentes valeurs de pH (3, 3,5 et 4) et pour la sorption de l'ion uranyle, les calculs ont été réalisés pour 4 différentes valeurs de pH (1,5, 2, 2,5 et 3). La Figure 3.8 représente des exemples de relation $\ln(K_i^{\text{app}}) = f(1/T)$ tracées pour calculer les variations d'enthalpie et d'entropie associées aux différentes réactions : pH = 3,5 pour la sorption de l'ion europium (III) et pH = 2 pour la sorption de l'ion uranyle. Le

Tableau 3.6 présente les valeurs moyennes obtenues, l'incertitude se situant entre 1 % et 5 % environ, sauf pour la sorption de l'ion uranyle sur le site phosphate.

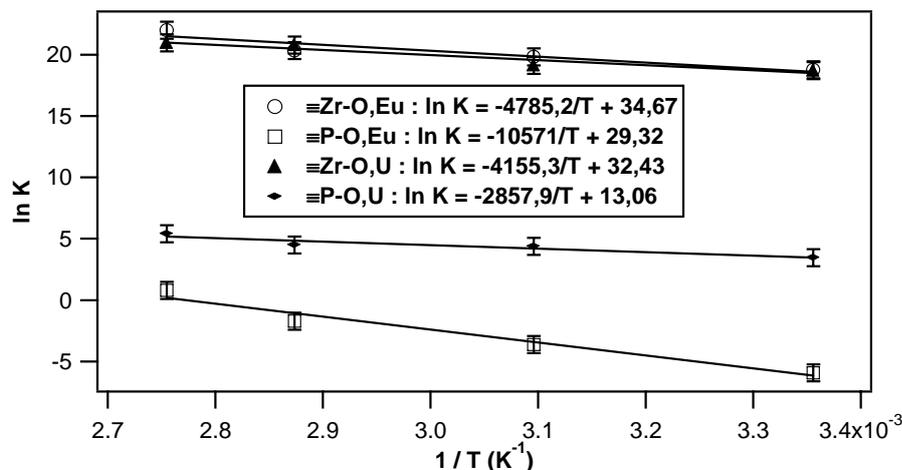


Figure 3.8 : Exemples de relations $\ln K = f(1/T)$ obtenues en utilisant les constantes de sorption des ions europium (III) et uranyle par site de surface de ZrP_2O_7 corrigées du terme électrostatique (pH = 3,5 pour l'europium et pH = 2 pour l'uranyle).

Les calculs des constantes apparentes de sorption des ions europium (III) ayant été réalisés pour des pH se situant au-dessus du pH de point de charge nulle, le potentiel de surface est négatif : les constantes apparentes sont supérieures aux constantes intrinsèques. Pour l'ion uranyle, les calculs ont été réalisés pour des valeurs de pH inférieures et supérieures au pH de point de charge nulle, donc pour des potentiels de surface positifs (constantes apparentes inférieures aux constantes intrinsèques) et négatifs (constantes apparentes supérieures aux constantes intrinsèques).

Tableau 3.6 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) de sorption des ions europium (III) et uranyle par site de surface en utilisant les constantes apparentes de formation, moyennées sur plusieurs valeurs de pH.

Complexe	$\equiv Zr-O-Eu^{III}$	$\equiv P-O-Eu^{III}$	$\equiv Zr-O-U^{VI}$	$\equiv P-O-U^{VI}$
$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	39 ± 15	88 ± 15	34 ± 21	24 ± 17
$\Delta_r S$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	287 ± 38	243 ± 35	271 ± 55	109 ± 10

Les valeurs de $\Delta_r H$ (Tableau 3.6) sont toutes positives, indiquant un caractère endothermique des réactions de sorption, et l'ordre de grandeur correspond tout à fait à la formation de complexes de surface de sphère interne [Karasyova, 1999]. Les enthalpies de sorption des ions uranyle sont inférieures à celles des ions europium (III) : cette

caractéristique était attendue d'après la faible dépendance en température des constantes. Pour l'euporium, l'enthalpie de sorption sur le site zirconium est inférieure à celles associées à la sorption sur le site phosphate : la fixation du cation sur ce site est plus sensible à la température, le caractère complexant de ce site étant augmenté par la température. Par contre, les enthalpies de sorption de l'uranyle sur les deux sites sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, les enthalpies de sorption des deux ions sur le site zirconium sont très proches : l'enthalpie de sorption sur ce site n'est pas très sensible à la nature du cation (ion lanthanide sphérique ou ion actinide moléculaire). Par contre, l'enthalpie de sorption sur le site phosphate est davantage fonction de la nature du cation : l'enthalpie de sorption de l'ion europium (III) est environ quatre fois plus importante que celle associée à la sorption de l'ion uranyle.

Les valeurs de $\Delta_r S$ sont toutes positives, indiquant une augmentation du désordre du système liée à la réaction de sorption, et l'ordre de grandeur est en accord avec la formation de complexes de surface de sphère interne impliquant une déshydratation (partielle) des cations sorbés [Karasyova, 1999]. Pour la sorption sur les sites phosphate, ces valeurs positives peuvent être attribuées à la libération de protons accompagnant les réactions, comme cela a été mis en évidence par simulation des données expérimentales. Pour les sites zirconium, où la sorption ne s'accompagne pas d'une libération de proton, cette explication n'est pas applicable, mais les réactions de sorption s'accompagnent d'une importante variation de la charge du site de surface ($\Delta z = 3$ pour la sorption de l'euporium (III) et $\Delta z = 2$ pour la sorption de l'uranyle) : dans ce cas, la formation des complexes de surface peut entraîner un réarrangement de l'environnement local proche, causé par répulsions ou attractions électrostatiques. Cette explication semble confortée par la valeur de $\Delta_r S$ pour la fixation de l'euporium (III) (ion sphérique) supérieure à celle pour l'uranyle (ion moléculaire). Les différentes valeurs semblent également indiquer que ce réarrangement introduirait une plus grande perte de l'ordre du système que la libération de protons accompagnant les réactions de sorption.

Par ailleurs, étant donné ces valeurs d'entropies et d'enthalpies, les réactions semblent favorisées par l'entropie : cette observation correspond à la conclusion généralement émise à partir de l'étude de la sorption de cations réalisée à plus haute température [Angove, 1998], [Fokkink, 1990], [Rodda, 1996], [Tahir, 2003]. Fokkink *et al.* [Fokkink, 1990] ont conclu que

l'augmentation de l'entropie par sorption d'un cation, par exemple Cd^{2+} , sur les oxydes peut être attribuée à la moitié de l'entropie gagnée par la variation du degré d'hydratation du cation, et que la réaction est majoritairement favorisée par $\Delta_r S$.

c. Comparaison avec les données de la littérature

De nombreuses études portant sur l'aspect thermodynamique de la sorption de cations métalliques sur divers substrats (argiles, oxydes, phosphates, ...) sont citées dans la littérature. Pour les argiles, par exemple, l'illite a été utilisée par Echeverria *et al.* pour étudier l'effet de la température sur la sorption du plomb [Echeverria, 2005] et du nickel [Echeverria, 2003] : à $\text{pH} = 5,5$, l'enthalpie de réaction valait $12,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et l'entropie $50,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le plomb et à $\text{pH} = 7,5$, l'enthalpie de réaction valait $16,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et l'entropie $58 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le nickel. La kaolinite a été utilisée comme substrat par Angove *et al.* [Angove, 1998] pour étudier l'effet de la température sur la rétention des ions cadmium et cobalt. Les réactions de protonation ($53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de déprotonation ($32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des sites de sorption, et d'échange du proton ($36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des sites d'échange étaient toutes endothermiques. La modélisation des données expérimentales de sorption utilisant le modèle de complexation de surface à capacité constante, et en supposant des complexes de surface bidentates, avait permis de mettre en évidence un caractère endothermique des différentes réactions considérées. Les variations d'enthalpies associées à la rétention des deux cations sur les sites d'échange étaient faibles (environ $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparées à celles associées à la rétention sur les sites de sorption (environ $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : la différence était attribuée à l'énergie nécessaire à la déshydratation des cations pour former des complexes de sphère interne. Par contre, les variations d'entropie étaient du même ordre de grandeur pour toutes les réactions, comprises entre $84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $105 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces mêmes cations ont ensuite été utilisés par Angove *et al.* [Angove, 1999] comme adsorbat en utilisant la goéthite comme substrat, permettant une comparaison entre les deux matériaux. Dans un premier temps, la réaction de déprotonation du matériau était endothermique ($35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) alors que la protonation des sites de surface était exothermique ($-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les données de sorption étaient simulées (modèle de complexation de surface à capacité constante) en supposant deux mécanismes : la sorption monodentate sur un site suivie d'une libération de proton, et la sorption monodentate accompagnée par la coadsorption d'une molécule d'eau et d'une libération de deux protons. Dans tous les cas, les réactions étaient endothermiques (enthalpies comprises entre $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Des études de rétention de différents cations sur une montmorillonite ont été publiées récemment par Tertre *et al.* [Tertre, 2005]. Pour le césium, la réaction était exothermique (-19 kJ.mol^{-1}) et était caractérisée par un mécanisme d'échange ($\text{pH} = 7$). Par contre, pour le nickel et l'euporium (III), la rétention impliquait une combinaison de mécanismes d'échange et de complexation de surface ($\text{pH} = 7$), et les réactions étaient endothermiques : les enthalpies étaient de 33 kJ.mol^{-1} pour la sorption de l'ion nickel et de 39 kJ.mol^{-1} pour la sorption de l'euporium. Par ailleurs, le même caractère exothermique de la réaction de sorption du césium a été rapporté par Liu *et al.* [Liu, 2003] concernant sa sorption sur des sédiments de subsurface (graviers constitués de quartz et d'argiles) sur le site de Hanford présentant deux sites de fixation ($-17,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-4,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces données sont à mettre en rapport avec la spécificité de ce cation : il forme des complexes de sphère externe, contrairement aux autres cations, pouvant certainement expliquer le caractère exothermique des réactions associées à sa sorption à la surface d'un matériau.

Les études menées à différentes températures montrent que la sorption de cations métalliques à la surface d'oxydes est généralement favorisée par une augmentation de ce paramètre, se traduisant par une enthalpie positive (réactions endothermiques). Après réalisation des expériences de sorption à différentes températures, la relation de van't Hoff est appliquée pour calculer les enthalpie et entropie de réaction correspondantes. Par exemple, l'enthalpie de sorption du cadmium sur l'hématite [Pivovarov, 2001] est fonction de la nature du complexe de surface formé : selon qu'un complexe de type $\equiv\text{FeOCdOH}$, $\equiv\text{FeOCd}^+$ ou $\equiv\text{FeOHCd}^{2+}$ est considéré, le caractère endothermique est plus ou moins prononcé, les variations d'enthalpies valant respectivement 84 kJ.mol^{-1} , 110 kJ.mol^{-1} et 136 kJ.mol^{-1} . Les variations d'entropie associées à la formation de ces complexes valaient $35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $225 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectivement. Le même caractère endothermique a été relevé par Karasyova *et al.* [Karasyova, 1999] lors de l'étude de la sorption du strontium sur la même surface : les enthalpies de réaction valaient 48 kJ.mol^{-1} et 147 kJ.mol^{-1} en considérant les complexes de surface monodentates $\equiv\text{FeOSr}^{2+}$ et $\equiv\text{FeOSrOH}$, respectivement. La différence entre les enthalpies de formation des deux complexes avait été attribuée à la coadsorption d'une molécule d'eau et d'une perte de deux protons. Au cours de cette même étude, la déprotonation des sites de surface était trouvée endothermique (54 kJ.mol^{-1}).

Kosmulski [Kosmulski, 1997], [Kosmulski, 1999] utilisa l'alumine et la silice pour mettre en évidence l'effet de la température sur les réactions de sorption. Pour le premier

matériau, l'exploitation des titrages potentiométriques avait permis de déterminer l'enthalpie de sorption du proton ($-32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'exploitation des données expérimentales de sorption avait mis en évidence un caractère endothermique de la fixation des ions nickel ($65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), gadolinium ($90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et yttrium ($90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sur ce même substrat. La silice lui avait permis d'étudier l'effet de polluants organiques (An^{2-}) sur la sorption du gadolinium entre 15°C et 35°C : pour une concentration initiale égale à $2\cdot 10^{-5} \text{ M}$, une enthalpie de $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ était obtenue, alors que pour une concentration initiale égale à $2\cdot 10^{-8} \text{ M}$, elle n'était plus que de $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mais correspondait à la sorption d'espèces GdAn^+ formant des complexes de surfaces ternaires.

Ridley *et al.* [Ridley, 2005] rapportent des études réalisées entre 25°C et 250°C pour étudier l'effet de la température sur la sorption du néodyme sur le rutile, utilisant le modèle de complexation de surface avec une approche par le modèle MUSIC et une description par la triple couche selon Stern : considérant un complexe de surface de sphère interne tétradentate (TET : deux atomes d'oxygène de surface pontants et deux atomes adjacents), les constantes de formation augmentaient avec la température (réaction endothermique). Les variations d'enthalpies étaient fonction de la nature du complexe de surface, l'hydrolyse du cation étant permise : $45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la formation du complexe de type TET- Nd^{3+} , $47,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le complexe de type TET- $\text{Nd}(\text{OH})_2^{2+}$, et $122,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le complexe de type TET- $\text{Nd}(\text{OH})_2^+$. Les entropies déterminées étaient très élevées, se situant entre $450 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (TET- Nd^{3+}) et $600 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (TET- $\text{Nd}(\text{OH})_2^+$).

Sahu *et al.* [Sahu, 2000], [Sahu, 2002] utilisèrent des matrices phosphatées pour réaliser les expériences de sorption à différentes températures et obtenir les paramètres thermodynamiques correspondants aux différentes réactions étudiées après modélisation des données à l'aide du modèle de Langmuir. Les réactions de sorption des ions cuivre, cobalt et nickel sur $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ étaient endothermiques, les enthalpies correspondantes valant respectivement $10,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $7,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $6,86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le même caractère endothermique avait été observé pour la sorption des ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , et Ni^{2+} sur $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les enthalpies de sorption étaient, respectivement, de $67,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $57,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $48,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $32,93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $23,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $19,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En comparant ces deux séries de données, l'effet du substrat peut être mis en évidence : les enthalpies de sorption sur le premier matériau sont nettement plus faibles que celles associées à la sorption sur le deuxième. Par contre, le caractère endothermique diminue pour la série cuivre – cobalt

– nickel, indépendamment du substrat considéré. Plus récemment, Parida *et al.* [Parida, 2004] ont rapporté une étude comparative sur la sorption de ions cobalt, nickel et cuivre sur le même type de substrat à base de cations tétravalents (Zr, Ti et Sn). Pour le matériau à base de zirconium, les enthalpies et entropies de sorption augmentaient en même temps pour la série Co^{2+} ($\Delta_r H = 18,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = 101,25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ni^{2+} ($\Delta_r H = 34,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = 118,23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et Cu^{2+} ($\Delta_r H = 41,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = 165,00 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), alors que pour les matériaux à base de titane et d'étain, les séquences étaient différentes : Ni^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} . Les variations d'entropie positives étaient attribuées à la déshydratation partielle des cations avant leur sorption, explication confortée par des variations d'enthalpies libres devenant plus négatives avec la température.

Baetslé [Baetslé, 1963] fut un des premiers à étudier l'effet de la température (jusqu'à 70°C) sur les réactions d'échange entre les protons de surface d'un phosphate de zirconium ($\text{P} / \text{Zr} = 5 / 3$) semi-cristallin et différents cations mono-, di- et trivalents. Il détermina les enthalpies et entropies d'échange pour les systèmes $\text{Rb}^+ - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = -40,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -103,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{Cs}^+ - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = -41,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -104,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = -3,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -38,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{Sr}^{2+} - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = -7,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -46,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{Ce}^{3+} - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = 4,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -4,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $\text{Eu}^{3+} - \text{H}^+$ ($\Delta_r H = 2,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'une manière générale, les réactions impliquant les cations mono- et divalents étaient toutes exothermiques, les premières étant davantage défavorisées par une augmentation de la température que les secondes. Dans le même temps, les réactions d'échange impliquant des cations trivalents (Ce^{3+} et Eu^{3+}) étaient endothermiques. Par ailleurs, les entropies étaient toutes négatives, la valeur absolue diminuant en passant des cations monovalents aux cations trivalents : le désordre du système augmentait avec la taille du cation. Plus tard, Ruvarac et Marijanac [Ruvarac, 1973] ont à leur tour déterminé les enthalpies d'échange de proton d'un phosphate de zirconium amorphe ($\text{P} / \text{Zr} = 2,02$) avec les ions Eu^{3+} ($\Delta_r H = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ce^{3+} ($\Delta_r H = 8,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = -14,69 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et Fe^{3+} ($\Delta_r H = 23,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = 38,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) par exploitation des données expérimentales obtenues entre 25°C et 250°C . Pour l'euporium par exemple, la réaction était trouvée plus endothermique que pour le cérium et moins que le fer, et une variation d'entropie positive est rapportée. La différence entre les valeurs de ces deux études vient très certainement de la cristallinité des matériaux, et de la différence d'exploitation des données (calculs des coefficients de partage).

L'aspect thermodynamique de la réaction d'échange des protons de surface de phosphates de zirconium de différentes cristallinités avec les ions uranyle a été étudié par Ruvarac et Vesely [Ruvarac, 1970]. Les réactions étaient endothermiques, les enthalpies de sorption sur les formes amorphe et cristalline valant, respectivement, $37,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $52,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle caractérisant la sorption sur la forme semi-cristalline étant de $40,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par contre, la valeur de la variation d'entropie était indépendante de la cristallinité, valant $82,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Plus récemment, la sorption de l'ion uranyle sur une zéolite a été rapportée par Akyil *et al.* [Akyil, 1998]. A $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 9$, les réactions étaient exothermiques, les enthalpies valant $-29,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-19,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement : une augmentation de la température défavorisait les réactions. Par ailleurs, des variations d'entropie négatives étaient obtenues ($-42,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-31,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), indiquant une baisse du désordre dans le système considéré. Le même caractère exothermique a également été rapporté pour la sorption de l'ion uranyle sur un charbon activé [Mellah, 2006] : l'enthalpie de sorption était de $-50,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indiquant qu'une augmentation de la température défavorise la réaction, et la variation d'entropie était négative ($-98,76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'ensemble de ces résultats rapportés dans la littérature met en évidence que les différentes valeurs de variations d'enthalpie obtenues par application de la relation de van't Hoff aux constantes issues de la modélisation des données de sorption dépendent du système cation / substrat étudié. Le caractère endothermique des réactions de protonation et déprotonation des sites de surface observé au cours de ce travail est une caractéristique déjà relevée pour d'autres matériaux (hématite : [Kallay, 1999], kaolinite : [Angove, 1998]), avec le même ordre de grandeur. La sorption de cations métalliques sur des surfaces minérales est généralement favorisée par une augmentation de la température, comme ce qui a été observé au cours de ce travail. Les enthalpies de sorption de l'uranyle sur le diphosphate de zirconium obtenues au cours de cette étude sont en accord (signe et ordre de grandeur) avec ceux publiés par Ruvarac et Vesely [Ruvarac, 1970] : la sorption de ce cation sur les deux sites de surface est endothermique et caractérisée par une importante variation d'entropie. Concernant le lanthanide, l'enthalpie de sorption sur le site zirconium correspond (signe et ordre de grandeur) à la valeur rapportée par Tertre *et al.* [Tertre, 2005] pour sa rétention sur une montmorillonite. La variation d'enthalpie associée à la sorption sur le site phosphate, déterminée au cours de ce travail, est nettement plus élevée que les valeurs rapportées par Baetslé [Baetslé, 1963] pour la réaction d'échange avec le proton sur un phosphate de zirconium semi-cristallin et par Ruvarac et Marijanac [Ruvarac, 1973] pour la même réaction

(échange $\text{Eu}^{3+} / \text{H}^+$) sur un composé amorphe. Ces résultats vont maintenant être confrontés à ceux obtenus par mesures microcalorimétriques de chaleurs de réaction.

2. Détermination des enthalpies par microcalorimétrie

Les mesures microcalorimétriques de chaleurs de réaction n'ont été réalisées que pour la sorption des ions europium (III) et uranyle par ajout du cation à la suspension préalablement à l'équilibre d'hydratation. En raison des faibles quantités de chaleur engagées dans les différentes réactions, les expériences ont été réalisées en se plaçant dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles des sauts, tout en gardant un taux de recouvrement de la surface correspondant à une sorption se situant en-dessous de la monocouche.

a. Mesures de chaleur d'hydratation de ZrP_2O_7

Deux techniques de mesure de chaleurs de réaction étaient disponibles au laboratoire : la technique de l'ampoule brisée et le titrage microcalorimétrique. Cette dernière technique est particulièrement adaptée à la mesure de faibles chaleurs de réaction par ajout d'un petit volume de solution (environ 10 μL) dans un milieu réactionnel liquide. Ces conditions n'étant pas adaptées à l'étude de l'hydratation d'un solide, la technique de l'ampoule brisée a donc été retenue pour mesurer la chaleur d'hydratation, bien qu'elle nécessite une quantité assez importante de matière [Flandin, 2000].

Lors des expériences, la solution d'électrolyte support était introduite dans la cellule de mesure et la poudre de ZrP_2O_7 dans une ampoule de verre scellée et immergée dans la solution. Lorsque l'équilibre thermique était atteint, l'ampoule était brisée mécaniquement, permettant la mise en contact en une seule fois des réactifs, et l'évolution de la température en fonction du temps était suivie. La solution d'électrolyte support était la même que celle utilisée pour les expériences de sorption, à savoir une solution de nitrate de potassium à 0,5 M. Des concentrations massiques de 5,5 g/L (110 mg de poudre pour 20 mL de solution) et de 10 g/L (25 mg de poudre pour 2,5 mL de solution) ont été retenues. En raison des faibles chaleurs mesurées par rapport à la sensibilité de l'appareillage, aucun effet thermique se dégageant du bruit de fond n'a été observé.

b. Mesures de chaleurs de sorption des ions europium (III) et uranyle sur ZrP_2O_7

Les mesures de chaleurs de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium ont été réalisées à 25°C, en effectuant des ajouts de 10 μ L de solution mère en cations, thermostatée et ajustée en pH, à la suspension à l'équilibre d'hydratation pour enregistrer les puissances thermiques en fonction du temps, avec un calibre de mesure de 30 μ W. Pour s'assurer de la validité et de la reproductibilité des résultats, les mesures ont été répétées plusieurs fois pour des conditions expérimentales identiques ou proches. Les expériences ont été réalisées pour différentes valeurs de pH, donc pour différents taux de sorption, représentatives des sauts de sorption à 25°C. Les analyses des solutions mères et des filtrats des suspensions ont été effectuées par ICP-AES au laboratoire pour déterminer les taux de sorption. L'incertitude associée à ces mesures a été estimée à 5 % environ. Les chaleurs mesurées expérimentalement étant des sommes de différentes contributions thermiques, des mesures de chaleurs de dilution ont été réalisées dans des conditions identiques aux expériences de sorption (volumes, pH, agitation, ...), mais sans solide. Dans un premier temps, les résultats obtenus pour la sorption des ions europium (III) seront présentés, avec une description précise des conditions expérimentales, puis ceux obtenus au cours de l'étude de la sorption des ions uranyle seront exposés.

i. Sorption des ions europium (III)

Les mesures de chaleurs de réaction ont été réalisées en milieu KNO_3 à 0,5 M, condition identique à la réalisation du saut de sorption à 25°C. Les différentes chaleurs de sorption étant supposées très faibles, les mesures ont été réalisées dans des conditions opératoires différentes de celles du saut de sorption. La concentration massique en ZrP_2O_7 était égale à 8 g/L (20 mg de poudre mis en contact avec 2,5 mL de solution d'électrolyte support) et la concentration initiale en ions a été fixée égale à $4 \cdot 10^{-4}$ M. Des ajouts de 10 μ L étant réalisés, la concentration de la solution mère en ions europium (III) était de 0,1 M. Pour un caractère bidentate de la sorption, le rapport entre la quantité de cations initialement présents en solution et la quantité de sites disponibles à la sorption vaut 0,9, se situant sous la saturation des sites de surface. L'incertitude sur le volume de la solution mère ajouté a été estimée à 5 % environ (soit 0,5 μ L) ; l'incertitude sur la puissance thermique enregistrée a été

évaluée à 10 – 15 % environ, et celle liée à la pesée du solide a été évaluée à 2,5 % environ (soit 0,5 mg).

Une solution de KNO_3 à 0,5 M a été préparée à partir de nitrate de potassium de marque Prolabo[®]. Des solutions mères de nitrate d'europium à 0,1 M et à différentes valeurs de pH (3,1, 3,7, 4,6 et 5,3) ont été préparées en dissolvant la quantité appropriée de cristaux de nitrate d'europium hexahydraté de marque Alfa Aesar[®] dans la solution d'électrolyte support, ajustée en pH. Des solutions de KOH et HNO_3 de concentrations 0,1 M, 0,01 M et 0,001 M ont également été préparées pour ajuster les pH.

Préalablement à toute expérience de mesure de chaleurs de réaction de sorption, les chaleurs de dilution ont été enregistrées pour les différentes solutions mères en europium. Des ajouts ont été effectués à la solution d'électrolyte support seule, sans poudre, pour des conditions de pH et de volumes identiques à celles retenues pour réaliser les mesures de chaleurs de sorption. Une valeur moyenne sur l'ensemble des mesures a été obtenue, mais elle est entachée d'une importante incertitude expérimentale liée aux faibles valeurs enregistrées : elle est de **$0,2 \pm 0,4 \text{ mJ}$** .

Les thermogrammes, représentant les puissances thermiques échangées entre le milieu réactionnel et le milieu environnant en fonction du temps, ont été intégrés pour calculer les chaleurs de réaction : après analyse des différents thermogrammes, une intégration du signal sur 1800 secondes a été retenue pour les expériences de dilution et de sorption, temps suffisant pour un retour du signal à la ligne de base. Un exemple de thermogrammes obtenus pour la dilution et la sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium, pour les mêmes conditions opératoires de pH et de volume d'ajout, est représenté sur la Figure 3.9. Le Tableau 3.7 présente les résultats des mesures de chaleurs de réaction de sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium pour différentes valeurs de pH. L'incertitude sur le taux de sorption a été évaluée à 4 – 5 % environ, et celle liée à la mesure du pH a été évaluée à 0,1 unité environ.

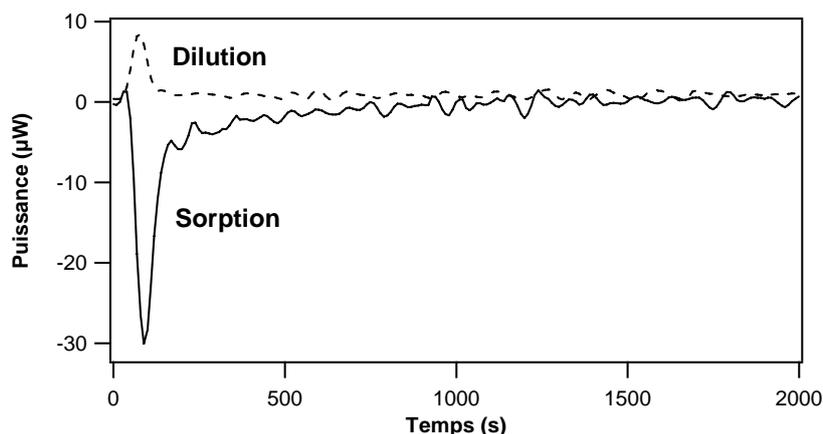


Figure 3.9 : Thermogrammes de dilution des ions europium (III) et de sorption de ces mêmes ions sur le diphosphate de zirconium ($m/V = 8 \text{ g/L}$) réalisés à 25°C , pour un pH proche de 3,7 et avec une concentration initiale en cations de 4.10^{-4} M en milieu KNO_3 à 0,5 M.

Les différentes réactions (sorption et dilution de l'ion Eu^{3+}) ont lieu immédiatement après l'ajout du cation au milieu réactionnel (Figure 3.9). Le thermogramme de sorption indique également que la réaction est plus rapide que ce qui a été déterminé au cours du premier chapitre : la concentration massique en ZrP_2O_7 et la concentration initiale en cations sont plus élevées, et l'agitation est également différente. Les thermogrammes renseignent directement sur l'aspect énergétique des réactions (Equation 3.12) : la quantité de chaleur libérée lors de la dilution des ions europium (III) est positive (pour cet exemple), caractérisant une réaction exothermique, alors que celle associée à la sorption est négative, la réaction étant endothermique. La Figure 3.9 montre également que la réaction de sorption implique un échange de chaleur plus important que la dilution.

Remarque : Le thermogramme représente la puissance thermique reçue par le milieu extérieur et non par le système. Ainsi, une puissance thermique négative enregistrée par le calorimètre correspond bien à une réaction endothermique et une chaleur positive correspond à une réaction exothermique. La même remarque s'applique aux valeurs reportées dans les différents tableaux.

Le Tableau 3.7 présente quelques résultats de chaleurs de réaction mesurées expérimentalement et de chaleurs de sorption obtenues après correction des chaleurs de dilution. Les taux de sorption associés aux pH portés dans le tableau correspondent, aux incertitudes expérimentales près, aux valeurs attendues à partir du saut de sorption présenté dans le premier chapitre. Les valeurs de pH relevées en fin d'expérience étaient

systématiquement inférieures à celles mesurées avant introduction de la cellule dans le puits de mesure du calorimètre : cette observation met en évidence qu'une libération de protons est associée à la réaction de sorption, et confirme ainsi expérimentalement les résultats de la modélisation, à savoir une libération de deux protons accompagnant la sorption sur le site phosphate, certes moins importante pour les faibles taux de sorption (sorption sur le site zirconium ne s'accompagnant pas de libération de proton). Malgré les importantes incertitudes expérimentales liées aux faibles quantités enregistrées, la chaleur de réaction augmente globalement avec le taux de sorption.

Tableau 3.7 : Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ($Q_{\text{mesurée}}$), chaleurs de sorption (Q_{sorption}), quantités d'ions europium sorbés ($n_{\text{Eu sorbé}}$) et taux de sorption obtenus pour différentes valeurs de pH (ajouts de 10 μL de solution mère à 25°C, $R = 0,9$).

$\text{pH}_{\text{sorption}}$	$Q_{\text{mesurée}} \text{ (mJ)}$	$Q_{\text{sorption}} \text{ (mJ)}$	$n_{\text{Eu sorbé}} (\times 10^7 \text{ mol})$	% sorption
$3,7 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	20 ± 4
$4,3 \pm 0,1$	$-3,9 \pm 0,5$	$-4,1 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,2$	47 ± 4
$4,4 \pm 0,1$	$-3,8 \pm 0,4$	$-4,0 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,2$	53 ± 4
$4,5 \pm 0,1$	$-3,6 \pm 0,4$	$-3,8 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$	44 ± 4
$4,7 \pm 0,1$	$-4,0 \pm 0,6$	$-4,2 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,2$	69 ± 4
$4,8 \pm 0,1$	$-6,2 \pm 0,6$	$-6,4 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,3$	77 ± 4

ii. Sorption des ions uranyle

Les mesures de chaleurs de réaction ont été réalisées en milieu NaClO_4 à 0,5 M, conditions identiques à la réalisation du saut de sorption à 25°C. Pour les mêmes raisons que précédemment, les mesures ont été réalisées dans des conditions opératoires différentes de celles du saut de sorption. La concentration massique en ZrP_2O_7 était de 8 g/L (20 mg de poudre mis en contact avec 2,5 mL de solution d'électrolyte support) et la concentration initiale en ions était fixée à $3,2 \cdot 10^{-4}$ M. Des ajouts de 10 μL étant réalisés, la concentration de la solution mère en ions uranyle était de 0,08 M. Pour un caractère bidentate de la sorption, le rapport entre la quantité de cations initialement présents en solution et la quantité de sites disponibles à la sorption vaut environ 0,7, se situant sous la saturation des sites de surface. Les différentes incertitudes sont identiques à celles estimées précédemment.

Une solution de NaClO_4 à 0,5 M a été préparée à partir de perchlorate de sodium de marque Aldrich[®]. Des solutions mères de perchlorate d'uranyle à 0,08 M et à différentes valeurs de pH (1,9, 2,5 et 2,9) ont été préparées, par dilution d'une solution mère à 2,6 M en milieu $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ de pH proche de 3, dans la solution d'électrolyte support. Pour ajuster les pH, des solutions de soude (0,5 M, 0,1 M et 0,01 M) et d'acide perchlorique (5 M, 1 M, 0,5 M, 0,1 M, 0,01 M et 0,001 M) ont également été préparées.

Comme précédemment, préalablement à toute expérience de mesure de chaleurs de réaction de sorption, les chaleurs de dilution ont été enregistrées pour les différentes solutions mères en uranyle. Des ajouts ont été effectués à la solution d'électrolyte support seule, sans poudre, pour des conditions de pH et de volumes identiques à celles retenues pour réaliser les mesures de chaleurs de sorption. Une valeur moyenne sur l'ensemble des mesures a été obtenue, mais celle-ci est également entachée d'une importante incertitude expérimentale liée aux faibles valeurs enregistrées : elle est de **$2,2 \pm 0,5 \text{ mJ}$** . Pour ce cation, la chaleur de dilution est nettement plus élevée que pour l'euporium (III), ce qui peut laisser supposer que les chaleurs impliquées dans les différentes réactions sont plus importantes.

Les thermogrammes correspondant aux réactions de sorption et de dilution ont été intégrés pour calculer les chaleurs de réaction : après analyse des différents thermogrammes, une intégration du signal sur 150 secondes a été retenue pour toutes les expériences. Un exemple de thermogrammes obtenus pour la dilution et la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium, pour les mêmes conditions opératoires de pH et de volume d'ajout, est représenté sur la Figure 3.10. Le Tableau 3.8 présente les résultats des mesures de chaleurs de sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium. L'incertitude sur le taux de sorption a été évaluée à 4 – 5 % environ, et celle liée à la mesure du pH a été évaluée à 0,1 unité environ.

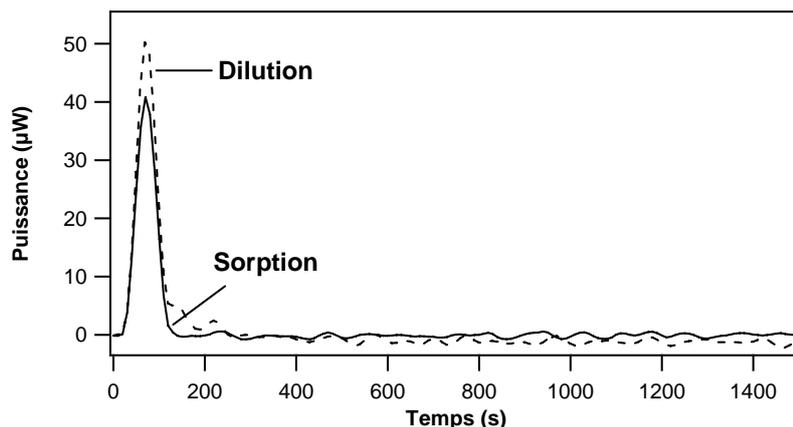


Figure 3.10 : Thermogrammes de dilution des ions uranyle et de sorption ($m/V = 8 \text{ g/L}$) de ces mêmes ions sur ZrP_2O_7 réalisés à 25°C pour une concentration initiale en cations de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en milieu NaClO_4 à $0,5 \text{ M}$ et pour un pH proche de $2,4$.

Comme pour les ions europium (III), les différentes réactions (sorption et dilution) se produisent immédiatement après ajout du cation au milieu réactionnel (Figure 3.10). Par ailleurs, les quantités de chaleur impliquées dans les deux réactions sont du même ordre de grandeur, ce qui laisse supposer que l'effet thermique observé au cours des expériences de sorption est presque entièrement dû à la dilution de l'ion uranyle dans le milieu réactionnel. Comme pour le lanthanide, la chaleur associée à la dilution est positive, et donc la réaction est exothermique, alors que celle associée à la sorption, après soustraction de la contribution thermique de la dilution, est légèrement négative (donc endothermique), ou proche de zéro, se situant proche de l'incertitude expérimentale.

Tableau 3.8 : Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ($Q_{\text{mesurée}}$), chaleurs de sorption (Q_{sorption}), quantités d'ions uranyle sorbées ($n_{\text{U sorbé}}$) et taux de sorption obtenus pour différentes valeurs de pH (ajouts de $10 \mu\text{L}$ de solution mère à 25°C , $R = 0,7$).

$\text{pH}_{\text{sorption}}$	$Q_{\text{mesurée}} \text{ (mJ)}$	$Q_{\text{sorption}} \text{ (mJ)}$	$n_{\text{U sorbé}} (\times 10^7 \text{ mol})$	% sorption
$1,6 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,02$	$-2,1 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	35 ± 4
$1,8 \pm 0,1$	$-0,19 \pm 0,03$	$-2,4 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2$	42 ± 4
$1,9 \pm 0,1$	$-0,12 \pm 0,02$	$-2,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	39 ± 4
$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$	32 ± 4
$2,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$-0,8 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,3$	60 ± 4
$2,6 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$	38 ± 4

Le Tableau 3.8 présente quelques résultats de chaleurs de réaction mesurées expérimentalement et de chaleurs de sorption obtenues après correction des chaleurs de dilution. Contrairement au cas des ions europium (III), les chaleurs de réaction enregistrées ($Q_{\text{mesurée}}$) pour l'ion uranyle sont globalement positives, mais plus petites en valeur absolue : la chaleur échangée au cours de la sorption des ions uranyle est plus faible que celle associée à la sorption de l'euporium (III). Les taux de sorption associés aux pH portés dans le tableau correspondent, aux incertitudes expérimentales près, aux valeurs attendues à partir du saut de sorption présenté dans le premier chapitre, l'accord étant légèrement moins bon que pour les ions europium (III).

Les chaleurs de sorption sont très petites : la chaleur de réaction est du même ordre de grandeur que la chaleur de dilution. En conséquence, l'incertitude associée aux chaleurs de sorption est très importante. Bien que la moyenne sur l'ensemble des mesures soit petite et négative, il peut être considéré que la sorption des ions uranyle sur le diphosphate de zirconium ne s'accompagne pas d'un échange de chaleur notable. Cette observation amène à la conclusion que l'enthalpie de sorption des ions uranyle est donc très faible et se situe dans l'incertitude expérimentale. Ce résultat confirme l'hypothèse émise au cours du premier chapitre de ce travail à partir de l'étude de la position des sauts en fonction de la température : contrairement à la sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 , un très léger décalage était observé avec une augmentation de la température pour la sorption des ions uranyle. Par ailleurs, la dépendance en température des constantes de sorption est également assez faible.

iii. Conclusion

Les mesures de chaleurs de réaction ont montré différentes caractéristiques. Les chaleurs de dilution sont positives pour les deux cations, celles associées aux ions uranyle étant nettement plus importantes. Les résultats ont également mis en évidence que l'échange de chaleur accompagnant la sorption des ions europium (III) est supérieur à celui associé à la sorption des ions uranyle. Pour ces derniers, les chaleurs de réaction globale de sorption et de dilution étant du même ordre de grandeur, la chaleur de sorption résultante est entachée d'une importante incertitude expérimentale, la moyenne étant très faible (à la limite des incertitudes expérimentales). En conséquence, l'enthalpie de sorption des ions UO_2^{2+} sur ZrP_2O_7 est nulle ou très faible et se situe dans l'incertitude expérimentale, confirmant les résultats obtenus au cours du premier chapitre sur la position (décalage) des sauts de sorption en fonction de la

température. Par contre, la chaleur associée à la sorption des ions Eu^{3+} est négative, dont la valeur absolue augmente avec le taux de sorption. Ces résultats mettent en évidence qu'une enthalpie de sorption positive est associée à la sorption de ces cations (réaction endothermique), confirmant également l'observation émise au cours du premier chapitre : une augmentation de la température favorise la sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium à pH constant.

Les chaleurs de sorption mesurées expérimentalement vont maintenant être associées à la spéciation des différents complexes de surface, obtenue par la modélisation du saut de sorption à 25°C, pour calculer l'enthalpie associée à la sorption des ions Eu^{3+} sur chaque site de surface de ZrP_2O_7 actif ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$) vis-à-vis de la sorption de ces cations.

c. Enthalpie de sorption des ions europium (III) par site de surface de ZrP_2O_7

Les chaleurs de sorption enregistrées (Q_{sorption}) aux cours des expériences de microcalorimétrie sont des sommes de différentes contributions thermiques, pouvant être définies à partir des proportions de chaque complexe de surface formé (n_i) et des variations d'enthalpies ($\Delta_r H_i$) associées :

$$-Q_{\text{sorption}} = n_{\equiv\text{Zr-O}} \times \Delta_r H_{\equiv\text{Zr-O}} + n_{\equiv\text{P-O}} \times \Delta_r H_{\equiv\text{P-O}} \quad \text{Equation 3.13}$$

La modélisation du saut de sorption renseigne sur les proportions de chaque complexe de surface formé par sorption des ions europium (III) sur les sites zirconium et phosphate : à 25°C et jusqu'à pH = 4 environ, uniquement le site $\equiv\text{Zr-O}$ intervient. Par conséquent, la chaleur de sorption enregistrée à pH = 3,7 relevée dans le Tableau 3.7, correspond uniquement à la sorption du cation Eu^{3+} sur ce site, permettant de calculer l'enthalpie associée à la formation du complexe $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{Eu}^{3+}$. Pour les expériences de calorimétrie, la contribution du site $\equiv\text{P-O}$ dans le mécanisme de sorption est maximale pour les valeurs de pH les plus élevées (pH = 4,7 et 4,8), correspondant à la sorption pour moitié des ions Eu^{3+} sur les sites phosphate et pour moitié sur les sites zirconium : une valeur moyennée sur les expériences réalisées aux deux pH les plus élevés fournira l'enthalpie associée à la sorption sur le site phosphate, par application de l'Equation 3.13. Les incertitudes expérimentales

pouvant être évaluées à 2 kJ.mol^{-1} environ, les résultats obtenus sont les suivants : $\Delta_r H_{\equiv Zr-O} = 7 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_{\equiv P-O} = 14 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La Figure 3.11 représente les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par calcul (Equation 3.13) : un bon accord peut être observé, le faible écart entre les valeurs expérimentales et calculées aux pH intermédiaires pouvant provenir de la libération de proton accompagnant la sorption sur le site phosphate introduisant une contribution thermique supplémentaire (non prise en compte dans les calculs en première approximation). Par ailleurs, ces résultats indiquent que les variations d'enthalpie associées à la sorption sur les deux sites sont du même ordre de grandeur, mais pas équivalente : celle associée à la sorption sur le site zirconium est la moitié de celle associée à la sorption sur le site phosphate. En conséquence, lorsque le taux de sorption augmente, la chaleur associée augmente davantage pour des réactions faisant intervenir la sorption sur le site $\equiv P-O$ (en haut du saut de sorption) que pour des réactions faisant intervenir le site $\equiv Zr-O$ (en bas du saut).

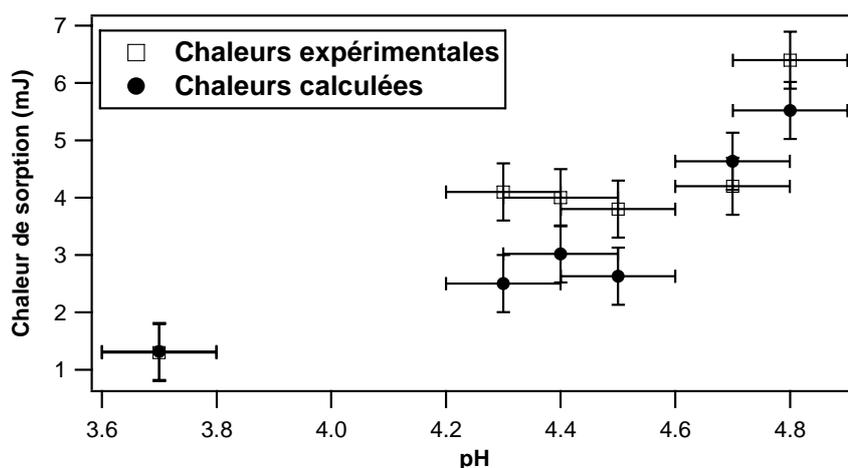


Figure 3.11 : Valeurs expérimentales et calculées de chaleurs de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 (milieu KNO_3 à $0,5 \text{ M}$, $R = 0,9$) à 25°C .

d. Comparaison avec les données de la littérature

Quelques travaux de déterminations d'enthalpies par mesure de chaleurs de réaction sont rapportés dans la littérature. Nancollas et Tilak [Nancollas, 1969] étaient parmi les premiers à réaliser des mesures calorimétriques (calorimétrie différentielle) de réactions d'échange entre les protons d'une surface de phosphate de zirconium semi-cristallin et des cations monovalents. Les réactions impliquant les cations Li^+ , K^+ et Cs^+ étaient

exothermiques, les enthalpies valant respectivement $-4,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-18,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-18,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Plus tard, Clearfield *et al.* [Clearfield, 1981] rapportèrent une réaction endothermique pour la réaction d'échange des protons d'une surface de phosphate de zirconium quasi amorphe impliquant le potassium ($\Delta_r H^\circ = 6,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces deux résultats mettent en évidence l'importance de la cristallinité du substrat utilisé.

Fokkink *et al.* [Fokkink, 1989] ont rapporté des enthalpies de sorption du proton sur un rutile et sur une hématite, respectivement, de -22 kJ.mol^{-1} et -36 kJ.mol^{-1} : la sorption du proton sur l'hématite est plus exothermique que la sorption sur le rutile. Ces valeurs étaient très proches de celles dérivées de l'exploitation des courbes de titrages potentiométriques réalisées entre 20°C et 60°C , respectivement, de $-17,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-36,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La différence entre les valeurs pour ces deux matériaux était attribuée à la plus forte liaison du proton avec la surface de l'hématite comparée au rutile : l'atome de titane tétravalent diminue davantage la densité électronique du groupement hydroxyle voisin que l'atome de fer trivalent.

D'autres études calorimétriques de sorption de cations métalliques sont également rapportées dans la littérature. Une enthalpie de sorption du cadmium sur un rutile de 15 kJ.mol^{-1} , obtenue par titrage microcalorimétrique, est rapportée par Fokkink *et al.* [Fokkink, 1992] (réaction endothermique), dont la valeur est nettement plus élevée que celle obtenue à partir de la dépendance en température de la réaction de sorption, valant 5 kJ.mol^{-1} dans le modèle de Frumkin-Fowler-Guggenheim [Fokkink, 1990], mais se rapproche de celle obtenue en incluant la coadsorption d'ions OH^- dans le modèle de Gibbs de 20 kJ.mol^{-1} . Pochard *et al.* [Pochard, 2002] rapportent des enthalpies de sorption de BaCl_2 et CaCl_2 à la surface d'une hématite chargée négativement ($\text{pH} = 10,4$) valant respectivement, $-9,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'analyse des données avait permis de conclure que les cations Ba^{2+} et Ca^{2+} forment des complexes de sphère interne par des réactions endothermiques, bien que les mesures indiquent des réactions exothermiques : l'explication était une forte contribution exothermique de la coadsorption des ions OH^- et Cl^- . Ces conclusions étaient confortées par le caractère endothermique de la sorption du calcium sur TiO_2 , ou encore du cadmium (13 kJ.mol^{-1}), du nickel (30 kJ.mol^{-1}) et du zinc (49 kJ.mol^{-1}) sorbés sur une hématite, valeurs rapportées dans la littérature. La calorimétrie de flux était la technique expérimentale utilisée par Cao *et al.* [Cao, 2004] pour l'étude des mécanismes de sorption de cations sur une roche phosphatée, de constituant majoritaire la fluoroapatite : la sorption du zinc était

endothermique ($7,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), alors que celles du plomb ($-19,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et du cuivre ($-14,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) étaient exothermiques.

L'ensemble de ces résultats met en évidence que la sorption de cations métalliques sur des surfaces minérales, comme des oxydes ou des phosphates, est un processus généralement endothermique, c'est-à-dire favorisé par la température. Cependant, un grand soin doit être apporté dans la définition des conditions opératoires et dans l'exploitation des données expérimentales, notamment en corrigeant les chaleurs brutes par les chaleurs de dilution. Par ailleurs, les quantités de chaleurs impliquées dans les différentes réactions sont faibles, ce qui nécessite d'optimiser les conditions expérimentales, comme ce qui a été réalisé au cours de cette étude.

e. Conclusion

Les chaleurs correspondant à la protonation et à la déprotonation des sites de surface de ZrP_2O_7 n'ont pu être mesurées expérimentalement en raison de la trop faible quantité de chaleur impliquée dans les différentes réactions pour la méthode de mesure employée. La variation d'enthalpie de la réaction de sorption des ions europium (III) sur le diphosphate de zirconium a pu être obtenue à partir de la mesure expérimentale de chaleurs de réaction par titrage microcalorimétrique. Pour les deux sites de surface ($\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$), les résultats indiquent un caractère endothermique pour la formation du complexe de surface : $7 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site zirconium et $14 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site phosphate. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles généralement relevées dans la littérature, notamment celle de Ruvarac et Marijanac [Ruvarac, 1973] qui rapportent une enthalpie de $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un phosphate de zirconium amorphe (réaction d'échange $\text{Eu}^{3+} / \text{H}^+$). Pour l'ion uranyle, les chaleurs de réaction enregistrées au cours des différentes mesures se situent dans l'incertitude expérimentale : l'enthalpie correspondante est très faible, proche de zéro.

3. Discussion des résultats

Dans un premier temps, les enthalpies de protonation et de déprotonation des sites de surface, et de sorption des deux cations sur ZrP_2O_7 ont été obtenues par application de la relation de van't Hoff aux constantes déterminées par simulation des données expérimentales.

La dépendance en température des constantes indique un caractère endothermique des réactions de protonation ($26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site $\equiv\text{Zr-O}$ et $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site $\equiv\text{P-O}$) et de déprotonation ($21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site $\equiv\text{Zr-O}$ et $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le site $\equiv\text{P-O}$) des sites de surface. Par ailleurs, la sorption des ions europium (III) et uranyle sur les deux sites de surface est endothermique, la fixation du lanthanide étant plus sensible à la température que celle de l'actinide.

Les expériences de microcalorimétrie n'ont pas permis de déterminer les enthalpies associées à la protonation et à la déprotonation des sites de surface, les chaleurs correspondantes n'ayant pu être mesurées. Par contre, les enthalpies de sorption des ions europium (III) sur chaque site de surface ont pu être déterminées expérimentalement, mais les chaleurs expérimentales associées à la sorption des ions uranyle étant nulles ou proches de zéro, les enthalpies correspondantes (deux sites) sont proches de zéro, se situant dans l'incertitude expérimentale, et ainsi ne confirment pas les résultats de l'application de la relation de van't Hoff. Par ailleurs, les résultats de microcalorimétrie indiquent que les enthalpies associées à la sorption des ions europium (III) sur les sites zirconium et phosphate sont, respectivement de $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeurs nettement inférieures à celles obtenues à partir de la dépendance en température des constantes associées ($39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), les ordres de grandeurs relatifs étant cependant retrouvés. Ces résultats mettent en évidence que le mécanisme réactionnel est plus complexe que ne le laisse supposer les équations de réaction (Equations 3.8 et 3.9). Il faut toutefois garder à l'esprit que les valeurs obtenues par application de la relation de van't Hoff dépendent du modèle choisi pour décrire les mécanismes réactionnels (modèle de complexation de surface à capacité constante) et sont des enthalpies standards, alors que les valeurs obtenues par mesures directes des chaleurs de réaction dépendent des conditions expérimentales.

Par ailleurs, la calorimétrie renseigne sur une chaleur globale de réaction, ne pouvant faire la différence entre la dilution du cation, sa sorption et la perte d'hydratation liée à sa fixation sur le matériau. Les chaleurs de réaction ayant été corrigées des contributions thermiques liées à la dilution, les signaux enregistrés correspondent à la somme de la chaleur de sorption et du changement de l'état d'hydratation du cation. En solution, l'ion Eu^{3+} est entouré de 8,3 molécules d'eau en moyenne [Hughes, 2005], et sa sorption bidentate nécessite la perte d'au moins 2 molécules d'eau, voire plus pour des raisons d'encombrement stérique. La modélisation des sauts de sorption a également mis en évidence que la fixation sur le site

phosphate implique la libération de protons, ajoutant très certainement une contribution thermique dans le bilan calorifique. Toutes ces réactions impliquent des ruptures et des formations de liaison, c'est-à-dire une somme de réactions endothermiques et exothermiques.

D'après Marcus [Marcus, 1997], l'enthalpie d'hydratation de l'ion europium (III) en solution vaut $-3535 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la réaction de désolvatation étant fortement endothermique (rupture de liaison). La réaction de sorption est par conséquent exothermique (formation de liaison) d'après les valeurs obtenues et en considérant le bilan thermique. La calorimétrie a montré un faible effet de la température sur la sorption de l'euporium (III), observation confirmée par les récentes conclusions de Tertre *et al.* [Tertre, 2005] pour la sorption de l'euporium (III) et du nickel (II) sur une montmorillonite : la réaction exothermique de sorption de l'ion à la surface du matériau compense le processus endothermique de déshydratation [Tahir, 2003]. La même observation peut s'appliquer à l'ion uranyle, pour lequel l'enthalpie d'hydratation est également fortement exothermique ($-1363 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Marcus, 1997]). Angove *et al.* [Angove, 1998] rapportent également des enthalpies d'hydratation de cadmium (II) ($-1806 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de cobalt (II) ($-2054 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et avancent que le plus grand apport d'énergie est utilisé pour la désolvatation des cations au cours de leur fixation à la surface d'une kaolinite, les réactions étant globalement endothermiques. Considérant que l'énergie gagnée par désolvatation des cations (deux molécules d'eau) soit entièrement compensée par celle nécessaire à la formation de liaisons covalentes pour les lier à la surface, en première approximation la sorption de l'ion uranyle (entouré de cinq molécules d'eau en solution) mettrait en jeu 545 kJ.mol^{-1} et la sorption de l'euporium (III) (entouré de 8 molécules d'eau environ en solution) 884 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs sont très nettement supérieures à celles obtenues par mesures de chaleurs de réaction et même celles généralement rapportées dans la littérature. Ces valeurs indiquent cependant que la sorption de l'ion Eu^{3+} nécessite un apport d'énergie supérieur à la sorption de l'ion UO_2^{2+} , si l'hypothèse de la compensation de l'énergie de désolvatation est vérifiée.

Néanmoins, la température favorise la désolvatation de l'ion et met ainsi davantage d'énergie à disposition pour la fixation du cation [Tahir, 2003] : cette hypothèse est confirmée par la diminution des variations d'enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G_i$) avec la température (Tableau 3.9), obtenues par application de la relation $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ aux données thermodynamiques obtenues précédemment (Tableau 3.6). Pour la formation de chaque complexe de surface, la contribution entropique ($T\Delta_r S$) à la réaction augmente : les réactions

sont toutes endothermiques ($\Delta_r H > 0$) alors que $\Delta_r G$ diminue avec la température. Les données du Tableau 3.9 indiquent également que $\Delta_r G$ est positif pour la sorption de l'ion Eu^{3+} sur le site phosphate : la réaction devrait être impossible jusqu'à 75°C. Or, cette réaction se produit, la sorption ayant été confirmée au cours de l'étude structurale. Ceci implique la nécessité d'une contribution autre que l'enthalpie et l'entropie à la réaction, comme par exemple une contribution électrostatique, la sorption de ce cation s'effectuant sur une charge de surface globalement négative.

Tableau 3.9 : Variations d'enthalpies libres ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) associées aux réactions de sorption des ions europium (III) et uranyle sur chaque site de surface de ZrP_2O_7 calculées à partir des données thermodynamiques du Tableau 3.6.

Température (°C)	$\Delta_r G_{\equiv\text{Zr-O, Eu}}$	$\Delta_r G_{\equiv\text{P-O, Eu}}$	$\Delta_r G_{\equiv\text{Zr-O, U}}$	$\Delta_r G_{\equiv\text{P-O, U}}$
25	-46 ± 4	16 ± 1	-47 ± 4	-9 ± 3
50	-54 ± 4	10 ± 1	-53 ± 4	-11 ± 3
75	-61 ± 4	3 ± 1	-60 ± 4	-14 ± 3
90	-65 ± 4	0 ± 1	-64 ± 4	-16 ± 3

Contrairement à l'application de la relation de van't Hoff, la calorimétrie renseigne sur une chaleur globale de réaction. L'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes au cours de ce travail ne semble pas évident. Le code de calcul ne tient compte que de la surface et de l'espèce ou des espèces présente(s) initialement en solution pour former le complexe de surface. Ainsi, si un proton est libéré au cours d'une réaction, comme cela a été mis en évidence par simulation des données expérimentales, la constante associée tiendra compte du mécanisme complet, mais pas de la neutralisation de ce proton, dont la chaleur sera enregistrée expérimentalement en calorimétrie. De plus, les ions potassium, nitrate, sodium et perchlorate des électrolytes supports utilisés pour réaliser les expériences de sorption sont généralement considérés comme indifférents par rapport à leur fixation sur des surfaces minérales (hypothèse écartée pour la simulation des sauts). Cependant comme les réactions ont été réalisées pour des concentrations de 0,5 M, cette hypothèse ne semble pas évidente. Il est imaginable que ces ions soient présents à la surface du matériau : la sorption des ions Eu^{3+} et UO_2^{2+} nécessite donc la désorption des ions constitutifs des électrolytes supports.

En utilisant les résultats de la simulation des sauts, les enthalpies de sorption des ions Eu^{3+} et UO_2^{2+} sur les sites zirconium sont, respectivement, de $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les

réactions ne s'accompagnant pas d'une libération de proton. Pour la sorption sur les sites phosphate, les enthalpies sont, respectivement, de 88 kJ.mol^{-1} et 24 kJ.mol^{-1} , mais les réactions s'accompagnent d'une libération de deux protons : leur neutralisation doit être prise en compte pour se rapprocher des conditions expérimentales de mesures de chaleurs. L'enthalpie de neutralisation du proton valant $\Delta_r H_{H^+} = -56,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, les enthalpies de sorption du lanthanide et de l'actinide sur le site $\equiv\text{P-OH}$ deviennent, respectivement, -25 kJ.mol^{-1} et -89 kJ.mol^{-1} . Pour la sorption de l'euporium, l'enthalpie globale de réaction vaut alors 14 kJ.mol^{-1} , valeur très proche de celle obtenue par microcalorimétrie (7 et 14 kJ.mol^{-1}) : la différence est proche des incertitudes expérimentales, auxquelles il convient d'ajouter l'incertitude liée à l'application de la relation de van't Hoff (moyenne sur plusieurs valeurs). Expérimentalement, aucune enthalpie de sorption de l'ion uranyle n'a pu être obtenue à partir des mesures de chaleurs : la différence de valeurs entre les deux méthodes d'obtention de l'enthalpie correspondant à la sorption du cation sur les deux sites est élevée, valant -55 kJ.mol^{-1} . La présence des ions sodium pourrait permettre d'expliquer cette différence. Machesky et Anderson [Machesky, 1986] rapportent des réactions exothermiques de sorption de ce cation sur une goéthite et un rutile (sans données chiffrées), la désorption étant donc endothermique. En considérant la désorption de deux cations Na^+ par site phosphate, la différence entre les valeurs obtenues par les deux méthodes (relation de van't Hoff et calorimétrie) sera plus faible et se situera peut-être aux limites des incertitudes expérimentales et celle liée à la détermination des enthalpies à partir de la dépendance en température des constantes de réaction. Pour l'hydratation de la surface, les réactions de protonation et de déprotonation des deux sites doivent être prises en compte simultanément pour se rapprocher des conditions de mesures de chaleur. Comme pour les expériences de sorption, l'adsorption des ions constitutifs de l'électrolyte support est envisageable, tout comme leur désorption au cours de l'étape d'hydratation (réaction d'échange avec H^+). Des réactions exothermiques de ce type ont déjà été rapportées [Baetslé, 1963]. Ainsi, la somme de réactions endothermiques (protonation et déprotonation) et exothermiques (échanges avec H^+) permettrait d'expliquer que la chaleur d'hydratation n'a pu être enregistrée expérimentalement.

La réaction de sorption n'est pas uniquement dépendante de l'hydratation de l'espèce sorbée ou de l'affinité chimique du système considéré, comme cela a été mis en évidence précédemment à partir des données du Tableau 3.9, mais elle inclut aussi une contribution électrostatique dépendant de la différence de potentiel entre la surface et la solution (Ψ_0), de la charge (z) et de la distance (d) de l'espèce sorbée à la surface. Une contribution

électrostatique non négligeable a été relevée par Kosmulski [Kosmulski, 1997] au cours de l'étude de la sorption de cations sur l'alumine : dans l'approche de Nernst, celle-ci serait négligeable pour un travail électrostatique nul, c'est-à-dire si le nombre de protons libérés au cours de la réaction était égal à la charge du cation sorbé. Or, les résultats avaient mis en évidence que le nombre de proton libéré était bien en-dessous de la charge du cation sorbé, suggérant que celui-ci se trouve à une certaine distance de la surface où le potentiel serait inférieur à celui calculé à partir des données expérimentales. La différence des valeurs obtenues en considérant un modèle négligeant la différence de potentiel entre la surface et la solution (valeurs plus endothermiques) et un modèle prenant la correction électrostatique en compte était de l'ordre de grandeur de l'enthalpie de sorption du proton. Par ailleurs, dans le cas étudié où une enthalpie de sorption du proton négative était relevée, ces observations reflétaient des conditions électrostatiques plus favorables avec une augmentation de la température. L'importance de la contribution électrostatique a été confirmée par les travaux de Halter [Halter, 1999] sur l'effet de la température sur les constantes d'acidité de surface de l'alumine : la température modifiait les constantes intrinsèques et le terme coulombien dans le même sens (augmentation ou diminution), ce dernier étant davantage affecté par une augmentation de la température que les constantes intrinsèques. Le modèle CCM suggère que la variation du terme coulombien avec la température dépend de la charge de surface (donc du pH) et de la valeur de la capacité, celle-ci dépendant notamment de la constante diélectrique (Equation 3.6).

Drot *et al.* [Drot, 1999a] rapportent une influence des interactions électrostatiques plus faible pour la sorption des ions uranyle que pour les ions europium (III) sur un diphosphate de zirconium à 25°C. Les mêmes conclusions peuvent s'appliquer aux résultats obtenus au cours de cette étude : pour la sorption de l'actinide, la variation de charge liée à la sorption sur les deux sites est inférieure à celle associée à la sorption du lanthanide. Par ailleurs, le décalage des sauts de sorption peut également être attribué, en partie, à l'interaction électrostatique augmentant avec la température (confirmée par l'exploitation des titrages potentiométriques), entre la surface globalement chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcn}}$) et l'ion europium (III). Pour les sauts de sorption de l'ion uranyle, le pH_{pcn} se situe environ vers le milieu des sauts : la charge de surface est donc inférieure au cas de la sorption de l'ion Eu^{3+} , pouvant expliquer une contribution électrostatique plus faible.

CONCLUSION

Les courbes de titrages potentiométriques et les données expérimentales de sorption ont été modélisées dans une première partie en contraignant le code de calcul à l'aide des résultats de l'étude structurale réalisée au cours du chapitre précédent. Les résultats ont montré que le pH de point de charge nulle n'augmente pas avec la température, confirmant les résultats expérimentaux, et que les constantes de sorption associées à la formation des différents complexes de surface augmentent avec la température, l'augmentation observée pouvant être corrélée avec l'importance du décalage des sauts de sorption. L'application de la relation de van't Hoff aux constantes thermodynamiques a permis de mettre en évidence un caractère endothermique des réactions de protonation et de déprotonation des sites de surface, tout comme pour la sorption des ions europium (III) et uranyle sur les deux sites de surface.

Dans un deuxième temps, les chaleurs impliquées dans les réactions de sorption des deux cations ont été enregistrées par mesures microcalorimétriques. Pour le lanthanide, la quantité de chaleur liée à la réaction de dilution était faible comparée à la chaleur propre à la fixation du cation, alors que pour l'actinide, la chaleur de dilution était de l'ordre de grandeur de celle de la réaction globale, la contribution thermique de la sorption seule se situant dans l'incertitude expérimentale. Par ailleurs, la chaleur d'hydratation n'a pu être déterminée par cette méthode. Pour l'euporium (III), l'exploitation des données expérimentales a permis de calculer les enthalpies de sorption associées à chaque site, en utilisant les résultats de la répartition des différents complexes de surface obtenus par simulation du saut de sorption correspondant : $7 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la fixation sur le site zirconium et $14 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la fixation sur le site phosphate. Ce résultat montre que la chaleur de sorption devrait augmenter proportionnellement au taux de sorption, les deux enthalpies étant positives. Cependant, la fixation sur le site phosphate impliquant une libération de protons, des réactions de neutralisation peuvent être attendues, qui impliquent des contributions thermiques supplémentaires lors des mesures de microcalorimétrie.

Les chaleurs de réaction mesurées expérimentalement sont des sommes de ruptures de liaisons (désolvatation) et de formations de liaisons (fixation du cation sur le site de surface). Considérant les enthalpies d'hydratation fortement exothermiques, les réactions de sorption devraient être fortement exothermiques, alors que les résultats indiquent que les réactions sont endothermiques, ce qui semble indiquer que plusieurs processus se déroulent simultanément.

Les variations d'entropies sont toutes positives, indiquant une augmentation du désordre du système lié à la sorption des cations, et que les réactions sont favorisées majoritairement par l'entropie. Considérant la neutralisation des protons libérés au cours de la fixation des cations sur le site phosphate, les enthalpies globales de réaction obtenues par application de la relation de van't Hoff se situent approximativement dans l'incertitude expérimentale de celles obtenues par mesures microcalorimétriques, où la chaleur de neutralisation a été négligée. Ces résultats mettent en évidence que les résultats obtenus par la relation de van't Hoff dépendent de la méthode de détermination des constantes de réaction, alors que la méthode calorimétrique est fortement influencée par les conditions expérimentales.

Références bibliographiques

- [Akyil, 1998] : Akyil S. A., Aslani M. A. A., and Aytas S., Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system, *J. Alloys Compd.*, **271/273**, 769-773 (1998).
- [Angove, 1998] : Angove M. J., Johnson B. B., and Wells J. D., The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 93-103 (1998).
- [Angove, 1999] : Angove M. J., Wells J. D., and Johnson B. B., The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 281-290 (1999).
- [Baetslé, 1963] : Baetslé L., Ion-exchange properties of zirconyl phosphates – III Influence of temperature on tracer ion equilibria, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 271-282 (1963).
- [Cao, 2004] : Cao X., Ma L. Q., Rhue D. R., and Apple C. S., Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environ. Pollut.*, **131**, 435-444 (2004).
- [Catalano, 2005] : Catalano J. G., Trainor T. P., Eng P. J., Waychunas G. A., and Brown G. E. Jr, CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (14), 3555-3572 (2005).
- [Catalette, 1998] : Catalette H., Dumonceau J., and Ollar P., Sorption of cesium, barium and europium on magnetite, *J. Contam. Hydrol.*, **35**, 151-159 (1998).
- [Chaires, 1997] : Chaires J. B., Possible origin of differences between van't Hoff and calorimetric enthalpy estimates, *Biophys. Chem.*, **64**, 15-23 (1997).
- [Chisholm-Brause, 2001] : Chisholm-Brause C. J., Berg J. M., Matzner R. A., and Morris D. E., Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry, *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 38-49 (2001).
- [Clearfield, 1981] : Clearfield A., Day G. A., Ruvarac A., and Milonjic S., On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate – XXIX. Calorimetric determination of heats of K⁺-H⁺ exchange with α -zirconium phosphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 165-169 (1981).

- [Denoyel, 2002] : Denoyel R., In situ methods for studying adsorbed phases at the solid/liquid interface: microcalorimetry and ellipsometry, *C. R. Geoscience*, **334**, 689-702 (2002).
- [Drot, 1998] : Drot R., Lindecker C., Fourest B., and Simoni E., Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds, *New J. Chem.*, **22** (10) 1105-1109 (1998).
- [Drot, 1999a] : Drot R., and Simoni E., Uranium(VI) and europium(III) speciation at the phosphate compounds-solution interface, *Langmuir*, **15**, 4820-4827 (1999).
- [Drot, 1999b] : Drot R., Simoni E., and Denauwer C., Structural environment of uranium (VI) species sorbed onto ZrP_2O_7 : X-ray absorption spectroscopy study, *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c*, 111-117 (1999).
- [Dzombak, 1990] : Dzombak D. A., and Morel F. M. M., Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons Eds, New York, 1990.
- [Echeverria, 2003] : Echeverria J., Indurain J., Churio E., and Garrido J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **218**, 175-187 (2003).
- [Echeverria, 2005] : Echeverria J., Zarranz I., Estella J., and Garrido J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite, *Appl. Clay Sci.*, **30**, 103-115 (2005).
- [Eglizaud, 2003] : Eglizaud N., Etude des phénomènes de sorption à haute température : cas de l'europium sur la zircone, Projet de fin d'étude, CPE Lyon, ENSCP, EdF, 2003.
- [Flandin, 2000] : Flandin J.-L., Approche calorimétrique de la complexation et de l'extraction des lanthanides par les malonamides, Thèse, Université Blaise Pascal, 2000.
- [Fokkink, 1989] : Fokkink L. G. J., de Keizer A., and Lyklema J., Temperature dependence of the electrical double layer on oxides: rutile and hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, **127** (1), 116-131 (1989).
- [Fokkink, 1990] : Fokkink L. G. J., de Keizer A., and Lyklema J., Temperature dependence of cadmium adsorption on oxides I. Experimental observations and model analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **135** (1), 118-131 (1990).
- [Fokkink, 1992] : Fokkink L. G. J., Rhebergen A. G., de Keizer A., and Lyklema J., Temperature dependence of cadmium adsorption on oxides Part 2. Thermodynamics and microcalorimetry of the $Cd(NO_3)_2$ rutile system, *J. Electroanal. Chem.*, **329**, 187-199 (1992).

- [Gabriel, 2001] : Gabriel U., Charlet L., Schlöpfer C. W., Vial J. C., Brachmann A., and Geipel G., Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 358-368 (2001).
- [Gao, 2003] : Gao Y., and Mucci A., Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater, *Chem. Geol.*, **199**, 91-109 (2003).
- [Halter, 1999] : Halter W. E., Surface acidity constants of α -Al₂O₃ between 25 and 70°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 3077-3085 (1999).
- [Hayes, 1991] : Hayes K. F., Redden G., Ela W., and Leckie J. O., Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data, *J. Colloid Interface Sci.*, **142** (2), 448-469 (1991).
- [Herbelin, 1996] : Herbelin A. L., and Westall J. C., FITEQL: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Version 3.2 Report 96.01 Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR, USA, 1986.
- [Horn, 2001] : Horn J. R., Russell D., Lewis E. A., and Murphy K. P., van't Hoff and calorimetric enthalpies from isothermal titration calorimetry: are there significant discrepancies?, *Biochemistry*, **40**, 1774-1779 (2001).
- [Hughes, 2005] : Hughes S. R., Nguyen T.-N., Capobianco J. A., and Peslherbe G. H., A theoretical study of trivalent lanthanide ion microsolvation in water clusters from first principles, *Int. J. Mass Spectrom.*, **241**, 283-294 (2001).
- [James, 1972] : James R. O., and Healy T. W., Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **40** (1), 65-81 (1972).
- [Kalina, 1981] : Kalina D. G., Mason G. W., and Horwitz E. P., The thermodynamics of extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solutions by neutral phosphorus-based organic compounds, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 159-163 (1981).
- [Kallay, 1999] : Kallay N., Preocanin T., Zalac S., Lewandowski H., and Narres H. D., Electrostatic contribution to the enthalpy of charging at hematite/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 401-407 (1999).
- [Kallay, 2004] : Kallay N., Madic T., Kucej K., and Preocanin T., Enthalpy of interfacial reactions at TiO₂ aqueous interface, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **230**, 3-11 (2004).

- [Karasyova, 1999] : Karasyova O. N., Ivanova L. I., Lakshtanov L. Z., and Lövgren L., Strontium sorption on hematite at elevated temperatures, *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 419-428 (1999).
- [Kosmulski, 1997] : Kosmulski M., Standard enthalpies of adsorption of di and trivalent cations on alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 215-227 (1997).
- [Kosmulski, 1999] : Kosmulski M., Adsorption of trivalent cations on silica II. Temperature effect, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 410-412 (1999).
- [Liu, 1997] : Liu Y., and Sturtevant J. M., Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies. III, *Biophys. Chem.*, **64**, 121-126 (1997).
- [Liu, 2003] : Liu C., Zachara J. M., Qafoku O., and Smith S. C., Effect of temperature on Cs⁺ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford site, USA, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2640-2645 (2003).
- [Lomenech, 2003a] : Lomenech C., Drot R., and Simoni E., Speciation of uranium(VI) at the solid/solution interface: sorption modelling on zirconium silicate and zirconium oxide, *Radiochim. Acta*, **91**, 453-461 (2003).
- [Lomenech, 2003b] : Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.-J., and Mielczarski J., Sorption of uranium(VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 221-232 (2003).
- [Machesky, 1986] : Machesky M. L., and Anderson M. A., Calorimetric acid-base titrations of aqueous goethite and rutile suspensions, *Langmuir*, **2** (5), 582-587 (1986).
- [Machesky, 1998] : Machesky M. L., Wesolowski D. J., Palmer D. A., and Ichiro-Hayashi K., Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 298-309 (1998).
- [Machesky, 2001] : Machesky M. L., Wesolowski D. J., Palmer D. A., and Ridley M. K., On the temperature dependence of intrinsic surface protonation constants: an extension of the revised MUSIC model, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 314-327 (2001).
- [Marcus, 1973] : Marcus Y., and Kolarik Z., Thermodynamics of liquid-liquid distribution reactions. I. The dioxouranium(VI) nitrate-water-tri-n-butyl phosphate-n-dodecane, *J. Chem. Eng. Data*, **18** (2), 155-163 (1973).
- [Marcus, 1997] : Marcus Y., Ion properties, Ed. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [Marmier, 1999a] : Marmier N., Delisée A., and Fromage F., Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 54-60 (1999).

- [Marmier, 1999b] : Marmier N., and Fromage F., Comparing electrostatic and nonelectrostatic surface complexation modelling of the sorption of lanthanum on hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 252-263 (1999).
- [Mellah, 2006] : Mellah A., Chegrouche S., and Barkat M., The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 434-441 (2006).
- [Miguirditchian, 2005] : Miguirditchian M., Guillaneux D., Guillaumont D., Moisy P., Madic C., Jensen M. P., and Nash K. L., Thermodynamic study of the comparison of trivalent actinide and lanthanide cations by ADPTZ, a tridentate N-donor ligand, *Inorg. Chem.*, **44**, 1404-1412 (2005).
- [Mizoue, 2004] : Mizoue L. S., and Tellinghuisen J., Calorimetric vs. van't Hoff binding enthalpies from isothermal titration calorimetry: Ba²⁺-crown ether complexation, *Biophys. Chem.*, **110**, 15-24 (2004).
- [Morel, 2006] : Morel J. P., Marmier N., Hurel C., and Morel-Desrosiers N., Effect of temperature on the acid-base properties of the alumina surface: microcalorimetry and acid-base titration experiments, *J. Colloid Interface Sci.*, **298** (2), 773-779 (2006).
- [Mustafa, 1998] : Mustafa S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A., and Tasleem S., Temperature effect on the surface charge properties of γ -Al₂O₃, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 284-293 (1998).
- [Naghibi, 1995] : Naghibi H., Tamura A., and Sturtevant J. M., Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Chemistry*, **92**, 5597-5599 (1995).
- [Nancollas, 1969] : Nancollas G. H., and Tilak B. V. K. S. R. A., Thermodynamics of cation exchange on semi-cristalline zirconium phosphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3643-3653 (1969).
- [Ordoñez-Regil, 2002] : Ordoñez-Regil E., Drot R., Simoni E., and Ehrhardt J. J., Sorption of uranium (VI) onto lanthanum phosphate surfaces, *Langmuir*, **18** (21), 7977-7984 (2002).
- [Ordoñez-Regil, 2003] : Ordoñez-Regil E., Drot R., and Simoni E., Surface complexation modelling of uranium(VI) sorbed onto lanthanum monophosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, **263**, 391-399 (2003).
- [Parida, 2004] : Parida K. M., Sahu B. B., and Das D. P., A comparative study on textural characterization : cation-exchange and sorption properties of crystalline α -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates, *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 436-445 (2004).

- [Pivovarov, 2001] : Pivovarov S., Adsorption of cadmium onto hematite: temperature dependence, *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 1-8 (2001).
- [Pochard, 2002] : Pochard I., Denoyel R., Couchot P., and Foissy A., Adsorption of barium and calcium chloride onto negatively charged α -Fe₂O₃ particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 27-35 (2002).
- [Ridley, 2005] : Ridley M. K., Machesky M. L., Wesolowski D. J., and Palmer D. A., Surface complexation of neodymium at the rutile-water interface: a potentiometric and modelling study in NaCl media to 250°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (1), 63-81 (2005).
- [Rodda, 1996] : Rodda D. P., Johnson B. B., and Wells J. D., Modeling the effect of temperature on adsorption of lead(II) and zinc(II) onto goethite at constant pH, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 365-377 (1996).
- [Ruvarac, 1970] : Ruvarac A., and Vesely V., Thermodynamics of uranyl ion exchange on zirconium phosphates of various crystallinities, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3939-3948 (1970).
- [Ruvarac, 1973] : Ruvarac A. L. J., and Marijanac V. D., Ion-exchange processes of some trivalent elements on amorphous zirconium phosphate up to 250°C, *J. Chromatogr.*, **76**, 221-228 (1973).
- [Sahu, 2000] : Sahu B. B., Mishra H. K., and Parida K., Cation exchange and sorption properties of TIN(IV) phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 511-519 (2000).
- [Sahu, 2002] : Sahu B. B., and Parida K., Cation exchange and sorption properties of crystalline α -Titanium(IV) phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 221-230 (2002).
- [Stumm, 1992] : Stumm W., Chemistry of the solid-water interface, Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, John Wiley & Sons Eds, New York, 1992.
- [Suurkuusk, 1982] : Suurkuusk J., and Wadsö I., A multichannel microcalorimetry system, *Chem. Scripta*, **20**, 155-163 (1982).
- [Sverjensky, 1998] : Sverjensky D. A., and Sahai N., Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62** (23/24), 3703-3716 (1998).
- [Sverjensky, 2005] : Sverjensky D.A., Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M⁺L⁻) electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (2), 225-257 (2005).

- [Tahir, 2003] : Tahir S. S., and Rauf N., Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution, *J. Chem. Thermodyn.*, **35**, 2003-2009 (2003).
- [Tao, 2004] : Tao Z., Wang X., Guo Z., and Chu T., Is there a tetrad effect in the adsorption of lanthanides (III) at the solid-water interfaces?, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **251**, 19-25 (2004).
- [Tellinghuisen, 2006] : Tellinghuisen J., Van't Hoff analysis of $K^\circ(T)$: How good...or bad ?, *Biophys. Chem.*, **120**, 114-120 (2006).
- [Tertre, 2005] : Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., and Giffaut E., Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^+ and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69** (21), 4937-4948 (2005).
- [Tombácz, 2001] : Tombácz E., Szekeres M., and Klumpp E., Interfacial acid-base reactions of aluminium oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 2. Calorimetric study on ionization of surface sites, *Langmuir*, **17**, 1420-1425 (2001).
- [Vandenborre, 2005] : Vandenborre J., Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux), Thèse, Université Paris-Sud, Orsay, 2005.
- [Walter, 2003] : Walter M., Arnold T., Reich T., and Bernhard G., Sorption of uranium (VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid-waters, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2898-2904 (2003).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de mettre en évidence l'effet de la température sur les mécanismes de sorption des ions europium (III) et uranyle sur le diphosphate de zirconium, et de les caractériser en réalisant une étude structurale en température. La définition de ces mécanismes a été réalisée en employant un substrat servant de référence en permettant l'identification des différentes espèces présentes en surface de ZrP_2O_7 : l'oxyde de zirconium ou zircon, ne possédant qu'un seul type de site de surface. L'effet de la présence des ions nitrate en solution sur la sorption du lanthanide a également été mise en évidence. Les données expérimentales de sorption ont été acquises à différentes températures (25°C, 50°C, 75°C et 90°C) avant d'identifier les mécanismes de réaction du point de vue microscopique en réalisant une étude structurale. Ces résultats ont ensuite servi à modéliser les données expérimentales pour obtenir les constantes de réaction en fonction de la température, permettant de calculer les variations d'enthalpie associées aux réactions et de les comparer à celles obtenues en mesurant directement les chaleurs de réaction.

Après une caractérisation physico-chimique des matériaux pour s'assurer de leur pureté et pour définir les conditions expérimentales de sorption, le premier chapitre a été consacré à l'acquisition des données macroscopiques aux différentes températures pour les systèmes UO_2^{2+} / ZrO_2 et UO_2^{2+} / ZrP_2O_7 en milieu perchlorate de sodium non complexant, et en milieu nitrate de potassium pour le système Eu^{3+} / ZrP_2O_7 . L'analyse de la position et de l'allure des différents sauts de sorption a permis de mettre en évidence l'effet de la température sur chaque système étudié, l'effet du substrat sur la sorption d'un même cation (l'ion uranyle) et la sorption de différents cations sur un même matériau (ZrP_2O_7). Les sauts de sorption des ions europium (III) sur ZrP_2O_7 sont décalés vers les bas pH avec une augmentation de la température, la sorption des ions uranyle sur ce même substrat n'étant que très peu affectée par la température, ce paramètre n'influençant que peu la sorption de ces mêmes ions sur la zircon.

L'étude structurale réalisée au cours du deuxième chapitre s'est essentiellement basée sur les expériences de spectrofluorimétrie laser aux différentes températures, rendues possible par l'utilisation d'un four : celui-ci a permis l'étude d'échantillons secs et *in situ* (solide en suspension). A température ambiante, ces résultats ont été corroborés par ceux obtenus par spectroscopie de photoélectrons X sur des échantillons préparés à 25°C et sur un échantillon

préparé à 90°C et analysé à 25°C. L'ensemble de ces résultats a permis de déterminer qualitativement la nature des mécanismes impliqués dans les réactions de sorption, en identifiant la nature des sites de surface, la nature des différents complexes présents en surface et l'influence du milieu nitrique sur la sorption des ions europium (III). Pour la zircon, uniquement les sites $\equiv\text{Zr-O}$ sont impliqués dans la sorption des cations, et pour le système étudié, uniquement l'ion uranyle aquo est sorbé pour la première partie des sauts, alors que les formes UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ sont sorbées pour la deuxième partie des sauts. Pour ZrP_2O_7 , les sites $\equiv\text{Zr-O}$ et $\equiv\text{P-O}$ sont impliqués dans les différents mécanismes et uniquement les ions uranyle aquo et europium aquo sont sorbés sur l'ensemble des sauts de sorption, à toutes les températures, le milieu nitrique n'ayant aucune influence sur la nature de l'espèce d'europium (III) sorbée. Finalement, les temps de vie obtenus pour les échantillons secs et *in situ* d'europium (III) et d'uranyle sorbés sur les différents matériaux sont insensibles à la température, excepté pour les échantillons *in situ* d'uranyle sorbé sur le site phosphate de ZrP_2O_7 , le temps de vie associé à ce complexe diminuant avec une augmentation de la température.

La modélisation des données macroscopiques de sorption a été menée au cours du troisième chapitre, avec le code de calcul FITEQL4.0 contraint par les résultats de l'étude structurale en utilisant le modèle de la complexation de surface à capacité constante. Le matériau a d'abord été caractérisé du point de vue de ses propriétés intrinsèques par simulation des courbes de titrages potentiométriques réalisés aux différentes températures : les constantes de surface et la capacité de la double couche ont été déterminées. Une augmentation de la température a pour effet d'augmenter la capacité et les constantes de protonation et de déprotonation, le pH de point de charge nulle restant constant. Les constantes de sorption des ions europium (III) et uranyle ont été obtenues par modélisation des sauts : les constantes augmentent avec la température pour les ions europium (III), alors que pour les ions uranyle, la tendance est moins prononcée, confirmant les observations macroscopiques. La dépendance en température des constantes thermodynamiques a permis de calculer les variations d'enthalpie relatives à l'hydratation de la surface de ZrP_2O_7 et à la sorption des deux cations sur ce matériau par application de la relation de van't Hoff. Les enthalpies de sorption ont été comparées aux valeurs mesurées expérimentalement par titrages microcalorimétriques réalisés à 25°C, l'enthalpie d'hydratation n'ayant pu être déterminée expérimentalement. L'ensemble des données a permis de tester la validité de la relation de van't Hoff pour le calcul des constantes thermodynamiques de sorption aux différentes

températures. Des différences ont été relevées entre les deux méthodes d'obtention de l'enthalpie : pour les réactions de sorption, la prise en compte de la chaleur de neutralisation des protons libérés et de la contribution électrostatique pour la méthode de van't Hoff permet de retrouver les valeurs obtenues par mesures microcalorimétriques.

L'approche thermodynamique présentée dans ce mémoire est essentiellement basée sur les variations d'enthalpies associées aux différentes réactions de sorption par application de la relation de van't Hoff. Mais la fixation d'un cation sur une surface implique également un changement de son état d'hydratation, donc une somme de ruptures et de formations de liaisons, chacune impliquant une énergie caractéristique : ces quantités d'énergie dépendent de la nature de l'ion considéré et sont fonction de la nature de la liaison, c'est-à-dire du caractère covalent ou ionique de la liaison. L'énergie de liaison du cation à la surface dépend de la nature du site : une corrélation entre celle-ci et l'enthalpie associée à la réaction peut être attendue. Les expériences de microcalorimétrie renseignant sur une somme de chaleurs de réaction, déterminer très précisément celle associée à la variation du degré d'hydratation du cation au cours de sa sorption à la surface du matériau serait fort utile. Pour cela, des expériences de mesures de chaleurs correspondant à la complexation par divers ligands (Cl⁻ par exemple) pourraient être envisagées. La caractérisation thermodynamique passe aussi par la détermination de la variation d'entropie, permettant de mettre en évidence si les réactions étudiées sont favorisées par l'enthalpie ou par l'entropie : la réaction nécessite une désolvatation partielle du cation sorbé, augmentant le désordre du système étudié.

Cependant, certains paramètres expérimentaux pourraient être mieux contrôlés, comme le pH à l'interface solide / solution, ou mieux définis, comme la capacité de la double couche permettant une meilleure contrainte du code de calcul. La compréhension des mécanismes élémentaires pourrait être approfondie en étudiant l'aspect cinétique des réactions pour les décomposer en mécanismes élémentaires et déterminer leurs ordres partiels de réaction. Le travail électrique dans la double couche et la structure locale des sites de surface sont deux autres inconnues.

L'espèce présente en solution, constituée du cation métallique venant se sorber à la surface du matériau et de sa sphère d'hydratation, doit traverser la double couche et modifier sa première sphère de coordination pour pouvoir former une liaison avec la surface du matériau, par perte de molécules de solvant. Pour mieux caractériser les systèmes et compléter

l'aspect structural, des informations microscopiques pourraient être obtenues par des calculs de chimie quantique, comme des énergies d'interaction (nature de la liaison, mais par rapport à un autre système cation / substrat) et des distances d'approche entre le cation et la surface. L'originalité de ce travail de thèse repose sur l'étude de l'effet de la température sur les mécanismes réactionnels, et l'étude thermodynamique a mis en évidence l'importance de l'effet du solvant : ces deux paramètres ne sont pas pris en compte en chimie quantique où les calculs sont réalisés à zéro degré et en phase gaz. Pour cela, l'utilisation de la dynamique moléculaire pourrait apporter des renseignements à l'échelle macroscopique du système (effets de la température, organisation du solvant), permettant ainsi de mieux caractériser la structure de la double couche et de pouvoir mieux expliquer les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes étudiés. Finalement, des études expérimentales de sorption sur d'autres systèmes cation / substrat sont à envisager afin de pouvoir mieux caractériser l'approche thermodynamique des réactions de sorption, notamment en choisissant d'autres ions lanthanides ou actinides, et d'autres substrats comme les oxydes, afin de pouvoir extrapoler ces résultats à des systèmes plus complexes, comme des argiles par exemple.

Résumé :

Dans un site de stockage de déchets nucléaires, la température devrait rester supérieure à 25°C pendant plusieurs milliers d'années. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de ce paramètre sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium, ainsi que l'influence d'un milieu complexant (nitrique) sur la sorption du lanthanide. La définition expérimentale de ces équilibres a été réalisée en associant aux données macroscopiques de sorption une étude structurale. Les complexes de surface ont été caractérisés à toutes les températures (25°C à 90°C) par des expériences de SLRT sur des échantillons secs et *in situ* en utilisant un four. Cette caractérisation a été complétée par des données obtenues par XPS à 25°C sur des échantillons préparés à 25°C et à 90°C. Les constantes de réaction (hydratation de la surface et sorption des cations) ont été déterminées par simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de complexation de surface à capacité constante. La dépendance en température des constantes a permis de caractériser l'aspect thermodynamique des différentes réactions par application de la relation de van't Hoff. La validité de cette loi a été testée en réalisant des mesures microcalorimétriques de chaleurs de sorption des deux cations.

Abstract :

Temperature should remain higher than 25°C in the near field environment of a nuclear waste repository for thousands years. In this context, the aim of this work is to study the temperature influence on the interaction mechanisms between europium (III) and uranyl ions and zirconium diphosphate, as well as the influence of a complexing medium (nitrate) on the sorption of the lanthanide. The experimental definition of the equilibria was achieved by combining a structural investigation with the macroscopic sorption data. Surface complexes were characterized at all temperatures (25°C to 90°C) by TRLFS experiments carried out on dry and *in situ* samples using an oven. This characterization was completed by XPS experiments carried out at 25°C on samples prepared at 25°C and 90°C. The reaction constants (surface hydration and cations sorption) were obtained by simulating the experimental data with the constant capacitance surface complexation model. The reaction constants temperature dependency allowed one to characterize thermodynamically the different reactions by application of the van't Hoff relation. The validity of this law was tested by performing microcalorimetric measurements of the sorption heat for both cations.