



HAL
open science

Sonochimie du plutonium : synthèse et spéciation en solution et à l'état colloïdal

Elodie Dalodière

► **To cite this version:**

Elodie Dalodière. Sonochimie du plutonium : synthèse et spéciation en solution et à l'état colloïdal. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT177 . tel-01865354

HAL Id: tel-01865354

<https://theses.hal.science/tel-01865354v1>

Submitted on 31 Aug 2018

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale des
Sciences Chimiques Balard (ED459)
Et de l'unité de recherche Institut de Chimie
Séparative de Marcoule (UMR 5257-ICSM)

Spécialité : **Chimie Séparative - Matériaux et
Procédés**

Présentée par **Elodie Dalodière**

**Sonochimie du plutonium : synthèse et
spéciation en solution et à l'état colloïdal**

Soutenue le 24 Novembre 2017 devant le jury composé de

Mme Claire LE NAOUR, CR, CNRS	Rapporteur
M Christophe DEN AUWER, Pr, Université Côte d'Azur	Rapporteur
M Sergueï NIKITENKO, DR, CNRS Montpellier	Co-Directeur de Thèse
M Philippe MOISY, DR, CEA Marcoule	Co-Directeur de Thèse
M Marc CRETIN, Pr, Université de Montpellier	Président de jury
M Thierry WISS, DR, European Commission	Examineur
M Bernard BOULLIS, Pr, INSTN	Examineur
M Matthieu VIROT, Dr, CEA Marcoule	Encadrant



Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont fait l'objet de plusieurs productions écrites et orales, détaillées ci-dessous :

Publications :

Structural and Magnetic Susceptibility Characterization of Pu(V) Aqua Ion using Sonochemistry as a Facile Synthesis Method, *Inorganic Chemistry Frontiers*, accepté sous presse 2018.

Insights into the Sonochemical Synthesis and Properties of Salt-Free Intrinsic Plutonium Colloids, *Scientific Reports*, 2017.

Effect of Ultrasonic Frequency on H₂O₂ Sonochemical Formation Rate in Aqueous Nitric Acid Solutions in the Presence of Oxygen, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016.

Communications orales :

Facile Sonochemical Preparation of Pu(V) in Aqueous Solutions and Its Characterization by XAS and NMR, Actinides 2017 (2017) Sendai, Japon.

Preparation and Characterization of Intrinsic Plutonium Colloids by Sonolysis of PuO₂ in water

- 1) Journées « Sonochimie : Ultrasons et Procédés » - 4^{ème} édition (2017) Toulouse, France
- 2) Pu Futures 2016 (2016) Baden-Baden, Allemagne.
- 3) JNR Nice (2016) Nice, France.
- 4) Journées scientifiques de Marcoule (2016) Bagnols sur Cèze, France.

Surprising Effect of Ultrasonic Frequency on H₂O₂ Sonochemical Formation rate in Aqueous Nitric Acid Solutions in the Presence of Oxygen, Journées « Sonochimie : Ultrasons et Procédés » 3^{ème} édition (2015) Besançon, France.

Communications par affiche :

Caractérisation de la structure et de la susceptibilité magnétique de l'ion Pu(V) aquo préparé par voie sonochimique, Journées scientifiques de Marcoule (2017) Bagnols sur Cèze, France

Etude des colloïdes des actinides en solution,

- 1) Journées scientifiques de Marcoule (2016) Bagnols sur Cèze, France
- 2) Journées scientifiques de Marcoule (2015) Bagnols sur Cèze, France

Remerciements

En préambule à ce travail, je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce travail de thèse.

Mes remerciements vont tout d'abord à mes directeurs de thèse Sergueï NIKITENKO et Philippe MOISY qui ont tous les deux suivi ce travail de très près et qui ont su être disponibles, apporter leurs connaissances et leurs expériences sur ce sujet.

J'adresse aussi mes remerciements aux laboratoires partenaires à ce travail sans qui les résultats n'auraient pas existés, en particulier l'ESRF à Grenoble, le LBNL à Berkeley et l'ITU à Karlsruhe. Merci à Thierry WISS et Oliver DIESTE-BLANCO pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements aux personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire ATALANTE et qui m'ont aidé au cours de ce travail, notamment Mireille, Jérôme et Jackie du L18 qui m'on très bien accueilli malgré mes centaines de flacons et même si des fois je ne voulais pas vider le lave vaisselle...

Merci également à l'équipe du LSFC pour leurs discussions scientifiques mais aussi toutes les conversations que nous avons pu avoir au cours de ces trois années. Sergueï, Rachel, Tony et Matthieu. Tony pour tes conseils avisés sur les jeux à tester et les longues soirées que nous avons pu passer à jouer à RobotRally (Merci Vincent ;)

Un grand MERCI à Matthieu. Merci pour ta présence, ton aide et ta motivation pendant ces trois ans tant sur un plan professionnel que personnel. Sans toi ce travail n'aurait pas été le même. Ces quelques lignes ne pourraient pas suffire pour exprimer toute ma gratitude à ton égard. J'espère qu'on pourra continuer à travailler ensemble dans l'avenir.

Un grand merci à tous les thésards, stagiaires et +1 avec qui j'ai pu travailler mais surtout passer du temps. Temim, Ran, et Laura, bonne chance pour la suite ! Mais aussi bien évidemment Julia, Tom, la discoTresques et les Guillaume, Flo et Claire et tous les autres qui se reconnaîtront et que quelques lignes ne pourraient suffire pour les remercier.

Enfin, comment terminer sans remercier la personne qui m'a le plus aidé, Thom. Trois ans à 900 km, des allers retours toutes les deux semaines, la garde partagée de Papuchou, des randos, des voyages, des syndromes du dimanche, des heures au téléphone et finalement un magnifique mariage.

Table des matières

Avant-propos	3
Introduction	11
CHAPITRE 1	13
Bibliographie	15
I. Les colloïdes de plutonium	15
I.1 Les colloïdes extrinsèques.....	16
I.2 Les colloïdes intrinsèques	18
II. Chimie rédox du plutonium	29
II.1 Généralités.....	29
II.2 Réactions d'oxydo-réduction	31
III. Les ultrasons	38
III.1 Généralités.....	39
III.2 Cavitation acoustique	40
III.3 Effets physiques et chimiques des ultrasons	43
IV. Sonochimie du plutonium	47
IV.1 En solution homogène	47
IV.2 En milieu hétérogène solide – liquide.....	48
V. Conclusions de l'étude bibliographique	49
CHAPITRE 2	51
Matériels et Méthodes	53
I. Réactifs et solutions	53
I.1 Solutions de Pu(IV)	53
I.2 Solutions de Pu(VI)	53
I.3 Solutions de Pu(III)	53
II. Préparation et caractérisation des oxydes	53
II.1 Oxyde de plutonium.....	54
II.2 Oxyde de thorium	55
II.3 Oxyde de cérium	57
III. Dispositifs sonochimiques	58
III.1 Sur l'installation ICSM (laboratoire LSFC)	58
III.2 En actif sur l'installation Atalante (laboratoire LPCA-L18).....	60
III.3 Caractérisation des sonoréacteurs par calorimétrie	60
IV. Analyses	62
IV.1 Spectrophotométrie d'absorption Vis-NIR	62
IV.2 Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy)	63
IV.3 Spectrométrie de masse	63

IV.4	Spectroscopie alpha	64
IV.5	Diffraction des rayons X	65
IV.6	Mesures de surfaces spécifiques (méthode BET)	65
IV.7	Microscopie électronique à balayage	66
IV.8	Microscopie électronique en transmission	66
IV.9	Spectroscopie d'absorption des rayons X	67
IV.10	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	69
IV.11	RMN et susceptibilité magnétique	70
CHAPITRE 3	71
Etude de la cinétique de formation de H₂O₂ dans l'eau pure et en solution aqueuse		
nitrique sous atmosphère d'O₂		73
I.	Suivi de la formation de H₂O₂	73
I.1	A basse fréquence ultrasonore	73
I.2	A haute fréquence ultrasonore	75
II.	Effet de l'agent anti-nitieux	77
III.	Formation de NO_x.....	78
IV.	Formation de HNO₂.....	80
V.	Conclusions	81
CHAPITRE 4	83
Synthèse de l'ion Pu(V) aqua par voie sonochimique et sa caractérisation par		
spectroscopies XAFS et RMN		85
I.	Préparation d'une solution de Pu(V).....	86
I.1	A haute fréquence ultrasonore	86
I.2	A basse fréquence ultrasonore	88
I.3	Etude du mécanisme	90
II.	Stabilité des solutions de Pu(V)	91
III.	Caractérisations.....	93
III.1	Mesures XAFS	93
III.2	Calculs DFT	95
III.3	Mesures de susceptibilité magnétique	96
IV.	Conclusions.....	98
V.	Perspectives	99
CHAPITRE 5	101
Comportement sonochimique d'une solution aqueuse de Pu(III).....		
I.	Sonolyse de Pu(III).....	103
I.1	A basse fréquence ultrasonore	103
I.2	A haute fréquence ultrasonore	104
I.3	En l'absence d'ultrasons.....	106
II.	Caractérisation de l'espèce produite	107
II.1	Stabilité de la solution.....	107
II.2	Mesures XAFS.....	109
III.	Conclusions	111

IV. Perspectives.....	111
CHAPITRE 6	113
Synthèse et caractérisation de colloïdes de plutonium	115
I. Préparation des colloïdes et mécanismes de formation	115
I.1 Colloïdes sonochimiques.....	115
I.2 Hydrolyse.....	119
I.3 Autoradiolyse	122
II. Caractérisations	123
II.1 MET-HR	123
II.2 XAFS (XANES EXAFS)	126
II.3 NEXAFS.....	129
III. Stabilité des solutions	132
III.1 Au vieillissement.....	132
III.2 En présence d'électrolytes.....	132
IV. Conclusions	133
V. Perspectives	134
Conclusions et Perspectives	137
Références bibliographiques	141
ANNEXES	151
Annexe 1 : Préparation d'une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique.....	153
I. Dissolution	153
II. Concentration	153
III. Ajustement l'acidité de la solution	153
IV. Purification	154
Annexe 2 : Dosage absorptiométrique de H₂O₂	157
I. Principe	157
II. Préparation des réactifs	157
III. Dosage absorptiométrique du peroxyde d'hydrogène.....	158
III.1 Etalonnage.....	158
III.2 Dosage	158
Annexe 3 : Dosage des ions nitrites	159
I. Principe	159
II. Préparation des réactifs	159
III. Dosage absorptiométrique du complexe azoïque	159
III.1 Etalonnage.....	160
III.2 Dosage	161
Liste des Figures.....	163
Liste des Tableaux.....	169

Introduction

Le plutonium est un élément chimique radioactif produit dans les centrales nucléaires à partir de l'oxyde d'uranium utilisé comme combustible. Cet élément présente un intérêt énergétique qui fait qu'il est aujourd'hui retraité dans le procédé PUREX afin de produire du combustible MOX dans lequel la concentration en Pu va augmenter fortement avec l'arrivée des réacteurs de génération IV.

Le plutonium présente une chimie extrêmement riche, avec des propriétés d'oxydo-réduction uniques, mais aussi très complexes. En particulier, cet élément présente la capacité de pouvoir coexister sous la forme de quatre degrés d'oxydation différents (de (III) à (VI)) en milieu aqueux faiblement acide. Le Pu(IV) est la forme la plus étudiée dans la littérature car elle est la plus stable dans les conditions industrielles alors qu'à l'inverse le Pu(V) est instable dans de nombreuses conditions et peu d'articles traitent de ce degré d'oxydation.

Par ailleurs, des études ont montré que le plutonium pouvait être détecté dans l'environnement du fait d'incidents ou d'accidents nucléaires, de tests militaires, etc. Les formes chimiques impliquées dans l'environnement ainsi que leur réactivité restent cependant mal connues. Entre autres, des particules de Pu de petite taille peuvent potentiellement être très mobiles dans l'environnement ou mises en suspension dans l'atmosphère sous la forme d'aérosol causant à long terme des risques sanitaires importants. Les particules d'actinides peuvent être ainsi dispersées sur de grandes distances et être présentes sous différentes compositions chimiques et/ou morphologiques. Leur chimie et leur stabilité peuvent fortement varier en fonction de ces caractéristiques ou encore de leur provenance. Particulièrement, certaines études ont montré que le plutonium peut potentiellement migrer dans l'environnement sous une forme colloïdale. Bien que la chimie du Pu ait été largement étudiée depuis les années 50, les colloïdes de plutonium ainsi que leurs mécanismes de formation sont mal connus. La connaissance de leur structure et réactivité s'avère primordiale pour la compréhension et la prédiction de leur éventuelle migration dans l'environnement.

Dans ce contexte, la sonochimie peut s'inscrire comme une voie de synthèse innovante pour la préparation de solutions de plutonium. En effet, la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide peut donner naissance au phénomène de cavitation acoustique : la nucléation, croissance et implosion des micro-bulles remplies de gaz et de vapeur de solvant. L'implosion de ces cavités conduit à la génération de conditions locales extrêmes en termes de pression et de température. Entre autres, la formation *in situ* d'espèces excitées et radicalaires peut être observée offrant ainsi une chimie rédox unique sans ajout de réactifs et sans dilution des solutions. En milieu hétérogène (solide – liquide), l'implosion des bulles de cavitation à proximité de surfaces solides étendues peut permettre l'activation des surfaces peu réactives du fait de la fragmentation de particules, de l'érosion de surfaces, de l'augmentation du transfert de masse et de la diminution des couches de diffusion. Une combinaison des effets

physiques et chimiques résultants du phénomène de cavitation acoustique peut ainsi permettre d'obtenir des solutions modèles, stables et dépourvues d'agents chimiques additionnels en vue d'étudier la stabilité et la réactivité des solutions de plutonium, ainsi que la structure des colloïdes de Pu.

Le but de ce travail consiste à apporter de nouvelles connaissances sur la chimie des colloïdes de plutonium. La sonochimie est ainsi utilisée comme voie alternative pour la préparation de suspensions colloïdales modèles de Pu. Les colloïdes ainsi formés pourront ensuite fournir des données structurales et de réactivité chimique afin de prédire le comportement de ces espèces dans différents milieux. Une première partie de ce manuscrit dresse un état de l'art décrivant les connaissances sur les colloïdes de plutonium et plus généralement sur la réactivité chimique du plutonium ainsi que sur la sonochimie. Le deuxième chapitre décrit les dispositifs expérimentaux et techniques analytiques utilisés lors de ce travail de thèse. Le troisième chapitre traite de la sonolyse de l'eau et de l'acide nitrique en fonction de divers paramètres expérimentaux en vue d'acquérir des informations sur les cinétiques sonochimiques de formation de H_2O_2 dans ces milieux. Cette étude constitue un travail préliminaire nécessaire à la compréhension du comportement du Pu sous irradiation ultrasonore. L'étude de la réactivité du plutonium en milieu homogène est ensuite présentée au quatrième chapitre en décrivant le comportement rédox de solutions aqueuses de Pu(VI) sous ultrasons, puis en détaillant les résultats expérimentaux acquis lors de sonolyses de solutions aqueuses de Pu(III) au cinquième chapitre. Enfin, le dernier chapitre traite de la sonolyse d'oxyde de plutonium en solution aqueuse. Dans cette partie, les effets physiques et chimiques résultant du phénomène de cavitation acoustique sont simultanément utilisés dans le but d'augmenter la réactivité des particules d'oxyde et ainsi favoriser la formation des colloïdes de plutonium.

CHAPITRE 1

Bibliographie

Ce premier chapitre a pour but de dresser un état non exhaustif des connaissances de la chimie du plutonium et de la sonochimie qui sont les deux aspects majeurs de cette thèse. Une première partie vise à décrire le domaine des colloïdes de plutonium en prenant en compte les deux types de colloïdes reportés dans la littérature (intrinsèques et extrinsèques) leur structure probable ainsi que leur comportement dans l'environnement. La deuxième partie est consacrée à la chimie rédox du plutonium vis-à-vis de ses principaux degrés d'oxydation (allant de (III) à (VI)) et de quelques études électrochimiques. La troisième partie porte sur les ultrasons et les effets mis en jeu lors de la sonolyse de solutions aqueuses. Enfin, la dernière partie résume les travaux de la littérature sur la sonochimie du plutonium. De manière générale, cette étude bibliographique permet d'apporter des informations sur le comportement du plutonium en solution en vue de la préparation de colloïdes de plutonium par voie sonochimique ainsi que leur caractérisation physico-chimique.

I. Les colloïdes de plutonium

Le plutonium se trouve dans l'environnement suite aux essais nucléaires ayant eu lieu à partir des années 40, des accidents nucléaires (Fukushima, Tchernobyl, Three Miles Island) mais aussi des sous-marins nucléaires ou objets radioactifs relâchés dans l'environnement (fûts de déchets rejetés dans la mer, etc.).[1, 2] Des particules de Pu de petite taille peuvent potentiellement être très mobiles dans l'environnement ou être mises en suspension dans l'atmosphère sous la forme d'aérosols causant à long terme des risques sanitaires importants. Plusieurs études ont montré que les particules d'actinides peuvent être dispersées sur de grandes distances et être présentes sous différentes compositions chimiques et/ou morphologiques. Leur chimie et leur stabilité varient donc fortement en fonction de ces caractéristiques ou encore de leur provenance.[3] Certaines études ont montré que le plutonium pouvait migrer dans l'environnement sous une forme colloïdale.[3]

D'après la définition de l'IUPAC, les colloïdes sont : « Etat de sous division tel que les molécules ou particules poly-moléculaires dispersées dans un milieu ont au moins une dimension entre 1 nm et 1 μ m environ, ou qui se trouvent dans un système discontinu à une distance de cet ordre de grandeur ».[4] En accord avec la littérature, deux types de colloïdes de plutonium se distinguent : les colloïdes dits extrinsèques et les colloïdes dits intrinsèques. Les premiers sont des particules organiques, inorganiques, microbiennes ou minérales sur lesquelles des ions de Pu sont adsorbés en surface alors que les colloïdes intrinsèques sont directement constitués de nanoparticules de plutonium.

I.1 Les colloïdes extrinsèques

I.1.1 Colloïdes « naturels »

Dans l'environnement, un grand nombre de particules de taille nanométrique peut être observé (protéines, débris cellulaire, etc.). Elles peuvent être de structure organique, inorganique, minérale ou microbienne et peuvent être dispersées en solution grâce à leur petite taille et faible vitesse de sédimentation. Ces particules sont appelées colloïdes « naturels » ; la Figure 1 dresse un tableau des différents types de colloïdes pouvant être retrouvés dans l'environnement et potentiellement servir de site « d'accroche » pour la migration du plutonium.[5] Leur nature dépend de la composition géo-chimique de l'environnement donné et leur concentration peut varier de 10^8 à 10^{17} particules par litre d'eau.[6] La taille de ces particules « naturelles » implique une grande surface par unité de masse (ou ratio surface/volume) allant de 10^4 à $10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, leur conférant ainsi la capacité d'adsorber une grande quantité de contaminants incluant le plutonium. Les termes de « colloïde minéral », « colloïde organique » ou plus généralement « pseudo-colloïde » sont utilisés.[6]

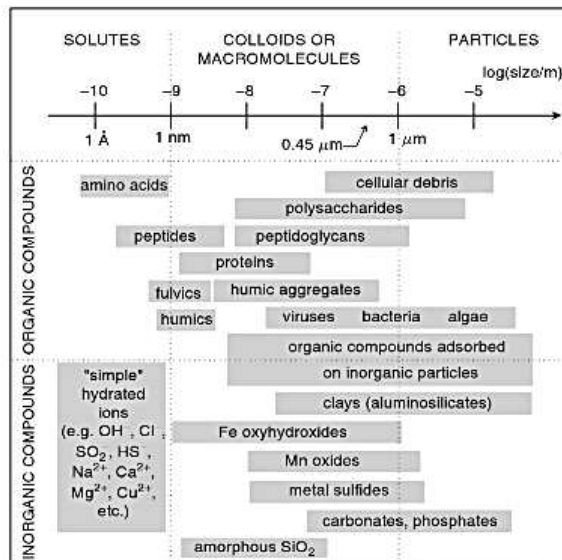


Figure 1 : Distribution de taille des différents types d'espèces dissoutes, colloïdes organiques et inorganiques, macromolécules et particules présentes dans l'environnement (d'après [5]).

I.1.2 Etudes et comportement dans l'environnement

La question du transport des colloïdes dans l'environnement et plus largement, la question de leur réactivité est un des enjeux primordiaux de la recherche actuellement réalisée dans le domaine de la chimie des actinides. En effet, il n'existe pas à ce jour de modèle prédictif permettant de décrire leur comportement dans l'environnement principalement du fait du manque d'informations sur leur structure. De plus, un des problèmes majeurs concerne la diversité des conditions physico-chimiques présentes dans la nature impliquant, pour les colloïdes, une multitude de comportements possible. La présence de colloïdes ne garantit pas forcément le transport des radionucléides. D'autres facteurs entrent en considération tels que la stabilité et le flux des eaux souterraines, la chimie impliquée (ex : potentiel, pH, pO_2 , etc.) ou encore la stabilité du radionucléide adsorbé au colloïde. Cependant, une implication probable des colloïdes dans la migration des actinides dans l'environnement a été démontrée à plusieurs

reprises.[3, 7-9] La Figure 2 illustre le transport de radionucléides dans des systèmes à deux et trois phases. Dans un système à deux phases (Figure 2 a.) n'impliquant pas de colloïdes «naturels», les radionucléides dissous sont mobiles alors que ceux adsorbés aux surfaces rocheuses sont immobiles. Dans le cas d'un système à trois phases (Figure 2 b.), impliquant des colloïdes «naturels», les radionucléides fixés aux surfaces rocheuses peuvent aussi s'adsorber sur les colloïdes et ainsi devenir mobiles et migrer avec les eaux souterraines. Ainsi, seuls les contaminants dissous ou adsorbés à des colloïdes pourront migrer dans l'environnement.

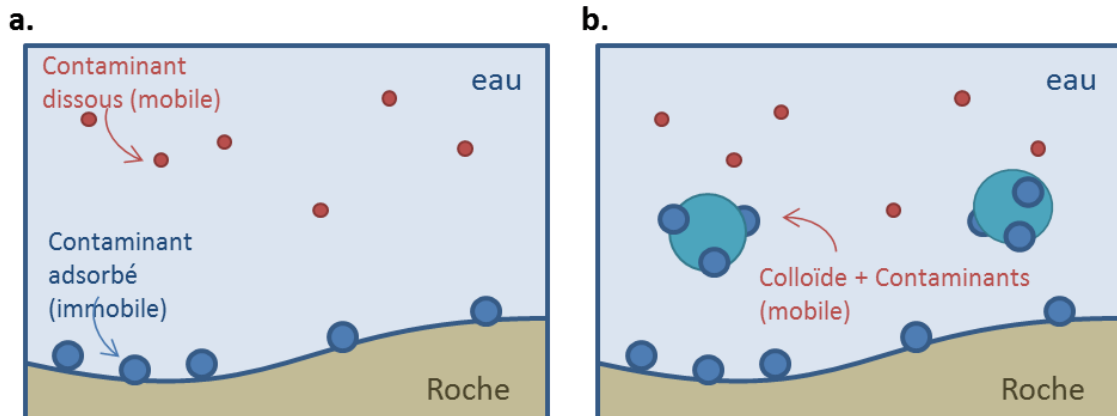


Figure 2 : Résumé schématique du transport de radionucléides dans des systèmes à deux et trois phases : (a.) système à deux phases, les cercles rouges sont des contaminants dissous (mobiles), les cercles bleus sont des espèces adsorbées à la surface de la roche (immobile) ; (b.) système à trois phases, les contaminants adsorbés à la surface de la roche peuvent aussi s'adsorber sur des colloïdes et devenir mobiles (d'après[3]).

Parmi les études réalisées sur le transport des radionucléides dans l'environnement, on peut noter quatre lieux principaux permettant l'analyse du transport des colloïdes sur des sites de compositions chimique et géologique différentes : 1) le site de tests du Nevada, 2) le site de Rocky Flat, 3) le site de production de Maïak et 4) le site de Handford.

- **Site de tests du Nevada (USA)**

Ce site, situé au Nevada, a été le centre de tests nucléaires en sous-sols et dans l'atmosphère de 1956 à 1992. Une grande quantité de radionucléides (produits de fission, produits d'activation, actinides et tritium) a été détectée à la surface ($4,8 \cdot 10^{18}$ Bq). La majeure partie du plutonium présent est contenue dans du verre fondu formé lors des explosions. Cependant, la lixiviation naturelle de ce verre implique le relâchement de ces radionucléides et leur migration potentielle dans l'environnement.[10] Des études ont montré que le plutonium a migré sur une distance de plus d'un kilomètre grâce à son association avec des colloïdes présents dans les eaux souterraines, la majorité de ces colloïdes étant de l'argile et des zéolithes.[10, 11] Les eaux souterraines étudiées ont un débit élevé, un pH proche de la neutralité et une force ionique faible.

- **Site de Rocky flats (USA)**

Le laboratoire national de Rocky Flats, Colorado, était le centre dédié à la production d'armes nucléaires des Etats-Unis de 1951 à 1989 et a permis de produire plus de 100 t de Pu destinées à la fabrication d'armes nucléaires.[12] En 1989, la centrale ferme, laissant les sols contaminés à la suite de différents accidents incluant plusieurs incendies ayant eu lieu entre 1957 et 1969. Des analyses ont montré que les sols ont aussi été contaminés aux alentours de la centrale par le transport des radionucléides par le vent, la plupart des espèces de Pu se révélant être sous la

forme de PuO_2 insoluble.[10] Diverses études ont montré que le plutonium a été transporté autour de ce site par son association avec des nanocolloïdes organiques ou bien avec des macromolécules sur des distances allant de 10 à 100 m dans les eaux de surface ($\text{pH} = 7,5-10$).[13-15]

- **Site de production de Maïak (Russie)**

Le site de Maïak est localisé en Russie, au sud du massif de l'Oural, à l'ouest de la plaine de Sibérie occidentale. Il a été construit en 1948 pour la production de l'armement nucléaire. Cette région a été sévèrement contaminée lors du fonctionnement de l'usine en routine par les rejets d'effluents radioactifs et des accidents tels que l'explosion de cuve de déchets.[16] La source principale en plutonium est le lac Karachai (où étaient déversés les effluents). Son activité est d'environ 1000 Bq.L^{-1} , celle mesurée à 0,5 km du lac est de $4,8 \text{ Bq.L}^{-1}$ et à 4 km de $0,029 \text{ Bq.L}^{-1}$. Ce plutonium a été retrouvé associé à la fraction colloïdale des eaux souterraines confirmant la participation des colloïdes au transport des radionucléides.[17]

- **Complexe nucléaire de Handford (USA)**

Le site de Handford a été construit en 1943 dans l'état de Washington (proche du fleuve Columbia). Il a abrité le premier réacteur nucléaire et plus de 67 t de plutonium ont été produites dans le but de fabriquer des armes nucléaires. La compréhension des mécanismes de migration pour ce site est un challenge car les radionucléides ont été dispersés en solution sous différentes formes avec des variations notables de pH , force ionique, concentration et composition en radioéléments. Le plutonium a été détecté à la surface de différents minéraux dans la zone sédimentaire de vadose, à 25 m de profondeur de la zone de stockage liquide du site. Il est apparu que lorsque le milieu est un effluent organique fortement acide, la migration du plutonium se fait de façon verticale.[18, 19] Cependant, d'autres travaux ont montré qu'il existe des conditions pour lesquelles le transport du plutonium est minimisé (ex : milieu alcalin, eau contenant du bicarbonate de calcium et $\text{pH} = 7-8$).[20]

Les études réalisées sur ces différents sites démontrent que le plutonium peut migrer dans l'environnement jusqu'à plusieurs kilomètres en surface et dans les eaux souterraines. Son association avec des colloïdes et des minéraux est souvent à l'origine du transport. Cependant, les conditions sont extrêmement variées et les paramètres mis en jeu (forme initiale du radionucléide par exemple) influent de façon importante sur ce transport. Il apparaît qu'une meilleure compréhension des mécanismes impliqués (permettant ou non la migration du plutonium) est nécessaire afin d'obtenir un modèle prédictif robuste.

I.2 Les colloïdes intrinsèques

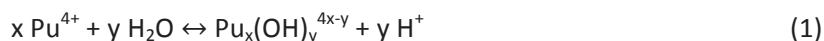
Il est connu depuis plus de 60 ans que les solutions aqueuses de Pu(IV) peuvent conduire à la formation de colloïdes de plutonium sous certaines conditions. Leur formation est fortement connectée à l'hydrolyse du plutonium. Kraus et *al.*[21] ont reporté pour la première fois l'existence de cette espèce, appelée par la suite « polymère de Pu(IV) » puis « colloïde ». Les auteurs ont préparé les colloïdes par précipitation du plutonium en milieu basique et ont observé la dispersion du précipité en une solution verte opalescente.[22] Depuis, les études sur les colloïdes de plutonium se sont multipliées car ceux formés par hydrolyse sont généralement

des espèces indésirables obligeant l'utilisation de solutions acides concentrées au sein des milieux industriels (majoritairement en acide nitrique qui possède en plus un pouvoir complexant). Bien que ce sujet soit correctement référencé, certaines propriétés ainsi que les mécanismes de formation restent inconnus ou controversés.

I.2.1 Formation et structure

Les mécanismes de formation des colloïdes de plutonium restent très discutés et controversés dans la littérature. De même, les constantes d'équilibre de formation sont méconnues. Il est cependant généralement admis que leur formation implique la création de ponts oxo- ou hydroxo-. Le plutonium a en effet tendance à former des colloïdes intrinsèques par hydrolyse. Cette tendance est fortement corrélée au degré d'oxydation et à la charge de l'ion plutonium. Ainsi, on a une diminution de l'hydrolyse selon l'ordre suivant : Pu(IV)>Pu(VI)>Pu(III)>Pu(V).[6] Dans ce manuscrit, une attention particulière est portée sur le degré (IV), qui est l'espèce la plus sensible aux phénomènes rédox, c'est d'ailleurs une des raisons pour laquelle le procédé PUREX est réalisé en milieu acide nitrique.

Généralement, les réactions d'hydrolyse de plutonium (IV) formant les complexes d'hydroxydes de plutonium sont décrites comme indiqué ci-dessous.[23]



Dans la littérature, les colloïdes de plutonium sont généralement préparés par trois techniques différentes :

- par dilution d'une solution de Pu(IV) initialement stabilisée en milieu acide complexant [24-28]
- par neutralisation en milieu basique d'une solution de Pu(IV) initialement stabilisée en milieu acide [29-36]
- par extraction de l'acide nitrique d'une solution de Pu(IV) par du n-hexanol [29]

La dilution dans l'eau pure de Pu(IV) initialement stabilisé en milieu acide (HNO₃ ou HCl) provoque une augmentation du pH de la solution. Il en résulte une compétition entre hydrolyse de Pu(IV) (et formation de colloïdes) et dismutation de Pu(IV). Après un certain temps (de quelques minutes à plusieurs heures - en fonction de la concentration en plutonium et du pH) la solution devient verte, homogène et sans précipité, attestant ainsi de la formation des colloïdes. Bitea et *al.* ont étudié la formation des colloïdes de plutonium en fonction de différents paramètres avec notamment l'effet du pH et de la concentration en plutonium pour des solutions de Pu(IV) de concentration allant de 2 10⁻⁴ à 10⁻⁶ M et préparées par réduction électrolytique en milieu HCl 0,5 M (Figure 3).[37] Lorsque la concentration en Pu(IV) diminue, le pH de seuil d'hydrolyse augmente. Cette évolution est décrite avec une pente de -2 référant à la participation des ions H⁺ dans la réaction d'hydrolyse (2). Dans leurs conditions expérimentales, les auteurs observent cependant une faible concentration de colloïdes formés (10⁻⁸ M) contre une réaction de dismutation favorisée (10⁻⁶ M).



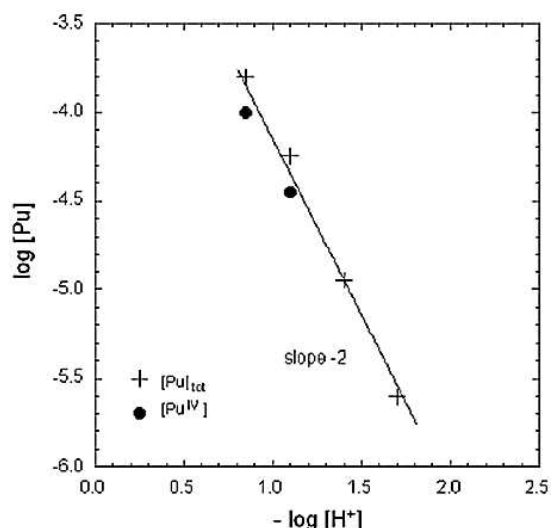


Figure 3 : Formation de colloïdes de plutonium en fonction du pH de la solution.[37]

La deuxième technique couramment utilisée dans la littérature nécessite une solution de Pu(IV) initialement stabilisée en milieu acide concentré (HNO_3 , HCl 1 - 14 M). Les colloïdes de plutonium sont ensuite préparés par précipitation suite à l'ajout d'un réactif basique (NaOH , NH_4OH , etc). Le précipité obtenu (de couleur verte) est ensuite lavé puis re-dispersé en milieu acide (généralement HNO_3 ou HClO_4 en milieu dilué). Les protocoles peuvent différer d'une étude à l'autre par un éventuel chauffage des solutions après précipitation des colloïdes ou une fois la suspension obtenue.

La troisième technique référencée utilise un solvant d'extraction : le n-hexanol pour extraire l'acide nitrique.[29] En milieu nitrique, le plutonium existe en solution sous la forme complexée $[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_n]^{n-}$ (avec $1 \leq n \leq 6$). Lorsque le ratio HNO_3/Pu est environ égal à 1 suite à l'extraction de HNO_3 , la solution colloïdale est formée.

De nombreux travaux relatent la formation de colloïdes de plutonium. Guillaumont et *al.*[38] ainsi que Lemire et *al.*[39] considèrent que les colloïdes de plutonium, bien qu'étant des espèces stables, sont des intermédiaires réactionnels et proposent la formation des colloïdes à partir du complexe $\text{Pu}(\text{OH})_y^{4-y}$. Au contraire, Toth et *al.*[40] proposent un mécanisme en deux étapes avec une première étape d'induction ou de nucléation : de petites espèces polymériques telles que des dimères ou trimères se forment, puis lors d'une seconde étape de croissance, les colloïdes grandissent rapidement. Fujiwara et *al.*[41] ont étudié l'effet du pH sur la présence en solution de Pu(III) ou d'espèces colloïdales en milieu NaClO_4 1 M et pour des concentrations en Pu de l'ordre de 10^{-4} M. Pour un pH inférieur à 6, seul Pu(III) est présent alors que pour un pH environ égal à 6 la présence de colloïdes est détectée. Les auteurs proposent une formation à partir de l'agrégation de sous unités cubiques pour mener à des chaînes de polymères de type $(-\text{Pu}_4\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4)^{n-}$. Rothe et *al.*[42, 43] ont étudié la croissance des colloïdes oxy-hydroxyde de Pu(IV) par spectroscopie EXAFS et LIBD (ces techniques seront décrites ultérieurement). Ils proposent le même type de mécanisme mais pour des conditions plus acides. La Figure 4 illustre le mécanisme proposé. Leur structure est présentée comme un squelette de Pu-O-Pu avec une augmentation du nombre d'enchaînement avec la taille des particules. Les unités cubiques de base partagent un angle pour former des dimères ou trimères puis

s'hydrolysent et se condensent en un ensemble polymérique plus grand par la formation de ponts O^{2-} (réaction (3)).

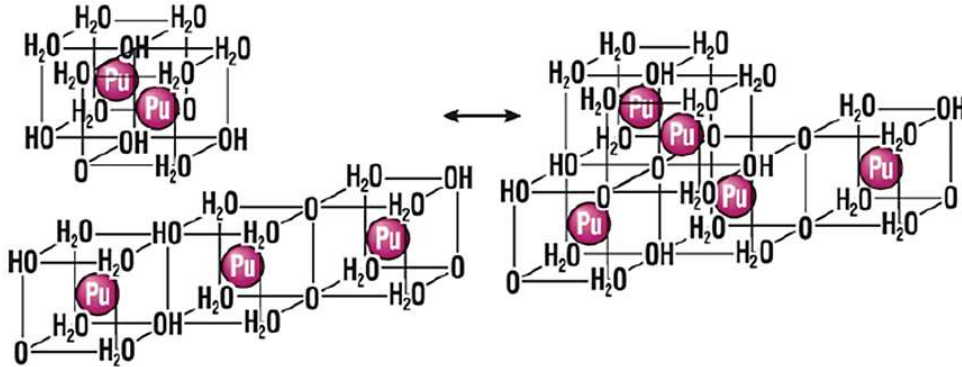
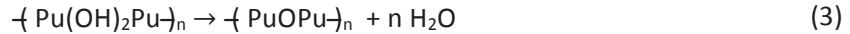


Figure 4 : Représentation schématique de la condensation de $\text{Pu}_x\text{O}_y(\text{OH})_{4x-2y}(\text{H}_2\text{O})_{2x+2+y}$ proposée par Rothe et al.[43]

Lors de leurs travaux, Soderholm et al.[44] ont récemment synthétisé des nanoclusters de Pu(IV) afin d'en étudier les mécanismes de formation. Pour cela, les auteurs ont traité une solution de ^{242}Pu par une solution de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. La solution a ensuite été acidifiée par HNO_3 avant de passer sur une résine échangeuse d'anions. Les colloïdes formés non retenus par la colonne ont ensuite été chauffés jusqu'à évaporation quasi-totale de la solution puis repris en milieu HCl. LiCl a ensuite été ajouté, la solution obtenue a été évaporée à température ambiante afin d'observer la formation de cristaux rouges après environ un mois. Les analyses des diffractomètres des monocristaux ont révélé la formation d'un cluster de 38 atomes de Pu : $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$. Bien que ces résultats aient confirmé la distribution de longueurs de liaisons déterminées par EXAFS pour les colloïdes, l'hypothèse d'attribuer les distances à différents états d'hydratation et d'hydrolyse n'a pu être supportée. L'absence de preuve de la présence de liaisons Pu-OH dans la structure cristalline du cluster, remet en cause le mécanisme de formation par olation proposé par Rothe et al.[42, 43] Les auteurs proposent que les distances observées correspondent respectivement aux liaisons Pu-O dans le cœur, aux bords et aux angles du cluster de PuO_2 ou aux molécules d'eau en surface du cluster. Sorderholm et al. proposent que la condensation des monomères hydrolysés suit plutôt des mécanismes d'oxolation en accord avec la réaction (3) suivante :



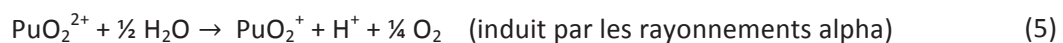
▪ Cas particulier de l'auto-radiolyse

Lorsque les isotopes du plutonium (^{239}Pu , $T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^4$ ans), décroissent par émission d'une particule α en solution aqueuse, la quantité d'énergie déposée localement est importante (de l'ordre de 5 MeV/particule). Les particules entraînent sur leur parcours une élévation locale de la température du milieu ainsi que la production d'ions, de radicaux et d'électrons solvatés. La radiolyse de l'eau qui en résulte va permettre de générer en solution des radicaux tels que H^\cdot , OH^\cdot ou HO_2^\cdot . Ces espèces produites peuvent se recombinaison (pour produire par exemple H_2 et

H₂O₂) ou diffuser dans la solution et réagir avec les éléments en solution. Notons que certaines études ont montré que lorsque la concentration en soluté est inférieure à 1 M, l'effet direct des rayonnements sur le soluté est négligeable par rapport à la radiolyse de l'eau.[45] Les effets directs ou indirects de la radiolyse sur des solutions de plutonium dépendent principalement de la réaction entre les ions Pu avec H[·], OH[·], HO₂[·] et H₂O₂ (et NO₃[·] et HNO₂ en milieu nitrique). Certaines de ces espèces peuvent jouer aussi bien le rôle de réducteur que d'oxydant, compliquant ainsi les prédictions des réactions et leur compréhension. Des études anciennes ont porté sur la réduction par auto-radiolyse de Pu(VI) et de Pu(IV) en milieux perchlorique, sulfurique et nitrique.[46-48]

En milieu HClO₄ 1 M, Pu(VI) et Pu(IV) sont réduits en Pu(V) et Pu(III) respectivement, avec des rendements radiolytiques allant de G = 3,2 à 3,7 équivalents atome pour 100 eV. Pu(V) n'est pas significativement réduit par auto-radiolyse mais par dismutation.[49] Pour les solutions de Pu(IV), il se crée un équilibre entre réduction de Pu(IV) et oxydation de Pu(III), OH[·], H₂O₂, H[·] et HO₂[·] jouant le rôle d'oxydant ou de réducteur en fonction des conditions expérimentales.

En milieu H₂SO₄, la réduction de Pu(VI) est similaire au milieu perchlorique, cependant, Pu(V) n'est pas observé (du fait de sa rapide dismutation en milieu acide), et la réduction s'arrête à Pu(IV). Ceci s'explique par la rapide oxydation de Pu(III) en Pu(IV) par H₂O₂ et le rôle complexant des sulfates envers Pu(IV) (log β₁ = 2,71 ± 0,05, log β₂ = 4,59 ± 0,04 à 25 °C dans HClO₄ et H₂SO₄ 2 M [50]). Newton et al. ont étudié l'auto-radiolyse de solutions de Pu(VI) pour un pH compris entre 1,3 et 2,2 et des concentrations en Pu de l'ordre de 10⁻⁴ M.[27] La composition de ces solutions en fonction du temps a été analysée. Il en résulte qu'une solution de Pu(VI) se réduit en Pu(V) puis forme des colloïdes de Pu(IV) en large quantité. Les auteurs proposent les deux réactions suivantes :



Ces équilibres ont été atteints lentement (plus de 400 jours) avec une solution de ²³⁹Pu et des taux de réduction initiaux d'environ 1,75 % par jour.

En milieu nitrique, plusieurs études ont été réalisées en prenant en compte les variations des concentrations en HNO₃ et en Pu en solution.[47] Lorsque la concentration en acide nitrique est inférieure à 0,5 M, seul H₂O₂ s'accumule en solution avec une vitesse de formation de 2 μM.h⁻¹ pour une concentration en ²³⁹Pu de 0,4 M (G = 2,7 10⁻³ Gy.s⁻¹).[48] Une période d'induction est observée mais la réduction de Pu(VI) ne se fait pas vraiment à cause du phénomène de réoxydation par l'acide nitreux accumulé. Pour des solutions plus concentrées (HNO₃ 1 – 4 M) le Pu(VI) est réduit en Pu(IV).[51] Lorsque la concentration en HNO₃ est de 4 à 6 M, les solutions de plutonium restent au degré d'oxydation (IV) si la dose des rayonnements α ne dépasse pas 0,3 Gy.s⁻¹. [51] A de plus fortes doses, l'accumulation de Pu(VI) est observée mais diminue lorsque la concentration en HNO₃ augmente. Cette formation est expliquée par des réactions avec OH[·] et HNO₂ alors que H₂O₂ agit en tant qu'agent réducteur. De plus, HNO₃ peut former des complexes avec Pu(IV) expliquant la stabilité des solutions.

1.2.2 Analyses et caractérisations

Dans la littérature, de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'obtenir des informations sur la structure des colloïdes de plutonium. Cette partie vise à détailler les techniques principalement utilisées dans la littérature ainsi que les résultats majeurs obtenus par spectroscopies d'absorption visible-NIR et d'absorption X, par diffraction des électrons et des rayons X, par microscopie électronique en transmission (MET) et par LIBD/LPAS (Laser Induced Breakdown Detection/Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy). La majorité de ces techniques est décrite en partie matériels et méthodes (chapitre 2).

▪ Spectroscopie d'absorption vis-NIR

Les suspensions colloïdales de plutonium présentent une couleur vert émeraude et peuvent être facilement étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible lorsque leur concentration est suffisante. Le spectre UV-vis d'une solution de colloïdes de Pu(IV) est caractéristique et diffère de celui de Pu(IV) observé habituellement, par exemple en milieu nitrique dilué, indiquant des différences structurales et d'environnement local importantes pour ces deux espèces. La Figure 5 permet de comparer un spectre de Pu(IV) en milieu HClO₄ dilué avec celui obtenu à partir d'une suspension colloïdale de Pu. Ce dernier présente des bandes caractéristiques à 580, 615, 740 et 830 nm alors que celui de Pu(IV) présente des bandes à 470, 530, 653 et 800 nm.[52] Ces bandes sont assez étroites et peu intenses. Une autre différence significative est l'observation de diffusion de Mie à basses longueurs d'ondes pour le spectre de colloïdes, témoignant de la présence et de la contribution de particules en suspension.

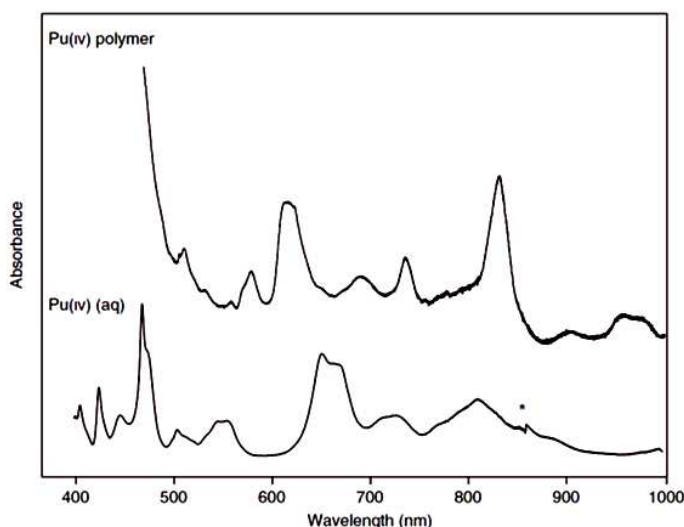


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-vis des colloïdes de plutonium (Pu(IV) polymer) et de Pu(IV) dans HClO₄ 1 M (Pu(IV) (aq)).[52]

▪ XANES/EXAFS

Les mesures XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) peuvent être utilisées pour déterminer le degré d'oxydation des éléments cibles présents en solution ou à l'état solide. Les mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) permettent de déterminer la structure locale des atomes absorbeurs en mesurant notamment les distances d'interactions entre ces atomes absorbeurs et leur environnement. Plusieurs études se sont attachées à déterminer la structure de colloïdes de Pu. L'analyse des résultats est cependant fortement liée

à la qualité d'ajustement des spectres et est souvent différente d'un travail à l'autre ce qui engendre des divergences dans les interprétations. Généralement, les données XANES indiquent que les colloïdes sont principalement constitués de plutonium au degré d'oxydation (IV). Ekberg et *al.*[36] ont acquis des spectres EXAFS pour des colloïdes de plutonium intrinsèques préparés par ajouts contrôlés de NaOH à une solution de Pu(IV) initialement stabilisée en milieu acide. Les suspensions colloïdales ainsi formées sont constituées de particules très petites, impossibles à centrifuger. Les résultats d'EXAFS présentent deux sphères Pu-Pu et Pu-O. Les particules formées sont des assemblages polynucléaires comprenant 5 à 6 atomes de plutonium par complexe. Le vieillissement de ces solutions colloïdales implique une diminution du nombre de plutonium par édifice estimé à 3 ou 4. Les distances des liaisons Pu-O et des interactions Pu-Pu obtenues (respectivement 2,29 Å et 3,79 Å) indiquent une oxydation partielle de Pu(IV) et l'absence de formation d'ions plutonyles (Figure 6). Notons que les résultats présentés pour PuO_{2(s)} correspondent à un échantillon de PuO₂ mis en contact avec de l'eau. Les spectres EXAFS obtenus montrent que sa structure correspond bien à de l'oxyde de plutonium (IV) cependant, les distances Pu-O obtenues sont plus courtes et témoignent probablement d'une oxydation partielle du Pu en surface.

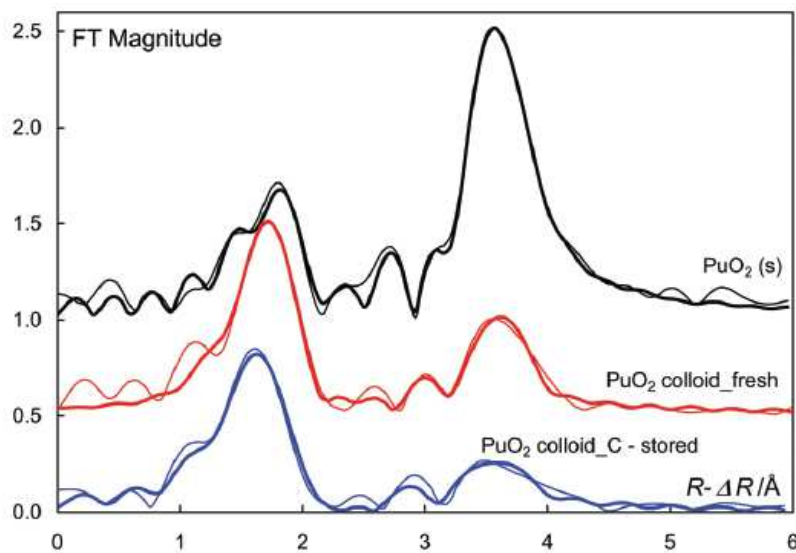


Figure 6 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS réalisées par Ekberg et *al.* sur PuO₂(s) (en noir), et des suspensions colloïdales fraîchement préparée (en rouge) et âgée (en bleu).[36]

Rothe et *al.* [43] ont analysé différents colloïdes préparés à plusieurs pH par dilution (par ajout de NaCl) d'une solution de Pu(IV) initialement en milieu 0,4 M HCl. La concentration finale des colloïdes était de 1 mM. Les spectres obtenus montrent une importante asymétrie dans la sphère de coordination de l'oxygène. Les auteurs expliquent ces résultats par la présence de différentes longueurs de liaisons Pu-O provenant de plusieurs types d'atomes d'oxygène coordonnés ($-O^{2-}$, $-OH$ et OH_2) mais n'ont cependant pas pu proposer une structure modèle à cause de la trop faible résolution de leurs spectres EXAFS.

▪ Diffraction électronique, DRX et MET-HR

Lloyd et *al.*[29] ont reporté pour la première fois en 1978 des informations sur la structure des colloïdes de plutonium à l'aide de la diffraction électronique. Leurs études ont montré que les colloïdes de Pu(IV) sont des petites particules amorphes ou cristallines qui peuvent être

dispersées en milieu dilué d'HCl ou HNO₃. L'étude du vieillissement des solutions a montré que les particules passent d'un état amorphe à des particules plus cristallines et plus grosses de PuO₂ hydraté avec un diamètre d'environ 2 nm. Ces résultats ont par la suite été confirmés par SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) et diffraction des rayons X (DRX) par Thiagarajan et *al.*[35] avec un diagramme de diffraction électronique correspondant à la structure de PuO₂. Powell et *al.*[53] ont récemment étudié la structure de colloïdes de plutonium intrinsèques préparés par dilution d'une solution de Pu(IV) et ajout de NaOH pour augmenter le pH à 7 et avoir une concentration finale en plutonium de 1 μM. Les auteurs confirment la structure PuO₂ cubique faces centrées (cfc) appartenant au groupe d'espace *Fm* $\bar{3}$ *m*. De plus, d'après l'analyse des images de microscopie électronique en transmission (MET), leur diamètre est compris entre 2 et 5 nm. Il est à noter cependant que cette méthode est intrusive : l'échantillon liquide est transformé en solide puis mis sous vide. Les résultats sont présentés Figure 7.[53] Lors de la formation de colloïdes de plutonium en présence de goethite, les auteurs observent une distorsion de la structure fluorite par la formation d'une phase cubique centrée, Pu₄O₇, témoignant d'une forte interaction entre les colloïdes et la goethite.

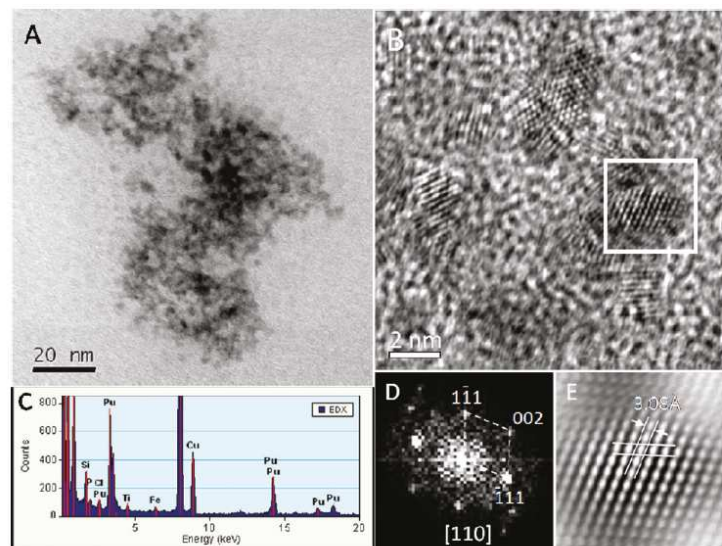


Figure 7 : Colloïdes de plutonium intrinsèques sur film de carbone, (A.) Image MET d'un agglomérat de nanocolloïdes intrinsèques à faible grossissement, (B.) Image MET-HR, (C.) Spectres EDX, (D.) FFT d'un nanocolloïde de plutonium, (E.) Image de colloïde de plutonium permettant d'observer la distance inter-réticulaire de la structure cfc du colloïde (d'après Powell et *al.* [53]).

▪ LIBD/LPAS

Les mesures de LIBD (Laser Induced Breakdown Detection) permettent de mesurer la taille et la concentration en solution des particules. Cette méthode est basée sur l'interaction non linéaire des particules (colloïdes) avec un faisceau laser focalisé. Au contact d'une particule, il y a formation d'un plasma chaud, dense, avec émission de lumière et d'une onde de choc. Cette interaction peut être détectée soit par spectroscopie optique ou acoustique. Ainsi, chaque plasma formé correspond à un colloïde. Le nombre de plasma est comparé au nombre d'impulsions laser permettant de déterminer la concentration de particules en solution. La taille des particules peut être mesurée en faisant varier l'énergie du laser incident. La limite de détection est de 5 nm pour des solutions diluées allant jusqu'à 10⁻⁸ M. Cette méthode est décrite dans la littérature par plusieurs auteurs, et appliquée dans le cas particulier des colloïdes

de plutonium par une équipe de Karlsruhe (Allemagne).[54-56] La Figure 8 représente le montage expérimental du LIBD. Ainsi, Rothe et *al.* ont étudié la formation des colloïdes et la taille des particules obtenues en fonction du pH et de la concentration en Pu(IV) pour différentes solutions.[43] Les auteurs ont utilisé des quantités et tailles de particules étalons pour ensuite déterminer la limite de solubilité des solutions (voir partie (I.2.4)) et proposer un mécanisme de formation pour les colloïdes de Pu(IV) (voir partie (I.2.1)). Knopp et *al.* se sont appuyés sur cette technique pour détecter la présence des colloïdes et présenter également des résultats sur la solubilité du Pu(IV).[57] Le LIBD apporte une approche plus sensible que les méthodes classiques permettant la détection des radionucléides dans l'environnement dans le cas d'études sur leur migration. Cependant la limite de détection est de 5 nm, ce qui ne permet pas la détection des colloïdes intrinsèques ayant une taille de l'ordre de 2 nm.[58]

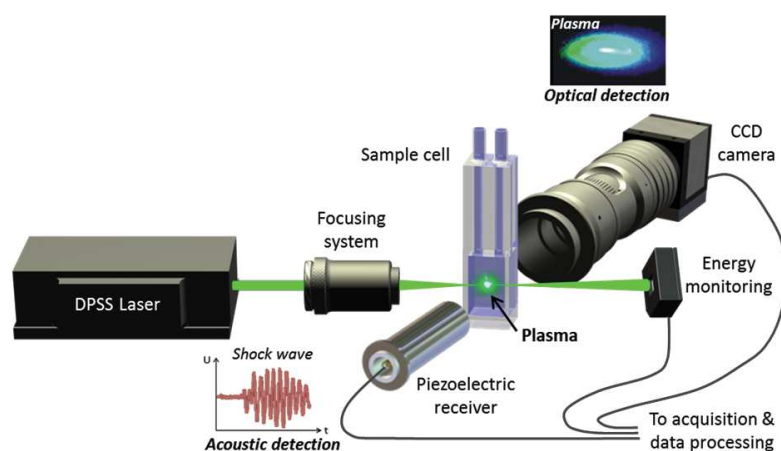


Figure 8 : Schéma du montage expérimental LIBD et LPAS utilisé à l'INE (Allemagne).

Les mesures de LPAS (Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy) permettent d'obtenir des informations sur les concentrations en solution de Pu(IV) avec une précision 100 fois supérieure à celle de la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette méthode est basée sur la détection des effets de la lumière absorbée par les ions Pu. Un pulse lumineux de 10 ns produit par un laser est guidé au travers de l'échantillon. L'énergie absorbée augmente rapidement la température et provoque son expansion générant une onde de choc. Le signal est observé par un détecteur piezo-électrique et est proportionnel à l'absorption du laser à une longueur d'onde donnée. La sensibilité du LPAS est de 1 μM et n'est pas influencée par la présence de colloïdes apportant une mesure complémentaire au LIBD comme Walther et *al.* ont pu le montrer lors de leurs mesures de solubilité.[59] Le schéma du montage expérimental LPAS couplé au LIBD est présenté Figure 8.

I.2.3 Sédimentation, floculation, adsorption

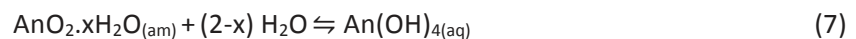
La prédiction et la compréhension du comportement des colloïdes de plutonium dans l'environnement est un enjeu primordial. En effet, les colloïdes peuvent interagir, s'adsorber ou se dissoudre, soit directement au contact de l'environnement (roches, eau, etc.), soit avec d'autres colloïdes de plutonium ou bien avec des colloïdes de l'environnement (colloïdes « naturels »).[3] La détermination du potentiel zeta de suspensions colloïdales de Pu, qui correspond à la mesure de l'intensité de la répulsion (ou de l'attraction) électrostatique (ou électrique) entre particules, peut aider à la compréhension des propriétés de sédimentation,

floculation ou d'adsorption de ces espèces. En effet, plus la charge de surface est importante, plus les particules vont se repousser et moins la coagulation devient possible : le système est stable. D'après Yariv et *al.*[60] pour les espèces telles que les colloïdes de plutonium, lorsque le pH passe d'acide à basique, les charges de surface de l'oxyde vont passer de positives à négatives. Le point de charge nulle des colloïdes de plutonium est autour de pH = 8, les colloïdes de plutonium sont donc extrêmement stables à faibles valeurs de pH.[61] Les résultats obtenus par Rai et Swanson [62] vont également dans ce sens, et montrent que pour des valeurs de pH supérieures à 5, la quasi-totalité des colloïdes précipite/coagule en quelques heures alors qu'à pH = 2 les solutions sont stables plusieurs mois.

Le comportement des colloïdes est très dépendant des propriétés électro-cinétiques mais aussi de la concentration et de la taille des colloïdes de plutonium. C'est pourquoi, plusieurs études se sont portées sur la stabilité des colloïdes en fonction de différents paramètres (pH, température, réactifs, etc.) mais aussi sur leur évolution dans le temps. Ockenden et *al.*[28] ont montré un effet du vieillissement des suspensions colloïdales. Ainsi des suspensions âgées de 6 mois ont un comportement différent (précipitation) lors de leur centrifugation par rapport aux suspensions fraîchement préparées. Ceci pourrait s'expliquer par une évolution de la taille des particules avec le temps. Lorsqu'un électrolyte de charge importante est ajouté à une solution colloïdale, la coagulation peut être induite. D'après Bell et *al.*,[63] lorsque la concentration en nitrate d'une suspension de colloïdes de plutonium varie, la coagulation à faible concentration en nitrate apparaît alors qu'à plus forte concentration, la solution est re-stabilisée. Ceci peut s'expliquer par l'effet des charges de surface. A faible concentration, la coagulation a lieu à cause de la neutralisation des charges de surface des colloïdes par des charges opposées (provenant des électrolytes) alors qu'à forte concentration, la charge des particules va s'inverser.[64]

1.2.4 Solubilité

La solubilité est certainement la propriété physico-chimique des An(IV) la plus importante concernant leur éventuel transport dans l'environnement. Les An(IV) étant peu solubles, ces espèces vont donc rester immobiles dans l'environnement. Cependant, la formation de colloïdes par hydrolyse peut favoriser la migration de ces espèces. Les données reportées dans la littérature montrent des différences de solubilité considérables du fait des équilibres existants entre la phase solide et les espèces en solution aqueuse.[23] Cependant, les auteurs ne s'accordent pas toujours sur la forme de la phase solide. Ainsi, les termes utilisés sont : hydroxydes amorphes ($An(OH)_{4(am)}$) ou oxydes partiellement microcristallins hydratés ($AnO_2 \cdot xH_2O_{(am)}$). Ces solides n'ont souvent pas une composition unique mais consistent en un mélange des deux états cités précédemment. Ainsi, les données de la littérature calculées à partir de la thermodynamique sur des solides bien cristallisés diffèrent de plusieurs ordres de grandeur avec les données obtenues expérimentalement.[31] Dans l'environnement, l'espèce prédominante dans les eaux souterraines est : $An(OH)_4$. L'équilibre entre les deux phases (solide/liquide) peut s'écrire selon la réaction suivante :



La solubilité est indépendante du pH.

Dans le cas du Pu(IV), le produit de solubilité de $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ ou $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(\text{am})}$ est défini selon les équations :

$$K_s' = [\text{Pu}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad (8)$$

$$K_s^\circ = K_s' (\gamma_{\text{Pu}})(\gamma_{\text{OH}})^4 \quad (\text{pour } \text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}) \quad (9)$$

$$K_s^\circ = K_s' (\gamma_{\text{Pu}})(\gamma_{\text{OH}})^4 (a_w)^{(x-2)} \quad (\text{pour } \text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(\text{am})}) \quad (10)$$

Avec K_s' la constante d'hydrolyse dans un milieu donné et K_s° celle dans une solution infiniment diluée. Pour calculer le produit de solubilité, la concentration totale en Pu(IV) doit être connue de même que les constantes d'hydrolyse. Cependant, les valeurs de la littérature diffèrent là encore de plusieurs ordres de grandeur.[31, 32, 57, 65-67] Plusieurs raisons expliquent cette variation : (i) lorsque la phase solide est mise au contact d'une solution, le temps de réaction n'est parfois pas suffisant pour atteindre l'équilibre lors de la réaction de dissolution, sous estimant ainsi les valeurs de solubilité, (ii) plusieurs degrés d'oxydation du Pu peuvent être présents simultanément en solution, s'ils ne sont pas pris en compte, la valeur de solubilité est alors surestimée, (iii) les colloïdes doivent être séparés de la solution avant mesure, (iv) les calculs de solubilité prennent en compte les constantes d'hydrolyse, cependant celles-ci sont mal définies, (v) la forme de la phase solide doit être bien définie ($\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$, $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, effet du vieillissement, etc.), (vi) les effets de radiolyse doivent être pris en compte lorsque ceux-ci sont importants (radio-isotopes à vie courte) pour prendre en considération l'auto-radiolyse et la réduction possible des degrés d'oxydation du Pu en solution.

Les différentes valeurs de solubilité de $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ et $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont référencées dans la littérature notamment dans une revue bibliographique de Neck et al.[23] Les auteurs s'accordent sur une valeur de $\log K_{sp}^\circ = -58,5 \pm 0,7$. Basés sur les valeurs des constantes de solubilité de la littérature, Guillaumont et al.[38] ont sélectionné une valeur de $\log K_{sp}^\circ = -58,5 \pm 0,52$. Les valeurs reportées pour $\text{PuO}_2(\text{cr})$ ont quant à elles été résumées par Lemire et al. avec une valeur de $K_{sp}^\circ = -64,0 \pm 0,5$. [39]

Walter et al.[59] ont étudié la limite de solubilité du Pu(IV) en milieu aqueux pour de faibles concentrations en Pu et pour des pH compris entre 0,5 et 2. Deux méthodes de spéciation par spectroscopie LASER ont été utilisées pour mesurer de faibles concentrations de plutonium en solution (LPAS) et sous forme de colloïdes (LIBD). Ainsi, lorsque le pH est augmenté et que la concentration en plutonium est diminuée, la formation de colloïdes est observée par LIBD : la limite de solubilité est atteinte. Les points de formation des colloïdes en fonction de ces deux paramètres ont été reportés et une droite de solubilité de pente -2 est obtenue indiquant que le complexe di-hydroxo de Pu(IV) est prédominant ($\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$). Comme décrit auparavant, cette espèce mononucléaire conduit à la formation de colloïdes. Connaissant la valeur de la constante d'hydrolyse de $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, [23] la constante de solubilité des colloïdes peut être calculée : $K_{sp}^\circ(\text{coll}) = -59$ à $I = 0$. L'utilisation de cette nouvelle approche permet une meilleure précision sur les mesures des concentrations et donc la diminution des erreurs données sur les valeurs de solubilité.

II. Chimie rédox du plutonium

II.1 Généralités

Bien que le comportement oxydo-réducteur du plutonium ait été largement étudié dans la littérature, il n'en reste pas moins encore très discuté de nos jours car chaque degré d'oxydation est capable de former différents composés ou complexes. Le plutonium existe sous cinq degrés d'oxydation différents (de (III) à (VII)). Les degrés d'oxydation (III) et (IV) sont généralement plus stables en solution acide alors que Pu(VI) et Pu(VII) sont favorisés à pH alcalin. Le Pu(IV) est l'espèce la plus stable et donc la plus étudiée dans la littérature. En milieu aqueux non complexant, les quatre premiers degrés d'oxydation sont entourés d'une sphère d'hydratation. Les formes ioniques sont : Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ et PuO_2^{2+} . En milieu acide non complexant, Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI) sont coordonnés par des molécules d'eau, dont résultent respectivement les formules : $\text{Pu}(\text{OH}_2)_n^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH}_2)_n^{4+}$, $\text{PuO}_2(\text{OH}_2)_n^+$ et $\text{PuO}_2(\text{OH}_2)_n^{2+}$. Le nombre de molécules d'eau coordonnées (n) a été déterminé par analyses structurales par spectroscopie EXAFS.[68, 69] Pour l'ion Pu(III), les mesures reportées par Conradson et *al.*[68] indiquent une valeur de $n = 9$ pour une distance Pu-O de 2,48(1) Å alors que Allen et *al.*[69] suggèrent $n = 10$ à 2,51 Å. Les calculs de DFT suggèrent quant à eux une valeur de 8 ou 9 molécules d'eau pour une distance comparable à celles obtenues par EXAFS : 2,51 Å.[70] Pour Pu(IV), les analyses EXAFS indiquent la présence de 8 molécules d'eau coordonnées à une distance Pu-O plus courte et mesurant 2,39(1) Å.[68] Pour les degrés d'oxydation (V) et (VI), les analyses EXAFS ont révélé deux liaisons Pu=O à 1,81(1) Å et 1,75(1) Å, respectivement. Chaque ion plutonyle est coordonné par 4 ou 5 molécules d'eau avec des distances de Pu-O respectivement à 2,47 Å et 2,41 Å. [68] Concernant le degré (VII), moins connu à cause de son instabilité, il existe sous la forme PuO_3^+ en milieu acide et $\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ en milieu alcalin. Les potentiels redox du plutonium sont très proches (environ 1 V) permettant la possible coexistence des quatre degrés d'oxydation (de (III) à (VI)) en milieu acide en conférant à cet élément une chimie rédox unique mais complexe (Figure 9).

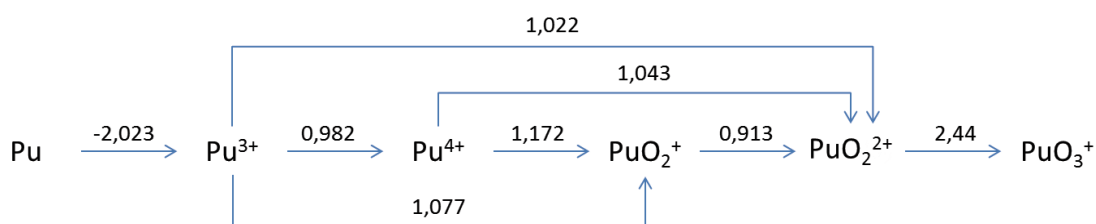


Figure 9 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels formels des couples du plutonium en milieu acide perchlorique 1 M à 25°C (en V/ESH).[52]

II.1.1 Propriétés spectroscopiques

Les spectres d'absorption vis-NIR de référence pour le plutonium en milieu HClO_4 1 M à différents degrés d'oxydation sont présentés en Figure 10.[52] Chaque espèce présente un spectre caractéristique qui permet de les différencier et de mesurer leur concentration de manière simple et rapide. Ainsi, la présence de Pu(III) est généralement détectée par la contribution d'une bande d'absorption à 601 nm, Pu(IV) à 470 nm, Pu(V) à 569nm et Pu(VI) à 830 nm. Cependant, les faibles coefficients d'extinction molaire de Pu(III) et Pu(V) rendent

parfois difficile l'observation et la caractérisation de ces espèces en solutions diluées par cette technique.

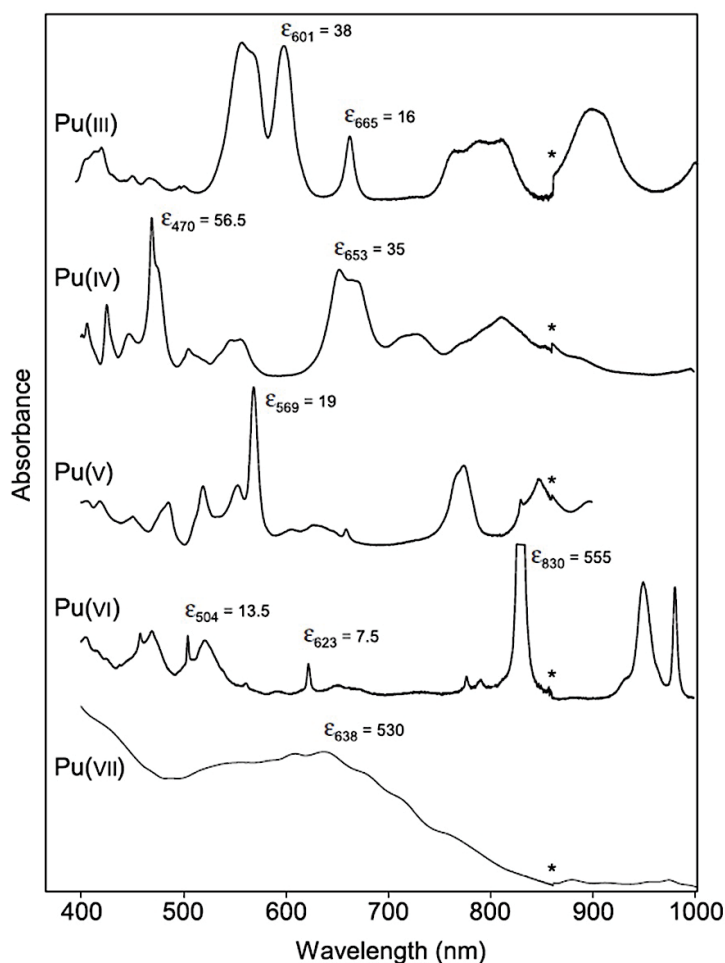


Figure 10 : Spectres d'absorption vis-NIR de référence pour le plutonium en milieu HClO_4 1 M à différents degrés d'oxydation, les * présentent les interférences liées au changement de réseau (d'après [52]).

II.1.2 Electrochimie du plutonium

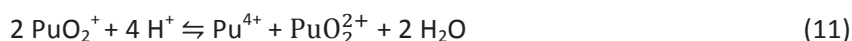
L'étude du comportement électrochimique du plutonium a attiré très tôt l'attention des chercheurs pour le contrôle des degrés d'oxydation du plutonium. En effet, les méthodes électrochimiques constituent un domaine important dans le retraitement du combustible nucléaire et permettent d'éviter les ajouts de réactifs redox. Ainsi, dès la découverte du Pu(III) dans les années 40, [71, 72] les mesures de potentiels rédox ont commencé. La première mesure a été réalisée par Howland et *al.* lors du projet Manhattan. [73] Les auteurs ont obtenu une valeur de $0,92 \pm 0,01$ V/ENH en milieu nitrique et $0,98$ V/ENH en milieu perchlorique. Depuis, de nombreuses techniques ont été utilisées et les valeurs de potentiel standard ont été publiées en fonction du degré d'oxydation des espèces et de leur milieu. Cependant, la plupart des études porte sur le couple Pu(IV)/Pu(III) à cause de son utilité dans le procédé PUREX. Les études ont été menées pour la plupart en milieu perchlorique (milieu non complexant) [74, 75] ainsi qu'en milieu nitrique. [76, 77] Au contraire, les couples redox Pu(VI)/Pu(V) et Pu(V)/Pu(IV) sont connus en milieu perchlorique mais restent peu référencés en milieu nitrique.

II.2 Réactions d'oxydo-réduction

II.2.1 Le plutonium pentavalent

▪ Dismutation du Pu(V)

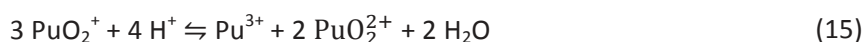
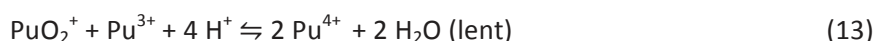
En milieu acide, le Pu(V) est fortement instable et sujet à la dismutation. Il peut conduire à la formation de Pu(VI) et de Pu(IV) ou Pu(III) par deux mécanismes possibles. Au stade initial, c'est-à-dire lorsque le rapport de la concentration de Pu(V) par rapport à celle de Pu(VI) est supérieur à 1, la réaction de dismutation s'écrit telle que :



La vitesse de consommation de Pu(V) en milieu nitrique est définie par :

$$-\frac{d[\text{Pu(V)}]}{dt} = 2k[\text{Pu(V)}]^2[\text{H}^+] \quad (12)$$

Lorsque la concentration en Pu(III) est importante en solution, sa réaction avec Pu(V) doit être prise en compte selon les réactions (13) et (14) ainsi que la réaction globale de remutation (15) :



Les réactions (11) et (13) sont limitantes pour la dismutation de Pu(V) et le chemin réactionnel prédominant dépend de la présence et de la concentration des degrés d'oxydation de plutonium en solution ainsi que de la concentration totale en plutonium.

▪ Préparation de solutions de Pu(V)

D'après Silver et *al.*, [78, 79] la réaction de dismutation de Pu(V) est fortement dépendante de la concentration en ions H^+ illustrant la difficulté de préparation de Pu(V) en milieu acide. Ceci permet également d'expliquer la plus forte stabilité rédox de Pu(V) dans des conditions géochimiques (proches de la neutralité).[80-82]

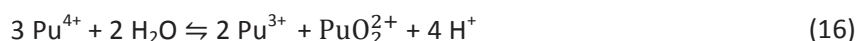
Les préparations de Pu(V) reportées dans la littérature sont principalement basées sur des méthodes d'électrochimie ou de séparation/extraction et sont généralement réalisées pour de très faibles concentrations (10^{-5} - 10^{-10} M) et $\text{pH} > 3$. [81, 83, 84] Powell et *al.* ont récemment reporté l'utilisation d'ozone pour la préparation d'une solution pure de Pu(V) à des concentrations relativement faibles ($2 \cdot 10^{-8}$ M).[85] Le bullage d'ozone dans une solution de Pu(IV) induit sa conversion quasi-complète en Pu(V) et Pu(VI) qui ensuite se convertit lentement en Pu(V). Dans ces conditions ($3 < \text{pH} < 7$) le Pu(V) reste stable pendant plus d'un mois et la solution possède l'avantage d'être préparée rapidement sans traces de solvants organiques. Cohen et *al.* ont par ailleurs reporté la préparation d'une solution de Pu(V) à 0,02 M par réduction électrolytique de Pu(VI) à un potentiel de 0,54 V (/ECS) dans HClO_4 0,2 M.[52, 86] Rabideau et *al.* ont quant à eux décrit l'addition d'une solution de iodure de sodium à une

solution de Pu(VI) pour obtenir une solution finale composée de seulement 25 à 50% de Pu(V).[49]

La préparation de solutions de Pu(V) pures et suffisamment concentrées pour l'analyse spectroscopique est délicate et très peu référencée limitant ainsi la caractérisation par l'expérience de données physico-chimiques. De telles données sont néanmoins importantes pour prédire le comportement, la complexation et la réactivité de Pu(V) qui consistent en des phénomènes particulièrement clés pour la compréhension du devenir de cette espèce dans l'environnement.

II.2.2 Dismutation du Pu(IV)

En milieu acide non complexant, le Pu(IV) peut dismuter et conduire à la formation des degrés d'oxydation (III) et (VI) en solution selon la réaction :



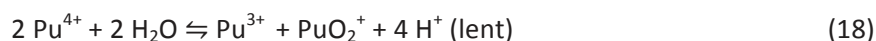
La constante d'équilibre (K) résultant de (16) est exprimée par l'équation (17) :

$$K = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^3} \quad (17)$$

Rabideau et *al.* ont déterminé cette constante en milieu HClO₄ 1 M et HCl 1 M (K = 0,0084 et 0,00192 respectivement).[87]

Ainsi, la dismutation du Pu(IV) est fortement dépendante de l'acidité de la solution mais n'est pas observée en milieu acide complexant.

D'après Connick et *al.*,[88] la réaction (16) se déroule en deux étapes, avec formation de Pu(V) en tant qu'intermédiaire réactionnel. La première étape est lente car elle implique la formation de deux liaisons trans-dioxo (Pu=O) pour former du Pu(V) (réaction (18)). La seconde étape est rapide car le Pu(V) formé réagit avec Pu(IV) dans un équilibre rapide (réaction (19)).



II.2.3 Equilibres entre Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI)

Les équilibres entre ces quatre degrés d'oxydation sont très complexes à cause des réactions secondaires pouvant avoir lieu en fonction de la forme ionique du milieu, de la présence de complexants et des réactions d'hydrolyse. La réaction décrivant cet équilibre rapide est décrite par la réaction (20). La constante d'équilibre est donnée par la relation (21).



$$K = \frac{[\text{Pu(IV)}][\text{Pu(V)}]}{[\text{Pu(III)}][\text{Pu(VI)}]} \quad (21)$$

Rabideau et *al.* [89] ont déterminé cette constante en milieu $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ pour différentes concentrations en H^+ . Ils ont obtenu la valeur de $K = 13,1 \pm 0,1$ à 25°C . Cette valeur prend en compte la correction pour l'hydrolyse et est indépendante de l'acidité pour $0,1 \leq \text{H}^+ \leq 1 \text{ M}$. Du fait de la complexité de cet équilibre, plusieurs diagrammes sont disponibles afin de décrire au mieux la distribution des degrés d'oxydation en fonction du pH et du degré d'oxydation moyen de la solution (Figure 11). La Figure 11 a. montre la distribution pour une solution avec un degré d'oxydation moyen de (IV).[52] Une solution initialement fortement acide ne contenant que du Pu(IV) va, à plus faible acidité ($\text{H,NaClO}_4 \text{ HNO}_3 \text{ 1 M}$), être en équilibre avec Pu(III) et Pu(VI). Cependant, les valeurs reportées ne prennent pas en compte la seconde hydrolyse de Pu(IV) pour un pH entre 1 et 2. Une faible quantité de Pu(IV) s'hydrolyse de façon irréversible pour former des colloïdes de plutonium. Sur la Figure 11 b. la remutation du Pu(V) est représentée en fonction du pH. Dans une solution initialement fortement acide contenant un mélange de Pu(IV) et Pu(VI), le Pu(V) va se former lorsque que le pH augmente.

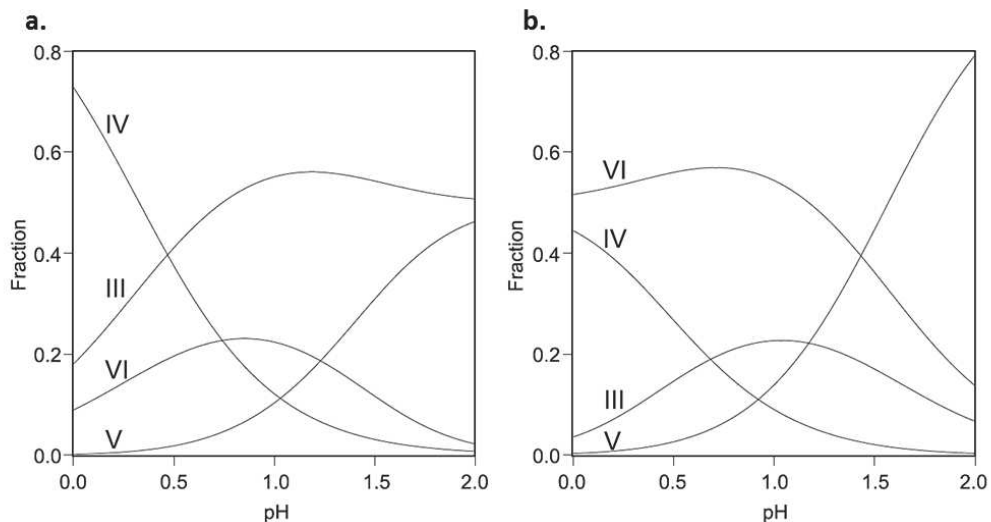


Figure 11 : Diagrammes de distribution des degrés d'oxydation du plutonium en fonction du pH pour (a.) un degré d'oxydation du Pu de (IV) et (b.) la remutation de Pu(V), d'après [52].

Cependant, ces diagrammes de distribution des degrés d'oxydation ne permettent pas de décrire le comportement du plutonium en solution. En effet, la composante cinétique doit aussi être prise en compte. La Figure 12 représente les cinétiques de dismutation attendues (M.s) pour les degrés (IV) et (V) en fonction de la fraction des degrés d'oxydation présents en solution. Ainsi, le temps requis pour atteindre une composition donnée est obtenu par division de l'abscisse par la concentration de la solution.

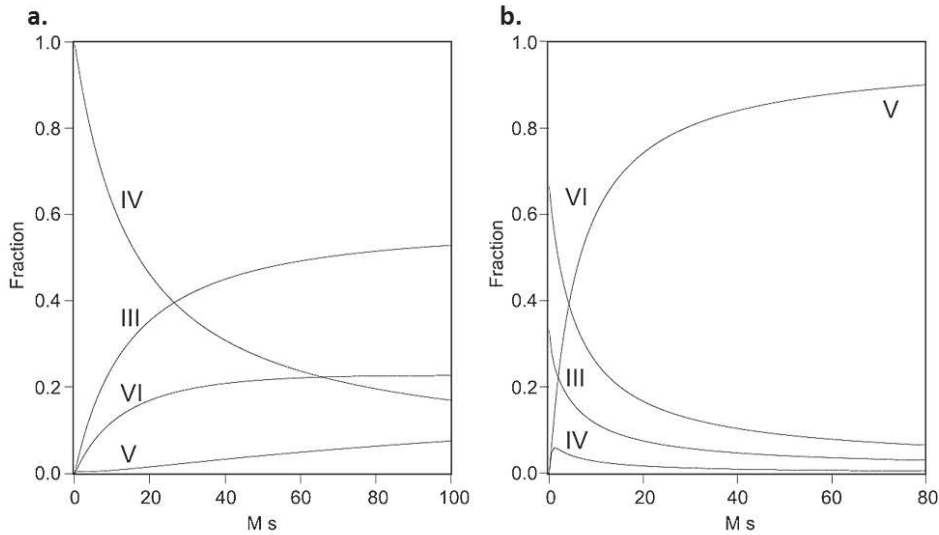
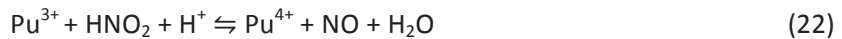


Figure 12 : (a.) Cinétiques de dismutation du plutonium en solution (H,Na)ClO₄ pour pH = 1 et un degré d'oxydation moyen du Pu(IV) et (b.) cinétique de remutation de Pu(V) à pH = 3 d'après [52].

II.2.4 Oxydation et réduction par l'acide nitreux

Les réactions rédox du plutonium en milieu nitrique ont été très étudiées du fait des besoins liés à l'ajustement des degrés d'oxydation dans les procédés de recyclage du combustible nucléaire usé (ex. PUREX). Dans le procédé PUREX, le plutonium est stabilisé au degré d'oxydation (IV) en formant des complexes de Pu(NO₃)³⁺ à Pu(NO₃)₆²⁻. [90]

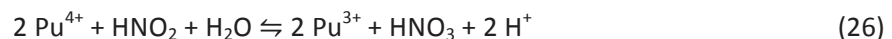
L'acide nitreux réagit avec le Pu(III) pour former du Pu(IV) selon la réaction :



Lorsque la concentration en acide nitreux est faible, l'oxydation de Pu(III) est autocatalytique avec les réactions suivantes :



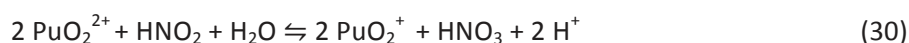
La réaction de réduction de Pu(IV) par HNO₂ en milieu acide est aussi possible :



Cette réduction se décrit par le mécanisme :



La réduction de Pu(VI) en Pu(V) par l'acide nitreux est rapide à température ambiante mais la réaction inverse s'établit aussi (plus lente) et permet d'obtenir un équilibre entre ces deux degrés d'oxydation :

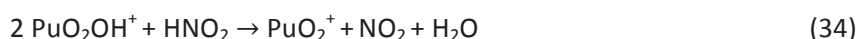
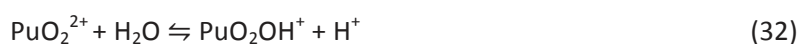


La loi cinétique pour la réaction (30) (en milieu nitrique et pour I = 0,55) est :

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k \frac{[\text{Pu(VI)}][\text{HNO}_2]^{1,3}}{[\text{H}^+]} \quad (31)$$

Avec $k = 6,90 \pm 0,5 \text{ M}^{-0,3} \text{ min}^{-1}$ (I = 0,55, T = 20°C).

D'après l'ordre de réaction, le mécanisme réactionnel implique deux réactions lentes, et un passage par la forme hydrolysée de Pu(VI):

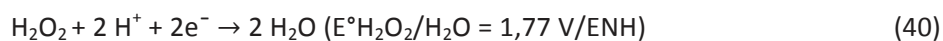


Le schéma réactionnel pour la réaction inverse (oxydation de Pu(V) en Pu(VI)) a été proposé par Koltunov et *al.*[91] :

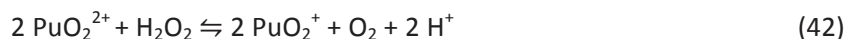


II.2.5 Réactions avec H₂O₂

Historiquement, le peroxyde d'hydrogène a été fréquemment utilisé dans les procédés industriels pour la purification et la séparation des actinides (U, Pu, Np).[52, 92-95] Bien qu'il ne soit pratiquement plus utilisé industriellement, ce composé évite les larges dilutions des solutions et génère des sous-produits gazeux en évitant la formation d'impuretés en solution. A l'échelle du laboratoire, H₂O₂ est souvent utilisé en milieu nitrique pour obtenir et stabiliser les solutions de Pu(IV). De plus, H₂O₂ présente des propriétés à la fois oxydantes et réductrices mais aussi complexantes. Les couples rédox mis en jeu sont H₂O₂/H₂O et O₂/H₂O₂ selon les demi-réactions (40) et (41) suivantes :



Généralement, le peroxyde d'hydrogène est utilisé en milieu nitrique pour réduire le Pu(VI) en Pu(V) qui va ensuite dismuter et générer du Pu(IV) en accord avec la réaction (42).

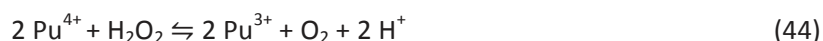


Selon la loi cinétique :

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k \frac{[\text{Pu(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (43)$$

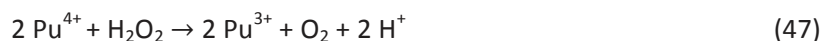
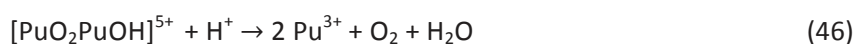
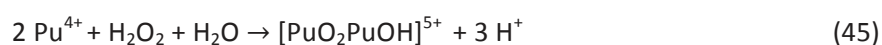
Avec $k = 0,75 \pm 0,1 \text{ min}^{-1}$ ($I = 1$, $T = 22^\circ\text{C}$).[96]

H_2O_2 peut aussi bien jouer le rôle de réducteur de Pu(IV) que d'oxydant de Pu(III). En général, l'ajout de H_2O_2 à des solutions de Pu(IV) ou Pu(III) ne permet pas de réduire ou oxyder totalement une espèce en une autre. Au contraire, elle conduit à un mélange dont le ratio des concentrations $[\text{Pu(III)}]/[\text{Pu(IV)}]$ à l'état quasi-stationnaire dépend des conditions expérimentales (acidité, concentration, température, présence d'agent complexant, etc.). Ainsi, pour de faibles concentrations en HCl, HClO_4 ou $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ la réduction complète de Pu(IV) peut avoir lieu,[97] selon la réaction suivante :

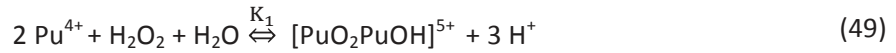


Lorsque le peroxyde d'hydrogène est ajouté en faible excès à une solution de Pu(III) et de Pu(IV) un mélange des deux degrés d'oxydation est obtenu.

Ainsi, d'après la littérature,[92, 97-100] le schéma réactionnel suivant est possible :



Lorsqu'une solution de plutonium contient du peroxyde d'hydrogène, la formation de complexes est possible [98] : deux complexes aqueux, de stœchiométrie 2 : 1 (de couleur marron) et 1 : 1 (de couleur rouge) ont été reportés dans la littérature. Le complexe peroxy 2 : 1 est obtenu par un faible ajout de H_2O_2 à une solution de Pu(IV) (de HCl 0,5 M), il est de couleur marron foncée. Son spectre d'absorption Vis-NIR est reporté Figure 13 (spectre B.) et son équation de formation est représentée ci-dessous [98]:



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_1 = \frac{[\text{PuO}_2\text{PuOH}]^{5+} [\text{H}^+]^3}{[\text{Pu}^{4+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (50)$$

La valeur de K_1 reportée dans la littérature est : $K_1 = 8,8 \cdot 10^6 \text{ M}$. [98]

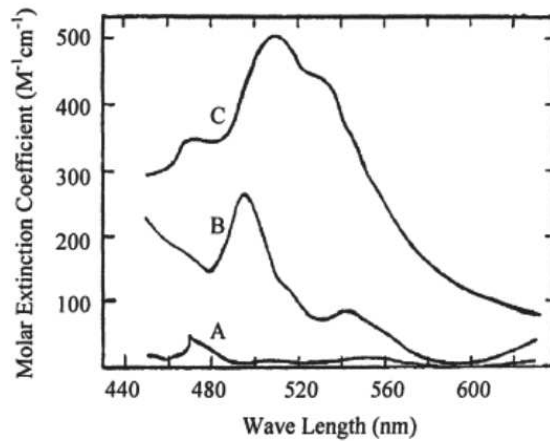


Figure 13 : Spectre d'absorption des complexes peroxo du Pu(IV), (A.) Spectre du Pu(IV) non complexé, (B.) Complexe marron, (C.) Complexe rouge dans HCl 0,5 M à 25°C (d'après [98]).

La stabilité de ce complexe a été étudiée en faisant varier la concentration en acide (HCl) entre 0,2 et 1 M. La concentration en Pu(IV) augmente avec l'acidité, indiquant la présence d'un groupe peroxo dans le complexe. Ce complexe serait donc formé de deux ions plutonium, liés par des ponts peroxo. A ce jour, la structure de ce complexe n'a pas été clairement établie ; le groupe hydroxyle peut être soit localisé sur un seul atome de Pu soit partagé par deux atomes. La structure proposée par les auteurs est présentée Figure 14. [93]

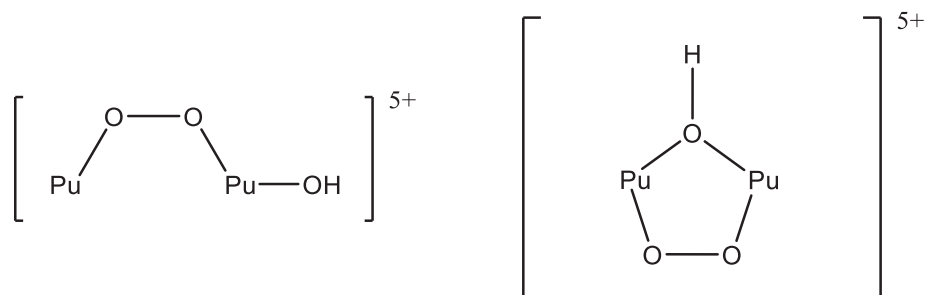
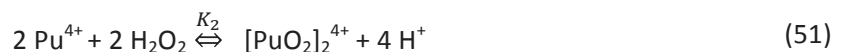


Figure 14 : Structures potentielles du complexe peroxo 2 : 1 du Pu(IV) (marron foncé). [93]

Lorsqu'une quantité d' H_2O_2 plus importante est ajoutée, un changement de couleur de la solution est observé (de marron foncé à rouge). Le complexe 1 : 1 est formé et son spectre d'absorption Vis-NIR est reporté Figure 13 (spectre C.). D'après Connick et *al.* [98] son équation de formation est :



La valeur de la constante d'équilibre de cette réaction K_2 reportée dans la littérature est de $6,3 \cdot 10^8$ M,[98] et est définie par :

$$K_2 = \frac{[[\text{PuO}_2]_2^{4+}][\text{H}^+]^4}{[\text{Pu}^{4+}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]^2} \quad (52)$$

Comme pour le complexe de stœchiométrie 2 : 1 , une variation de la concentration en acide (HCl) de la solution entre 0,2 et 1 M a montré que lorsque la concentration en acide augmente, la stabilité du complexe diminue suggérant la présence d'un groupement peroxy pontant entre deux Pu, d'un groupement hydroxyle et d'un groupement peroxy protoné associé à un atome de Pu ou bien de deux groupements peroxy pontants entre deux Pu. Les structures proposées sont présentées Figure 15.[93]

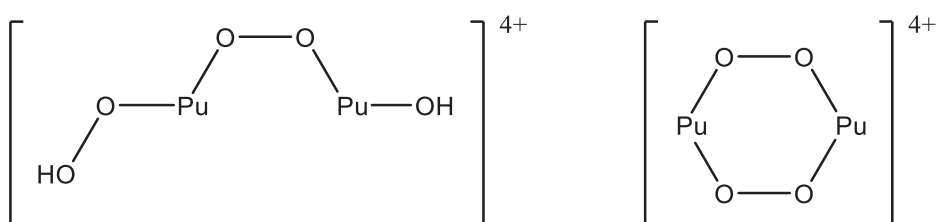
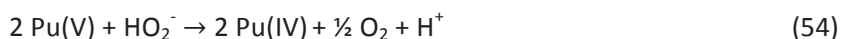
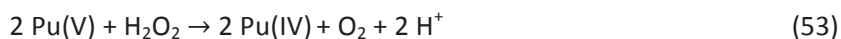


Figure 15 : Structures potentielles du complexe peroxy 1 : 1 du Pu(IV) (de couleur rouge).[93]

D'après Musikas et *al.*[101] la formation de complexe peroxy de Pu(V) ($(\text{PuO}_2)_2$) est aussi possible en milieu basique lorsqu'un large excès de H_2O_2 est ajouté. Ce complexe est stable quelques minutes à température ambiante. Lorsque la quantité de H_2O_2 est plus faible, le complexe formé apparaît comme une espèce intermédiaire. Les réactions (53) et (54) ont lieu :



Les cinétiques de réduction de Pu(V) par H_2O_2 ont seulement été étudiées en milieu basique pour des pH variant de 8 à 11.[102] Le complexe peroxy de Pu(V) est réduit plus lentement par le peroxyde d'hydrogène que par le complexe peroxyde. Dans ces conditions, la constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = k \frac{[\text{Pu(V)}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (55)$$

Avec $k = 3,59 \cdot 10^{-9} \pm 1,79 \cdot 10^{-9} \text{ min}^{-1}$. [102]

III. Les ultrasons

La sonochimie ou chimie sous ultrasons est connue depuis les années 30 mais le développement d'appareils fiables à partir de 1980 a permis l'augmentation des études et applications. Ainsi, la

sonochimie trouve des applications dans le domaine industriel tant pour la synthèse organique que pour la catalyse hétérogène ou le traitement de surface.

III.1 Généralités

Les ultrasons sont des ondes mécaniques, élastiques et sinusoïdales dont la fréquence varie de 18 kHz à 20 MHz, les rendant inaudibles à l'oreille humaine. Les grandeurs généralement utilisées pour caractériser les ultrasons sont la fréquence f , la puissance acoustique P , la puissance acoustique absorbée P_{ac} et l'intensité acoustique I .

▪ Fréquence

Le lien entre la fréquence ultrasonore f (Hz) et la longueur d'onde λ (nm) est définie par la relation suivante :

$$f = \lambda/c \quad (56)$$

Avec c : sa célérité dans le milieu ($m.s^{-1}$).

λ : la longueur d'onde de l'onde ultrasonore (m).

Ainsi, on distingue trois domaines ultrasonores :

- les ultrasons de basses fréquences, de 18 à 100 kHz
- les ultrasons de hautes fréquences, de 100 à 1000 kHz
- les ultrasons très hautes fréquences, au-delà de 1 MHz.

▪ Puissance acoustique

La puissance acoustique $P(W)$, correspond à la puissance ultrasonore cédée au milieu soumis aux ultrasons. Ainsi, on distingue deux catégories d'ultrasons classés selon leur puissance :

- les ultrasons de faible puissance ($P < 1 W$) : l'interaction avec le milieu est juste vibratoire. Les ultrasons de faible puissance sont généralement utilisés pour le contrôle non-destructif, ou le diagnostic médical.
- les ultrasons de puissance ($P > 1 W$) : l'interaction de l'onde avec le milieu peut entraîner des modifications physiques et/ou chimiques. Ces ultrasons sont utilisés en sonochimie mais aussi pour le nettoyage de surface ou le dégazage de solutions.

▪ Puissance acoustique absorbée

La puissance acoustique absorbée $P_{ac} (W.mL^{-1})$, correspond à la puissance absorbée par un volume. La détermination de ce paramètre permet de s'affranchir du volume du milieu et ainsi de pouvoir comparer plus facilement les résultats entre eux. Elle est définie par la relation suivante :

$$P_{ac} = P/V \quad (57)$$

Avec V : le volume réactionnel (mL).

▪ Intensité acoustique

L'intensité acoustique $I (W.cm^2)$, correspond à la puissance transmise au milieu par unité de surface émettrice des ultrasons. Elle est définie par :

$$I = P/S \quad (\text{III-58})$$

Avec S : la surface de la source émettrice d'ultrasons (cm^2).

Lors de la propagation des ultrasons dans un milieu, des phénomènes de diffusion, réflexion, réfraction et diffraction peuvent avoir lieu. De plus, l'énergie mécanique de l'onde peut être convertie en énergie thermique. Ainsi, l'intensité de l'onde dans un milieu diminue avec la distance de la source ultrasonore et dépend du milieu (résistance à la propagation).

III.2 Cavitation acoustique

La longueur d'onde des ultrasons intervenant en sonochimie (de 10 à 10^{-4} cm) est bien plus grande que la taille d'une molécule. Les effets observés en sonochimie ne peuvent donc pas être liés directement à l'action des ondes ultrasonores sur les molécules ou ions mais résultent plutôt d'un effet indirect appelé la cavitation acoustique.

III.2.1 Description

La propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide peut donner naissance au phénomène de cavitation acoustique (nucléation, croissance et implosion rapide de microbulles remplies de gaz ou de vapeur de solvant). En effet, les ondes sonores transmettent un mouvement vibratoire aux molécules dans le milieu élastique. Elles se mettent à osciller au gré des cycles de compression et de raréfaction de l'onde. Ainsi, durant les phases de compression, les molécules se rapprochent alors que durant les phases de raréfaction, elles s'éloignent les unes des autres. Lorsque la pression dans le milieu, assurant la cohésion du liquide, devient inférieure à celle produite localement par les ondes, des bulles de cavitation se créent à partir des bulles de gaz déjà présentes dans le liquide. C'est la phase de nucléation. Lorsque la dépression est faible, les petites bulles peuvent se re-dissoudre alors que les plus grosses coalescent et disparaissent. Durant la phase de croissance, pour de faibles intensités, la taille des cavités oscille en phase avec les cycles de compression et de raréfaction. La surface de la cavité produite est légèrement plus grande durant les cycles de raréfaction que ceux de compression. Ainsi la quantité de gaz diffusant vers l'intérieur de la bulle est plus importante que celle allant vers l'extérieur. Ce phénomène s'appelle la diffusion rectifiée. Les bulles de cavitation croissent jusqu'à atteindre une taille dite critique dépendante de la fréquence ultrasonore (par exemple, à 20 kHz, la taille critique est d'environ $170 \mu\text{m}$ de rayon).[103] A ce moment-là, les bulles de cavitation entrent en résonance avec les ondes ultrasonores et implosent brutalement. L'implosion génère des conditions de pression et de température localement très importantes et sont à l'origine d'effets physiques et chimiques sur le milieu. De nouvelles bulles plus petites sont créées et croissent à leur tour ou alors sont dissoutes si leur volume est trop faible. La Figure 16 schématise les différentes étapes composant le phénomène de cavitation acoustique (formation, croissance et implosion).

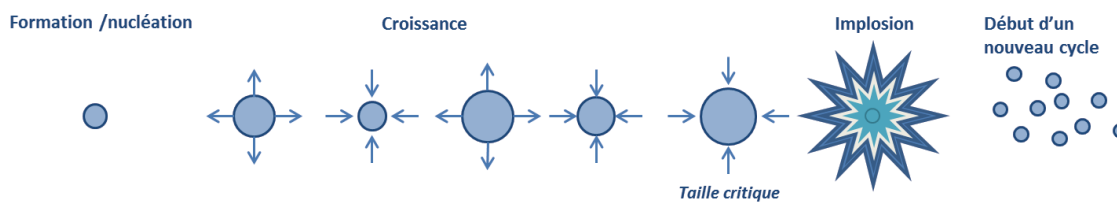


Figure 16 : représentation schématique de la cavitation acoustique.

III.2.2 Conditions atteintes dans la bulle de cavitation

La théorie du point chaud est une théorie qui a été auparavant couramment admise dans la communauté des sonochimistes. Cette théorie est basée sur plusieurs hypothèses qui permettent d'interpréter les effets de la cavitation acoustique : lors du phénomène de cavitation, la bulle croît de façon isotherme et implose rapidement de manière quasi-adiabatique. Les conditions locales de pression et de température atteintes sont extrêmes. Ainsi, l'environnement proche de la bulle de cavitation se voit modifié alors que la solution plus éloignée de la bulle ne subit pas ou très peu de changements. Deux zones peuvent être distinguées : l'intérieur de la bulle et l'interface bulle-solution (en périphérie de la bulle de cavitation). A l'intérieur de la bulle de cavitation, les conditions atteintes sont les plus extrêmes ($\approx 5000 \text{ K}$, 500 atm)[104] facilitant la formation d'espèces radicalaires (comme par exemple H^\bullet et OH^\bullet en milieu aqueux). A l'interface bulle-solution (mesurant environ 250 nm à 20 kHz), des réactions radicalaires ainsi que des décompositions thermiques ont lieu (par exemple, la décomposition d'ions nitrates en nitrites).[105]

Une nouvelle approche permet aujourd'hui une meilleure compréhension des différences observées entre les ultrasons à basses et hautes fréquences que la théorie du point chaud ne peut expliquer. Lors de la cavitation acoustique, une émission de lumière se propageant de l'UV au proche IR et appelée sonoluminescence (SL), peut avoir lieu au moment de l'implosion des bulles de cavitation. La sonoluminescence offre un outil expérimental puissant permettant de sonder les conditions atteintes au cœur des bulles de cavitation (telles que la température et la pression) et d'obtenir des informations sur la nature des espèces excitées et générées dans ces bulles. En particulier, l'émission de Na^* a été observée lors de la sonolyse de solutions de NaCl que la théorie du point chaud ne peut expliquer. De récentes études spectroscopiques de sonoluminescence réalisées en mode multi-bulles (dans l'eau sous atmosphère saturée en gaz noble)[106, 107] ont permis d'observer la formation d'un plasma hors équilibre au moment de l'implosion des bulles de cavitation. Les températures rotationnelles et vibrationnelles de ces espèces excitées en fonction des paramètres expérimentaux peuvent être estimées.

III.2.3 Paramètres opératoires influençant la cavitation acoustique

▪ Fréquence ultrasonore

Lorsque la fréquence ultrasonore augmente, l'onde sinusoïdale a une période plus courte, diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'implosion lors de la cavitation acoustique. Ainsi, un cycle plus court induit un rayon de bulle plus petit lors de l'implosion (jusqu'à 25 fois plus petit à 513 kHz qu'à 20 kHz)[108] augmentant le rapport surface sur volume (S/V) des cavités et améliorant le phénomène de diffusion rectifiée[109, 110] ainsi que le nombre de bulles de cavitation.[111]

- **Intensité acoustique**

L'augmentation de l'intensité acoustique permet d'accroître les effets de la cavitation. Comme vu précédemment, les bulles de cavitation ne peuvent apparaître à haute fréquence qu'en augmentant l'intensité acoustique. De plus, les implosions sont d'autant plus violentes (et donc les conditions de pression et de température) que l'intensité acoustique augmente. Cependant, la taille des bulles de cavitation dépend de l'amplitude de la pression, il n'est donc pas possible d'augmenter indéfiniment l'intensité acoustique sinon l'implosion n'a pas lieu.[109]

- **Puissance acoustique**

L'élévation de la puissance acoustique entraîne une augmentation de la pression acoustique favorisant la cavitation au sein du milieu. Cependant, une puissance trop élevée peut entraîner une accumulation des bulles de cavitation sur la surface émettrice (bouclier) perturbant la propagation des ondes ultrasonores et diminuant les effets de la cavitation.[109]

- **Température**

Lorsque la température diminue, le seuil de cavitation est augmenté. Ceci peut être dû à l'augmentation de la tension de surface, de la viscosité du liquide ou encore à la diminution de la pression de vapeur du liquide. Cependant, une élévation de la température entraîne une diminution des conditions de pression et de température lors de l'implosion des bulles de cavitation (quantité trop importante de gaz dans les bulles).[109]

- **Gaz dissous**

Pendant le phénomène de cavitation, les bulles de gaz déjà présentes dans le milieu (sous forme de gaz dissous) servent de nucléi : elles sont à l'origine des bulles de cavitation. Cependant, la présence de gaz dissous en quantité trop importante (lorsque la solubilité de celui-ci est trop élevée) diminue les effets de la cavitation en perturbant la propagation des ondes ultrasonores. Un autre paramètre important est la conductivité thermique des gaz. En effet, lors de l'implosion des bulles de cavitation, un gaz à forte conductivité thermique engendrera une dissipation importante de la chaleur diminuant ainsi la température dégagée au moment de l'implosion. La conductivité thermique des gaz rares diminue avec leur numéro atomique, leur présence favorise l'apparition de températures très élevées alors que l'utilisation de gaz polyatomiques (O₂, N₂, air, etc.) conduit à la consommation d'une partie de l'énergie produite en se dissociant. Ils sont tout de même très utilisés pour leurs propriétés oxydantes ou réductrices (voir partie III.3.2), sous la forme d'un mélange avec un gaz rare.[109]

- **Nature du milieu**

Lors de la cavitation acoustique, les variations de pression dues à la propagation de l'onde ultrasonore permettent de vaincre les forces de cohésion du liquide. Dans un milieu visqueux, les forces de cohésion étant plus importantes, la cavitation acoustique est plus difficile mais peut permettre d'obtenir des conditions plus intenses au moment de l'implosion. Au contraire, dans des liquides à faible viscosité ou à forte pression de vapeur, la cavitation est rendue plus facile et peut totalement inhiber les effets liés au phénomène de cavitation acoustique.[109]

- **Géométrie**

Un dernier paramètre à prendre en compte est la géométrie du réacteur et la hauteur du liquide soumis aux ondes ultrasonores. Ces paramètres peuvent influencer sur la propagation des ondes dans le milieu notamment du fait de leurs réflexions sur les parois. La répartition des ondes dans le réacteur s'en voit affectée. De plus la position et le type d'appareillage (sonotrode ou transducteur) ont leur importance.[112, 113]

Le choix des principaux paramètres et conditions opératoires lors de la sonolyse est donc primordial. Une attention particulière sera portée sur la sélection des bonnes gammes de fréquence et d'intensité ainsi que des gaz saturants pour favoriser ou non la cavitation acoustique.

III.3 Effets physiques et chimiques des ultrasons

III.3.1 Effets physiques

- **Micro-jet et onde de choc**

Au sein d'un milieu homogène, l'implosion des bulles de cavitation se fait de façon symétrique ou quasi-symétrique. Par contre, en milieu hétérogène ou à proximité d'une surface solide étendue (de taille comparable à la bulle de cavitation), les bulles implosent de façon asymétrique, provoquant la formation d'un micro-jet (vitesse pouvant atteindre 100 m.s^{-1}) dirigé vers la surface (Figure 17). Une feuille d'aluminium plongée dans un bac à ultrasons est par exemple percée rapidement sous l'effet de ces micro-jets. Au laboratoire, une des applications des ultrasons résultant principalement de leurs effets physiques est le nettoyage de surface par bain à ultrasons.

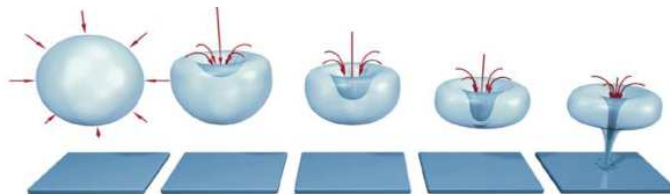


Figure 17 : Schéma d'implosion asymétrique d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface étendue.

A basse fréquence, la taille de résonance des bulles de cavitation est plus importante qu'à haute fréquence, augmentant ainsi les effets d'érosion de surface. Lors d'expériences à 20 kHz, l'érosion est très marquée sur l'embout en titane de la sonotrode.[114] Pour de petites particules (inférieures à $200 \mu\text{m}$), le micro-jet résultant de l'implosion des bulles de cavitation est moins important. Cependant, l'onde de choc libérée à ce moment-là peut induire des collisions violentes entre les particules changeant leur état de surface, leur composition ou encore leur réactivité. De plus, en présence d'ultrasons les solides friables se fragmentent permettant une augmentation de la surface active. Ces conditions permettent également d'augmenter sensiblement le transfert de masse et de diminuer les couches de diffusion.

- **Courants acoustiques**

Dans un milieu soumis à des ultrasons, des courants acoustiques peuvent être créés entraînant un mouvement de celui-ci à grande échelle. Ces courants résultent de la propagation des ondes dans le milieu, des micro-courants créés par l'oscillation des bulles de cavitation et des ondes de

choc produites lors de leur implosion.[115] A basse fréquence, ces effets sont plus importants car les bulles de cavitation sont plus grosses. Le milieu est donc auto-agité. L'utilisation de hautes fréquences requiert généralement l'utilisation d'une agitation additionnelle.

▪ Effets thermiques

La propagation des ondes ultrasonores dans un milieu fluide entraîne une élévation de la température de celui-ci. Ce phénomène est dû à plusieurs facteurs tels que l'implosion des bulles de cavitation avec la libération de températures extrêmes dans le milieu, l'oscillation des bulles à la surface liquide - solide (frictions), l'échauffement du transducteur ou encore l'atténuation de l'onde liée à la viscosité et à la conductivité thermique du milieu.[109] De ce fait, les réacteurs sonochimiques sont généralement calorifugés avec l'emploi de liquide caloporteur dans leurs parois. Pour mesurer cette élévation de la température, la méthode de calorimétrie est utilisée. Elle permet de caractériser le réacteur sonochimique. Cette méthode sera détaillée en partie expérimentale.

III.3.2 Effets chimiques

Les conditions extrêmes générées au cœur des bulles de cavitation au moment de leur implosion vont permettre la rupture homolytique de liaisons covalentes et conduire à la formation d'espèces radicalaires en solution. Ces radicaux peuvent se recombinaison entre eux ou bien réagir avec le soluté en solution.

▪ Sonolyse de l'eau

La sonolyse de l'eau est très largement étudiée dans la littérature. Ainsi, dans l'eau pure saturée avec un gaz noble, la rupture homolytique de liaisons O-H conduit à la formation de radicaux H[•] et OH[•] par la réaction présentée en (59) (avec «))) » représentant l'effet des ultrasons sur le milieu).[109, 116-119] Ces radicaux peuvent ensuite se recombinaison. Les réactions dépendent de l'atmosphère gazeuse.



- *Sous argon*

Les espèces radicalaires très réactives se recombinaison majoritairement en H₂O à l'intérieur de la bulle de cavitation. Quelques radicaux OH[•] (environ 20%)[119, 120] peuvent cependant diffuser à l'interface de la bulle où les températures sont plus basses, et se recombinaison en peroxyde d'hydrogène (réaction (60)). L'hydrogène moléculaire est le produit de la recombinaison des radicaux H[•] en phase gaz dans la bulle de cavitation (réaction (61)).[121, 122] Il a été montré dans la littérature que sous argon, la production de H₂O₂ peut être augmentée par l'élévation de la fréquence ultrasonore ou de la puissance acoustique appliquée.[108, 123-126]



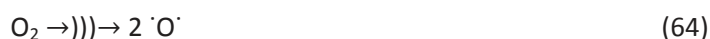
- En présence d'oxygène

Dans un mélange de gaz contenant de l'oxygène, des réactions impliquant celui-ci peuvent avoir lieu telles que le piégeage des radicaux H[·] avec O₂ présent dans les bulles de cavitation (réaction (62)).

Plusieurs articles dans la littérature ont démontré que la formation de H₂O₂ est favorisée en présence d'O₂ (Ar/(20-30 vol.%)O₂) par rapport à une atmosphère d'argon pure. Ce phénomène s'explique par la réaction des radicaux H[·] avec les molécules d'oxygène à l'intérieur de la bulle de cavitation empêchant ainsi leur recombinaison avec OH[·]. La génération de radicaux hydroperoxydes ainsi induite conduit à la formation de H₂O₂ (réaction (63)).[100, 124, 127]



A haute fréquence ultrasonore, la dissociation des molécules d'oxygène peut avoir lieu à l'intérieur des bulles de cavitation favorisant également la formation de H₂O₂ (réactions (64) à (66)).



-En présence de monoxyde de carbone

Dans un mélange de gaz contenant du monoxyde de carbone, le piégeage des radicaux OH[·] par CO peut avoir lieu formant des radicaux H[·] et favorisant ainsi la formation de H₂ en phase gaz (réactions (67) et (68)).



▪ **Sonolyse de l'acide nitrique**

Depuis plusieurs années, les réactions sonochimiques en milieu nitrique attirent l'attention des chercheurs pour le contrôle des degrés d'oxydation des actinides pour le retraitement du combustible nucléaire.[128]

La sonolyse de solutions d'acide nitrique est connue pour initier la formation d'acide nitreux en solution ainsi que des NO_x observables en phase gazeuse (réaction (69)). Venault et *al.* ont montré que la sonolyse à 20 kHz de l'acide nitrique 4 M sous atmosphère d'argon peut mener à la formation d'acide nitreux. Sa production varie linéairement avec le temps de sonolyse pendant les 60 premières minutes (Figure 18).[105] Après 180 min, un état stationnaire entre la dégradation d'HNO₂ et la formation de NO et NO₂ en phase gaz est atteint (réaction (70)).[129] HNO₂ est formé principalement par la thermolyse des ions NO₃⁻ à l'interface bulle - solution (réaction (71)).[128, 130] Cependant, dans des solutions plus concentrées, sa formation peut

aussi résulter de la dégradation de la molécule d'HNO₃ à l'intérieur de la bulle de cavitation suivie par des réactions secondaires avec les NO_x dans le milieu réactionnel (réactions (69) et (72) à (74)). Il faut noter que la formation de nitrates et nitrites a déjà été observée dans l'eau pure sous air ou avec un mélange de gaz N₂/O₂. [126]

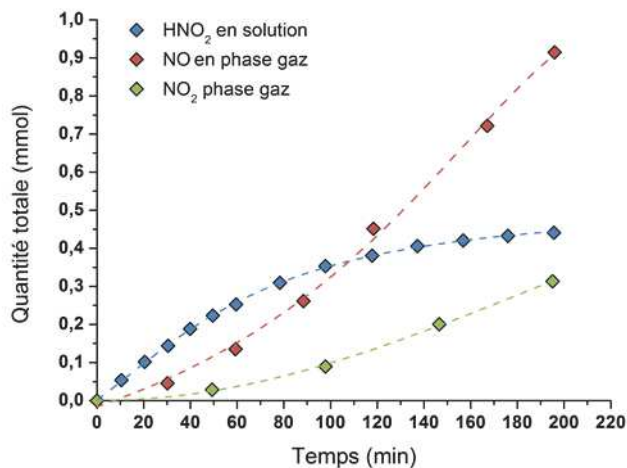
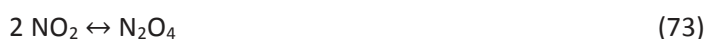
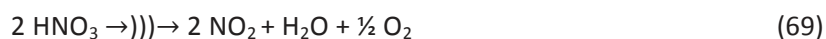


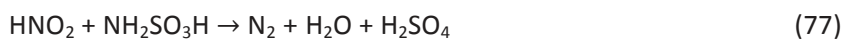
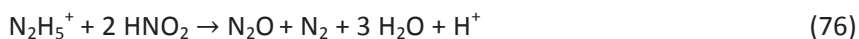
Figure 18 : Cinétiques de formation de NO et NO₂ en phase gaz et de HNO₂ en phase liquide lors de la sonolyse de HNO₃ 4 M sous atmosphère d'Ar, I = 3,5 W.cm⁻², T = 32°C (retracées à partir de [105]).



Les réactions (69) et (70) peuvent avoir lieu à l'intérieur de la bulle. La décomposition de HNO₂ et HNO₃ dans ces conditions peut être rapide alors que la réaction (71) est supposée être plus lente et dépendre de la température à l'interface. Dans ces conditions, une décomposition plus importante à haute fréquence ultrasonore peut être attendue où à volume de bulle égal, plus de surface sera développée pour les bulles de cavitation.

En milieu nitrique sous ultrasons, le peroxyde d'hydrogène ne peut pas s'accumuler en solution à cause de sa réaction rapide avec l'acide nitrique (réaction (75)). [105] Cependant, en présence d'agent anti-nitreux comme le nitrate d'hydrazinium [N₂H₅NO₃] (NH) ou l'acide sulfamique (NH₂SO₃H) qui réagit avec HNO₂ (réactions (76) et (77)), H₂O₂ peut s'accumuler avec un rendement plus élevé que dans l'eau pure. [100, 131] Ce phénomène est attribué à la réaction des ions nitrates avec les radicaux OH[•] formant l'espèce radicalaire NO₃[•] qui, après hydrolyse, conduit à la production de peroxyde d'hydrogène en solution (réactions (78) et (79)). D'après ce

mécanisme, un seul radical hydroxyle est nécessaire pour former une molécule de H₂O₂ contre deux dans l'eau pure.



En résumé, il semble que la sonolyse d'une solution aqueuse nitrique en présence d'agent anti-nitreux et sous atmosphère saturante Ar/O₂ pourrait permettre d'améliorer significativement les rendements de formation de H₂O₂.

IV. Sonochimie du plutonium

Les travaux sur la sonochimie du plutonium et plus généralement des actinides sont très peu référencés dans la littérature. Les études de sonochimie portent surtout sur la dissolution des oxydes ou le contrôle des degrés d'oxydation des ions en solution aqueuse.[132-137]

IV.1 En solution homogène

Les premiers travaux ont été publiés par Nikonov et Shilov en 1988.[138] Ces études montrent que dans la plupart des cas les réactions sonochimiques des actinides ne résultent pas d'un effet direct des bulles de cavitation sur les actinides. C'est plutôt l'effet des transformations sonoinduites du milieu réactionnel qui permet d'observer des réactions d'oxydo-réduction entre les produits de sonolyse et les ions d'actinides. La sonochimie permet d'observer ces réactions sans ajout de réactifs et dans des conditions de pression et de température douces diminuant ainsi le volume d'effluents radioactifs à retraiter. Comme détaillé en partie (III.3.2), la connaissance de l'effet des ultrasons sur les solutions aqueuses nitriques est un enjeu particulièrement important pour le domaine du nucléaire. En effet, lors des procédés du cycle combustible nucléaire (notamment PUREX), les degrés d'oxydation de l'uranium et du plutonium sont contrôlés en solutions aqueuses nitriques en s'appuyant sur les propriétés rédox des éléments. Comme expliqué en partie (II.2.4), le plutonium peut exister sous quatre degrés d'oxydation en milieu nitrique (Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI)) qui peuvent coexister en milieu faiblement acide (réaction (20)).[139] Sous ultrasons (à 20 et 44 kHz), il a été montré que le Pu(III) est rapidement oxydé en Pu(IV) en milieu HNO₃ par la formation *in situ* de HNO₂ sous l'effet de la cavitation acoustique (réaction (22)).[90, 140] Par contre, l'ajout d'un agent anti-nitreux (NH₂SO₃H ou N₂H₅⁺) qui réagit avec HNO₂ va permettre la réduction de Pu(IV) en Pu(III) dans les mêmes conditions à 20 kHz.[100] Dans ce cas, c'est la formation sonochimique de H₂O₂ qui va permettre la réduction. Cependant, cette réaction n'est pas complète en milieu nitrique et il se crée un état stationnaire après prolongation du traitement ultrasonore avec coexistence de Pu(IV) et Pu(III). La sonolyse d'une solution de Pu(VI) en milieu nitrique (en présence d'anti-nitreux) conduit à l'observation de Pu(V) grâce à la formation sonochimique de H₂O₂ qui va

ensuite dismuter pour former du Pu(VI) et Pu(IV).[90] Dans ces conditions, et en l'absence d'ultrasons, la dismutation de Pu(V) est très rapide ; cette espèce ne devrait pas être observée. L'accumulation de Pu(V) résulte de l'utilisation continue des ultrasons. Son arrêt provoque la disparition rapide de Pu(V).

La sonolyse basse fréquence (22 kHz) d'une solution aqueuse de Pu(V) en milieu HNO₃ (0,25 M - 1,0 M) en présence de H₂C₂O₄ (pour complexer Pu(IV) et empêcher la formation de Pu(III)) a été étudiée par Nikitenko et *al.*[141] Les cinétiques de dismutation obtenues montrent une réaction d'ordre deux similaire à celle obtenue sans ultrasons (équations (11) et (12)) mais avec des vitesses 1,8 fois supérieures. Les auteurs expliquent ce résultat par l'échauffement local de la solution à l'interface bulle-solution des bulles de cavitation. Toraiishi et *al.* ont proposé dans leur publication de 2007 une méthode innovante, pour la séparation de l'uranium, du neptunium et du plutonium assistée par ultrasons.[136] Une première étape consiste à stabiliser ces actinides en U(VI), Np(V) et Pu(IV) par sonolyse haute fréquence (600 kHz) en milieu HNO₃ 3 M. Le Np(V) est ensuite séparé des deux autres actinides à l'aide d'une résine échangeuse d'anions. L'uranium et le plutonium sont retenus sur la colonne, le neptunium est élué. Les deux actinides majeurs sont ensuite sonolysés avec une solution de propan-2-ol, NH₂NH₂HCl et Pt, réduisant ainsi la totalité du Pu(IV) en Pu(III) grâce à l'action des ultrasons.

IV.2 En milieu hétérogène solide – liquide

Plusieurs études se sont portées sur la dissolution sonochimique d'oxydes d'actinides. En effet, le PuO₂ est un matériau important du combustible nucléaire, mais il est très réfractaire à la dissolution. Actuellement, les techniques utilisées nécessitent l'utilisation d'acide nitrique concentré bouillant avec de l'acide fluorhydrique en quantités catalytiques au laboratoire. A l'échelle industrielle, la dissolution de PuO₂ se fait par voie oxydante en milieu nitrique modéré en présence d'ions Ag²⁺. L'emploi des ultrasons permet d'envisager des conditions de dissolution plus douces et moins corrosives vis à vis des équipements. En effet, comme expliqué en partie (III.3), l'implosion de bulles de cavitation à proximité d'une surface solide étendue (ici les grains de PuO₂) provoque des ondes de chocs et des micro-jets de grande vitesse impliquant des effets d'érosion de solide et d'augmentation de transfert de masse. Ces effets physiques et mécaniques améliorent la réactivité des poudres et les effets chimiques (formation d'espèces radicalaires) permettent de produire des espèces pouvant agir en tant qu'oxydant ou réducteur sur ces poudres. Bien que cette technique soit prometteuse, les travaux reportés sont assez récents et peu nombreux. La première étude a été réalisée par Nikonov et Shilov.[133] Les auteurs ont montré qu'en solution aqueuse basique, la présence combinée d'ultrasons et d'ozone peut mener à la dissolution de PuO₂ et NpO₂ en formant des solutions de Pu(VII) et Np(VII). Juillet et *al.* ont étudié les effets des ultrasons sur la dissolution d'oxydes réfractaires (PuO₂ et CeO₂) en milieu nitrique en présence de H₂O₂ ou HCOOH.[132] Bien que les résultats obtenus soient encourageants, les vitesses de dissolution mesurées sont trop faibles par rapport aux procédés industriels actuellement en place (dissolution argentique). Beaudoux et *al.* ont étudié la dissolution réductrice de PuO₂ et CeO₂. [142] Les paramètres ont été optimisés et la réduction sonochimique a été considérée en milieu nitrique dans des conditions douces (température ambiante, HNO₃ 0,5-1 M/HCOOH 1-3 M/N₂H₅⁺ 0,1 M et poudre de titane. Les

ultrasons permettent la dépassivation du titane qui va ensuite agir en tant qu'espèce réductrice. Cependant, la diminution de la température de calcination de PuO_2 et l'ajout d'acide fluorhydrique est nécessaire pour obtenir la dissolution complète du PuO_2 .

Des études préliminaires réalisées au laboratoire de sonochimie de l'ICSM Marcoule ont permis d'observer la formation de colloïdes de plutonium intrinsèques par la sonolyse prolongée (6 h) de PuO_2 dans de l'eau pure sous atmosphère d'Ar/CO.[143] La sonolyse d'un même mélange sous Ar/O₂ n'a pas permis d'obtenir la formation de colloïdes. L'implication de H₂ formé par recombinaison radicalaire est proposée dans le mécanisme de formation des colloïdes. Ce travail de thèse permettra d'approfondir ces études.

Finalement, les réactions sonocatalytiques peuvent être très intéressantes pour la stabilisation des actinides à différents degrés d'oxydation. Les résultats de la littérature traitant de la sonochimie en milieu homogène montrent une action indirecte de la cavitation acoustique. Les réactions ont lieu grâce à la formation d'espèces telles que HNO₂ ou H₂O₂. Cependant, bien que certaines études sur la sonochimie du Pu aient déjà été réalisées, les références dans ce domaine restent peu nombreuses et insuffisantes au regard de la variété des expériences possibles (fréquences, milieux, espèces étudiées).

V. Conclusions de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité de la chimie du plutonium principalement du fait de la coexistence de quatre degrés d'oxydation en solution aqueuse faiblement acide. Le Pu(IV) est la forme la plus étudiée dans la littérature car elle est la plus stable alors qu'à l'inverse le Pu(V) est instable dans de nombreuses conditions et peu d'articles traitent de cette espèce. Ces degrés d'oxydation sont tous deux sujets à la dismutation et sont fortement liés à la migration du plutonium dans l'environnement du fait, respectivement, de la formation des colloïdes de plutonium et de la plus forte solubilité de cette espèce. De plus, il apparaît que le choix du pH et de la concentration est un des paramètres déterminants lors des expérimentations. Il existe deux types de colloïdes de plutonium : les colloïdes intrinsèques et les colloïdes extrinsèques. Bien que la formation de colloïdes de plutonium dans l'environnement et leur potentielle migration soient un enjeu, des lacunes dans la compréhension des mécanismes de formation, de leur structure et de leur réactivité sont encore présentes et les résultats des investigations déjà menées sont controversés.

La sonochimie permet la création d'espèces radicalaires fortement actives sans ajout de réactifs et sans dilution des solutions. En milieu hétérogène, les effets physiques des ultrasons basses fréquences ont montré des résultats prometteurs sur l'augmentation de la réactivité des oxydes notamment par une meilleure dispersion, une diminution des couches de diffusion, des phénomènes de dépassivation et par la réduction de taille des particules. En milieu homogène, le contrôle des degrés d'oxydation du plutonium est possible grâce aux réactions impliquant les espèces formées par cavitation acoustique (recombinaisons de radicaux, formation de HNO₂, H₂O₂, etc.). De faibles variations de ces paramètres peuvent induire des différences de réactivités importantes pour les ions Pu.

Ce travail a pour but de développer une voie de synthèse des colloïdes de Pu(IV), « simple » et reproductible. La caractérisation d'un point de vue structural des colloïdes et de la réactivité chimique permet de prédire le comportement de ces espèces dans différents milieux. Pour cela la sonochimie offre une alternative aux méthodes classiques de préparation. Une première partie de ce manuscrit porte sur l'étude de la sonolyse de l'eau et de l'acide nitrique sur la formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de divers paramètres expérimentaux. La réactivité du plutonium en milieu homogène est ensuite traitée avec la réduction ou l'oxydation de plutonium en solution au degré d'oxydation (VI) et (III). La dernière partie traite de la sonolyse d'oxyde de plutonium en système hétérogène solide - liquide. Cette partie vise à combiner les effets physiques et chimiques de la cavitation afin de permettre l'augmentation de la réactivité des particules pour ensuite favoriser la formation des colloïdes de plutonium. Ces colloïdes sont ensuite analysés pour proposer un mécanisme de formation, et élucider la nature de leur structure et leur réactivité chimique.

CHAPITRE 2

Matériels et Méthodes

I. Réactifs et solutions

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont de pureté analytique (Sigma Aldrich et VWR) et l'eau ultra-pure purifiée a une résistivité supérieure à 18,2 M Ω .cm à 25°C.

Le plutonium utilisé dans ce travail est constitué du mélange isotopique suivant : 96,91% de ^{239}Pu , 2,99% de ^{240}Pu , 0,065% de ^{241}Pu , 0,009% de ^{242}Pu et 0,017% de ^{238}Pu .

I.1 Solutions de Pu(IV)

Les solutions de Pu(IV) ont été purifiées par séparation sur résine échangeuse d'anions selon le protocole décrit en annexe 1. La solution mère de Pu(IV) ainsi préparée a une concentration de 0,459 M de plutonium et une concentration en acide nitrique libre de 2 M.

I.2 Solutions de Pu(VI)

Une solution purifiée de Pu(IV) stabilisé en milieu nitrique (préparée selon le protocole en annexe 1) a été utilisée pour préparer une solution de Pu(VI). Le Pu(IV) est chauffé et évaporé quasi à sec. Une solution de HClO₄ concentré est ajoutée puis chauffée pour oxyder Pu(IV) en Pu(VI) suite à la formation de fumées blanches et à l'évaporation de la solution jusqu'à l'obtention d'un sel humide. Après dilution dans l'eau pure, une solution orange caractéristique de Pu(VI) est obtenue. L'analyse Vis-NIR a montré la conversion complète du Pu(IV) en Pu(VI). Cette solution a été utilisée après dilution pour les différentes expériences.

I.3 Solutions de Pu(III)

La réduction en Pu(III) d'une solution de Pu(IV) initialement stabilisé en milieu nitrique est effectuée par une solution de nitrate d'hydroxylammonium (NHA). Pour cela, la solution d'hydroxylamine est au préalable neutralisée par HNO₃ concentré dans les conditions stœchiométriques. La solution finale de 0,1 M est ajoutée goutte à goutte à Pu(IV), puis le Pu(III) obtenu est dilué dans l'eau pure pour obtenir la concentration désirée.

II. Préparation et caractérisation des oxydes

Les oxydes utilisés au cours de ce travail (CeO₂, ThO₂, PuO₂) ont été respectivement préparés par conversion thermique de précurseurs oxalates de Ce(IV), Th(IV) et Pu(IV). Leur caractérisation a été effectuée par différentes techniques (MEB, MET, DRX, BET).

II.1 Oxyde de plutonium

Une solution de Pu(IV) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide oxalique (avec un excès après précipitation de 2,1 équivalents) avec des volumes stœchiométriques (réaction (80)). Après une étape de maturation, la précipitation des oxalates de Pu(IV) est observée. Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau ultra-pure (pour éliminer toute trace d'acide) puis séché sous l'atmosphère de la boîte à gants pendant une nuit. La poudre obtenue est ensuite calcinée sous air. Les réactions mises en jeu sont :



Trois échantillons de PuO₂ calcinés chacun sur trois jours à 485°C, 520°C et 600°C, ont été préparés selon le protocole suivant :

- Jour 1 : une rampe de température d'une vitesse de 3°C.min⁻¹ est appliquée jusqu'à 120°C avec un palier de 60 min à cette température, puis une rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à la température choisie (485, 520 ou 600°C) avec un palier de 300 min à cette température.
- Jour 2 : une rampe de température d'une vitesse de 10°C.min⁻¹ est appliquée jusqu'à 120°C avec palier de 30 min à cette température, puis une rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à la température choisie (485, 520 ou 600°C) avec un palier de 360 min à cette température.
- Jour 3 : une rampe de température d'une vitesse de 20°C.min⁻¹ jusqu'à 120°C avec un palier de 30 min à cette température, puis une rampe de 20°C.min⁻¹ jusqu'à la température choisie (485, 520 ou 600°C) avec un palier de 360 min à cette température.

La caractérisation par DRX des trois échantillons a montré la bonne cristallisation de PuO₂ avec une structure de type fluorine (*Fm* $\bar{3}$ *m*) (Figure 19). Les mesures de surface spécifique réalisées par méthode BET sous N₂ sont référencées dans le Tableau 1.

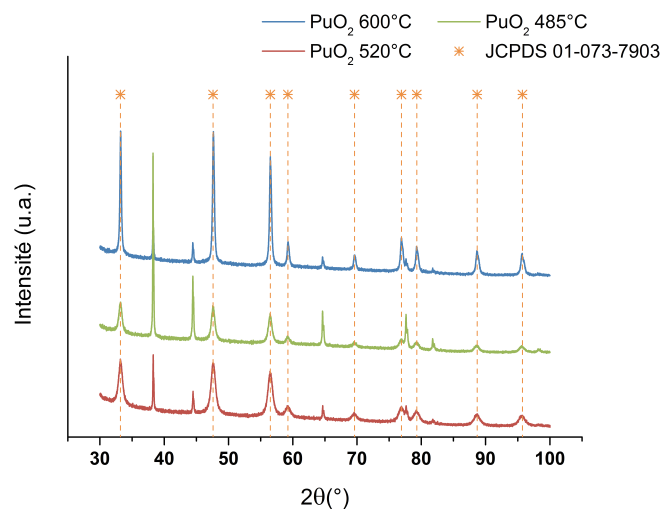


Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour PuO₂ préparé à 485°C, 520°C et 600°C.

Tableau 1 : Echantillons d'oxydes de plutonium, thorium et cérium préparés par calcination des précurseurs oxalates (IV), température de calcination du précurseur et surface spécifique de l'oxyde obtenu.

Température de calcination de l'oxalate d'An(IV) et Ce (IV) (°C)		S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pu(IV)	485	20
	520	14
	600	3
ThO ₂	485	17
CeO ₂	485	77

Les clichés MEB des oxydes de plutonium mettent en évidence la présence d'agrégats micrométriques de plaquettes polycristallines à forme carrée et caractéristiques de PuO₂ préparé par voie oxalique.

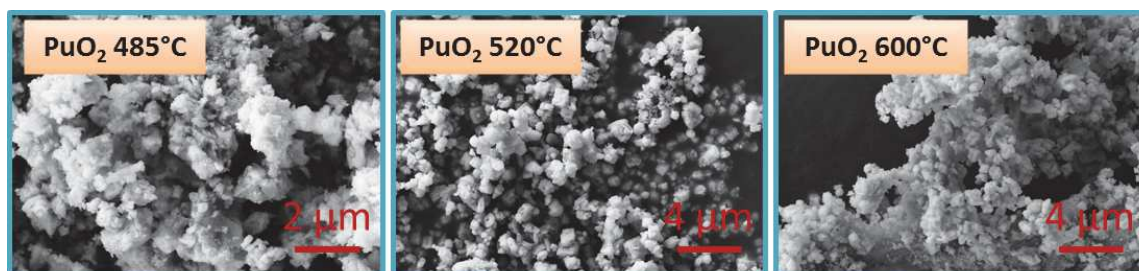
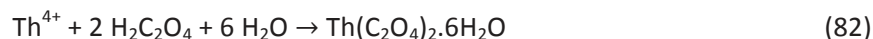


Figure 20 : Observations MEB des oxydes de plutonium préparés par calcination de précurseur oxalates à 485, 520 et 600°C.

II.2 Oxyde de thorium

L'oxyde de thorium a été préparé de façon analogue à PuO₂ par voie oxalique. Une solution obtenue par dissolution de nitrate de thorium dans de l'acide nitrique 1 M est ajoutée au goutte à goutte à une solution d'acide oxalique sous agitation et à température ambiante (équation (82)) jusqu'à un excès d'acide oxalique de 2,1 équivalents. La précipitation des oxalates de thorium est observée instantanément. Après une heure de maturation, la solution est centrifugée à 9000 tr.min⁻¹ pendant 15 min. Le solide ainsi obtenu est alors lavé à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séché en étuve sous vide à température ambiante pendant une nuit.

L'étape de calcination (équation (83)) a été réalisée dans un four à moufle sous air selon le protocole décrit Figure 21. Une rampe de 2°C.min⁻¹ a été appliquée jusqu'à une température de 110°C, un palier d'une heure a été réalisé dans le but d'éliminer les molécules d'eau faiblement liées à l'oxalate. Puis une seconde rampe de température de 2°C.min⁻¹ a été appliquée jusqu'à 485°C, température maintenue pendant 2 h.



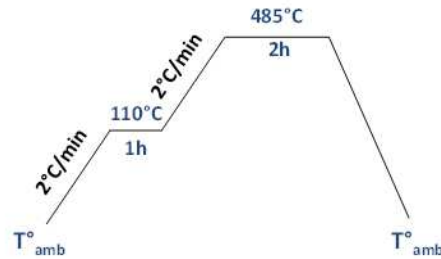


Figure 21 : Protocoles de calcination des oxalates de thorium et cérium préparés à 485°C.

L'oxyde ainsi obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 22). Les résultats montrent une structure de type fluorine ($Fm\bar{3}m$) en accord avec la fiche JCPDS 01-071-6407. Par ailleurs, la surface spécifique, de l'ordre de $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a été mesurée par méthode BET sous N_2 pour une température de calcination de 485°C. Cette valeur est en accord avec la littérature pour un oxyde ThO_2 préparé dans des conditions de synthèse et de calcination équivalentes.[144]

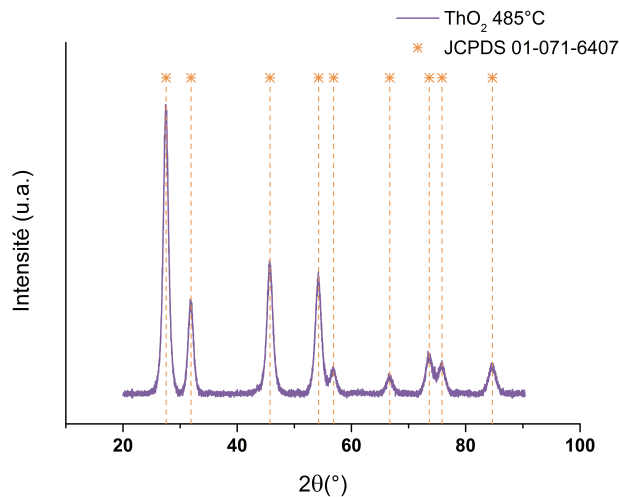


Figure 22 : Diffractogramme de rayons X sur poudre obtenu pour ThO_2 préparé à 485°C. Le diffractogramme obtenu est en accord avec la fiche JCPDS 01-071-6407 (en orange).

Les observations par MEB (Figure 23) mettent en évidence la présence de plaquettes carrées de taille micrométrique et caractéristiques de la méthode de préparation (voie oxalique).[145] De plus, les observations de ces plaquettes obtenues dans ces conditions de calcination permettent d'observer une structure poreuse.

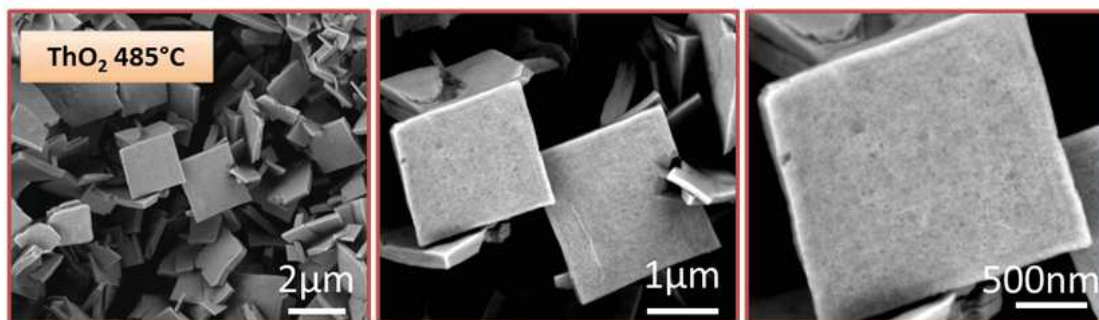


Figure 23 : Observations MEB de l'oxyde de thorium préparé par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C.

En accord avec les résultats MEB, les observations MET (Figure 24) montrent une nanostructuration de l'oxyde préparé à 485°C.

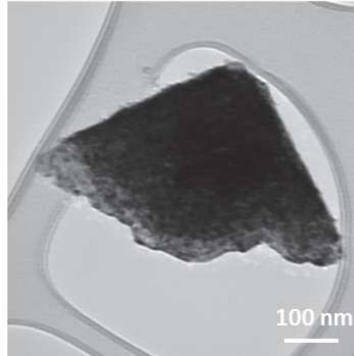


Figure 24 : Observations MET de l'oxyde de thorium préparé par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C.

II.3 Oxyde de cérium

L'oxyde de cérium a été obtenu de façon analogue à l'oxyde de thorium c'est-à-dire après dissolution d'une poudre de nitrate de cérium dans l'acide nitrique 1 M qui est ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide oxalique (préparée en milieu nitrique, avec un excès de 2,1 équivalents après précipitation) (réaction (II-84)). Après une heure de maturation, les oxalates de cérium précipités sont séparés par centrifugation puis lavés à l'eau pure et enfin séchés en étuve à 100°C. La poudre d'oxalate est ensuite calcinée à 485°C dans un four sous air avec la programmation présentée Figure 21 (réaction (II-85)).



La caractérisation DRX de l'échantillon a montré la présence de CeO_2 cristallisant dans la structure de type fluorine ($Fm\bar{3}m$) en accord avec la fiche JCPDS 01-075-8371 et la littérature (Figure 25).[146] Aucune autre phase n'a été détectée.

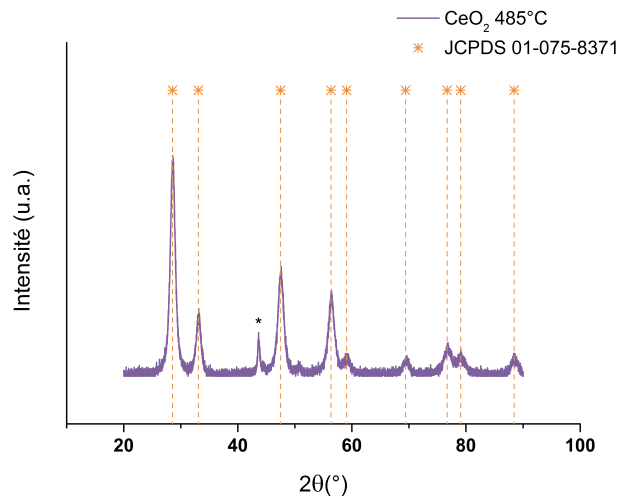


Figure 25 : Diffractogramme de rayons X sur poudre obtenu pour CeO_2 préparé à 485°C. Le diffractogramme obtenu est en accord avec la fiche JCPDS 01-075-8371 (en orange). Le pic signalé par * correspond à un signal du support en inox utilisé.

La mesure de surface spécifique par méthode BET sous N_2 a abouti à la valeur de surface spécifique associée référencée dans le Tableau 1. Les images MEBE ont montré une morphologie en plaquette de taille de l'ordre du micromètre (Figure 26).

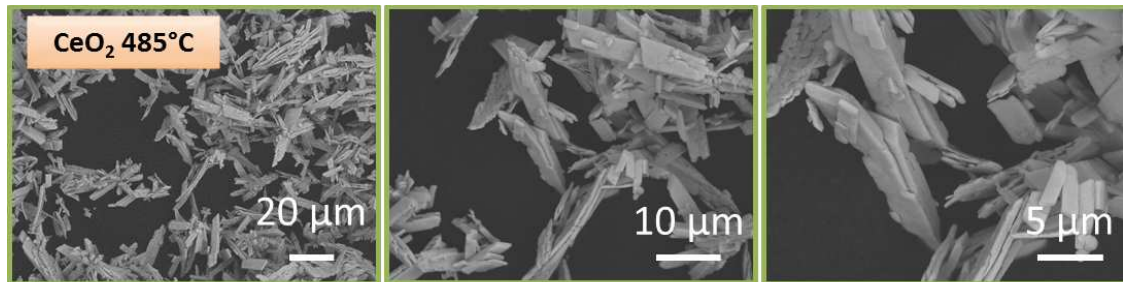


Figure 26 : Observation MEBE de l'oxyde de cérium obtenu par calcination de précurseur oxalate de Ce(III) à 485°C.

III. Dispositifs sonochimiques

Deux configurations de réacteurs sonochimiques ont été utilisées en fonction de la fréquence ultrasonore requise pour les sonolyses (haute ou basse fréquence). Les expériences ont été réalisées sur l'installation ICSM pour les manipulations en inactif ou en présence de thorium et sur l'installation Atalante (LPCA-L18) en actif pour les expériences avec le plutonium. Les deux installations disposent de montages similaires permettant de comparer les résultats entre eux.

III.1 Sur l'installation ICSM (laboratoire LSFC)

▪ Montage basse fréquence (20 kHz)

Les expériences à basse fréquence ultrasonore ont été réalisées à l'aide d'une sonotrode équipée d'un embout en titane de surface 1 cm^2 oscillant à 20 kHz. Un générateur électrique de 750 W (Sonics & Materials Vibracell VCX 750) permet de délivrer la puissance acoustique demandée dans le milieu réactionnel grâce à un transducteur piézoélectrique dont l'amplitude est variable. La sonotrode est immergée dans le milieu réactionnel et est maintenue dans le montage à l'aide d'un joint en téflon étanche. Le réacteur en verre peut contenir environ 50 mL de solution. Il comporte quatre piquages permettant le contrôle de la température du milieu à l'aide d'un thermocouple immergé dans le liquide, la réalisation de prélèvements au cours de l'expérience, et la circulation d'un gaz saturant (entrée/sortie). Le schéma du montage est présenté Figure 27. Tous les éléments constitutifs du sonoréacteur (sonotrode, tube pour le bullage de gaz, thermocouple) sont placés de façon reproductible dans la solution dans le but de faciliter la comparaison des résultats expérimentaux. Le milieu réactionnel est maintenu à température constante à l'aide d'un cryostat Hubber CC1 permettant la circulation d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réacteur. A basse fréquence ultrasonore (20 kHz), les effets physiques résultant du champ acoustique sont suffisants pour permettre l'auto-agitation du milieu réactionnel.

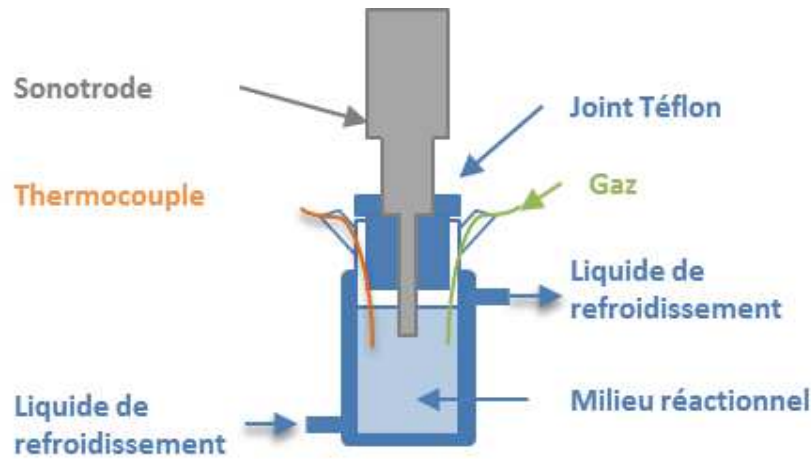


Figure 27 : Schéma du réacteur de sonochimie à basse fréquence ultrasonore (20 kHz).

▪ **Montage hautes fréquences**

Les expériences à haute fréquence ultrasonore ont été réalisées à l'aide de deux transducteurs différents permettant d'appliquer une fréquence ultrasonore de 200 kHz, 345 kHz, 607 kHz et 1045 kHz (L3 communications ELAK nautic, 25 cm²). Le transducteur est connecté à un générateur de puissance de 125 W (LVG 60 RF-generator) qui est surmonté d'un réacteur de forme cylindrique en verre permettant la sonolyse d'un volume d'environ 250 mL. Comme pour le réacteur basse fréquence, il est muni de quatre piquages permettant de mesurer la température du milieu à l'aide d'un thermocouple immergé dans la solution traitée, de réaliser les prélèvements au cours de l'expérience et de faire circuler un gaz saturant (entrée/sortie). Le schéma du montage utilisé pour les expériences à haute fréquence ultrasonore est présenté Figure 28. Afin d'assurer une bonne homogénéité du milieu, une pale en verre agite la solution à une vitesse de 250 tr/min. Tous les éléments constituant le sonoréacteur (tube pour le bullage de gaz, thermocouple, pale d'agitation) sont placés de façon reproductible dans la solution afin de permettre une meilleure comparaison des résultats issus des expériences. Le milieu réactionnel est maintenu à température constante à l'aide d'un cryostat Hubber ministat 240-NR permettant la circulation d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réacteur.

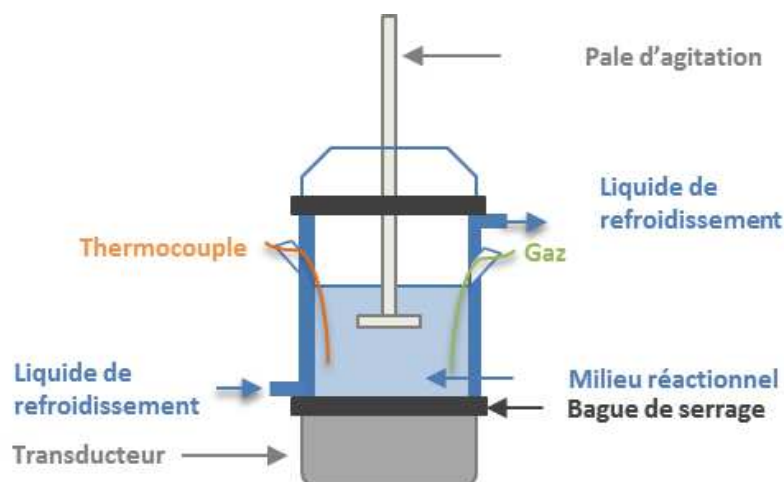


Figure 28 : Schéma du réacteur de sonochimie à haute fréquence ultrasonore (200, 345, 607 ou 1045 kHz).

III.2 En actif sur l'installation Atalante (laboratoire LPCA-L18)

Les expériences nécessitant l'utilisation de matière fortement radioactive (plutonium) ont été réalisées sur l'installation Atalante (Laboratoire LPCA-L18, Marcoule) en boîte à gants afin d'assurer le confinement de la matière. Les réacteurs, la sonotrode, le transducteur (200 et 607 kHz) et les générateurs électriques sont identiques à ceux utilisés sur l'installation ICSM (Marcoule). Cependant, les générateurs et les bouteilles de gaz sont placés hors boîte à gants et reliés au montage par des connectiques étanches permettant le maintien du confinement. Le cryostat (Lauda proline RP 855) est lui aussi placé à l'extérieur de la boîte à gants et le refroidissement du réacteur se fait par l'intermédiaire d'un échangeur thermique. La Figure 29 permet d'illustrer les montages sonochimiques utilisés en boîte à gant.

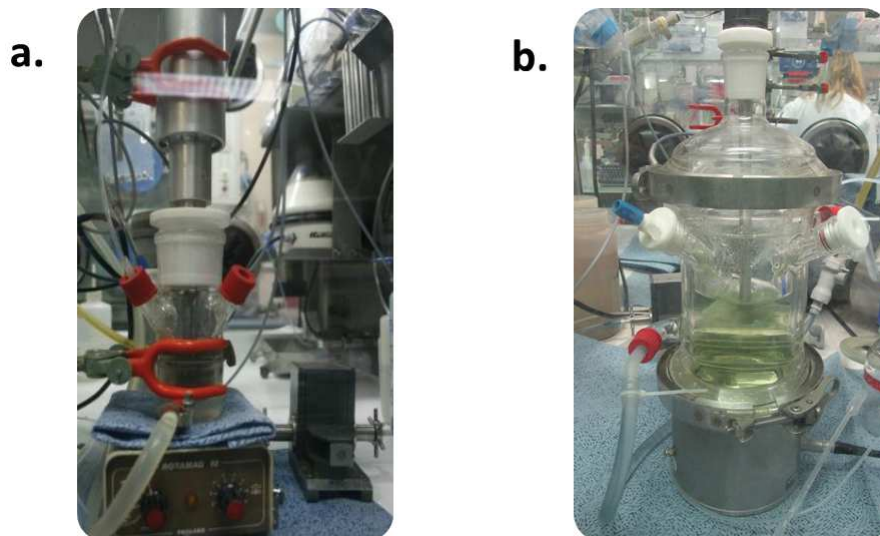


Figure 29 : Photographies des montages (a.) basse fréquence (50 mL) et (b.) haute fréquence (200-600 kHz) mis en place en boîte à gant sur l'installation Atalante pour la sonolyse de Pu. Ils permettent le contrôle de la température, la circulation d'un gaz saturant, et la réalisation de prélèvements pendant les sonolyses.

III.3 Caractérisation des sonoréacteurs par calorimétrie

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec différents dispositifs expérimentaux, il est nécessaire de déterminer la puissance acoustique absorbée par le milieu. En effet, lors de la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu, une partie de l'énergie fournie au système est dissipée dans le milieu entraînant une élévation de la température dans le réacteur. Cette élévation permet de déterminer la puissance acoustique $P(W)$ délivrée à la solution par méthode calorimétrique (réaction (86)). La puissance acoustique absorbée exprimée en $W.mL^{-1}$ peut ensuite être calculée (réaction (87)).

$$P_{(W)} = mC_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_0 \quad (86)$$

$$P_{ac} = \frac{P_{(W)}}{V_{mL}} \quad (87)$$

Avec m : la masse d'eau (kg)

C_p : la capacité calorifique de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique ($4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$(dT/dt)_0$: la pente à l'origine de la courbe donnant la variation de température en fonction du temps de sonolyse

P : la puissance acoustique (W)

V : le volume réactionnel (mL)

Pour chaque puissance électrique délivrée par le générateur, trois mesures ont été réalisées (en l'absence de bullage de gaz et de fluide caloporteur dans la double enveloppe du réacteur) afin de calculer une moyenne et une incertitude. Un exemple de courbe représentant l'évolution de la température d'un volume d'eau ultra-pure en fonction du temps de sonolyse est représenté Figure 30. La Figure 31 présente la puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur (P , W.mL^{-1}).

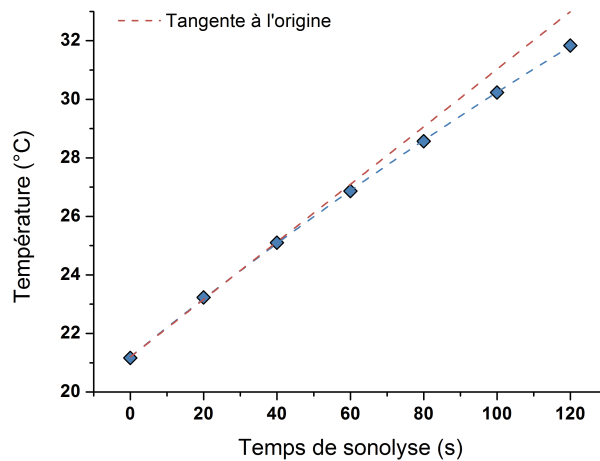


Figure 30 : Exemple de la variation de la température d'un volume d'eau ultra-pure (50 mL) en fonction du temps de sonolyse ($f = 20 \text{ kHz}$, $V = 50 \text{ mL}$, $P_{ac} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$).

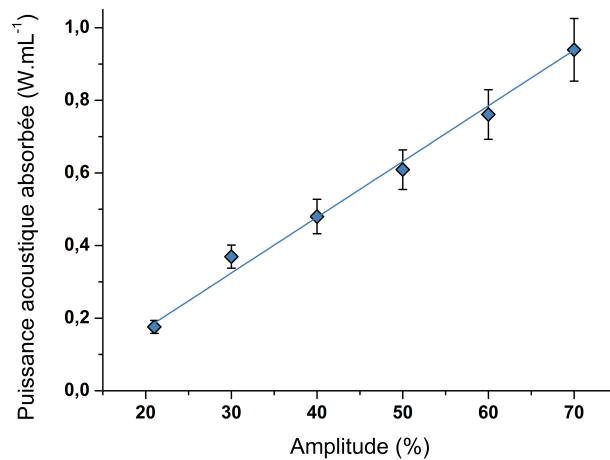


Figure 31 : Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur ($f = 20 \text{ kHz}$, $V = 50 \text{ mL}$).

A haute fréquence, une étude similaire a été réalisée en présence d'une pale d'agitation afin d'homogénéiser le milieu. L'élévation de la température en fonction du temps de sonolyse et de la puissance électrique transmise au transducteur (LP lue sur l'appareil) a été mesurée pour plusieurs fréquences ultrasonores (200, 345, 607 et 1045 kHz). Ces fréquences ont donc été utilisées pour toute la suite de ce travail. Le Tableau 2 récapitule les puissances acoustiques obtenues par calorimétrie en fonction des conditions de fréquence et de puissance électrique transmise au transducteur.

Tableau 2 : Puissances acoustiques mesurées par calorimétrie dans l'eau pure en fonction de la fréquence et de la puissance électrique LP* transmise au transducteur.

f (kHz)	Puissance acoustique absorbée (W.mL ⁻¹)		
	LP = 36 W	LP = 55 W	LP = 73 W
207	0,09	0,16	0,12
361	0,12	0,19	0,22
615	0,12	0,17	0,21
1057	0,12	0,18	-

*LP : représente la puissance électrique transmise au transducteur

IV. Analyses

IV.1 Spectrophotométrie d'absorption Vis-NIR

Cette technique permet de mesurer la concentration d'une espèce en solution grâce à son absorbance à une longueur d'onde donnée. Un faisceau lumineux ayant une longueur d'onde variant de 350 à 850 nm traverse la solution contenant l'espèce à doser (ion, complexe, molécule, etc.). Certaines longueurs d'onde peuvent être absorbées par l'espèce d'intérêt. L'absorbance A d'une espèce en solution peut être définie par l'équation (88) avec I_0 et I représentant l'intensité du faisceau lumineux respectivement avant et après passage au travers de l'échantillon.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (88)$$

D'après la loi de Beer-Lambert, la concentration C (en mol.L⁻¹) de l'espèce en solution peut être calculée à partir de la valeur d'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde précise. La loi de Beer-Lambert est donnée dans l'équation (89), avec ϵ , le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) et l, le parcours optique du faisceau (en cm).

$$A = \epsilon.l.C \quad (89)$$

Cette technique a notamment été utilisée dans le cadre de ce travail afin de déterminer la concentration en solution en peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ (Annexe 2), et en ions nitrite, NO₂⁻ (Annexe 3); mais aussi la concentration en plutonium. Pour cela, un spectrophotomètre d'absorption UV-visible-NIR est connecté à la boîte à gants à l'aide de fenêtres en quartz ou de fibres optiques. Il est important de noter que ces dernières impliquent un signal bruité et diminuent ainsi la qualité des spectres expérimentaux. Sur l'installation Atalante, l'appareil utilisé est de modèle Shimadzu UV3600 et sur l'ICSM de modèle Thermo Evolution 220. Les cuves utilisées sont en quartz ou en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) de trajet optique

(longueur de cuve) de 1, 10 ou 50 mm en fonction des concentrations analysées. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du plutonium sont présentes dans la littérature ou ont auparavant fait l'objet d'investigations.[52, 147, 148] Cependant, ils varient énormément en fonction de la nature du milieu, de l'acidité et de la concentration en plutonium. Les coefficients utilisés pour l'analyse du plutonium dans ce travail sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du Pu utilisés dans ce travail.

	Longueur d'onde λ (nm)	Coefficient d'extinction molaire ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Pu(III)	602	38
Pu(IV)	476	70
Pu(V)	569	15
Pu(VI)	830	533

IV.2 Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy)

L'ICP-AES (Spectrométrie à plasma à couplage inductif – spectrométrie d'émission atomique) permet la détermination de la concentration d'éléments en solution. C'est une méthode d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma d'argon généré par couplage inductif. La température très élevée du plasma (T = 6000 - 10000 K) va permettre d'ioniser les atomes présents en solution. L'excitation d'un élément va entraîner son passage d'un état fondamental vers un état excité. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon dont l'énergie, caractéristique de l'élément et de sa concentration, est détectée par un système optique équipé d'un semi-conducteur mesurant la longueur d'onde et l'intensité du rayonnement. Dans le cadre de ce travail, l'appareil utilisé est de modèle Spectro Arcos (Spectro Analytical Instruments GmbH) configuré pour une observation axiale du plasma. Les échantillons ont été préalablement dilués dans une solution HNO₃ 0,3 M et les concentrations en Ti, Th et Ce ont été mesurées en prenant en compte plusieurs raies d'émission. Un étalonnage externe est réalisé sur une gamme de concentrations comprises entre 0,5 et 15 ppm à l'aide de solutions certifiées (SCP science, Courtaboeuf, France) allant de 1 à 10 g.L⁻¹.

IV.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant la détection et l'identification de molécules ou ions d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Plusieurs configurations existent en fonction de la nature des éléments qui composent le spectromètre de masse : système d'introduction de l'échantillon, source d'ionisation, analyseur, et détecteur. Dans le cadre de ce travail, la spectrométrie de masse a été utilisée en sortie du sonoréacteur afin de caractériser et quantifier la nature des gaz émis au cours de la sonolyse. L'appareil utilisé est un spectromètre de masse quadripolaire de modèle Prolab 300, Thermo Scientifique. L'ionisation

des échantillons est réalisée par impact électronique, des électrons émis par un filament rencontrent les molécules qui entrent dans la source, arrachant ainsi un électron de l'espèce rencontrée (M) et la transformant en un ion radical M^{+o} . Celui-ci peut ensuite se fragmenter suivant son énergie interne. Une fois ionisés, les ions de l'échantillon sont attirés par un champ électrique de l'analyseur quadripolaire où les ions seront séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) avant d'entrer dans l'analyseur dont le but est de transformer les ions en signal électrique. Le détecteur utilisé est de type channeltrons. Avant d'arriver à la source d'ion, la vapeur d'eau potentiellement présente en phase gaz a été piégée par un tamis moléculaire (zéolithe, SigmaAldrich 3 Å). Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées sur l'installation ICSM uniquement.

IV.4 Spectroscopie alpha

La spectroscopie alpha (α) est une technique d'analyse permettant la détermination de l'activité quantitative et qualitative d'un échantillon radioactif émetteur α . La désintégration d'un radioisotope par rayonnement alpha s'accompagne de l'éjection d'une particule α constituée de deux protons et deux neutrons (noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$). La spectroscopie α est basée sur la mesure des particules alpha émises lors de la désintégration. Du fait de leur masse et charge importantes, les particules alpha sont facilement absorbées par la matière et ne peuvent parcourir que quelques centimètres dans l'air. Ainsi, la détection du rayonnement alpha se fait dans une chambre sous vide dans laquelle l'échantillon étudié a été préalablement déposé sur un disque métallique et est placé à proximité d'un détecteur mince à semi-conducteur.

Lorsqu'une particule chargée rencontre le semi-conducteur, elle est ralentie dans le matériau et perd son énergie par collision avec les atomes du réseau cristallin en les ionisant. Il y a création de paires électron-trou dans le détecteur qui, sous l'action d'un champ électrique, vont être séparées et migrer vers les bornes opposées du semi-conducteur (les électrons et les trous migrent respectivement vers la borne N et la borne P). La collection de ces charges aux électrodes forme un signal électrique (courant). A l'aide d'un étalonnage du détecteur, on obtient la correspondance entre la valeur du signal électrique intégré et l'énergie déposée par la particule. En fonction de la durée d'analyse, il est possible de compter le nombre de coups que reçoit le détecteur et de les classer en énergie afin de tracer des spectres permettant la caractérisation en énergie (identification des éléments radioactifs en jeu) et en nombre de coups des échantillons étudiés (activité).

La spectroscopie α a été principalement utilisée pour les analyses de solutions de plutonium sur l'installation Atalante à l'aide d'un spectromètre alpha de modèle 7401 Canberra (France). 50 μL de solution (diluée de 10 à 5000 fois pour les besoins de l'analyse) sont déposés sur un disque métallique en inox avant d'être évaporés à sec par chauffage sur un épiradiateur en silice. L'échantillon est ensuite calciné sur un deuxième épiradiateur à une température d'environ 600°C afin de fixer l'échantillon et éviter tout risque de contamination. Ces manipulations sont réalisées sous sorbonne. Une fois refroidi, le disque est placé dans la chambre à vide près du détecteur à semi-conducteur et les aires des pics obtenus sont mesurées afin de déterminer la concentration en isotopes et l'activité de l'échantillon. L'erreur sur les activités mesurées de

cette manière est évaluée à 10 % environ. Au préalable, les étalonnages du détecteur en efficacité et en rendement ont été effectués à l'aide d'une source scellée (Pu, Am, Cm).

IV.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures des solides, la nature des phases cristallines et leur degré de cristallinité. Cette technique d'analyse non destructive est fondée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Pour cela, un faisceau monochromatique de rayons X est focalisé sur un échantillon, son interaction avec les plans réticulaires d'un solide ordonné permet leur diffraction selon un angle 2θ , avec θ l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans réticulaires. La distance interréticulaire du réseau cristallin diffractant est déterminée d'après la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (90)$$

Avec d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires (en nm), θ l'angle d'incidence du faisceau (en degré), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau (en nm). Le diagramme de diffraction obtenu est caractéristique de la phase cristalline de l'échantillon. Sa comparaison avec ceux proposés par les bases de données permet de comparer la position des pics ainsi que leur intensité afin d'identifier la structure cristalline de l'échantillon étudié (utilisation de fiches JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Sur l'installation ICSM, les analyses ont été réalisées sur des poudres préalablement déposées sur des supports métalliques et confinées dans des dômes dans le cas des échantillons radioactifs. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance X-ray, utilisant la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5242 \text{ \AA}$) et un détecteur Lynx Eye. Sur l'installation Atalante, le diffractomètre utilisé est de même modèle. Les supports d'échantillon sont en silicium. L'échantillon (quelques mg) est préalablement broyé avec un étalon interne (or) permettant la calibration en 2θ du diffractomètre et le mélange est ensuite immobilisé dans une résine époxy pour prévenir les risques de dispersion de matières radioactives.

IV.6 Mesures de surfaces spécifiques (méthode BET)

Les surfaces spécifiques des échantillons d'oxydes préparés dans le cadre de ce travail ont été déterminées par le modèle Brunauer, Emmett et Teller développé en 1938 (méthode BET). La méthode est fondée sur la propriété d'adsorption physique d'un gaz inerte (physisorption) à la surface d'un solide. La quantité de gaz adsorbée sur la surface d'un matériau de masse connue est mesurée en traçant un isotherme d'adsorption. L'aire massique (surface spécifique du matériau) peut ensuite être déterminée. La masse de l'échantillon placé dans un tube prévu pour les mesures d'adsorption/désorption de gaz est d'abord déterminée à l'aide d'une balance de précision. La première étape consiste à éliminer l'eau et les éventuels gaz adsorbés en surface du matériau en réalisant un dégazage en température (200°C) et sous vide pendant une nuit (environ 12 h). Ensuite, les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption de diazote (à 77 K) en plaçant les tubes dans un appareil de modèle Micromeritics Gemini 2360 (installation Atalante) ou de modèle Micromeritics ASAP 2020 (installation ICSM). Des étalons

sont régulièrement utilisés afin de contrôler le fonctionnement des appareillages. Dans ces conditions, la limite de quantification est d'environ $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une incertitude d'environ 5 %.

IV.7 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la topologie de surface d'échantillons solides. Elle repose principalement sur la détection des électrons résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons lors de son balayage à la surface de l'échantillon. Lorsqu'un faisceau d'électrons (appelés électrons primaires) très fin pénètre à la surface d'un échantillon solide, plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu : des interactions inélastiques (transfert d'énergie aux électrons des orbitales atomiques et rayonnement de freinage) ou élastiques (diffusion des électrons incidents avec faible perte d'énergie). Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons secondaires (issus des chocs inélastiques des électrons primaires avec les électrons orbitaux) permettent la visualisation topographique de l'échantillon alors que les électrons rétrodiffusés (issus de chocs élastiques avec les noyaux atomiques) permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon (contraste de phase). En effet, ces derniers sont sensibles au numéro atomique de l'atome et le nombre d'électrons réfléchis augmente avec le nombre de protons du noyau. Les échantillons de plutonium ont été analysés sur l'installation Atalante à l'aide d'un MEB Zeiss Supra 55 WDS nucléarisé. Auparavant, les poudres ont été déposées sur une pastille adhésive double face conductrice (en carbone) collée au préalable sur un porte échantillon MEB en inox. Les échantillons liquides ont été déposés par goutte directement sur les pastilles adhésives puis laissés à évaporer avant analyse. Les échantillons ont été métallisés à l'or pendant 3 min. Les échantillons analysés à l'ICSM (ex : CeO_2 , ThO_2) ont été caractérisés avec un MEB environnemental Quanta 200 ESEM FEG. Les poudres ont été déposées sur un support avec une pastille adhésive et ont été directement analysées au MEB sans étape de métallisation.

IV.8 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est basée sur l'interaction des électrons avec la matière. Un faisceau d'électrons extraits d'un filament par chauffage est accéléré par une forte tension au niveau d'un canon. Des champs magnétiques permettent sa focalisation vers l'échantillon. Une lentille magnétique permet de former une image à partir des électrons qui interagissent avec la matière. Cette technique permet d'obtenir des informations de natures géométrique et chimique. L'utilisation d'un filtre ou d'un analyseur d'énergie permet la séparation des électrons provenant d'interactions élastiques ou inélastiques avec l'échantillon en fonction de leur énergie. Ainsi, les électrons élastiques permettent d'obtenir des informations sur la géométrie du matériau (ex : diffraction, imagerie) et les électrons inélastiques sur la nature chimique locale de l'objet (ex : liaisons, nature de l'élément, structure électronique). L'intérêt de la technique porte sur la résolution qu'elle permet d'obtenir qui est de l'ordre du dixième de nanomètre.

Les échantillons de plutonium ont été analysés au Joint Research Center à l'Institut des Transuraniens (ITU) de Karlsruhe (Allemagne). Les mesures ont été réalisées en collaboration avec T. Wiss et Oliver Dieste-Blanco. Durant la thèse, une période de deux semaines au sein des laboratoires a été effectuée grâce à un programme européen (Talisman). Les images ont été

enregistrées par T. Wiss et O. Dieste-Blanco et les traitements des résultats ont été faits grâce à une collaboration entre les deux laboratoires (ICSM-ITU). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission à haute résolution TecnaiG2 (FEI™) 200 kV. Ce microscope est équipé d'un canon modifié pour l'analyse d'échantillons radioactifs : une boîte à gants est reliée au canon et maintient le confinement de la matière. Pour les échantillons liquides (colloïdes), une goutte a été déposée sur une grille d'analyse (or) puis laissée séchée à l'air libre avant analyse. Pour les échantillons solides (PuO₂), quelques mg d'oxyde ont été mis en suspension dans de l'eau pure, dispersés dans un bac à ultrasons pendant quelques minutes, puis déposés et séchés selon le même protocole que pour les échantillons liquides. Les échantillons de ThO₂ ont été mesurés à l'université d'Aix-Marseille au laboratoire CINAM (Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille) à l'aide d'un MET à haute résolution de modèle JEOL JEM-3010. La préparation des échantillons a été réalisée selon un protocole identique sur des grilles en cuivre. La taille moyenne des particules a été mesurée à l'aide du logiciel ImageJ en prenant les mesures pour environ 50 particules différentes sur chaque échantillon.

IV.9 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les techniques de spectroscopie électronique sont basées sur la structure électronique des molécules et atomes et leur interaction avec les rayons X. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique qui mesure le coefficient d'absorption d'une substance en fonction de l'énergie incidente d'un photon X obtenu par rayonnement. Il correspond à l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon X. Cette technique permet alors de déterminer la structure locale et la structure électronique des atomes absorbeurs. L'étude des seuils d'absorption dans le domaine des rayons X permet l'obtention d'informations concernant les éléments absorbants. En fonction de l'énergie incidente, plusieurs spectres et différentes données peuvent être obtenus.

Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 2s de l'atome absorbeur (en restant inférieure à l'énergie de première ionisation), les transitions ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Cette région (avant la rampe d'absorption) est appelée pré-seuil. Lorsque l'énergie du photon augmente (de quelques eV avant le seuil à 50 eV au-delà), une augmentation importante du coefficient d'absorption est observée : c'est le seuil. Lorsque l'énergie devient légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation, des transitions vers les états du continuum surviennent. Un photoélectron est émis avec une énergie cinétique faible et un important libre parcours moyen : c'est la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) du spectre. Le traitement de la partie XANES permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et la densité électronique de l'absorbeur. Ces informations sont qualitatives et permettent par exemple de caractériser le degré d'oxydation de l'élément absorbeur. De 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption, s'étend la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Elle correspond à l'éjection d'un électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. L'onde ainsi créée est diffusée par les atomes environnants. Des interférences sont donc observées entre l'onde sortante de l'atome absorbeur et cette même onde diffusée par les atomes voisins. Des oscillations XAFS résultant, après le seuil d'interférences constructives et destructives peuvent alors être observées. Le traitement des

données relatives au signal EXAFS conduisent à des informations détaillées sur la structure atomique locale de l'absorbeur : distances entre atomes, distribution radiale, nombre de voisins, etc.

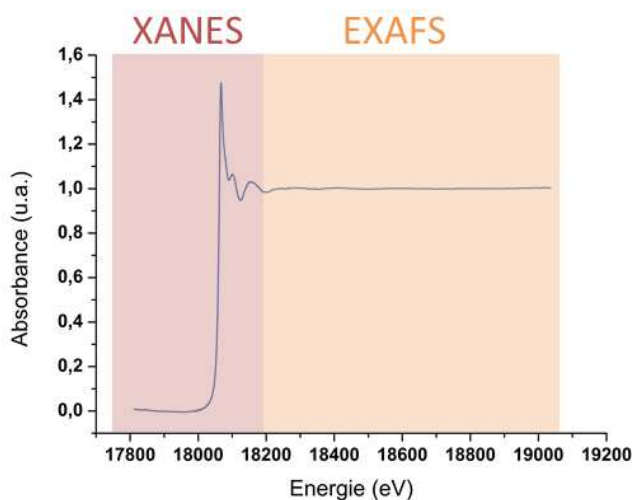


Figure 32 : Schéma permettant d'observer les principales régions des spectres obtenus par spectroscopie XAFS.

Les mesures d'EXAFS et de XANES ont été réalisées à l'ESRF Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne de Rossendorf (BM20-ROBL) grâce à la collaboration mise en place entre les équipes de l'institut de Rossendorf (A. Rossberg, C. Hennig), du CEA Marcoule-DMRC (T. Dumas) et le LSFC-ICSM. Deux séries d'analyses de 4 jours ont été effectuées au cours de cette thèse. Les échantillons ont été préparés au sein du laboratoire LPCA-L18 à Atalante, les spectres EXAFS/XANES ont été enregistrés par les équipes de Rossendorf avec la présence de l'équipe du LSFC-ICSM, et les résultats ont été traités en collaboration avec T. Dumas.

Les mesures ont été réalisées en utilisant un monochromateur à double cristal Si(111). La ligne BM20 est équipée d'un collimateur et d'un miroir focalisant le faisceau qui est réduit à une taille de 3 x 1 mm. Les spectres ont été enregistrés en mode transmission ou fluorescence avec 3 chambres d'ionisation saturées en argon pour donner I_0 , I_1 et I_2 . L'énergie a été calibrée *in situ* en mesurant la dérivée première des spectres XANES de métal de Zr. Les spectres expérimentaux ont été enregistrés au seuil L_{III} du Pu. L'énergie d'ionisation E_0 a été préalablement définie au maximum de la ligne blanche puis a varié comme paramètre libre lors des simulations. L'analyse des données a ensuite été réalisée par les logiciels Athena et Artemis avec les extensions IFEFFIT. Les amplitudes et phases des transformées de Fourier ont été obtenues grâce à FEFF8.4. Les échantillons solides ont été analysés sous forme de pastille de BN (environ 5 mg d'oxyde pour 200 mg de BN) dans des supports d'échantillons fournis par l'ESRF et conditionnés sous double manche vinyle. Les échantillons liquides ont été analysés après dilutions éventuelles (pour limiter la quantité de matière lors des transports et être en accord avec l'activité globale admise lors d'une expérience en actif sur la ligne ROBL) dans des supports d'échantillons fournis par l'ESRF ou mis au point au CEA Marcoule (cadre métallique permettant de disposer plusieurs échantillons en série).

Des mesures avec des rayons X mous (NEXAFS - Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) ont été effectuées au Laboratoire National de Lawrence Berkeley (LBNL, USA) sur la ligne 11.0.2 de l'installation Advanced Light Source. Les échantillons ont été préparés au sein du laboratoire

Atalante LCPA-L18 et les analyses ont été effectuées par T. Dumas (CEA-Marcoule-DMRC) en collaborations avec les équipes du LBNL (D. Shuh et T. Tyliszczak). Les résultats ont été exploités en collaboration avec T. Dumas.

La technique NEXAFS est analogue au XANES mais utilise des rayons X mous. Par ailleurs, la ligne est équipée d'un microscope aux rayons X (STXM). Il permet de cibler une zone avec le faisceau X pour balayer l'échantillon. L'intensité du signal transmis en STXM est enregistrée en fonction de la position de l'échantillon synchronisé par un interféromètre pour obtenir des images aux rayons X contrastées par densité optique. La résolution des images est déterminée à partir de la taille du faisceau soit environ 25 nm. Cette technique permet l'analyse d'échantillons aqueux et les dommages causés par les rayonnements sont plus faibles que ceux observés en microscope électronique en transmission. La gamme d'énergie disponible est d'environ 100 à 2000 eV et la résolution en énergie des mesures est inférieure à 0,1 eV au seuil K de l'oxygène. Les cartographies et les spectres NEXAFS ont été obtenus en utilisant différents domaines d'énergie (de 520 à 600 eV pour le seuil K de l'oxygène et 750 à 890 pour les seuils $N_{4,5}$ du Pu) avec la procédure STAKS implémentée dans le logiciel aXis 2000. Les échantillons pour le NEXAFS ont été analysés après dépôt et séchage d'une goutte sur une fenêtre de Si_3N_4 .

IV.10 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Des calculs DFT ont été réalisés grâce à une collaboration avec le département DMRC du CEA-Marcoule et plus précisément avec D. Guillaumont qui a réalisé les différentes simulations.

Pour déterminer le nombre exact de molécules d'eau dans le plan équatorial du Pu(V), les complexes $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ et $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$ ont été générés par calculs DFT (B3LYP). Les spectres EXAFS *ab initio* associés ont été simulés en utilisant les paramètres structuraux issus de la DFT (longueurs des liaisons et facteurs de Debye-Waller), sans ajustement supplémentaire, pour discriminer les différentes sphères de solvation de l'ion Pu(V). Le facteur d'amplitude S_0^2 a été fixé à 0,9 comme pour les ajustements EXAFS pour les échantillons liquides.

Le prérequis de cette méthode est la reproduction fidèle par simulation des longueurs de liaisons par le modèle de la chimie quantique. Il a été montré précédemment qu'il est possible de reproduire de façon précise les spectres EXAFS expérimentaux des composés actinides par cette méthodologie.[149, 150] En effet, des études préliminaires sur l'ion uranyle aqueux, qui est bien caractérisé dans la littérature, ont été effectuées. En solution aqueuse, cette espèce est connue pour être présente avec 5 molécules d'eau coordonnées dans le plan équatorial.[151] Des études de DFT précédentes ont montré que l'ion uranyle présente une seconde sphère d'hydratation en accord avec les résultats expérimentaux pour les paramètres structuraux.[152, 153] Pour notre étude, les paramètres structuraux ont été calculés pour les complexes d'actinyles avec deux sphères de solvation de molécules d'eau. L'effet du solvant sur la seconde sphère d'hydratation a été pris en compte à travers un modèle de continuum. Les longueurs de liaisons ont été calculées par DFT (B3LYP) pour le complexe $UO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^{2+}$. Les distances prédites pour $U-O_{yl}$ et $U-O_{eq}$ sont égales respectivement à 1,773 Å et 2,445 Å, ce qui est en accord avec les données expérimentales déterminées par EXAFS en solutions aqueuses (les valeurs reportées sont comprises entre 1,76 et 1,78 Å pour les distances $U-O_{yl}$ et

de 2,40 à 2,42 Å pour les distances U-O_{eq}).[69, 154-156] Les valeurs relativement proches des valeurs expérimentales (à 0,04 Å près) pour l'ion uranyle valident l'approche utilisée pour reproduire les paramètres structuraux pour PuO₂⁺.

IV.11 RMN et susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est la capacité d'un élément à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. Les moments magnétiques électroniques et nucléaires des matériaux se répartissent en différents niveaux d'énergie. Ainsi, pour un spin ½ le moment magnétique peut prendre deux positions : parallèle ou anti-parallèle. Les spectres RMN ¹H de solutions de plutonium ont été enregistrés en utilisant un spectromètre de 400 MHz de modèle Agilent DD2. Les mesures ont été réalisées grâce à une collaboration avec le laboratoire Atalante-LN1, avec l'aide notamment de C. Berthon. Les échantillons ont été préparés au sein du laboratoire LCPA-L18 puis analysés en RMN. Le traitement des résultats a été effectué en collaboration avec C. Berthon.

Pour l'analyse, un système de double tube a été utilisé. Un premier tube contient du *tert*-butanol (*t*-BuOH) pour mesurer le déplacement chimique de référence. Un deuxième tube contenant l'échantillon à étudier et du *t*-BuOH est inséré dans le premier. Le schéma du système utilisé est présenté Figure 33.

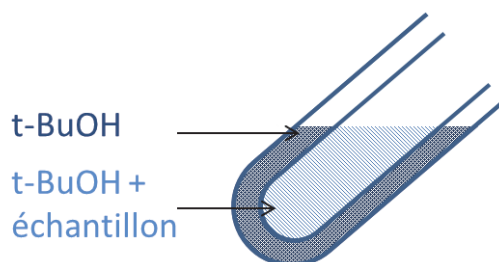


Figure 33 : Système de double tube utilisé pour les mesures de susceptibilité magnétique (méthode d'Evans).

La mesure de la différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre le signal du *t*-BuOH contenu dans l'échantillon et celui utilisé de référence est effectuée par la méthode d'Evans.[157] Ainsi, la susceptibilité magnétique molaire (χ_M) peut être calculée par l'équation (91) à partir de la variation des déplacements chimiques ($\Delta\delta = \delta_{t\text{-BuOH}+\text{éch}} - \delta_{t\text{-BuOH}}$). Les mesures ont été réalisées sur une plage de température allant de 5°C à 50°C avec un pas de 5°C. Pour vérifier la stabilité des solutions et l'absence de réactions chimiques au cours des mesures RMN, une analyse Vis-NIR de la solution étudiée a été réalisée avant et après expérience.

$$\chi_M = \frac{3 \Delta\delta}{10^3 C} \quad (91)$$

Avec $\Delta\delta$ la variation de déplacement chimique du signal du *tert*-butanol entre la référence et la solution d'analyse, χ_M la susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon (en m³.mol⁻¹) et C la concentration de la solution (en M).

CHAPITRE 3

Etude de la cinétique de formation de H_2O_2 dans l'eau pure et en solution aqueuse nitrique sous atmosphère d' O_2

Ce premier chapitre vise à étudier le comportement sous irradiation ultrasonore de l'eau pure et de solutions aqueuses d'acide nitrique en fonction de l'atmosphère gazeuse. L'objet de cette étude préliminaire consiste à caractériser les rendements de formation de H_2O_2 dans différentes conditions expérimentales dans le but de prévoir et de mieux appréhender les cinétiques rédox des ions Pu en solution aqueuse sous irradiation ultrasonore. Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2016 dans *Ultrasonics Sonochemistry*. [158]

I. Suivi de la formation de H_2O_2

I.1 A basse fréquence ultrasonore

Les cinétiques de formation de H_2O_2 ont été suivies à basse fréquence ultrasonore ($f = 20 \text{ kHz}$, $P_{ac} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$, 21°C). Deux milieux ont été étudiés : l'eau pure et en solution aqueuse d'acide nitrique 1 M (en présence d'agent anti-nitieux $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ (NH) 0,1 M), sous atmosphère d'Ar (Figure 34 a.) et d'Ar/ $20\%\text{O}_2$ (Figure 34 b.). Les incertitudes sont estimées à 10% et ne sont pas reportées sur les figures par souci de lisibilité des graphiques. Les points bleus représentent les données observées dans l'eau pure alors que les rouges représentent le milieu nitrique en présence de NH. En accord avec la littérature, le peroxyde d'hydrogène s'accumule en solution selon une loi cinétique d'ordre zéro avec une vitesse de formation initiale ($W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$) consignée dans le Tableau 4.

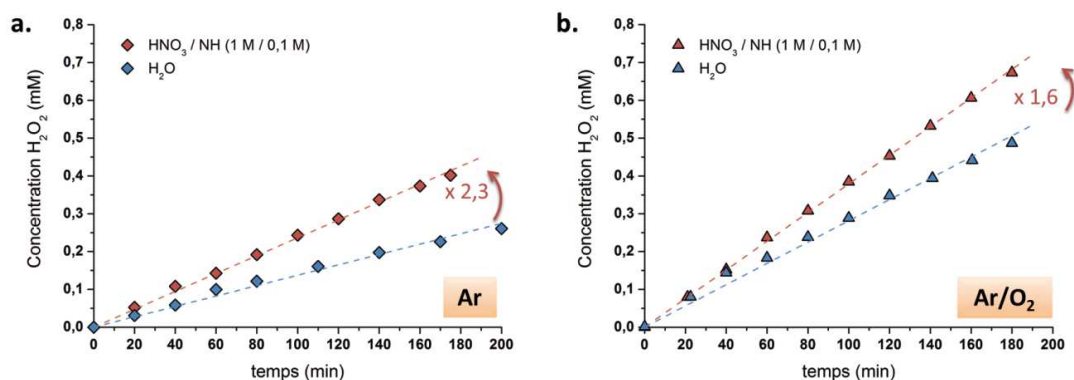


Figure 34 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse ($f = 20 \text{ kHz}$, $P_{ac} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$) dans l'eau pure (en bleu) et dans HNO_3 1 M/ $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 0,1 M (en rouge) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d'Ar/ O_2 .

Tableau 4 : Vitesses de formation du peroxyde d'hydrogène ($W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$) mesurées pendant la sonolyse de H_2O et de HNO_3 1 M (en présence de NH 0,1 M) sous Ar et Ar/O_2 en fonction de la fréquence ultrasonore ($T = 21^\circ\text{C}$).

f (kHz)	P_{ac} ($\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ en $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$			
		H_2O		HNO_3 1 M / NH 0,1 M	
		Ar	Ar/O_2	Ar	Ar/O_2
20	0,37	$1,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,4$
207	0,16	$2,1 \pm 0,2$	$14,6 \pm 1,5$	$4,3 \pm 0,4$	$10,4 \pm 1,0$
615	0,17	$2,6 \pm 0,3$	$14,3 \pm 1,4$	$4,7 \pm 0,5$	$10,8 \pm 1,1$
615	0,21	$3,8 \pm 0,4$	$19,6 \pm 2,0$	$6,0 \pm 0,6$	$14,2 \pm 1,4$

Dans l'eau pure, la vitesse de formation de H_2O_2 est 2,5 fois plus importante sous atmosphère d' Ar/O_2 que sous Ar pur, ce qui est en accord avec la littérature.[119] Ce phénomène peut s'expliquer par le piégeage des radicaux H^\cdot par l'oxygène moléculaire O_2 à l'intérieur des bulles de cavitation (réaction (92)). Cette réaction limite la recombinaison des radicaux H^\cdot et OH^\cdot et génère des radicaux hydroperoxydes pouvant conduire à la formation de H_2O_2 selon la réaction (93).



En solution aqueuse nitrique (en présence d'agent anti-nitreux) et sous atmosphère d'Ar, la vitesse de formation de H_2O_2 est augmentée d'environ 2,3 fois par rapport à celle observée dans l'eau pure. Cette observation est en accord avec la littérature et peut être attribuée à la réaction de piégeage des radicaux OH^\cdot par les ions nitrates (réactions (94) et (95)).[90, 100, 105] L'espèce alors formée peut être hydrolysée conduisant ainsi à la formation de H_2O_2 . Dans ce mécanisme, un seul radical OH^\cdot est nécessaire à la formation de H_2O_2 alors que deux sont requis dans l'eau pure (Ar).



La sonolyse d'une même solution nitrique sous atmosphère d' Ar/O_2 montre également une augmentation des vitesses de production de H_2O_2 par rapport à celles observées sous bullage d'Ar pur (la vitesse de formation est multipliée par environ 1,6).

D'une manière plus générale, il apparaît qu'à 20 kHz, les vitesses les plus importantes sont observées en milieu nitrique sous atmosphère d' Ar/O_2 . Dans ce milieu, la vitesse d'accumulation de H_2O_2 est en effet 3,5 fois supérieure à celle observée dans l'eau pure sous Ar. Il est cependant à noter que l'effet de l'atmosphère d' Ar/O_2 envers $W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ semble moins important en milieu nitrique que dans l'eau pure (milieu nitrique : $W_0(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Ar}/\text{O}_2} / W_0(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Ar}} = 1,6$; eau pure : $W_0(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Ar}/\text{O}_2} / W_0(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{Ar}} = 2,3$)

I.2 A haute fréquence ultrasonore

De même qu'à basse fréquence ultrasonore, les cinétiques de formation de H_2O_2 dans l'eau pure et en solution aqueuse d'acide nitrique 1 M (en présence de $N_2H_5NO_3$ (NH) 0,1 M) ont été étudiées à haute fréquence ultrasonore ($f = 207$ kHz et 615 kHz). L'évolution de la concentration de H_2O_2 en solution en fonction de l'atmosphère gazeuse et de la fréquence ultrasonore est présentée Figure 35 (Figure 35 a. sous atmosphère d'Ar et Figure 35 b. sous atmosphère d'Ar/20% O_2). Les incertitudes sont estimées à 10% et ne sont pas reportées sur les figures par souci de lisibilité des graphiques. Les données bleues représentent les mesures observées dans l'eau pure alors que les données rouges illustrent celles relatives au milieu nitrique. En accord avec les observations rapportées à basse fréquence ultrasonore (20 kHz), le peroxyde d'hydrogène s'accumule en solution selon une loi cinétique d'ordre zéro. Les vitesses, ainsi que les rendements de formation correspondants (G , en $\mu\text{mol.kj}^{-1}$), sont respectivement présentés dans le Tableau 4 et le Tableau 5. L'utilisation du rendement de formation G permet de s'affranchir des différences de volumes traités et des variations de puissances acoustiques entre les expériences.

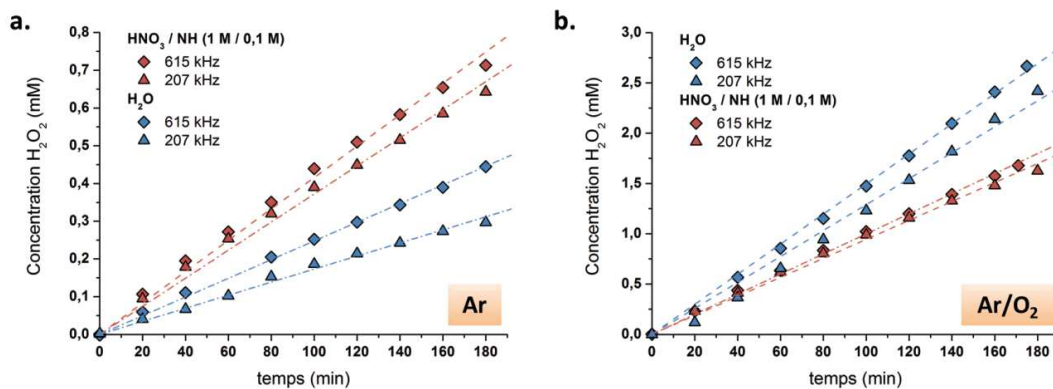


Figure 35 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse ($f = 615$ kHz, $P_{ac} = 0,17$ W.mL $^{-1}$ et $f = 207$ kHz, $P_{ac} = 0,16$ W.mL $^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$), dans l'eau pure (données bleues) et dans HNO_3 1 M/ $N_2H_5NO_3$ 0,1 M (données rouges) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d'Ar/ O_2 .

Tableau 5 : Rendements de formation du peroxyde d'hydrogène (G , $\mu\text{mol.kj}^{-1}$) mesurés lors de la sonolyse de H_2O et de HNO_3 1 M (en présence de NH 0,1 M) sous Ar et Ar/ O_2 en fonction de la fréquence ultrasonore ($T = 21^\circ\text{C}$).

f (kHz)	G en $\mu\text{mol.kj}^{-1}$			
	H_2O		HNO_3 1 M / NH 0,1M	
	Ar	Ar/ O_2	Ar	Ar/ O_2
20	$0,050 \pm 0,005$	$0,13 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$
207	$0,22 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,2$	$0,45 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$
615	$0,25 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,1$	$0,46 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$

Quelles que soient les conditions expérimentales, les rendements en H_2O_2 observés en solution augmentent à haute fréquence ultrasonore ; les cinétiques les plus importantes sont observées à 615 kHz. En accord avec la littérature,[124] ces résultats peuvent s'expliquer par plusieurs phénomènes ayant lieu à haute fréquence ultrasonore :

- (i) l'augmentation du nombre de bulles de cavitation,[111]
- (ii) la diminution de la période des ondes ultrasonores et l'augmentation du ratio surface sur volume (S/V) des bulles de cavitation conduisant à une amélioration de la diffusion rectifiée (échange à l'interface bulle solution),[109, 110, 124]

- (iii) l'augmentation de la température à l'intérieur des bulles de cavitation favorisant la dissociation des molécules d'oxygène.[124, 159]

En particulier, les rendements de formation de H_2O_2 plus élevés à haute fréquence ultrasonore dans l'eau pure (en comparaison des résultats obtenus à 20 kHz) sont attribués à une dissociation des molécules d'oxygène plus efficace à l'intérieur des bulles de cavitation (réactions (96)-(98)).[124, 160]



Sous Ar, les rendements de formation en peroxyde d'hydrogène (G , $\mu\text{mol.kJ}^{-1}$) sont plus importants en solution aqueuse nitrique que dans l'eau pure en accord avec les résultats obtenus à 20 kHz (Figure 34). Par exemple, à 615 kHz sous Ar, il est mesuré un rendement de $0,46 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$ en milieu nitrique, contre $0,25 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$ dans l'eau pure. Cependant, sous Ar/O_2 , une tendance inverse est observée : de plus grandes vitesses d'accumulation en H_2O_2 sont observées dans l'eau pure par rapport à l'acide nitrique en présence d'agent anti-nitreux ($1,40 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$ contre $1,06 \mu\text{mol.kJ}^{-1}$, respectivement à 615 kHz ; Figure 35). Cette tendance inverse est aussi confirmée lorsque la puissance acoustique appliquée augmente à $0,21 \text{ W.mL}^{-1}$ (Figure 36).

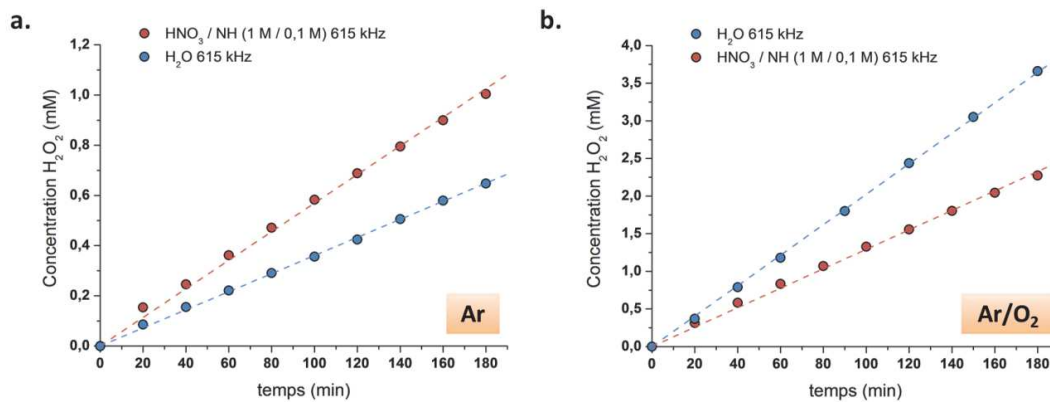


Figure 36 : Accumulation de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse ($f = 615 \text{ kHz}$, $P_{ac} = 0,21 \text{ W.mL}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$) dans l'eau pure (courbes bleues) et dans $HNO_3 \text{ 1 M}/N_2H_5NO_3 \text{ 0,1 M}$ (courbes rouges) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d' Ar/O_2 .

Des expériences similaires ont été menées pour des concentrations en acide nitrique comprises entre 2 et 3 M à une fréquence de 615 kHz ($P_{ac} = 0,17 \text{ W.mL}^{-1}$). Les résultats correspondants sont présentés Figure 37 et les vitesses de formation sont consignées dans le Tableau 6. Une évolution linéaire des vitesses de formation de H_2O_2 en fonction de la concentration en acide nitrique est observée. La pente obtenue est cependant plus importante sous atmosphère d'Ar, que sous Ar/O_2 . Quelle que soit la concentration en acide nitrique employée (de 0 à 3 M), il apparaît que le rendement de formation en H_2O_2 est toujours plus important dans l'eau pure sous atmosphère Ar/O_2 à la différence des observations faites à 20 kHz. Afin d'expliquer les rendements inattendus observés pour H_2O_2 à haute fréquence ultrasonore en solution aqueuse nitrique sous atmosphère Ar/O_2 , des études supplémentaires ont été menées concernant :

(i) l'effet de l'agent anti-nitreux, (ii) la formation des gaz NO_x et (iii) la formation de HNO₂ en l'absence d'agent anti-nitreux.

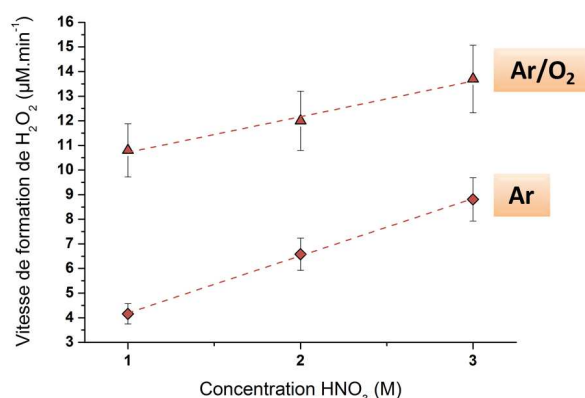


Figure 37 : Vitesses de formation de H₂O₂ en fonction de la concentration en HNO₃ en présence d'anti-nitreux (NH 0,1 M) sous ultrasons (f = 615 kHz, P_{ac} = 0,17 W.mL⁻¹, T = 21°C) sous Ar et Ar/O₂.

Tableau 6 : Vitesses de formation de H₂O₂ (W₀(H₂O₂), µM.min⁻¹) mesurées pendant la sonolyse haute fréquence (f = 207 kHz, P_{ac} = 0,17 W.mL⁻¹, T = 21°C) d'une solution nitrique sous Ar et Ar/O₂ en fonction de la concentration en HNO₃ (en présence de NH 0,1 M).

Gaz	W ₀ (H ₂ O ₂) en µM.min ⁻¹			
	H ₂ O	HNO ₃ 1 M /NH 0,1 M	HNO ₃ 2 M /NH 0,1 M	HNO ₃ 3 M /NH 0,1 M
Ar	2,1 ± 0,2	4,3 ± 0,4	6,6 ± 0,7	8,8 ± 0,9
Ar/O ₂	14,6 ± 1,5	10,4 ± 1,0	12,0 ± 1,2	13,7 ± 1,4

II. Effet de l'agent anti-nitreux

Afin d'évaluer le rôle de l'agent anti-nitreux sur les cinétiques de formation de H₂O₂, ces dernières ont été étudiées en milieu nitrique en présence d'acide sulfamique (NH₂SO₃H) comme alternative au nitrate d'hydrazinum (N₂H₅NO₃). Une réaction entre le nitrate d'hydrazinum et les produits de sonolyse tels que OH[·] ou H₂O₂ pourraient expliquer les différences observées précédemment. En effet, l'acide sulfamique est connu pour avoir une faible réactivité vis-à-vis de OH[·] et a déjà été utilisé dans la littérature en milieu nitrique en tant que piègeur de HNO₂. [100] Il est à noter cependant que son oxydation peut entraîner la corrosion du titane de la sonotrode, susceptible de complexer H₂O₂ à basse fréquence. Les cinétiques de formation de H₂O₂ à 615 kHz observées en fonction de l'agent anti-nitreux et de l'atmosphère gazeuse (Ar ou Ar/20%O₂) sont présentées Figure 38. Les incertitudes sont estimées à 10% et ne sont pas reportées sur les figures par souci de lisibilité des graphiques. Les données en couleur bleue illustrent les résultats obtenus lors de la sonolyse d'une solution aqueuse d'acide nitrique 1 M en présence de NH 0,1 M alors que les données de couleur rouge traduisent les observations en présence de NH₂SO₃H 0,1 M. Le peroxyde d'hydrogène est formé selon une loi cinétique d'ordre zéro et les rendements de formation correspondants (G, en µmol.kJ⁻¹) sont présentés en Tableau 7. Quelle que soit l'atmosphère gazeuse, aucune variation significative n'est observée entre les deux agents anti-nitreux, ce qui indique que cette espèce n'a pas d'effet significatif sur les différences de cinétiques de formation de H₂O₂ observées à haute et basse fréquence ultrasonore.

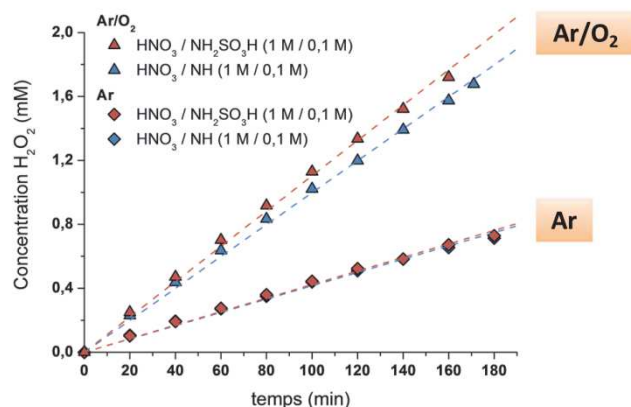


Figure 38 : Accumulation de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse dans l'acide nitrique 1 M en présence d'acide sulfamique 0,1 M (données rouges) ou de nitrate d'hydrazinium 0,1 M (données bleues) sous atmosphère Ar ou Ar/O₂ à haute fréquence ultrasonore ($f = 615 \text{ kHz}$, $P_{ac} = 0,17 \text{ W.mL}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$).

Tableau 7 : Vitesses ($W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, $\mu\text{M.min}^{-1}$) et rendements de formation du peroxyde d'hydrogène (G , $\mu\text{mol.kJ}^{-1}$) mesurés pendant la sonolyse de HNO_3 1 M en présence de nitrate d'hydrazinium 0,1 M ou d'acide sulfamique 0,1 M sous Ar ou Ar/O₂ à haute fréquence ultrasonore ($f = 615 \text{ kHz}$, $P_{ac} = 0,17 \text{ W.mL}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$).

	HNO_3 1 M / NH 0,1M		HNO_3 1 M / $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 M	
	Ar	Ar/O ₂	Ar	Ar/O ₂
$W_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ en $\mu\text{M.min}^{-1}$	$4,7 \pm 0,5$	$10,8 \pm 1,1$	$4,6 \pm 0,5$	$11,6 \pm 1,2$
G en $\mu\text{mol.kJ}^{-1}$	$0,46 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$

III. Formation de NO_x

Une autre hypothèse avancée permettant d'expliquer la tendance inverse observée sous atmosphère Ar/O₂ en milieu nitrique consiste en la génération d'espèces réactives (NO_x) par sonolyse de l'acide nitrique à haute fréquence ultrasonore. En effet, comme vu dans la partie bibliographique, des oxydes d'azote peuvent se former lors de la sonolyse de l'acide nitrique, [105] sans être pour autant piégés par les agents anti-nitreux. Ces espèces peuvent alors potentiellement jouer un rôle sur la cinétique d'accumulation de H_2O_2 en solution. Afin d'évaluer cette hypothèse, la formation de NO_x lors des sonolyses a été évaluée par analyse de l'atmosphère gazeuse en sortie de réacteur par spectrométrie de masse. Dans ces conditions expérimentales, les NO_x sont supposés résulter principalement de la dégradation de l'acide nitreux sous ultrasons (réaction (99)).



Afin de faciliter les observations des effets sonochimiques lors de la sonolyse de l'acide nitrique, les expériences ont été menées en milieu nitrique 3 M. La Figure 39 illustre les cinétiques de formation de NO observées sous Ar ou Ar/O₂, à haute (615 kHz , $0,17 \text{ W.mL}^{-1}$) et basse fréquence ultrasonore (20 kHz , $0,37 \text{ W.mL}^{-1}$).

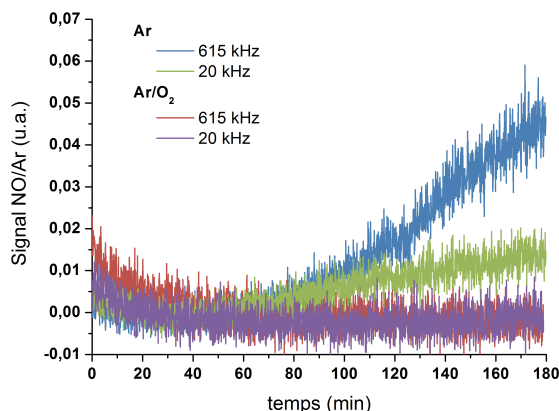
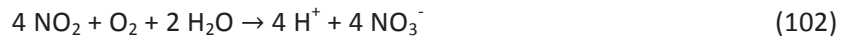


Figure 39 : Signal de NO suivi par spectrométrie de masse en fonction du temps de sonolyse dans l'acide nitrique 3 M sous Ar ou Ar/O₂, à basse et haute fréquences ultrasonores ($f = 20$ kHz, $P_{ac} = 0,37$ W.mL⁻¹ et $f = 615$ kHz, $P_{ac} = 0,17$ W.mL⁻¹, $T = 21^{\circ}\text{C}$).

Sous atmosphère d'Ar, la formation de NO est observée après environ 60 min de sonolyse quelle que soit la fréquence ultrasonore employée. On remarque cependant que le signal attribué à cette espèce augmente de façon importante avec la fréquence ultrasonore. Ces résultats sont en accord avec la littérature, de plus forts rendements de formation d'espèces réactives sont en effet généralement observés avec l'augmentation de la fréquence ultrasonore.[105] Ces résultats démontrent notamment que les rendements sonolytiques de l'acide nitrique dépendent fortement de la fréquence appliquée. Dans des solutions d'acide nitrique relativement diluées, la décomposition des ions nitrates a lieu à l'interface bulle/solution. Or, il est connu que la taille des bulles de cavitation à haute fréquence est plus petite qu'à basse fréquence ultrasonore, ce qui a pour effet d'augmenter la surface d'échange (ratio surface/volume plus important) et donc d'améliorer la réactivité des ions nitrates situés à la surface des bulles. Ce phénomène peut aussi être accentué par une plus grande population de bulles à haute fréquence.[111]

Sous atmosphère d'Ar/O₂, NO n'est pas observé quelle que soit la fréquence ultrasonore utilisée (Figure 39). Ceci peut s'expliquer par la réaction d'oxydation de NO par O₂ à l'intérieur de la bulle de cavitation de façon similaire au procédé Ostwald utilisé pour la production de HNO₃ (réaction (100)).[161, 162] Dans ces conditions, le NO résultant de la dégradation sonolytique de l'acide nitrique peut être considéré comme un consommateur d'O₂ à l'intérieur des bulles de cavitation diminuant ainsi les rendements de formation de H₂O₂ sous Ar/O₂. Comme vu précédemment, la vitesse de formation de H₂O₂ peut être fortement améliorée en présence d'O₂ dans les bulles de cavitation ; une diminution de la concentration d'O₂ à l'intérieur des bulles de cavitation par réaction avec NO peut alors expliquer les différences observées. Cependant, la formation de NO₂ n'a pas été détectée lors des différentes expériences dans les conditions d'études. Des études précédentes ont montré que NO₂ peut être observé lorsque la concentration en HNO₂ atteint un état stationnaire sous ultrasons.[105] L'absence de NO₂ en phase gaz peut résulter de son hydrolyse ou alors de sa réaction avec O₂ comme décrit par Vialard (réactions (101) et (102)) et mis en évidence lors du procédé Ostwald.[161, 162]



Finalement, on peut conclure que la diminution du rendement de formation de H_2O_2 à haute fréquence ultrasonore dans l'acide nitrique sous atmosphère oxygénée n'est probablement pas liée à l'interaction directe de H_2O_2 avec les NO_x mais résulte plutôt de la diminution de la concentration en O_2 dans les bulles de cavitation. Cette conclusion présume que la sonolyse de l'acide nitrique est plus importante à haute fréquence ultrasonore avec pour conséquence une augmentation des rendements de formation des NO_x . Les cinétiques de formation de HNO_2 sous irradiation ultrasonore ont été étudiées lors de la sonolyse de HNO_3 en l'absence d'agent anti-nitreux afin de confirmer cette hypothèse.

IV. Formation de HNO_2

La formation de HNO_2 a été étudiée en milieu nitrique 3 M sous atmosphère d'Ar et d'Ar/ O_2 lors de la sonolyse à haute et basse fréquence ultrasonore (respectivement 615 kHz, à $0,17 \text{ W.mL}^{-1}$ et 20 kHz, à $0,37 \text{ W.mL}^{-1}$). L'évolution de la concentration en HNO_2 en solution a été suivie par spectrophotométrie Vis-NIR en utilisant la méthode de Griess (voir Annexe 4). La Figure 40 a. illustre la concentration de HNO_2 observée en solution ($[\text{HNO}_2]_{\text{obs}}$). Cependant, HNO_2 réagit rapidement avec H_2O_2 formé lors de la sonolyse (réaction (103)). La concentration en HNO_2 mesurée en solution par spectroscopie d'absorption Vis-NIR représente donc sa concentration résiduelle après réaction avec H_2O_2 . La concentration totale en HNO_2 ($[\text{HNO}_2]_{\text{tot}}$) est calculée à partir de la concentration en H_2O_2 mesurée lors de la sonolyse du milieu nitrique en présence d'anti-nitreux (réactions (103) et (104)) et est représentée Figure 40 b. [131] Les incertitudes sont estimées à 10% et ne sont pas reportées sur les figures par souci de lisibilité des graphiques. Les vitesses de formation et rendements correspondants sont présentés dans le Tableau 8.

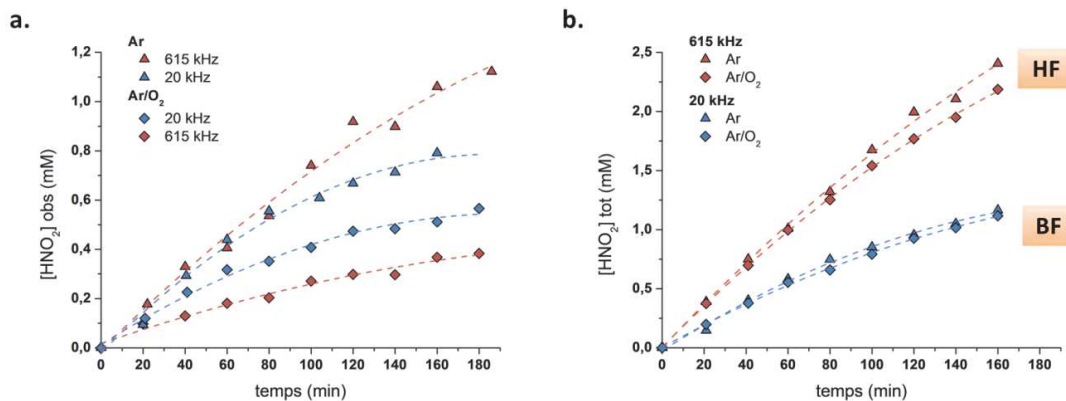


Figure 40 : Cinétiques de formation de HNO_2 en fonction du temps de sonolyse dans HNO_3 3 M sous Ar et Ar/ O_2 à basse fréquence ($f = 20 \text{ kHz}$, $P_{\text{ac}} = 0,37 \text{ W.mL}^{-1}$) (données bleues) et à haute fréquence ($f = 615 \text{ kHz}$, $P_{\text{ac}} = 0,17 \text{ W.mL}^{-1}$) (données rouges), (a.) après réaction avec H_2O_2 et (b.) avant réaction avec H_2O_2 ($T = 21^\circ\text{C}$).

Tableau 8 : Vitesses initiales de formation de l'acide nitreux HNO_2 ($W_0(\text{HNO}_2)$, $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$) avant et après réaction avec H_2O_2 mesurées lors de la sonolyse d'une solution aqueuse nitrique HNO_3 3 M sous Ar et Ar/ O_2 à basse ($f = 20$ kHz, $P_{ac} = 0,37 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) (données bleues) et à haute fréquence ($f = 615$ kHz, $P_{ac} = 0,17 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$) ultrasonore ($T = 21^\circ\text{C}$).

	615 kHz		20 kHz	
	Ar	Ar/ O_2	Ar	Ar/ O_2
$W_0(\text{HNO}_2)_{\text{obs}}$ en $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$	$6,9 \pm 0,7$	$2,9 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,8$	$5,3 \pm 0,5$
$W_0(\text{HNO}_2)_{\text{tot}}$ en $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$	$16,6 \pm 1,2$	$16,8 \pm 1,7$	$9,3 \pm 0,9$	$9,3 \pm 0,9$
G_{obs} en $\mu\text{mol}\cdot\text{kJ}^{-1}$	$0,7 \pm 0,07$	$0,3 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,02$
G_{tot} en $\mu\text{mol}\cdot\text{kJ}^{-1}$	$1,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,04$	$0,4 \pm 0,04$

En accord avec les mesures de NO réalisées précédemment (Figure 39), la sonolyse de HNO_3 est plus efficace à haute fréquence qu'à basse fréquence ultrasonore, et ce même à faible puissance acoustique. Cependant, la Figure 40.b. révèle que l'atmosphère oxygénée n'a pas d'effet significatif sur les cinétiques de formation de HNO_2 en solution. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans cette étude, HNO_2 en solution est principalement formé par la dégradation de l'acide nitrique en phase liquide, autour des bulles de cavitation. En revanche, la présence de NO dans les bulles de cavitation contribue fortement à la diminution de la concentration en O_2 à l'intérieur des bulles de cavitation et diminue ainsi la quantité de H_2O_2 disponible.

V. Conclusions

Dans cette première partie, les cinétiques de formation sonochimique de H_2O_2 ont été étudiées en fonction de différentes conditions expérimentales (fréquence ultrasonore, puissance acoustique, atmosphère gazeuse, milieu, etc.). Les résultats obtenus à basse fréquence ultrasonore (20 kHz) montrent que la formation de peroxyde d'hydrogène est favorisée en milieu nitrique (en présence d'anti-nitreux) quel que soit le gaz saturant utilisé. Des cinétiques plus importantes sont cependant observées sous atmosphère oxygénée (Ar/20% O_2). À 207 et 615 kHz (hautes fréquences), les rendements en H_2O_2 plus importants peuvent s'expliquer par (i) un nombre accru de bulles de cavitation, (ii) un ratio surface-sur-volume favorisant les échanges à l'interface bulle-solution (taille de bulle plus petite à haute fréquence), et (iii) une dissociation plus forte des molécules d' O_2 dans les bulles de cavitation. De façon surprenante, les tendances sont inversées à haute fréquence sous Ar/ O_2 : de plus fortes vitesses de production d' H_2O_2 sont observées dans l'eau pure par rapport au milieu nitrique. Les résultats d'étude indiquent une décomposition plus importante de l'acide nitrique à haute fréquence ultrasonore (indépendante de l'atmosphère gazeuse). Sous Ar/ O_2 , l'absence de NO en phase gaz suggère la consommation de ce dernier par l'oxygène. Un mécanisme catalytique de consommation de l'oxygène dans les bulles de cavitation a pu être proposé expliquant ainsi les différences de cinétiques observées.

Cette étude a permis de contrôler et maîtriser le fonctionnement des montages sonochimiques et de caractériser les rendements en H_2O_2 dans différentes conditions expérimentales. La connaissance des vitesses de formation de H_2O_2 dans ces différentes conditions expérimentales permettra de mieux appréhender le comportement des ions Pu en solution aqueuse sous

irradiation ultrasonore. En particulier, il apparait que la fréquence ultrasonore et l'atmosphère gazeuse sont des paramètres importants à maîtriser en vue de l'étude de cinétiques réactionnelles.

CHAPITRE 4

Synthèse de l'ion Pu(V) aqua par voie sonochimique et sa caractérisation par spectroscopies XAFS et RMN

L'objectif de l'étude décrite dans ce chapitre visait à réduire Pu(VI) en Pu(V) et forcer la dismutation de Pu(V) pour accumuler des colloïdes. Le Pu(V) possède cependant une réactivité particulière et les recherches portant sur cette espèce sont peu référencées dans la littérature. Le Pu(V) est fortement sujet à la dismutation même en conditions faiblement acides. En fonction des degrés d'oxydation présents en solution, les réactions (105) et (106) peuvent avoir lieu.[22, 71]



Ces deux réactions dépendent fortement de l'acidité du milieu et démontrent que la préparation de Pu(V) en conditions acides est relativement difficile. Elles justifient dans le même temps de la plus forte stabilité de Pu(V) en conditions géochimiques où des pH proches de la neutralité prédominent.[80-82] De plus, la réactivité de Pu(V) est extrêmement dépendante de sa concentration, des phénomènes de radiolyse et de la présence d'autres degrés d'oxydation de Pu.

Ce chapitre décrit la préparation de solutions de Pu(V) par sonolyse de solutions de Pu(VI). La stabilité et le vieillissement de ces solutions sont ensuite étudiés en vue de la caractérisation du plutonium pentavalent par XAFS pour ses caractéristiques structurales, puis par RMN pour déterminer ses propriétés magnétiques. Ce travail a conduit à la rédaction d'une publication actuellement soumise dans *Inorganic Chemistry Frontiers*.

I. Préparation d'une solution de Pu(V)

I.1 A haute fréquence ultrasonore

Les sonolyse à haute-fréquence ultrasonore (203 kHz) de solutions de Pu(VI), de concentration 1,2 mM et 2,5 mM, ont été réalisées sous atmosphère d'Ar/O₂ en solution aqueuse à pH = 3,6 et 2,2, respectivement (ces solutions contiennent des perchlorates résultant de la méthode de préparation de Pu(VI)). La sonolyse de ces solutions mène à la diminution significative de la concentration en Pu(VI) comme en témoigne l'absorbance de la bande observée à 830 nm ($\epsilon = 533 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) par spectroscopie d'absorption Vis-NIR. Simultanément, l'apparition d'une bande d'absorption située à 569 nm ($\epsilon = 15 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$) atteste de l'accumulation de Pu(V) en solution en accord avec la littérature.[52] Les cinétiques de réduction présentées Figure 66 a. indiquent la quasi-totale réduction de Pu(VI) en Pu(V) en environ 3 h de sonolyse pour une solution de concentration 1,2 mM en Pu (moins de 1% de Pu(VI) est présent en solution 1 jour après le traitement). La Figure 66 b. montre que la sonolyse (203 kHz, Ar/O₂) d'une solution plus concentrée (2,5 mM) conduit aux mêmes observations avec, cependant, une vitesse de réduction de Pu(VI) beaucoup plus faible. Il apparait également que la réduction de Pu(VI) continue après l'arrêt des ultrasons. Les spectres d'absorption Vis-NIR (avant et après traitement ultrasonore) présentés Figure 42 témoignent du haut degré de pureté de la solution de Pu(V) ainsi préparée en accord avec la littérature.[22, 52]. La solution finale est de couleur rose claire et la quantité de Pu(VI) résiduel est estimée à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (près de 1 % de la quantité totale en Pu). Enfin, quelle que soit la concentration en Pu pour les solutions étudiées, l'analyse des spectres Vis-NIR ne révèle pas la présence d'autres espèces ou degré d'oxydation de Pu dans ce système (en particulier Pu(III)).

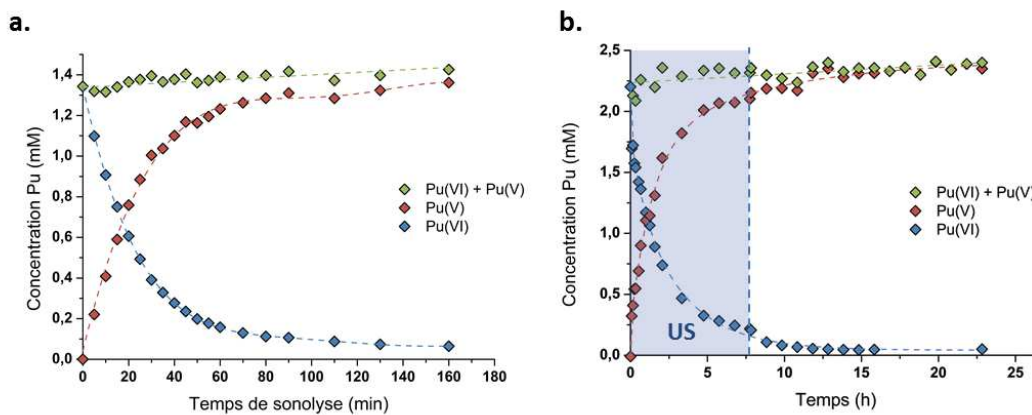


Figure 41 : Evolutions des concentrations en Pu(VI) et Pu(V) mesurées lors de la sonolyse haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C) en présence d'Ar/20%O₂ pour une solution de concentration en Pu de (a.) 1,2 mM et (b.) 2,5 mM. (« : » symbolise l'arrêt des US).

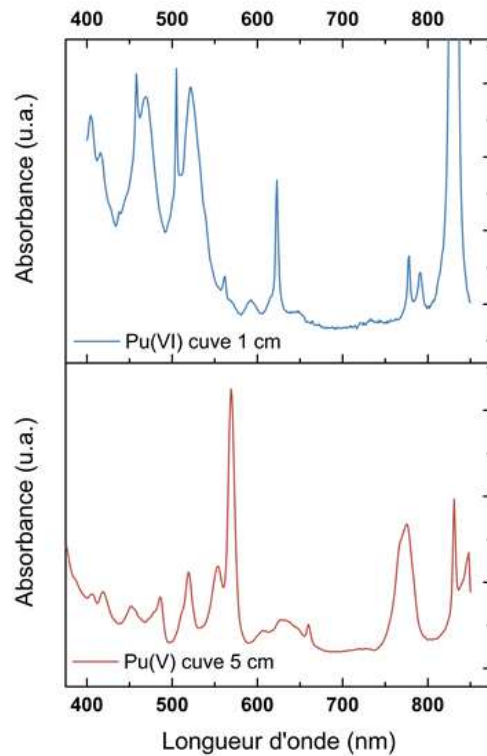


Figure 42 : Spectres d'absorption Vis-NIR observés pour une solution de 2,3 mM de Pu(VI) en milieu aqueux (a.) avant et, (b.) après sonolyse (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/20%O₂, pH = 2,2, 21°C). La concentration résiduelle en Pu(VI) dans la solution de Pu(V) est d'approximativement 1% après une journée.

Des expériences similaires ont été réalisées sous atmosphère d'Ar. Les résultats, présentés Figure 43, sont en accord avec ceux décrits précédemment sous atmosphère Ar/O₂. Cependant, la vitesse de réduction observée dans ces conditions est beaucoup plus faible. Les résultats de la littérature et du Chapitre 3 ont montré que la sonolyse de solutions aqueuses peut conduire à l'accumulation *in situ* de H₂O₂ (réactions (107) et (108)) résultant de la séparation homolytique de liaisons O-H des molécules d'eau suivie de la recombinaison des radicaux OH[•] ainsi formés.[118, 120] La réduction sonochimique de Pu(VI) peut donc s'expliquer par la formation et la consommation *in situ* de H₂O₂ en accord avec les réactions (107) à (109).

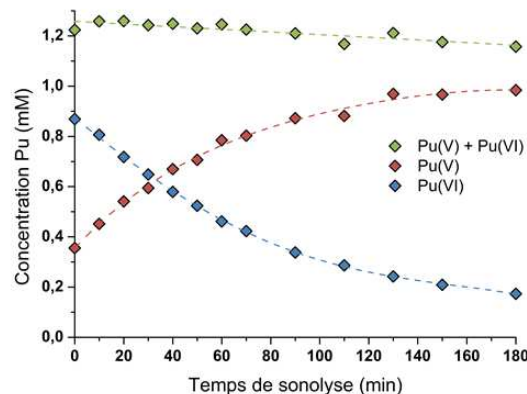


Figure 43 : Evolution des concentrations en Pu(VI) et Pu(V) mesurées lors de la sonolyse haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C) en présence d'Ar d'une solution à 1,2 mM. La solution initiale est un mélange de Pu(VI) et Pu(V) du fait de la réduction partielle de la solution mère par auto-radiolyse.



Un tel comportement a déjà été reporté dans la littérature lors de l'étude de la sonolyse basse fréquence de solutions aqueuses nitriques de Pu(IV) ou Pu(III) en présence d'agents anti nitreux.[100] Les plus forts taux d'accumulation de Pu(V) observés sous atmosphère Ar/O₂ par rapport à Ar peuvent s'expliquer par de plus forts rendements de formation sonochimique de H₂O₂ en présence d'oxygène comme vu au Chapitre 3.[158] Ce phénomène peut s'expliquer par le piégeage des radicaux H[·] par l'oxygène moléculaire à l'intérieur des bulles de cavitation empêchant la recombinaison entre H[·] et OH[·] et favorisant la génération de radicaux hydroperoxydes (HO₂[·]) améliorant ainsi les rendements de formation de H₂O₂ (réactions (110) et (111)).[163] Les rendements de formation de H₂O₂ sont aussi favorisés par la dissociation de l'oxygène moléculaire à l'intérieur des bulles de cavitation lors de la sonolyse haute fréquence, en accord avec les réactions (112) à (114).[158] La production sur-stœchiométrique de H₂O₂ peut ainsi permettre de continuer de réduire le Pu(VI) même après l'arrêt des ultrasons (Figure 66 b).



La loi cinétique de réduction de Pu(VI) en présence de H₂O₂ est proportionnelle à la concentration initiale de ces deux espèces et inversement proportionnelle à l'acidité de la solution (avec $k = 0,75 \pm 0,1 \text{ min}^{-1}$, à 22°C et $I = 1$, équation (115)) [96]. Ainsi, la préparation de solutions plus concentrées (par dilution de la solution mère pour obtenir des concentrations en Pu(VI) allant de 1 mM à 2,5 mM) implique l'augmentation de l'acidité ce qui explique des temps de sonolyse plus long nécessaires à la réduction de Pu(VI) pour une vitesse d'accumulation de H₂O₂ identique (Figure 66 a. vs b.).

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k \frac{[\text{Pu(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (115)$$

1.2 A basse fréquence ultrasonore

En accord avec les expériences réalisées à haute fréquence ultrasonore, la sonolyse à basse fréquence (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹) d'une solution de Pu(VI) à 1 mM en milieu aqueux (pH = 3,6) mène à la diminution de l'absorbance de la bande située à 830 nm et à la formation de Pu(V)

absorbant à 569 nm sur le spectre Vis-NIR. Les cinétiques réactionnelles observées sous atmosphère d'Ar ou Ar/O₂ sont illustrées Figure 44 a. sous Ar/O₂ et Figure 44 b. sous Ar.

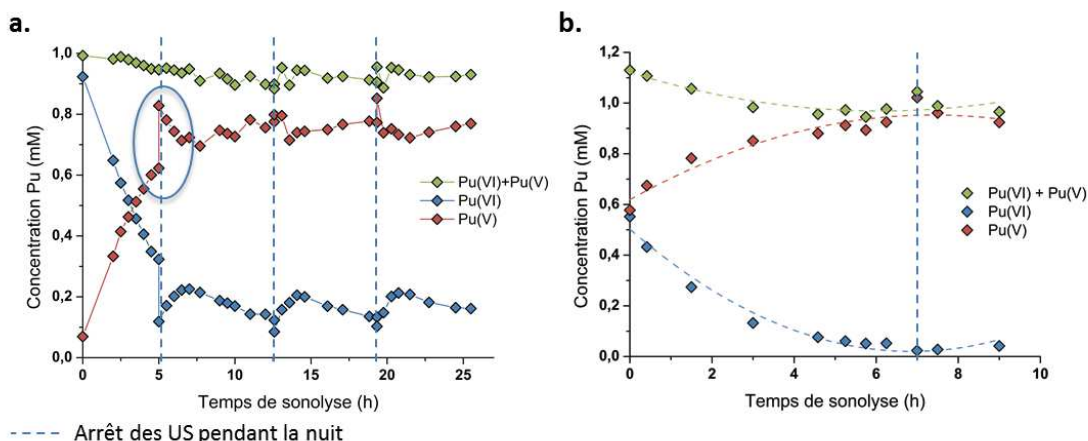


Figure 44 : Comportement d'une solution de Pu(VI) à basse fréquence ultrasonore (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, 21°C) en fonction du temps de sonolyse sous atmosphère (a.) d'Ar/20%O₂ ([Pu] = 1 mM) et (b.) Ar ([Pu] = 1,2 mM). « - - » symbolise l'arrêt des US pendant la nuit.

La principale différence par rapport aux expériences réalisées à haute fréquence concerne la diminution drastique des vitesses de réduction de Pu(VI) quelle que soit l'atmosphère gazeuse ainsi qu'un rendement de réduction de Pu(VI) beaucoup plus faible : après sonolyse, 12% de Pu(VI) est encore présent en solution. Cette différence peut être expliquée par les rendements de formation de H₂O₂ plus faibles à basse fréquence ultrasonore.[158] Les rendements en H₂O₂ plus importants à haute fréquence ultrasonore s'expliquent par (i) un nombre accru de bulles de cavitation,[111] (ii) un ratio surface-sur-volume favorisant les échanges à l'interface bulle-solution (taille de bulle plus petite à haute fréquence),[96, 164] et (iii) une dissociation plus forte des molécules d'O₂ dans les bulles de cavitation.[124, 159] D'après les résultats présentés au Chapitre 3, la vitesse de formation de H₂O₂ mesurée à basse fréquence dans l'eau pure sous Ar/O₂ est de 2,8 ± 0,3 μM.min⁻¹, ce qui est bien plus faible que celle observée à 203 kHz : 12,9 ± 1,5 μM.min⁻¹. Sous Ar pur, la vitesse de formation à basse fréquence atteint 1,1 ± 0,1 μM.min⁻¹ alors qu'à haute fréquence elle est de 2,1 ± 0,2 μM.min⁻¹. Cependant, quelles que soient les conditions expérimentales, les rendements de formation sont nettement réduits en présence de Pu(VI). Une concentration de seulement 0,6 mM est observée à 203 kHz après 140 min de sonolyse alors que 1,8 mM est habituellement mesuré en l'absence de Pu, confirmant ainsi la contribution de H₂O₂ dans les mécanismes de réduction de Pu(VI). Il est aussi à noter que l'échauffement généré à l'interface bulle/solution lors de la cavitation peut aussi favoriser l'augmentation des cinétiques de réaction.[164]

A 20 kHz, plusieurs jours sont nécessaires sous atmosphère d'Ar/O₂ pour réduire le Pu(VI) en Pu(V) comme l'illustre la Figure 44 a, et 12 % de Pu(VI) est encore présent une journée après arrêt des ultrasons. Les mesures des concentrations indiquent que la réduction de Pu(VI) continue pendant la nuit après l'arrêt des ultrasons. Cette observation est due à la présence résiduelle de H₂O₂ qui permet de continuer le processus de réduction, en accord avec les résultats obtenus à haute fréquence. Les analyses Vis-NIR ont montré une concentration de 1,4 mM en H₂O₂ après 12h30 de sonolyse, suivi d'une diminution à 0,6 mM après la nuit (en l'absence d'ultrasons). Un autre point à noter est l'augmentation de la concentration en Pu(VI) et la diminution de celle de Pu(V) lors de la reprise de la sonolyse. Ce phénomène est alors suivi,

après plusieurs heures, d'un retour à la réduction de Pu(VI) et à la formation simultanée de Pu(V). Ce phénomène a pu être répété plusieurs fois (après 5 h, 12h30, et 18 h d'expérience) mais n'a pas été observé sous atmosphère d'Ar pur (Figure 44 b.) ou sous simple bullage d'Ar/O₂ (sans ultrasons). Cette observation semble donc être liée à la présence d'O₂ combinée aux ultrasons. En fait, la sonolyse de solutions aqueuses en présence d'O₂ peut produire des radicaux hydroperoxydes connus pour être très réactifs et pouvant être impliqués dans des réactions complexes avec les ions Pu. En particulier, des études de radiolyse de solutions de Pu(V) ont montré l'oxydation possible de celle-ci par les radicaux HO₂[·] selon la réaction (116) [96] :



Le mécanisme suggéré ici est que la formation sonochimique de HO₂[·] peut impliquer deux réactions en compétition pouvant interférer avec la réduction de Pu(VI) : la formation de H₂O₂ et la ré-oxydation de Pu(V). Une fois que la concentration en H₂O₂ est suffisante, la réduction de Pu(VI) peut de nouveau avoir lieu. Il est à noter que sous atmosphère d'Ar/10%CO, qui permet le piégeage des radicaux OH[·] et empêche la formation de H₂O₂ selon la réaction (117), la réduction de Pu(VI) n'est pas observée.



Ceci confirme encore le mécanisme proposé avec H₂O₂. De plus, la mesure de pH = 2,1 après sonolyse (contre 3,6 avant sonolyse) confirme la formation de H⁺ lors du processus de réduction (réaction (120)).

I.3 Etude du mécanisme

Pour confirmer le mécanisme proposé lors de l'étude de la sonolyse de solutions de Pu(VI), le comportement de Pu(VI) a été étudié en l'absence d'ultrasons en conditions équivalentes et en réalisant des ajouts de H₂O₂. Six injections de 0,5 mL de H₂O₂ à 0,02 M ont été réalisées dans une solution de 50 mL de Pu(VI) à 1,2 mM, toutes les dix minutes. La quantité d'H₂O₂ ajoutée correspond à celle produite lors de la sonolyse basse fréquence d'un volume équivalent d'eau pure. Les résultats présentés Figure 45 témoignent, comme vu précédemment, de la réduction de Pu(VI) et de la formation de Pu(V). Plus généralement, la méthode de préparation de Pu(V) par ultrasons est en accord avec les méthodes chimiques conventionnelles présentes dans la littérature. Cependant, la voie sonochimique permet un contrôle des cinétiques au travers de la génération *in situ* d'espèces actives sans ajout de réactifs ou agents chimiques et sans dilution des solutions. Il est important de noter que la préparation de Pu(V) ici reportée permet d'obtenir des solutions relativement concentrées (1 mM) et pures. Quelles que soient les conditions de sonolyse à haute fréquence (atmosphère gazeuse et concentration), les différentes solutions de Pu(VI) n'ont jamais conduit à un mélange de degrés d'oxydation de Pu, de colloïdes, de précipités verts ou encore de complexes peroxy.[52, 98]

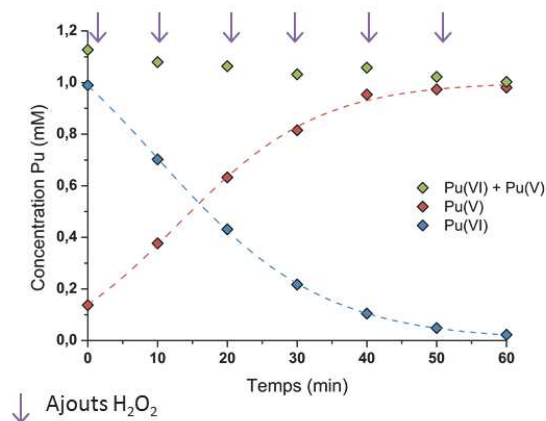


Figure 45 : Réduction d'une solution de 1,2 mM de Pu(VI) par ajouts de H₂O₂ (0,5 mL de 0,02 M) représentés par les flèches violettes, T = 21°C, pH = 2,9 après expérience)

II. Stabilité des solutions de Pu(V)

La stabilité relative des solutions préparées au laboratoire peut donc s'expliquer par leur pH relativement élevé (pH > 2) combinée à la concentration modérée en Pu des solutions. [45, 52, 165] Dans ces conditions, les cinétiques de dismutation de Pu(V) sont très faibles. Thermodynamiquement, le Pu(V) peut aussi être réduit par le H₂O₂ résiduel présent en solution en accord avec la loi cinétique présentée ci-dessous (équation (118)). Cependant, dans les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail, cette voie est peu probable. En effet, bien que la constante de réduction correspondante ait seulement été étudiée en milieu basique, elle a été reportée comme étant assez faible : 3,59 10⁻⁹ min⁻¹ contre 0,75 min⁻¹ pour la réduction de Pu(VI) par H₂O₂ et 0,24 M⁻¹min⁻¹ pour la dismutation de Pu(V) (à 25°C, HClO₄ 1 M).[49]

$$-\frac{d[\text{PuO}_2^+]}{dt} = k \frac{[\text{PuO}_2^+][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (118)$$

La Figure 46 montre l'évolution des spectres d'absorption vis-NIR de solutions de Pu(V) préparées à haute fréquence ultrasonore pour des concentrations de 1,2 et 2,5 mM (respectivement Figure 46 a. et b.) et stockées à température ambiante sous l'atmosphère de la boîte à gants. Quelles que soient les conditions de préparation, il est possible d'observer une bande d'absorbance à 830 nm attribuée à Pu(VI) et ne représentant que 1% de la totalité du Pu en solution (Pu(VI) possède en effet un fort coefficient d'absorption molaire : $\epsilon = 533 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$). D'après les mesures de spectroscopie, les solutions de Pu(V) préparées dans ces conditions sont stables pendant environ 1 mois quelle que soit la nature du gaz saturant utilisé lors de la sonolyse (Ar ou Ar/O₂) pour cette gamme de concentration. Cependant, après environ 1 mois de stockage, la concentration en Pu(VI) augmente légèrement alors que la concentration en Pu(V) diminue, probablement à cause de sa dismutation. Un phénomène intéressant est observé : la formation d'une espèce absorbant à 455 nm et 650 nm (bande large). Cette espèce semble n'avoir jamais été décrite dans la littérature et son étude sera présentée dans le chapitre suivant (Chapitre 5). La signature spectrale de cette espèce diffère de celle des colloïdes de Pu(IV). En effet, les colloïdes de Pu(IV) peuvent être caractérisés par la présence d'une bande

d'absorption à 615 nm et d'une forte absorption dans le proche UV attribuée à la diffusion de Mie (voir Chapitre 6).[52] Après plus d'un an de stockage, la concentration de l'espèce absorbant à 455 nm et 650 nm diminue au profit de la formation de colloïdes (615 nm). Une légère augmentation de Pu(VI) peut aussi être observée. L'espèce formée absorbant à 455 nm semble donc être un intermédiaire à l'hydrolyse de Pu(IV) (voir Chapitre 5). La solution plus concentrée n'a pas été analysée suffisamment longtemps pour observer ou non ce phénomène.

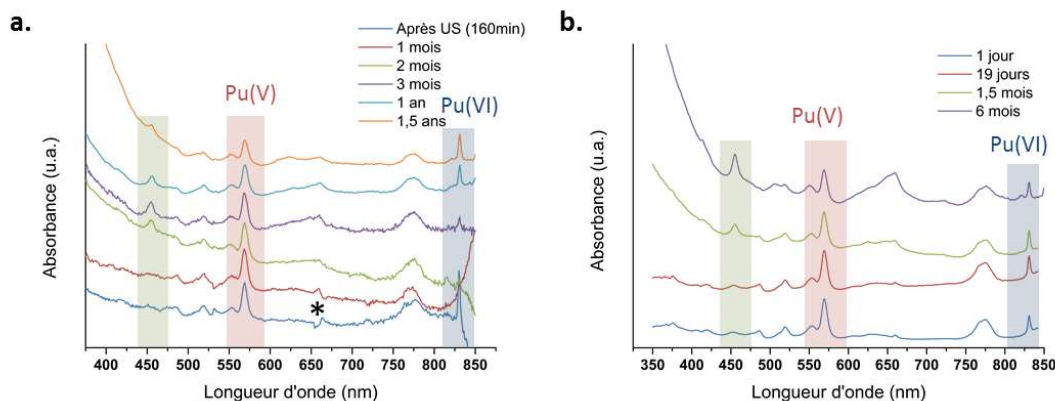


Figure 46 : Etudes spectrales du vieillissement de solutions de Pu(V) préparées à haute fréquence (203 kHz) pour des concentrations en Pu de (a.) 1,2 mM (mesures avec fibres optiques) pH = 2,1 et (b.) 2,3 mM (mesures sans fibres optiques) ; « * » est un artefact dû aux fibres optiques.

La stabilité de la solution de Pu(V) préparée par ajout de H₂O₂ en l'absence d'ultrasons a été étudiée pendant plusieurs mois dans des conditions de stockage similaires (air, T_{amb}). Les résultats présentés Figure 47 a. montrent que la solution est relativement stable à l'échelle du mois en accord avec les solutions préparées sous irradiation ultrasonore. Cependant, au-delà du mois, la solution présente un comportement au vieillissement différent et l'espèce absorbant à 455 nm n'est pas formée. Il apparaît au contraire une bande large absorbant vers 615 nm. La Figure 47 b. présente le spectre d'absorption Vis-NIR de la solution de Pu(V) après 17 mois de stockage, pour lequel les contributions du Pu(V) et du Pu(VI) ont été soustraites. Le spectre obtenu (en vert) présente la signature spectrale caractéristique d'une solution de colloïdes de plutonium préparée par hydrolyse contrôlée (en bleu, voir Chapitre 6).

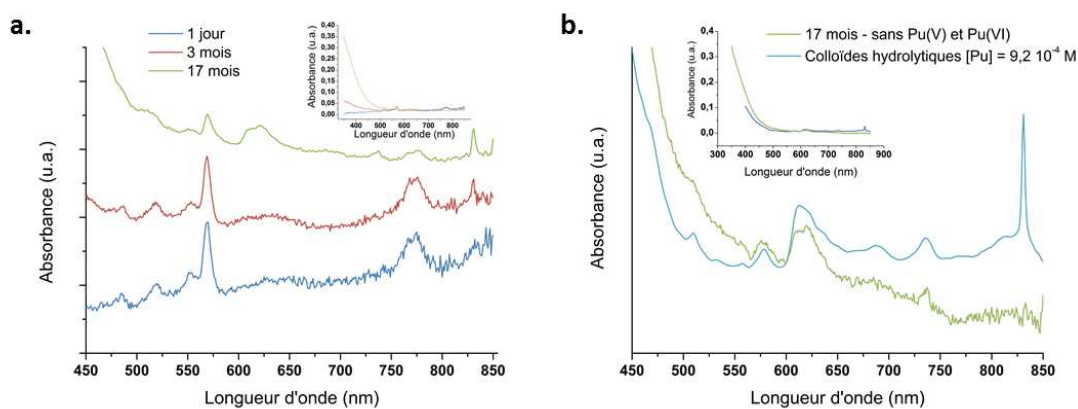


Figure 47 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR observés lors du vieillissement d'une solution de Pu(V) préparée par ajouts contrôlés de H₂O₂, pH = 2,9. Obtenus avec une cuve de 1 cm de trajet optique (b.) Spectre d'absorption Vis-NIR obtenu après 17 mois de vieillissement de cette solution dont les contributions de Pu(V) et Pu(VI) ont été soustraites. Ce spectre est comparé aux colloïdes de plutonium préparés par hydrolyse contrôlée (spectre bleu).

Il semble donc que le vieillissement de la solution de Pu(V) préparée par ajout de H₂O₂ soit différent de celui de la solution préparée sous ultrasons. Cette différence peut s'expliquer par de faibles différences de pH entre les solutions préparées (pH = 2,1 pour la solution de Pu(V) préparée par ultrasons contre pH = 2,9 pour la solution préparée par ajout de H₂O₂) favorisant l'hydrolyse du Pu plutôt que la formation de la nouvelle espèce absorbant à 455 nm.

III. Caractérisations

III.1 Mesures XAFS

La bonne stabilité ainsi que la concentration relativement élevée des solutions de Pu(V) préparées par voie sonochimique ont permis d'investiguer les propriétés structurales de cette espèce par spectroscopie XAFS (X-ray absorption fine structure). Ces caractérisations ont été réalisées seulement quelques jours après préparation des solutions afin de limiter au maximum leur vieillissement. Le spectre XANES au seuil L_{III} du Pu a été enregistré pour une solution de Pu(V) 1 mM préparée par ultrasons haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C) et est présenté Figure 48 a. Il est comparé aux spectres XANES de référence du Pu(IV) et du Pu(VI) enregistrés en milieu aqueux. En accord avec la littérature,[166] le spectre de Pu(V) sonochimique montre une diminution de la hauteur de la ligne blanche en comparaison à Pu(VI) et Pu(IV). De plus, le spectre expérimental de Pu(V) présente un épaulement « yl », à plus forte énergie, caractéristique de la présence de liaisons trans-dioxo. Enfin, le seuil d'absorption de l'échantillon de Pu(V) est légèrement décalé vers de plus basses énergies comparé à Pu(VI) confirmant ainsi la présence de plutonium pentavalent en solution.[68, 166]

Les mesures EXAFS sont présentées Figure 48 b. Un signal de résonance caractéristique des espèces d'actinides trans-dioxo est visible entre 6 et 8,5 Å sur les oscillations du spectre EXAFS de l'insert de la Figure 48 b.[167] La Figure 48 b. présente la transformée de Fourier des oscillations EXAFS acquises sur le Pu(V) sonochimique. Deux oscillations à 1,38 Å et 1,9 Å (sans correction de phases) sont observées indiquant la présence de deux sphères de coordination bien définies.

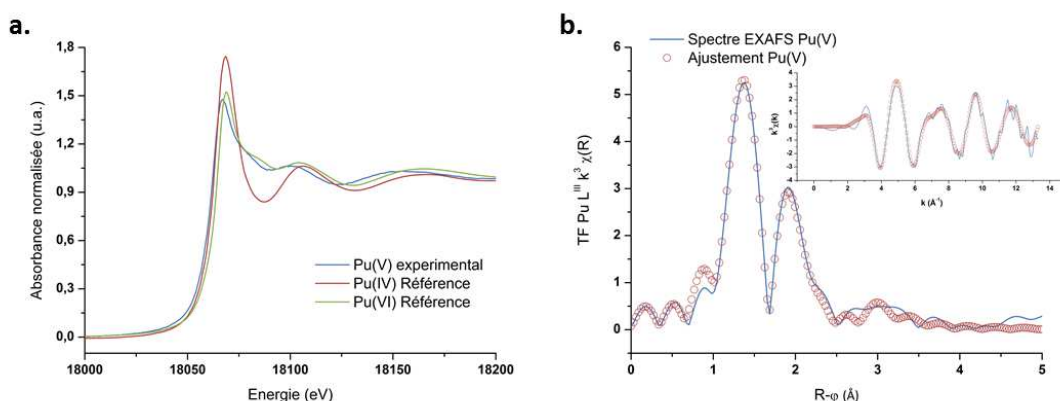


Figure 48 : (a.) Spectres XANES obtenus pour Pu(V) préparé par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/O₂ 21°C, 1 mM) et spectres de références de Pu(VI) et Pu(IV) purs. (b.) Transformées de Fourier des spectres EXAFS de Pu(V) expérimental et ajustement EXAFS associé. Insert : Spectres EXAFS expérimental et ajusté de Pu(V) préparé par sonochimie.

Le pic présent à $R+\varphi = 1,38 \text{ \AA}$ correspond à la contribution des distances Pu-O_{yl}, alors que le pic observé à $R+\varphi = 1,9 \text{ \AA}$ peut être attribué à la contribution de l'oxygène des molécules d'eau coordonnées à l'atome de Pu dans le plan équatorial. Les simulations théoriques EXAFS confirment la présence de deux contributions « oxo » à $1,81 \text{ \AA}$ et $5,3$ molécules d'eau à $2,47 \text{ \AA}$ dans le plan équatorial. Ces paramètres structuraux sont en accord avec ceux généralement reportés pour le plutonium pentavalent en milieu non complexant, même si un nombre de coordination plus faible a été reporté par XAFS pour l'environnement de solvation dans le plan équatorial du Pu(V) (Tableau 9).[68, 166-168]

Tableau 9 : Paramètres structuraux calculés pour les spectres EXAFS de Pu(V) préparé par sonochimie et comparaison avec les valeurs de la littérature. R-factor = + 1,7%, « * » valeur fixée, $S_0^2 = 0,9$, N : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ^2 : facteur de Debye Waller, ΔE_0 : variation d'énergie. L'incertitude sur les valeurs calculées par le logiciel IFEFFIT est donnée entre parenthèses.[169, 170]

Atome absorbeur	N	R(Å)	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	ΔE_0	Ref.
O _{yl}	2,0*	1,81(1)	0,002(1)	2,38(5)	Ce travail
O _{eq}	5,3(1,0)	2,47(2)	0,009(1)	2,38(5)	
O _{yl}	2,0	1,821 (5)	0,001	-	Panak et al.[168]
O _{eq}	3,8 (4)	2,48 (1)	0,005	-	
O _{yl}	2,0	1,81(1)	0,002	-	Di Giandomenico et al.[167]
O _{eq}	3,3(8)	2,47(2)	0,004	-	
O _{yl}	2,0	1,81	-	-	Conradson et al.[68]
O _{eq}	4	2,47	-	-	

* N pour Pu-O_{ax} est fixé à 2,0.

En accord avec les travaux de Ikeda-Ohno et al. dédiés au comportement à la complexation des ions Np en milieu aqueux,[171] on observe que les spectres EXAFS de PuO₂⁺ peuvent être ajustés avec une très faible erreur (R factor < 2%) et un σ^2 approprié pour des valeurs de nombre de coordination des molécules d'eau dans le plan équatorial allant de N[O_{eq}(H₂O)] = 4 à 6. Les résultats sont résumés Figure 49 et comparés avec les données de la littérature pour la première sphère de solvation de PuO₂⁺ et NpO₂⁺ en milieu aqueux non complexant. Comme suggéré par cette figure, la détermination du nombre exact de molécules d'eau dans le plan équatorial par la technique d'EXAFS seule peut entraîner des erreurs importantes. Il apparait dans la littérature que les différents auteurs s'accordent sur une valeur de N[O_{eq}(H₂O)] = 5 pour Np(V) alors que celle de PuO₂⁺ fait encore l'objet de débats.[69, 167, 171-175] Une autre approche a donc été considérée : les spectres EXAFS de PuO₂⁺ ont été simulés par calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) pour des complexes avec 4 ou 5 molécules d'eau coordonnées dans le plan équatorial avec des géométries et fréquences de vibrations optimisées.

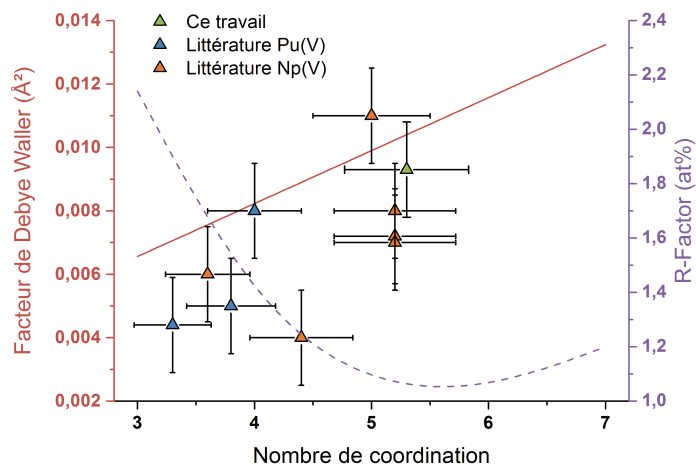


Figure 49 : Paramètres d'ajustements EXAFS obtenus pour ce travail pour Pu(V) aqua pour différentes interactions $N[O_{eq}(H_2O)]$ et leur comparaison avec les données de la littérature pour Pu(V) et Np(V).

III.2 Calculs DFT

Pour déterminer le nombre exact de molécules d'eau dans le plan équatorial du Pu(V), les complexes $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ et $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$ ont été générés par calculs DFT (B3LYP) (Figure 50 a. et b.). Dans ces complexes, deux molécules d'eau de la sphère externe sont liées par liaison hydrogène à une molécule d'eau de la sphère interne. Les géométries et fréquences vibrationnelles des complexes de PuO_2^+ avec 4 et 5 molécules d'eau coordonnées (sphère interne) ont été optimisées par calculs DFT et les facteurs de Debye-Waller correspondants ont été déterminés à partir des fréquences vibrationnelles.[176]

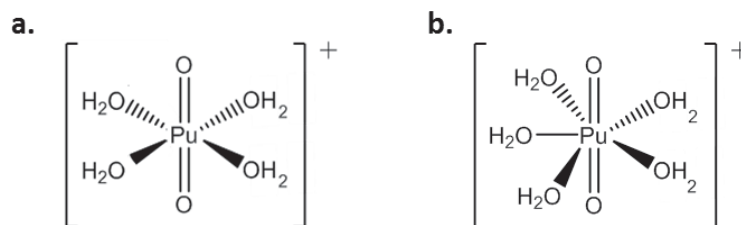


Figure 50 : Complexes générés par DFT puis testés par EXAFS pour déterminer le nombre de molécules d'eau dans le plan équatorial (a.) avec 4 molécules d'eau pour $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ et (b.) avec 5 molécules d'eau pour $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$.

Les résultats obtenus pour les deux complexes plutonyles sont consignés Tableau 10 et les spectres théoriques associés sont présentés Figure 51. Le spectre simulé pour $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ (en rouge) est en très bon accord avec les résultats expérimentaux (en bleu) alors que le spectre pour $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$ (en vert) est plus éloigné. Pour $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$, deux sphères de coordination bien définies peuvent être observées et sont attribuées aux liaisons trans-dioxo et aux interactions $Pu-O_{eq}$ en accord avec les expériences XAFS. Pour $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$, la deuxième sphère de coordination observée à $R+\varphi = 1,9 \text{ \AA}$ est divisée en deux pics dans la transformée de Fourier du spectre calculé. Finalement, les distances Pu-O et le facteur Debye-Waller calculés sont très comparables aux distances expérimentales (à 0,02 Å près) lorsque le complexe PuO_2^+ est considéré avec 4 molécules d'eau dans le plan équatorial.

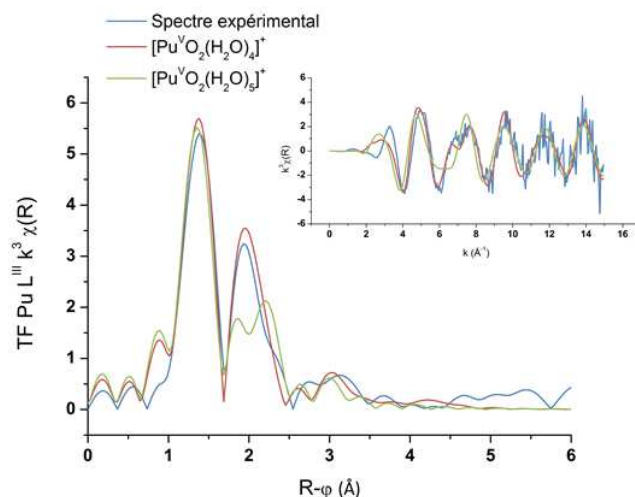


Figure 51 : Spectres EXAFS *ab initio* et expérimentaux au seuil L_{III} du Pu (insert) et transformées de Fourier associées pour l'ion Pu(V) aqua, et spectres *Ab initio* de $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ (rouge) et $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$ (vert).

Tableau 10 : Valeurs moyennes des paramètres structuraux calculés par DFT (B3LYP) pour les complexes $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ et $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$, R : distance interatomique et σ^2 = facteur de Debye-Waller, $S_0^2=0,9$.

Modèle	Atome absorbeur	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
$PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$	O_{yl}	2	1,800	0,0015
	O_{eq}	4	2,480	0,0051
$PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$	O_{yl}	2	1,801	0,0015
	O_{eq}	5	2,561*	0,0073

* les distances Pu-O sont divisées en deux groupes : 4 Pu-O à 2,54 Å et 1 Pu-O à 2,64 Å

Les facteurs de Debye-Waller calculés sont égaux à ceux reportés par Panak et *al.* ce qui est en accord avec la bonne corrélation obtenue entre les spectres EXAFS expérimentaux et simulés.[168] Pour le complexe de PuO_2^+ avec 5 molécules d'eau, la forte liaison Pu- O_{yl} à 1,80 Å reste identique et n'est pas affectée par le nombre de molécules d'eau coordonnées. Au contraire, la valeur moyenne calculée pour la longueur de liaison de Pu- O_{eq} est significativement trop longue (de 0,08 - 0,09 Å) pour s'ajuster avec les résultats de l'expérience. A cause de l'encombrement stérique de la sphère interne, une distance Pu- O_{eq} est agrandie. Par conséquent, la valeur calculée du facteur de Debye-Waller associé est augmentée pour Pu- O_{eq} puisque l'interaction de cette liaison est plus faible que pour le complexe $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$. Pour résumer, la bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques pour le complexe PuO_2^+ tetra-hydraté suggère que cette espèce est prédominante en milieu aqueux non complexant.

III.3 Mesures de susceptibilité magnétique

Pour réaliser des mesures de RMN (résonance magnétique nucléaire), la sonolyse haute fréquence d'une solution de Pu(VI) diluée dans H_2O/D_2O (80/20 ; la présence de deutérium permet de régler la fréquence du spectromètre) a été réalisée (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, [Pu] = 2,2 mM, Ar/O₂, 21°C). La solution a ensuite été concentrée à 3,8 mM sous flux d'Ar pendant 12 h pour obtenir un meilleur signal lors des expériences de RMN. Pour déterminer la susceptibilité magnétique de la solution, la méthode d'Evans a été utilisée dans le but de mesurer la

différence du déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre le signal du t-BuOH contenu dans l'échantillon et celui utilisé pour référence (Figure 52).[157]

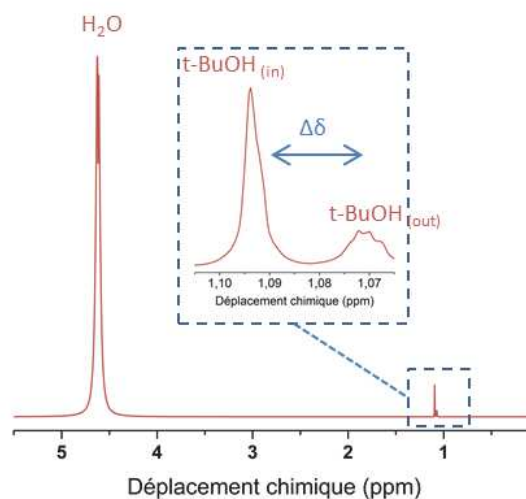


Figure 52 : Exemple de mesure de la susceptibilité molaire d'une solution de Pu(V) à partir de la différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre le signal ^1H RMN de la solution étudiée ($\text{t-BuOH}_{\text{in}}$) et de la référence ($\text{t-BuOH}_{\text{out}}$) en utilisant la méthode d'Evans.

Ainsi, la susceptibilité magnétique (χ_M en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) peut être calculée par l'équation (119) à partir de la variation des déplacements chimiques ($\Delta\delta = \delta_{\text{t-BuOH+éch}} - \delta_{\text{t-BuOH}}$).

$$\chi_M = \frac{3 \Delta\delta}{10^3 C} \quad (119)$$

Les mesures ont été réalisées sur une plage de température allant de 5°C à 50°C avec un pas de 5°C . Pour vérifier la stabilité des solutions et l'absence de réactions chimiques au cours des mesures RMN, une analyse Vis-NIR de la solution étudiée a été réalisée avant et après expérience (Figure 53 b.). Avant les mesures RMN, seules des traces de Pu(VI) sont présentes dans la solution de Pu(V) (aucune autre espèce ou degré d'oxydation du Pu ne sont observés). Une telle pollution représente une concentration en Pu(VI) de $66 \mu\text{M}$ soit moins de 1,7% de la quantité totale en Pu. Après analyses RMN, la concentration en Pu(VI) est estimée à $30 \mu\text{M}$ (soit 0,8% de la concentration totale en Pu). La quantité de Pu(VI) présente lors des analyses de solution paraît trop faible pour interférer sur les signaux RMN. La présence potentielle de traces d' H_2O_2 ou d' HDO_2 en solution résultant de la sonolyse lors de la préparation de la solution peut jouer un rôle dans cette analyse mais n'interfère pas avec le signal RMN en accord avec la littérature.[177]

L'évolution de la susceptibilité magnétique de la solution en fonction de la température est tracée Figure 53 a. En accord avec une loi de type Curie (χ_M linéaire avec T^{-1}) les données peuvent être ajustées par une droite de régression linéaire. La pente de cette droite donne accès à la constante de Curie associée d'environ $6,896 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. En comparaison par rapport aux autres degrés d'oxydation du Pu, présentés Tableau 11, la valeur expérimentale mesurée pour la susceptibilité magnétique du Pu(V) à 25°C ($\chi_M = 16,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est située entre celles de Pu(III) et Pu(IV) (respectivement $\chi_M = 4,7$ et $28,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).[178, 179] Néanmoins, la valeur de susceptibilité magnétique de Pu(V) est plus faible que la valeur prédite pour l'ion libre en prenant en compte seulement l'état fondamental $J = 9/2$

($\chi_M \approx 70 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), et est plus faible que celle reportée pour Np(IV) ($\chi_M = 48,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) qui présente la même configuration iso-électronique $5f^3$. [179] La différence observée entre les ions Np(IV) et Pu(V) est en accord avec le développement de modèles théoriques dédiés à l'étude des variations de susceptibilité magnétique en fonction de la configuration électronique.

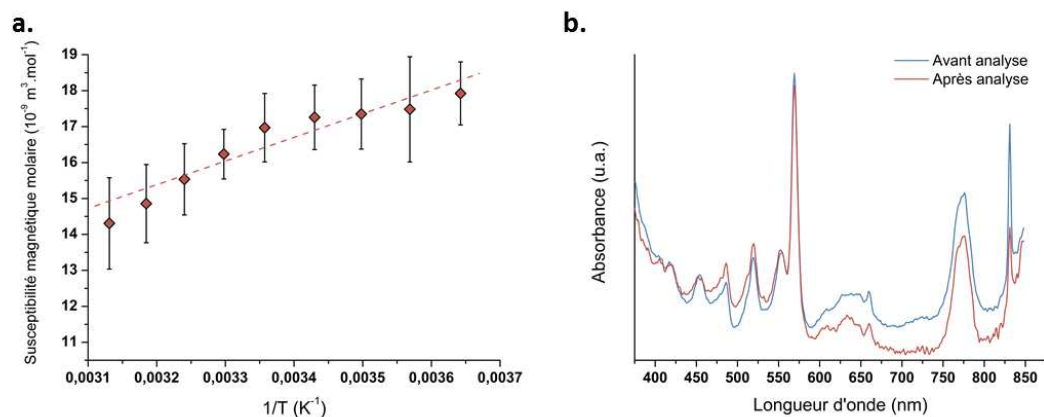


Figure 53 : (a.) Susceptibilité magnétique molaire moyenne en fonction de $1/T$ pour différentes solutions de Pu(V) ($R^2 = 0,96$). (b.) Spectres d'absorption Vis-NIR de la solution de Pu(V) préparée par ultrasons avant (en bleu) et après (en rouge) analyses RMN montrant la stabilité de la solution lors des expériences.

Tableau 11 : Comparaison des valeurs de susceptibilités magnétiques (χ_M) de quelques degrés d'oxydation de Pu et Np, mesurées expérimentalement en milieu perchlorique à 25°C.

Espèce	$\chi_M (10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Référence
Pu(III)	4,7	Autillo <i>et al.</i> [178]
Pu(IV)	28,4	Autillo <i>et al.</i> [179]
Pu(V)	16,3	Ce travail
Np(IV)	48,6	Autillo <i>et al.</i> [179]

IV. Conclusions

La réduction de Pu(VI) par voie sonochimique dans les conditions étudiées est une méthode facile et originale de préparation de solutions de Pu(V). Ces solutions sont relativement stables, concentrées et pures. Pour cela, une solution de Pu(VI) est réduite sous l'effet des ultrasons par la formation *in situ* de H_2O_2 . Les vitesses de formation de Pu(V) peuvent être fortement augmentées à haute fréquence ultrasonore et sous atmosphère oxygénée ($\text{Ar}/20\%\text{O}_2$). Les ultrasons permettent la réduction totale de Pu(VI) sans addition de réactifs chimique et sans dilution des solutions. Les solutions préparées sont stables à l'échelle du mois, sont de concentration de l'ordre de la millimole par litre, et sont quasi pures. En effet, la sonolyse haute fréquence de ces solutions ne permet pas d'observer d'autres espèces ou degrés d'oxydation du Pu. Des traces de Pu(VI) peuvent être néanmoins observées dans les solutions (de l'ordre de 1%). Les caractéristiques des solutions ainsi préparées (concentration, pureté, et stabilité à l'échelle du mois) ont permis (en collaboration avec T. Dumas et A. Rossberg) la caractérisation du plutonium pentavalent par spectroscopies XANES et EXAFS, confirmant la présence de l'ion hydraté Pu(V) en accord avec la littérature. La simulation des spectres EXAFS de complexes de PuO_2^+ générés par DFT (en collaboration avec D. Guillaumont) a permis de suggérer que le

complexe tétrahydraté $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8^+$ prédomine en solution aqueuse non complexante. Pour la première fois, des mesures de RMN ont été réalisées (en collaboration avec C. Berthon) pour Pu(V) en solution et ont permis la détermination de sa susceptibilité magnétique à 25°C ($\chi_M = 16,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et sa constante de Curie associée ($C = 6,896 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Enfin, le vieillissement de la solution de Pu(V) préparée par ajouts de H_2O_2 mène à la formation de colloïdes, cependant, les cinétiques sont lentes et ne constituent pas une méthode de préparation des colloïdes de plutonium adéquat pour leur étude.

V. Perspectives

Lors de l'analyse XAFS de la solution de Pu(V) réalisée par sonolyse haute fréquence de Pu(VI), une évolution des spectres obtenus au cours des mesures a été observée. La Figure 54 présente l'évolution des spectres XANES en fonction du nombre de mesures. Il est clairement observé une évolution des spectres en fonction du nombre de scan. Ainsi, après 9 scans, l'épaulement « yle » initialement présent et caractéristique de la présence de liaisons trans-dioxo, diminue et le seuil d'absorption de l'échantillon est légèrement décalé vers de plus hautes énergies.[68, 166] Le spectre tend plutôt vers un spectre caractéristique du Pu(IV) (en orange) indiquant une réduction du Pu(V) probablement due au faisceau X. Cette observation est en accord avec celle de Soderholm et *al.* pour des solutions de Np(V). En effet, les auteurs ont reporté la réduction de cette espèce sous le faisceau d'X,[180] et ont suggéré l'intervention d'électrons solvatés par radiolyse. Il apparaît intéressant d'étudier cette réduction de façon plus approfondie en augmentant le temps pendant lequel l'échantillon de Pu(V) est soumis au faisceau. La mise en place d'un nouveau porte échantillon pourrait permettre l'analyse *in situ* de la solution afin de suivre par spectroscopie d'absorption Vis-NIR l'évolution du degré d'oxydation en fonction du temps de faisceau.

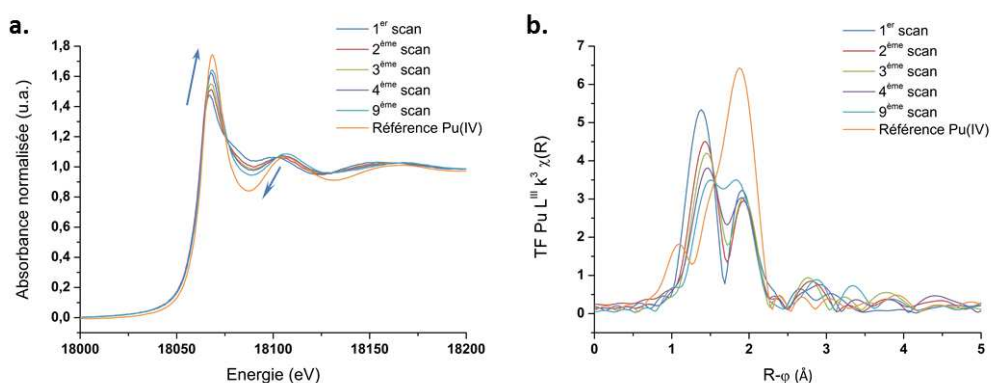


Figure 54 : Evolution des spectres (a.) XANES et (b.) EXAFS mesurés pour une solution de Pu(V) préparée par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C) en fonction du nombre de mesures réalisées : observation de la réduction de l'espèce sous le faisceau X.

Par ailleurs, nous avons pu montrer que la méthode de préparation de Pu(V) décrite dans ce chapitre par voie sonochimique est facile à mettre en œuvre et permet de contrôler les cinétiques réactionnelles. Pour la première fois, les propriétés magnétiques de cette espèce ont pu être étudiées en solution par RMN en milieu aqueux non complexant. Ainsi, il apparaît intéressant d'étudier la susceptibilité magnétique du Pu(V) en présence de différents électrolytes (ex : NaClO_4 , NaCl , NaNO_3 , etc.). Ces caractérisations ont déjà été réalisées dans le passé sur les autres degrés d'oxydation du Pu. Les données de Pu(V) permettraient de compléter celles actuellement publiées. L'accès à des solutions de Pu(V) pures et relativement

concentrées permet d'envisager l'étude du comportement de cette espèce en présence de complexants ou de composés organiques tels que l'acide dipicolinique ou le complexe TEDGA déjà étudié auparavant par Autillo et *al.*[181] Ces données permettraient d'approfondir les connaissances sur le comportement et la réactivité des ions Pu dans l'environnement.

CHAPITRE 5

Comportement sonochimique d'une solution aqueuse de Pu(III)

Ce chapitre décrit la préparation d'un nouveau composé de Pu (cluster) par sonolyse de solutions de Pu(III). La stabilité et le vieillissement de ces solutions sont ensuite étudiés en vue de la caractérisation de cette nouvelle espèce par XAFS pour essayer de déterminer la structure de ce composé.

I. Sonolyse de Pu(III)

I.1 A basse fréquence ultrasonore

La sonolyse sous atmosphère d'Ar/20%O₂ d'une solution de Pu(III) à 1 mM (50 mL) a été réalisée à basse fréquence ultrasonore (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, 20°C) en solution aqueuse (pH = 2). La solution de Pu(III) a été préparée par réduction de Pu(IV) préalablement stabilisé en milieu nitrique par du nitrate d'hydroxylammonium en faible excès. Les prélèvements réguliers du milieu réactionnel (filtration sur micro-filtres PTFE 0,2 µm) ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption Vis-NIR dans le but de suivre l'évolution de la concentration en Pu(III). L'examen de la Figure 55 a. montre que la sonolyse d'une solution de Pu(III) à 1 mM dans ces conditions expérimentales conduit à la diminution significative des bandes d'absorbance caractéristiques de Pu(III) à 602 nm. Simultanément, on observe la formation et l'accumulation d'une espèce absorbant à 455 nm et 657 nm (bande large). La présence de Pu(V) et de Pu(VI) est aussi détectée (respectivement à 569 et 830 nm) mais la formation de colloïdes n'est pas observée. A ce pH, le Pu(IV) formé devrait s'hydrolyser mais le spectre obtenu est différent de celui classique des colloïdes de Pu(IV).[52] A notre connaissance, l'espèce absorbant à 455 et à 650 nm n'a jamais été reportée dans la littérature et de façon étonnante, il est intéressant de constater que cette espèce a aussi été détectée lors du vieillissement des solutions de Pu(V) (Chapitre 4). Par souci de clarté, cette nouvelle espèce sera nommée Pu (455) dans la suite de ce chapitre.

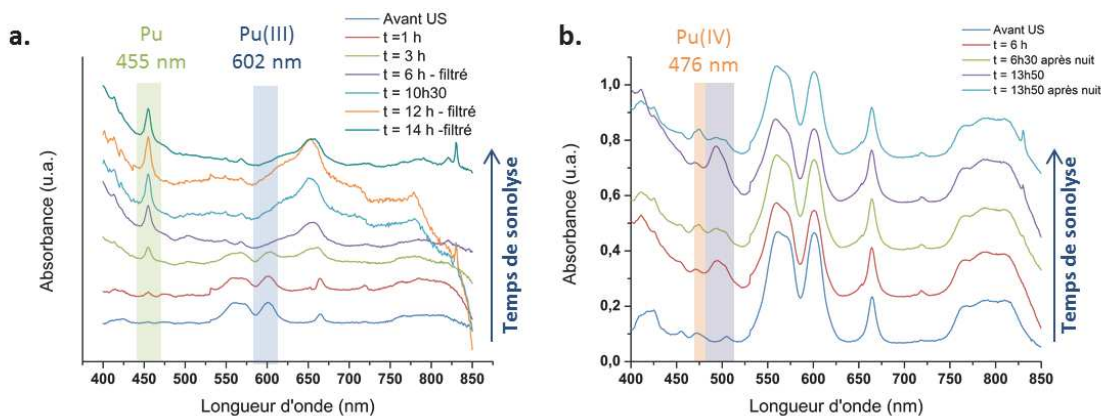
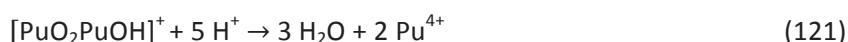
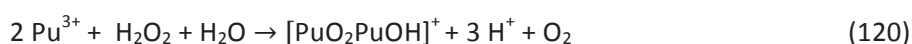


Figure 55 : Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse basse fréquence (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, Ar/O₂, 20°C), de Pu(III) à une concentration (a.) 1 mM (pH = 2) et (b.) 10 mM (pH = 1,2).

Dans le cas de la sonolyse (20 kHz) d'une solution de Pu(III) plus concentrée (10 mM), la diminution de la bande d'absorbance à 602 nm est corrélée à la formation d'une bande à 495 nm. Cette bande atteste de la formation d'un complexe peroxy du Pu(IV) (marron) comme reporté dans la littérature par Connick et *al.*[98] La Figure 55 b. montre l'évolution des spectres d'absorption Vis-NIR correspondants en fonction du temps de sonolyse. Lorsque les ultrasons sont appliqués au milieu, la génération de peroxyde d'hydrogène dans le milieu permet d'oxyder Pu(III) et de former le complexe peroxy du Pu(IV) selon le mécanisme proposé avec la réaction (120). A l'arrêt des ultrasons (pendant la nuit), le complexe n'est pas stable et disparaît au profit de la formation de Pu(IV) selon la réaction (121). Ce phénomène peut être répété plusieurs fois comme l'atteste la Figure 55 b. Dans ces conditions, les ultrasons permettent d'accumuler cette espèce plus vite qu'elle n'est consommée. Il est à noter que l'acidité de la solution est plus importante avec un pH de 1,2 en début d'expérience (à cause d'une dilution plus faible de la solution mère) contre un pH de 2 pour une solution de Pu à 1 mM. Dans ces conditions, l'hydrolyse de Pu(IV) ne peut pas avoir lieu parce qu'il n'y a pas d'oxydation de Pu(III). Les différences d'acidité et de concentration en Pu (ratio [Pu]/[H₂O₂]) peuvent aussi expliquer ces différences de comportement.



I.2 A haute fréquence ultrasonore

La sonolyse d'une solution de 1 mM en Pu(III) (250 mL, pH = 2,3) a été réalisée à haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 20°C) sous atmosphère d'Ar/20%O₂. De façon analogue aux expériences réalisées à basse fréquence ultrasonore, les résultats présentés Figure 56 montrent la disparition de Pu(III) au profit de la nouvelle espèce. Ces conditions permettent cependant la conversion complète du Pu(III) en Pu (455) absorbant à 455 nm et 657 nm (bande large). La Figure 57 permet d'observer les couleurs des solutions avant et après sonolyse avec la couleur bleue caractéristique du Pu(III) (Figure 57 a.) et la couleur verte (Figure 57 b.) de la solution de Pu (455). Notons que la couleur de cette solution est différente du ton de vert habituellement observé pour les suspensions colloïdales de Pu(IV). A haute fréquence ultrasonore, la formation de cette espèce est plus rapide (conversion totale en 8 h) qu'à basse fréquence (14 h de

sonolyse). Le pH en fin d'expérience est de 1,3. Les spectres Vis-NIR enregistrés avant et après sonolyse sont présentés Figure 56 b. Le spectre obtenu après 8 h de sonolyse haute fréquence ne présente pas de bande caractéristique de Pu(VI), de complexe de peroxy (à 495 nm et 510 nm pour les complexes 2 : 1 et 1 : 1) ou encore de colloïdes. Les spectres Vis-NIR témoignent donc de la présence exclusive de l'espèce Pu (455) en solution.

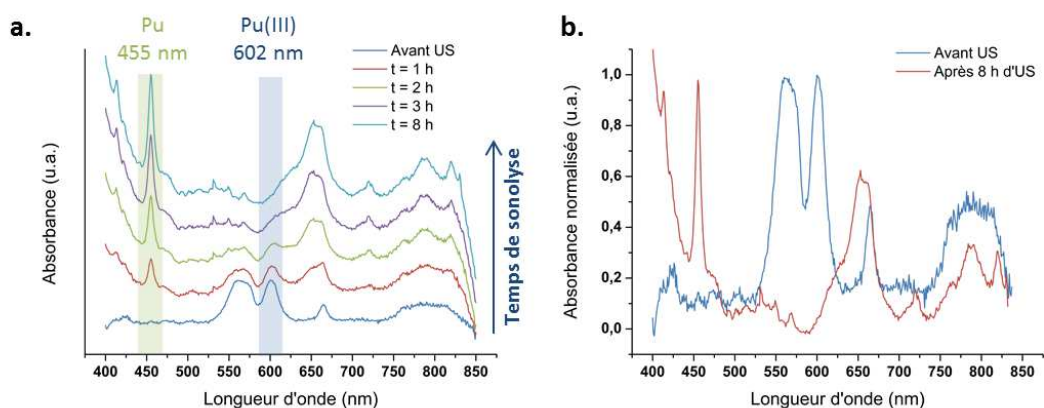


Figure 56 : (a.) Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse de Pu(III) (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/O₂, 20°C), (b.) spectres Vis-NIR enregistrés avant (en bleu) et après sonolyse de Pu(III) (en rouge).

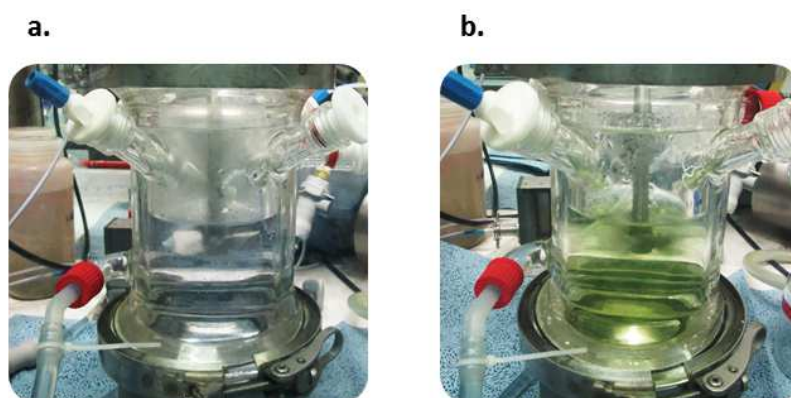


Figure 57 : Photographies du réacteur haute fréquence lors de la sonolyse de Pu(III) (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/O₂, 20°C), (a.) avant ultrasons et (b.) après 8 h de sonolyse. La nouvelle espèce est de couleur verte.

La formation de H₂O₂ en solution pouvant résulter de la propagation de l'onde ultrasonore a été déterminée en fin d'expérimentation par la méthode de complexation par TiOSO₄ décrite en Annexe 2. La concentration après 8 h de sonolyse est de 3,0 mM contre 5,1 mM habituellement mesurée dans l'eau pure (en l'absence de Pu). Ainsi, il semble que la formation de Pu (455) soit liée à la présence de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. La vitesse de formation plus importante de Pu (455) observée à haute fréquence ultrasonore peut être expliquée par une formation de H₂O₂ accrue. En complément, la sonolyse de Pu(III) dans l'eau pure a été réalisée sous atmosphère d'Ar/N₂, sous laquelle la formation de H₂O₂ est plus faible. Les résultats présentés Figure 58 a. montrent que la formation de Pu (455) n'est pas observée. La stabilité de Pu(III) sous Ar/O₂ est plus importante. La présence d'azote peut en effet permettre d'acidifier le milieu et de former des nitrates et/ou nitrites.[182] La solution de Pu(III) évolue après plusieurs semaines vers la formation de colloïdes de Pu(IV) (Figure 58 b.).

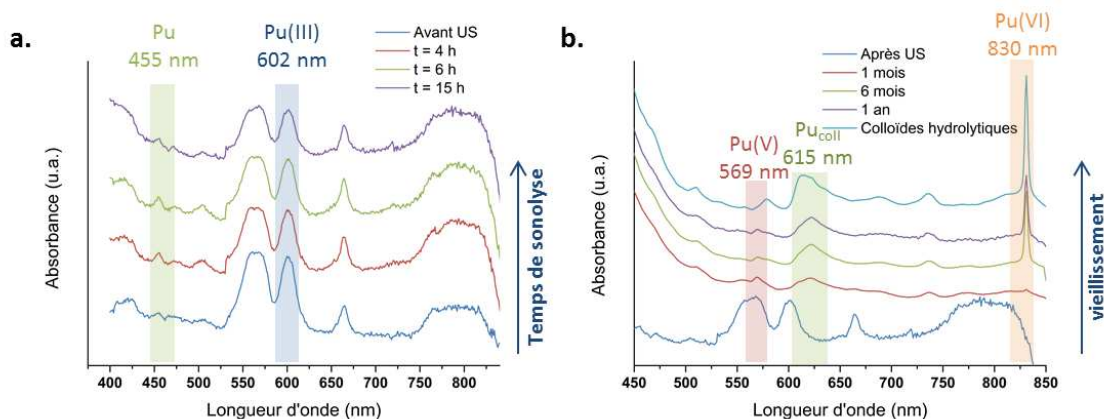


Figure 58 : (a.) Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse de Pu(III) sous atmosphère Ar/N₂ (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, pH = 2, 20°C), (b.) spectres Vis-NIR enregistrés lors du vieillissement de la solution après sonolyse.

I.3 En l'absence d'ultrasons

Pour confirmer l'implication de H₂O₂ dans le mécanisme de formation de Pu (455), 200 µL de H₂O₂ 1 M ont été ajoutés à une solution de 0,8 mL de Pu(III) 1 mM (pH = 2). Les résultats sont présentés Figure 59. Comme précédemment, la disparition de Pu(III) est observée et est associée à la formation de Pu (455). Cependant, la conversion totale se fait en environ 1 mois, la cinétique de formation est donc beaucoup plus faible que sous ultrasons. Il est probable que la cavitation acoustique et les conditions extrêmes de pression et de température associées lors de l'implosion des bulles de cavitation peuvent favoriser la réaction entre les deux espèces ainsi que la formation de radicaux HO₂[·], espèce fortement oxydante, qui réagit plus vite que H₂O₂ seul.

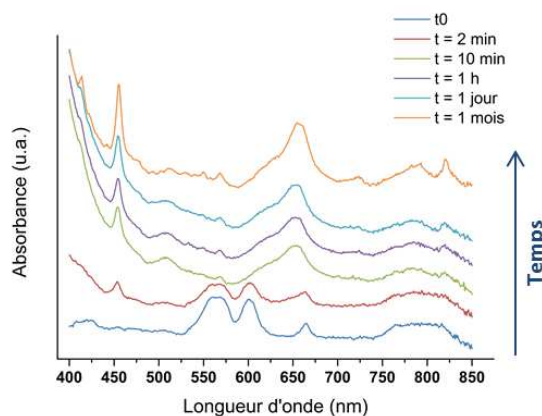


Figure 59 : Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(III) 0,8 mM lors de l'ajout de H₂O₂ 1 M.

II. Caractérisation de l'espèce produite

II.1 Stabilité de la solution

▪ Au vieillissement

La stabilité de la solution de Pu (455) a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR en fonction du temps de stockage (flacon fermé dans les conditions de la boîte à gants, en l'absence d'ultrasons). La Figure 60 présente les spectres d'absorption Vis-NIR enregistrés à intervalles réguliers et montre que cette espèce est stable à l'échelle du mois. La bande caractéristique à 455 nm diminue ensuite en absorbance au profit d'une nouvelle espèce absorbant à 620 nm (bande large). La comparaison présentée Figure 60 b. du spectre obtenu après 7 mois de vieillissement (en rouge) avec celui d'un colloïde de Pu(IV) (en vert) obtenu par hydrolyse (voir Chapitre 6) indique que la solution de Pu (455) (en pointillés violets) s'est totalement convertie en une suspension colloïdale de Pu(IV). Des traces de Pu(VI) absorbant à 830 nm peuvent être notées. La solution colloïdale ainsi obtenue est stable après plus d'un an et ne présente pas d'autres degrés d'oxydation du Pu (à part les traces de Pu(VI)) ou de précipité.

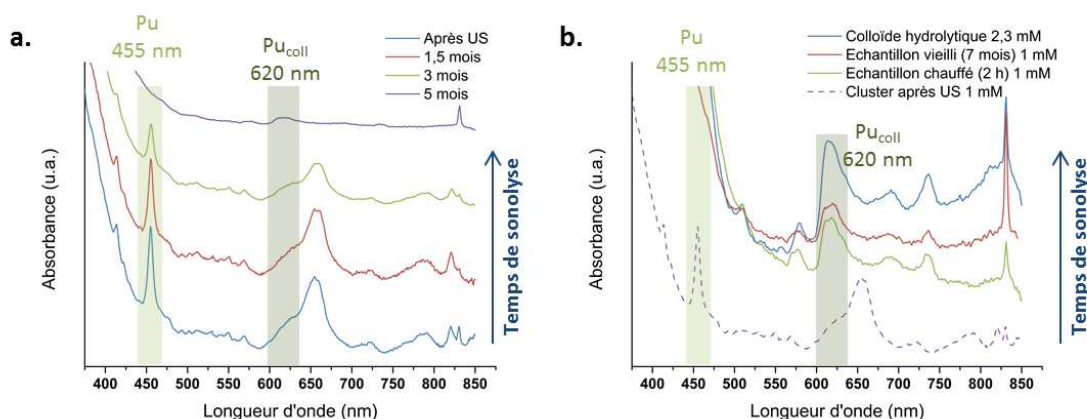


Figure 60 : (a.) Evolution de l'espèce Pu (455) obtenue par sonolyse (203 kHz , $0,13 \text{ W.mL}^{-1}$, Ar/O_2 , 20°C) de 1 mM de Pu(III) (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons), (b) comparaison des spectres Vis-NIR du Pu (455) (en violet), d'un échantillon de cette même solution vieillie (en rouge), d'un échantillon de cette même solution chauffée à 80°C pendant 2 h (en vert), et d'une suspension colloïdale de Pu(IV) (en bleu).

▪ En température

Un échantillon de la solution de Pu (455) obtenue après sonolyse de Pu(III) a été chauffé à 80°C . Des prélèvements ont été réalisés à intervalles réguliers et analysés par spectroscopie d'absorption Vis-NIR. Les résultats présentés Figure 61 montrent que la solution est lentement et totalement convertie après 2h de chauffage à 80°C en une suspension colloïdale de Pu(IV) (absorbant à 620 nm). Il semble donc que le chauffage permette de dégrader l'espèce de Pu (455) et ainsi favoriser la formation de colloïdes de Pu(IV) sans passage par un autre degré d'oxydation du Pu ni formation de précipités. La présence d'une faible quantité de Pu(VI) est néanmoins observée, résultant probablement du mécanisme d'hydrolyse et de dismutation du Pu(IV). Le spectre obtenu après chauffage est comparé à un spectre de colloïdes de Pu(IV) en Figure 60 b. confirmant ces observations.

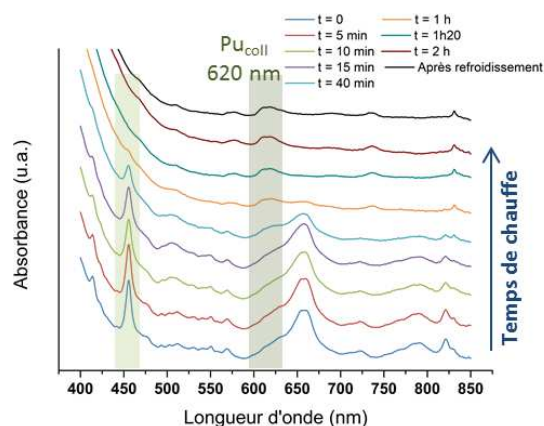


Figure 61 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) lors de son chauffage à 80°C.

▪ En conditions plus acides

La stabilité de Pu (455) a été testée en présence d'acide nitrique. Les résultats présentés en Figure 62 montrent que de façon quasi immédiate, l'ajout de HNO₃ concentré à la solution de Pu (455) provoque sa disparition au profit de la formation de Pu(IV) et de la dismutation de Pu(IV) et Pu(V). La coexistence de cette espèce avec les degrés (III), (IV) et (VI) du Pu est clairement visible sur ces spectres. Après plusieurs jours, les processus d'oxydo-réduction permettent la conversion totale du Pu (455) en Pu(IV). Ces résultats indiquent la forte dépendance au pH de l'espèce Pu (455).

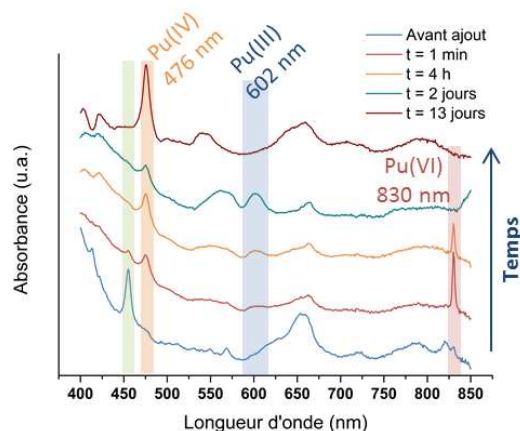


Figure 62 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) lors de l'ajout de HNO₃ 1 M.

▪ Lors du séchage

Pour étudier le comportement au séchage puis à la remise en solution de Pu (455), 1 mL de solution a été évaporé dans une cuve UV (à l'air libre, à température ambiante). Après séchage, 1 mL d'eau a été ajouté pour remettre en solution le solide restant. Le spectre obtenu est présenté Figure 63 et montre la présence de colloïdes de plutonium. La structure d'origine n'est pas conservée ; cependant, les mesures ne permettent pas de savoir si la formation des colloïdes de plutonium résulte du séchage ou de la re-solubilisation. La même expérience a été réalisée en tentant de re-solubiliser le résidu avec une solution de H₂O₂ 5 mM après séchage. Dans ces conditions, on observe un mélange en solution de Pu (455) et de colloïdes de Pu(IV). L'absence de Pu(VI) dans la solution colloïdale obtenue (absorbant à 833 nm) nous renseigne

sur le mécanisme de formation des colloïdes. En effet, celui-ci n'est donc pas en compétition avec la dismutation de Pu(IV) (voir Chapitre 6). Ces tests permettent de confirmer le rôle de H₂O₂ dans la formation et la stabilisation de Pu (455) ainsi que son lien avec la formation des colloïdes en tant qu'espèce intermédiaire.

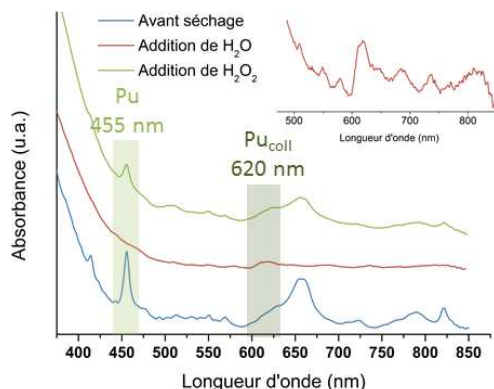


Figure 63 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/O₂, 20°C) après séchage et re-dispersion dans l'eau pure (spectre rouge) ou dans une solution de H₂O₂ 5 mM (spectre vert).

II.2 Mesures XAFS

Les propriétés structurales de Pu (455) ont été étudiées par XAFS (X-ray absorption fine structure). Les analyses, réalisées sur des solutions obtenues par sonolyse de Pu(III), ont été réalisées seulement quelques jours après préparation des solutions afin d'avoir la meilleure pureté des solutions possible. En particulier, la présence de colloïdes de Pu(IV) par vieillissement des solutions n'apparaît qu'après environ 1 mois. Le spectre XANES au seuil L_{III} du Pu a été enregistré pour une solution de 1 mM de Pu (455) préparée par ultrasons haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C, Ar/O₂) et est présenté Figure 64. Les résultats montrent un seuil d'absorption à 18067,0 ± 0,5 eV indiquant la présence de plutonium au degré d'oxydation (IV).

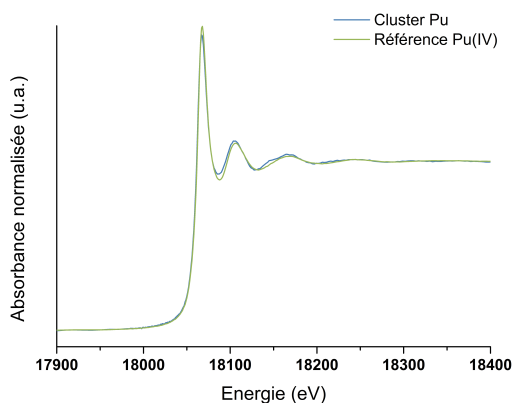


Figure 64 : Spectre XANES obtenu pour Pu (455) préparé par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, 21°C, Ar/O₂) et spectre de référence de Pu(IV) purs.

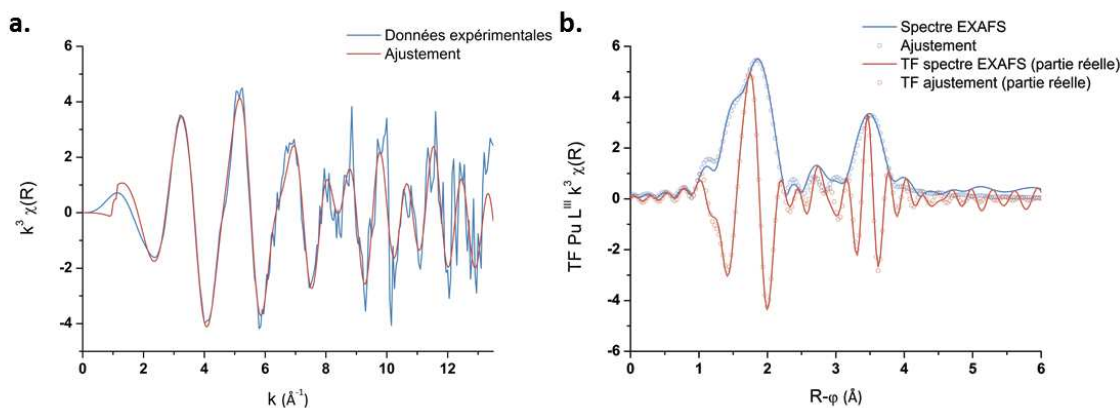


Figure 65 : (a.) Spectre EXAFS expérimental de Pu (455) obtenu par sonolyse de Pu(III) à haute fréquence (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL⁻¹, Ar/O₂, 21°C) et (b.) sa transformée de Fourier associée pour 1,8 Å⁻¹ < k < 13,5 Å⁻¹.

La Figure 65 présente la mesure expérimentale de k^3 par EXAFS en fonction de k (avec $1,8 \text{ Å}^{-1} < k < 13,5 \text{ Å}^{-1}$) (Figure 65 a.) et leur transformée de Fourier associée (Figure 65 b.). Sur le spectre EXAFS mesuré, deux types d'oscillations sont observés : des oscillations à basses fréquences correspondant à une sphère de coordination de type Pu-O à faibles valeurs de k ($1,8 - 8 \text{ Å}^{-1}$), et des oscillations à plus hautes fréquences correspondant à une interaction Pu-Pu plus longue pour des hautes valeurs de k ($8 - 13,5 \text{ Å}^{-1}$). Une distorsion dans la première sphère de coordination de Pu(IV) est présente et peut se traduire par la contribution de plusieurs distances Pu-O.[183] Les ajustements des spectres EXAFS ont donc été réalisés à l'aide d'un modèle à deux couches pour caractériser la première sphère de coordination Pu-O de façon analogue aux travaux de Soderholm et *al.* qui ont utilisé un modèle à trois couches pour décrire la structure de petits clusters de Pu ($\approx 1 \text{ nm}$).[44] D'après ce modèle, les distances Pu-O composant la première sphère de coordination ont été subdivisées en trois groupes : les distances courtes (de 1,93 à 2,23 Å, O₁), les distances moyennes (de 2,23 à 2,63 Å, O₂) et les distances longues (de 2,63 à 3,13 Å, O₃). Ici, seules les deux premières distances sont présentes. 9 paramètres ont été définis pour les ajustements en utilisant le logiciel Artemis : R_i , N_i , σ_i^2 , $i = O_1, O_2, Pu$ où Pu représente les interactions Pu-Pu dans la deuxième sphère de coordination. L'amplitude du facteur de réduction a été fixée à $S_0^2 = 1$. Les résultats obtenus sont présentés Tableau 12, avec un R-factor de 1,70 % et $\Delta E_0 = 4,80129$.

Tableau 12 : Paramètres calculés pour les spectres EXAFS en utilisant un modèle à deux couches d'oxygène.

Sphère	N	ΔN	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	$\Delta \sigma^2$	R(Å)	ΔR
O ₁	8,0	1,5	0,008	0,001	2,38	0,01
O ₂	2,6	0,8	0,007	0,002	2,22	0,03
Pu	3,0	0,6	0,005	0,001	3,65	0,01

Les résultats mettent en évidence la formation d'un complexe polynucléaire de Pu(IV) composé de 4 atomes de Pu (3 + 1 atome absorbeur). La nature des liaisons Pu-O ne peut être clairement définie. Ces interactions peuvent vraisemblablement être attribuées à des liaisons oxo classiques pour PuO₂, des liaisons hydroxo (Pu-OH), ou des μ^3 . La présence de groupements peroxy- dans la structure ne peut être affirmée. De plus, la contribution de groupements nitrates (issus de la préparation de Pu(III) par réduction de Pu(IV) par NHA) coordonnés de façon monodentate ne peut être totalement exclue. Cependant, il est à noter que les spectres obtenus présentent de fortes similitudes avec les spectres EXAFS des colloïdes de plutonium de

la littérature et ceux du chapitre 6. Or, les spectres d'absorption Vis-NIR de Pu (455) sont vraiment différents de ceux habituellement observés pour les colloïdes de Pu. La question de la stabilité de l'espèce Pu (455) ne peut être complètement écartée. Il est donc nécessaire de refaire des expériences en analysant par spectroscopie d'absorption Vis-NIR la solution de Pu (455) après analyses EXAFS afin de déterminer si l'espèce a évolué.

III. Conclusions

Ce chapitre décrit la sonolyse de solutions de Pu(III) en conditions faiblement acides. Les expériences montrent que le comportement du Pu(III) sous irradiation ultrasonore est fortement dépendant des conditions expérimentales (concentration en plutonium, fréquence ultrasonore, acidité et atmosphère gazeuse saturante). Entre autres, il a été observé que la sonolyse d'une solution de Pu(III) à 10 mM permet l'accumulation d'un complexe peroxy de Pu(IV) habituellement non observé dans ces conditions du fait de sa dégradation par les protons du milieu. De façon plus intéressante, la sonolyse d'une solution de Pu(III) à 1 mM et pH = 2 conduit à la formation d'une nouvelle espèce absorbant à 455 nm et 657 nm. En fonction des conditions expérimentales, la solution de Pu(III) peut être totalement convertie en ce nouveau complexe. Cette espèce n'a jamais été reportée dans la littérature ; elle est totalement hydro-soluble et stable à l'échelle du mois. Les cinétiques d'accumulation de cette espèce peuvent être améliorées à haute fréquence ultrasonore et sous atmosphère d'Ar/O₂. Les études ont révélé une forte diminution de la concentration en H₂O₂ après sonolyse de solutions de Pu(III) attestant de sa participation dans le processus d'oxydation de Pu(III). Le rôle de H₂O₂ (de même que celui de NO₃⁻ dans la structure ou la stabilisation de cette espèce ne peut, à ce stade, être clairement établie et reste cependant à étudier. Les mesures XAFS au seuil L_{III} du Pu ont confirmé la présence de Pu(IV) dans cette espèce (XANES) et ont attesté de la formation d'un complexe polynucléaire de Pu(IV) composé d'au moins 4 atomes de Pu et plusieurs contributions Pu-O.

IV. Perspectives

Afin de mieux caractériser la structure de la nouvelle espèce issue de l'oxydation sonochimique de Pu(III), d'autres caractérisations EXAFS seront menées en prenant soin d'analyser par spectrophotométrie d'absorption Vis-NIR les solutions avant et après passage sous le faisceau de rayons X. La bonne stabilité de l'espèce aux rayonnements est en effet un paramètre important à prendre en compte ; la conversion de cette espèce en colloïdes de Pu(IV) ne peut être totalement exclue au vu des résultats de stabilité en température des solutions. A ce jour, les études de spectroscopies infra-rouge et Raman destinées à mettre en évidence la participation de groupements peroxy- dans cette espèce n'ont pas donné de résultats satisfaisants, probablement du fait des trop faibles concentrations mises en jeu. Cependant, de récents essais ont montré qu'il est possible de concentrer de façon significative cette espèce par bullage d'Ar. Des précipités ont été obtenus mais n'ont pu être étudiés à ce jour. Il est probable que la limite de solubilité de cette espèce puisse être atteinte par cette méthode. D'autres essais en spectroscopies Raman, IRTF et ESI-MS sont alors envisageables. Enfin, l'accès aux données structurales de ce complexe polynucléaire pourrait être réalisé par l'étude DRX de monocristaux. Il serait aussi intéressant de réaliser une étude spectroscopique de la formation de cette espèce pour différentes concentrations en Pu(III) lors de l'ajout contrôlé de H₂O₂. Les

tests préliminaires visant à étudier le comportement du cluster de Pu(IV) vis-à-vis de sa stabilité ont montré un vieillissement menant à la formation de colloïdes de plutonium. Or, les conditions environnementales (pH proche de la neutralité, présence de contre-ions, formation de H₂O₂ largement envisageable) laissent penser à la possible formation et participation de cette espèce dans la migration du Pu dans l'environnement. Il apparaît ainsi intéressant d'envisager le comportement et la réactivité de cette espèce au contact des minéraux et de différents complexants par exemple.

CHAPITRE 6

Synthèse et caractérisation de colloïdes de plutonium

Cette partie a pour objectif la préparation de suspensions de colloïdes de plutonium par traitement ultrasonore de PuO_2 dispersé dans de l'eau pure. Une étude comparative entre différents types de colloïdes (préparés par sonochimie, hydrolyse contrôlée ou autoradiolyse) est réalisée à l'aide de diverses méthodes de caractérisations. Une partie de ce travail a fait l'objet d'une publication en 2017 dans Scientific Reports.[184]

I. Préparation des colloïdes et mécanismes de formation

I.1 Colloïdes sonochimiques

La sonolyse prolongée (20 kHz, $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$, Ar/10%CO, 20-30 h, 21°C) de PuO_2 (200 mg) dispersé dans de l'eau pure (50 mL) conduit à la préparation de suspensions colloïdales de Pu(IV). La suspension, isolée par centrifugation (2 x 15 min à 9000 tr/min) dans le but d'éliminer le solide n'ayant pas réagi, s'avère être extrêmement stable. Parmi tous les oxydes étudiés au sein du laboratoire de sonochimie (ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ThO_2 etc.), seul PuO_2 présente cette réactivité. La solution obtenue est de couleur vert clair transparente, est dépourvue de résidus ou précipités (insert Figure 66 b.), et son pH est d'environ 3,2. Le dioxyde de plutonium est cependant connu pour être un matériau très réfractaire à la dissolution, même en conditions fortement acides.[139] L'examen de la Figure 66 a. montre que la vitesse de formation des colloïdes de plutonium (analyses réalisées par spectroscopie alpha) augmente avec la surface spécifique de l'oxyde (le Tableau 13 résume les conditions de préparation et les caractéristiques des oxydes étudiés dans le cadre de ce travail). En effet, l'oxyde présentant la plus petite surface spécifique ($3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ne permet pas d'observer de colloïdes de Pu, alors que celui présentant une surface de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ permet d'obtenir le rendement le plus important.

La cinétique d'accumulation des colloïdes peut être décomposée en deux périodes très distinctes : une période d'induction comprise entre 0 et 15 h de sonolyse durant laquelle le Pu n'est pas détecté dans le surnageant, suivi d'une période d'accumulation pendant laquelle les colloïdes sont formés avec une vitesse exponentielle. L'étape d'induction (Figure 66 a.) suggère une forte réduction de la taille des particules au premier stade de la sonolyse conduisant ainsi à une augmentation significative de la surface spécifique de l'oxyde et à une amélioration de sa réactivité. Ce phénomène peut être attribué aux micro-jets et aux ondes de chocs produits à proximité des particules d'oxydes lors de l'implosion des bulles de cavitation.[185] Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (Figure 67) à différents stades de sonolyse (avant ultrasons (a.) et après 30 h de sonolyse (b.)) témoignent du changement important de morphologie et de la réduction de taille des particules d'oxyde.

Tableau 13 : Echantillons d'oxydes étudiés, température de calcination du précurseur et surface spécifique de l'oxyde obtenu.

Oxyde	T de calcination du précurseur (°C)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
PuO ₂	485	20
	520	14
	600	3
ThO ₂	485	17
CeO ₂	485	77

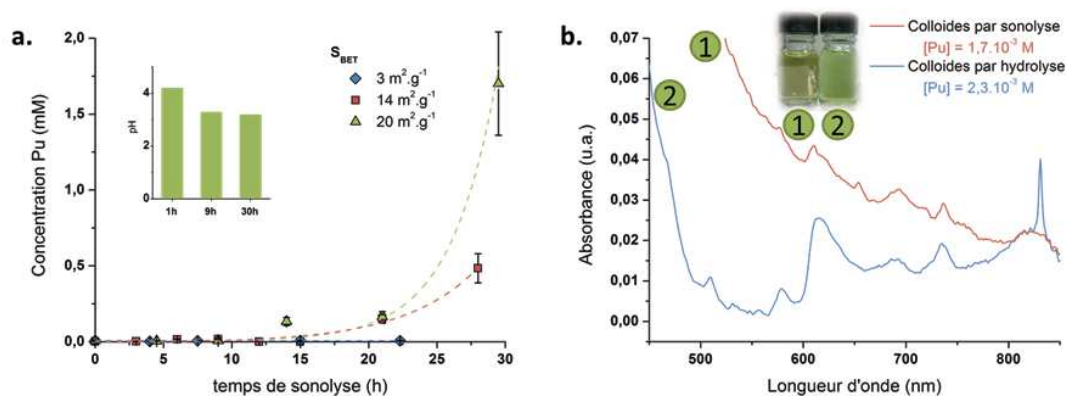


Figure 66 : (a.) Cinétiques de formation des colloïdes sonochimiques préparés par sonolyse de PuO₂ (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, 21°C) dans l'eau pure en présence d'Ar/10%CO. L'insert représente l'évolution du pH durant la sonolyse de PuO₂ ($S_{BET} = 20 m^2 \cdot g^{-1}$), (b.) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes sonochimiques (1) obtenus par sonolyse de PuO₂ ($S_{BET} = 20 m^2 \cdot g^{-1}$) et colloïdes hydrolytiques (2).

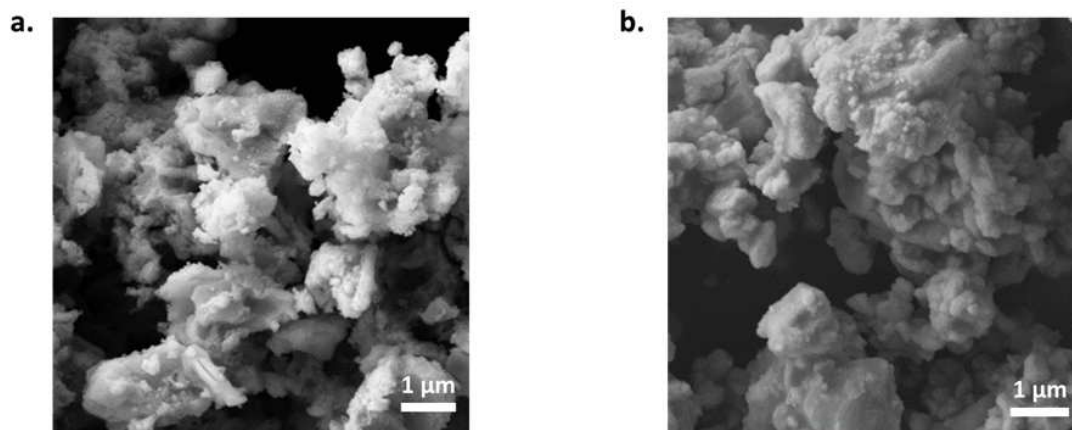


Figure 67 : Images MEB de PuO₂ obtenu par calcination d'oxalates de Pu(IV) à 485°C avant traitement ultrasonore (a.) et après 30 h (b.) de sonolyse dans l'eau pure sous atmosphère Ar/10%CO (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, 20°C).

Le spectre d'absorption Vis-NIR de la suspension colloïdale de Pu préparée par voie sonochimique est présenté Figure 66 b. en rouge. Il présente les bandes caractéristiques des colloïdes de plutonium intrinsèques à 620, 690, 735 et 820 nm.[52] Cependant, une forte diffusion de Mie est observée à basse longueur d'onde (à partir de 550 nm) pour le colloïde sonochimique, probablement du fait de la présence de particules de taille plus importante que dans le colloïde hydrolytique.

L'étude de l'effet de l'atmosphère saturante sur le rendement de formation des colloïdes de plutonium a permis de montrer que ce dernier est fortement influencé par la nature du gaz saturant utilisé. Les résultats présentés Tableau 14 montrent que de plus fortes concentrations en colloïdes de Pu ont été observées sous atmosphère Ar/10%CO. Au contraire, la formation de colloïdes est totalement inhibée en présence d'oxygène (Ar/20%O₂). Un rendement intermédiaire est observé sous atmosphère d'argon pur. Ces résultats peuvent être expliqués par les réactions sonochimiques ayant lieu en solution aqueuse (voir chapitre 1 - Bibliographie). En effet, la sonolyse de l'eau pure sous atmosphère d'Ar conduit à la rupture homolytique des liaisons O-H des molécules H₂O (réaction (122)).[124, 159] Les radicaux ainsi formés peuvent se recombinaison en H₂ à l'intérieur de la bulle de cavitation (réaction (123)) et H₂O₂ à l'interface bulle/solution (réaction(124)).[186]



Tableau 14 : Rendements de formation des colloïdes obtenus après 30 h de sonolyse (20 kHz, 0,34 W.mL⁻¹, 200 mg d'oxyde dans 50 mL d'eau) en fonction de l'atmosphère gazeuse.

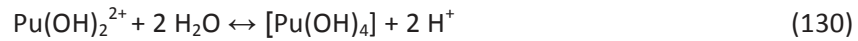
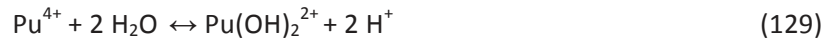
Oxyde	Gaz saturant	G (μmol.kJ ⁻¹)
PuO₂ (20 m ² .g ⁻¹)	Ar	34
	Ar/10%CO	85
	Ar/20%O ₂	0
ThO₂ (17 m ² .g ⁻¹)	Ar	0
CeO₂ (77 m ² .g ⁻¹)	Ar/10%CO	0

Sous la forme d'un mélange avec Ar, le monoxyde de carbone présente la capacité de piéger efficacement les radicaux OH[·] produits à l'intérieur des bulles de cavitation augmentant ainsi le taux de H₂ formé (réaction (125)). Cette réaction empêche la recombinaison de espèces H[·] et OH[·] en H₂O et favorise un milieu réducteur. A l'inverse, la présence d'oxygène dans le gaz d'argon saturant permet de diminuer fortement la formation de H₂ par le piégeage des radicaux H[·] et de favoriser ainsi un milieu oxydant (réaction (126)).[124] Les meilleurs rendements en colloïdes observés sous atmosphère Ar/10%CO suggèrent que la formation *in-situ* d'hydrogène est impliquée dans le mécanisme de formation de ces espèces. Une hypothèse est que H₂ permet la réduction de Pu(IV) en surface de PuO₂ et permet la solubilisation des espèces intermédiaires de Pu(III) selon la réaction (128).



Lors de l'implosion des bulles de cavitation, les températures produites au cœur des bulles et à l'interface bulle/solution sont très importantes. Un échauffement local de la solution est

généralement observé et une augmentation de la solubilisation des espèces peut être envisagée. Le Pu(III) ainsi formé peut alors être ensuite rapidement oxydé en Pu(IV) à l'interface bulle/solution. Les colloïdes intrinsèques de plutonium peuvent être formés selon les réactions d'hydrolyse suivantes :



Avec $[\text{Pu}(\text{OH})_4]$ représentant l'espèce colloïdale oxy-hydroxyde $\text{Pu}_n\text{O}_p(\text{OH})_{4n-p}(\text{H}_2\text{O})_z$ ($0 \leq p \leq 2n$).

De tels mécanismes présument d'une faible concentration en Pu(IV) en solution. Considérant une réaction de dismutation de Pu(IV) selon une loi cinétique d'ordre 2, cette réaction ne devrait pas influencer la formation de colloïdes de plutonium lors de la sonolyse de PuO_2 . [52] Les réactions d'hydrolyse (129) et (130) décrites ci-dessus impliquent le relargage de protons pendant le processus d'hydrolyse et formation de colloïdes, ce qui est en accord avec les résultats observés précédemment dans lesquels une légère acidification de la solution a pu être notée lors de la formation des colloïdes par voie sonochimique (Figure 66 a., insert). Cette observation confirme le mécanisme d'hydrolyse de Pu(IV) à la surface de PuO_2 après fragmentation (Figure 68).

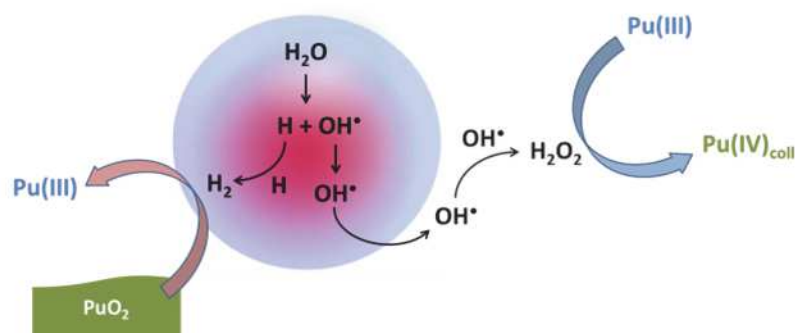


Figure 68 : Proposition d'un mécanisme de formation des colloïdes de plutonium sonochimiques.

Pour conclure, ces travaux montrent que les colloïdes de Pu peuvent être formés par sonolyse prolongée de PuO_2 dans l'eau. Les rendements les plus importants sont obtenus pour de grandes surfaces spécifiques d'oxyde et une atmosphère gazeuse d'Ar/CO favorisant des conditions réductrices. Le mécanisme de formation peut être décomposé en deux étapes avec, dans un premier temps, la fragmentation et la dispersion des grains d'oxyde suivi, dans un second temps, de la formation des colloïdes résultant de la réduction à la surface de PuO_2 en Pu(III) par H_2 et de sa ré-oxydation en Pu(IV) qui peut alors être hydrolysé.

Une étude similaire a été réalisée sur ThO_2 ($S_{\text{BET}} = 17\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) qui cristallise dans la même structure fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). La sonolyse prolongée de cet oxyde dans l'eau pure à basse fréquence (20 kHz, $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$) ne conduit pas à la formation de colloïdes malgré l'observation d'une première étape de fragmentation importante des particules (Figure 69). Il

est important de noter que le thorium ne peut exister dans ces conditions qu'au degré d'oxydation (IV) alors que le plutonium peut exister en solution aqueuse sous différents degrés d'oxydation. En plus des effets mécaniques observés sur PuO_2 , il semble donc que la formation sonochimique des colloïdes de plutonium implique des réactions rédox du Pu(IV). Des essais analogues ont par ailleurs été réalisés sur CeO_2 ($S_{\text{BET}} = 77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), qui cristallise également dans la structure fluorine. La sonolyse prolongée de cet oxyde dans l'eau pure sous Ar ou Ar/10%CO conduit, comme pour ThO_2 , à une importante réduction de la taille des particules d'oxydes (de $10 \mu\text{m}$ avant sonolyse à environ 100 nm après sonolyse), sans formation de colloïdes. Une plus faible dissolution de CeO_2 est cependant notée lors de la sonolyse sous atmosphère d'Ar/CO (0,3 % contre 3% sous Ar pur). L'absence d'accumulation de H_2O_2 sous Ar suggère sa participation dans le processus de dissolution. Comme la formation d' H_2O_2 n'est pas observée sous Ar/CO (piégeage des radicaux OH^\cdot), il est probable que l'espèce permettant de dissoudre CeO_2 dans ces conditions soit CO ou H_2 . Des essais complémentaires doivent être menés (ex : étude des cinétiques de dissolution de CeO_2 sous bullage d'Ar/CO ou d'Ar/ H_2).

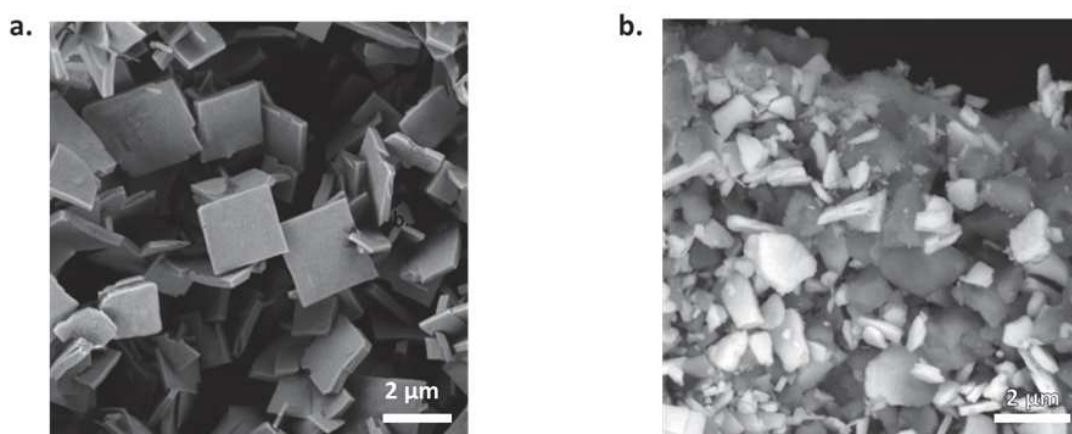
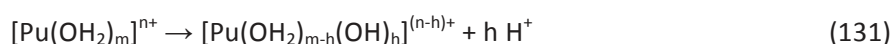


Figure 69 : Images MEB de ThO_2 obtenu par calcination d'oxalate de Th(IV) à 485°C : (a.) avant traitement ultrasonore et (b.) après 30 h de sonolyse dans l'eau pure sous atmosphère d'Ar (20 kHz , $0,34 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$, 21°C). Les analyses ont été réalisées avec un détecteur BSED, les zones claires sont ainsi attribuées au Th alors que les zones sombres sont attribuées au Ti issu de l'érosion de la sonotrode (vérifié par spectroscopie EDX).

I.2 Hydrolyse

▪ Dans l'eau pure

Une solution de Pu(IV) à $0,459 \text{ M}$ initialement stabilisé en milieu nitrique ($[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$) a été diluée dans de l'eau pure sous agitation magnétique pour obtenir une solution de concentration $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. L'augmentation du pH permet l'hydrolyse du Pu(IV) selon les équations d'hydrolyse (129) et (130). La réaction générale est présentée équation (131).



Il est important de noter que la formation des colloïdes par hydrolyse n'est pas instantanée mais implique la participation de différentes espèces et de nombreux processus rédox. En effet, le suivi cinétique réalisé par spectroscopie d'absorption Vis-NIR présenté Figure 70 montre l'évolution de la solution de Pu(IV) vers la formation de colloïdes. Après plusieurs jours, les spectres obtenus sont en accord avec ceux reportés précédemment dans la littérature pour les

colloïdes de plutonium intrinsèques[52, 139] et montrent une bande caractéristique à 620 nm. La fine bande absorbant à 830 nm est caractéristique de la présence de Pu(VI) formé lors de la dismutation du Pu(IV) en milieu faiblement acide selon l'équation suivante [139] :

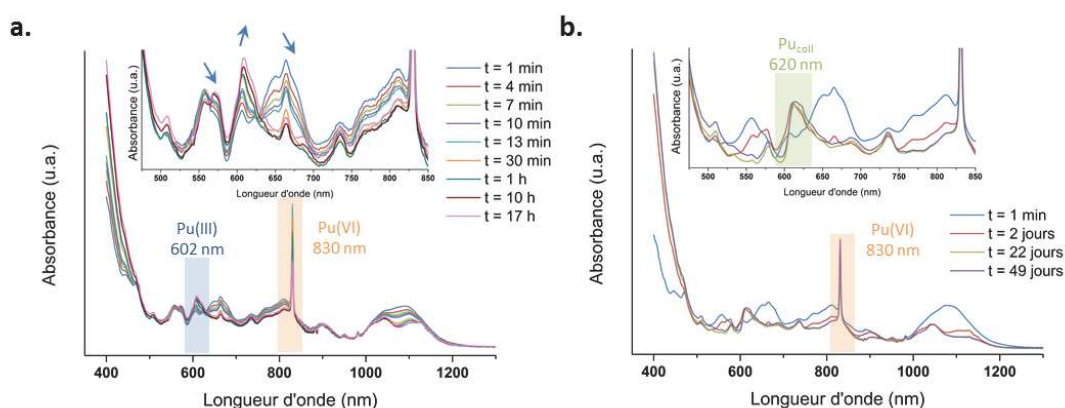
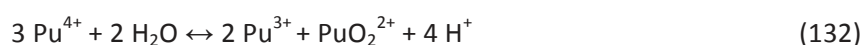


Figure 70 : Evolutions des spectres d'absorption Vis-NIR lors de l'hydrolyse de Pu(IV) (a.) dans les premiers instants de la dilution, (b.) lors du vieillissement de la solution [Pu] = 9,2 mM.

La vitesse de dismutation du Pu(IV) peut être décrite selon une loi cinétique d'ordre deux en accord avec l'équation (I-133).[87] Cette loi cinétique indique que l'hydrolyse est une étape nécessaire à la dismutation de Pu(IV). Par conséquent, dans ces conditions, la formation de colloïdes de Pu(IV) s'accompagne aussi de la dismutation de Pu(IV) expliquant la présence de Pu(VI) sur le spectre d'absorption Vis-NIR ainsi que la présence de Pu(III) absorbant à 602 nm. La dismutation de Pu(IV) implique la présence de Pu(III) en solution, cependant, la présence de nitrates en quantité non négligeable peut permettre l'oxydation rapide de Pu(III) en Pu(IV). De plus, le coefficient d'absorption molaire du Pu(III) est relativement faible ($\epsilon = 38 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) par rapport au Pu(VI) ($\epsilon = 533 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ce qui explique que Pu(III) ne soit pas observé sur le spectre final des colloïdes hydrolytiques.

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = 2 \left(\frac{k_1}{[\text{H}^+]^3} + \frac{k_1}{[\text{H}^+]^4} \right) [\text{Pu(OH)}^{3+}]^2 \quad (I-133)$$

$$\text{où } [\text{Pu(OH)}^{3+}] = \frac{[\text{Pu(IV)}]}{\left(1 + \frac{pK_1}{[\text{H}^+]}\right)} \quad (I-134)$$

Avec K_1 la constante de première hydrolyse de Pu(IV).

Le pH de la solution obtenue par hydrolyse est d'environ 2,8. Les colloïdes obtenus par hydrolyse contrôlée de Pu(IV) ont été utilisés comme référence pour comparaison aux colloïdes sonochimiques. La Figure 66 b. présente les spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes hydrolytiques comparés aux colloïdes sonochimiques. Bien que la concentration en Pu des suspensions soit du même ordre de grandeur, la solution préparée par hydrolyse présente une couleur vert foncé différente de celle préparée sous ultrasons, en accord avec les spectres d'absorption Vis-NIR. L'échantillon préparé par hydrolyse indique la présence de traces de

Pu(VI) en solution alors que le colloïde sonochimique en est totalement dépourvu : il n'y a pas de compétition entre la formation des colloïdes et la dismutation de Pu(IV).

▪ **En présence d'électrolytes**

La formation de colloïdes de plutonium par hydrolyse a été étudiée en présence de différents électrolytes. Pour cela, une solution de Pu(IV) à 0,459 M initialement stabilisée en milieu nitrique ($[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$) a été diluée dans de l'eau en présence d'électrolytes (NaCl, NaClO_4 ou NaNO_3 , 0,1 M) sous agitation magnétique pour obtenir une solution de concentration $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Le suivi cinétique a été effectué par spectroscopie d'absorption Vis-NIR. Les spectres obtenus sont présentés Figure 71. Quel que soit l'électrolyte, la solution devient bleue lors de l'ajout de Pu(IV), attestant de la présence de Pu(III) (absorbant à 602 nm), en accord avec les spectres obtenus. Ces spectres montrent également la présence du Pu(VI) détecté à 830 nm. Le mécanisme prédominant dans ces conditions consiste en la dismutation de Pu(IV) comme présenté réaction (132). La concentration en Pu(VI) et en Pu(III) diminue avec le temps de stockage (température ambiante), et une bande absorbant à 620 nm augmente ainsi que la diffusion de Mie vers 450 nm.

Après environ un mois, les solutions sont toutes de couleur verte, et les spectres d'absorption Vis-NIR présentés Figure 72 correspondent parfaitement à une solution de colloïdes de plutonium obtenue après hydrolyse de Pu(IV) dans l'eau pure pour une même concentration. Il n'y a pas de différence notable dans les cinétiques de formation des colloïdes entre les électrolytes. Or, les propriétés complexantes de ces anions sont différentes, un effet de la force ionique des solutions lors de la formation des colloïdes peut donc être suggéré. Le mécanisme d'hydrolyse de Pu(IV) a donc quand même lieu en présence d'électrolyte mais avec une cinétique plus lente que dans l'eau pure. En effet, la formation des colloïdes de Pu(IV) par hydrolyse en présence d'électrolytes nécessite plusieurs jours contre seulement plusieurs heures dans l'eau pure.

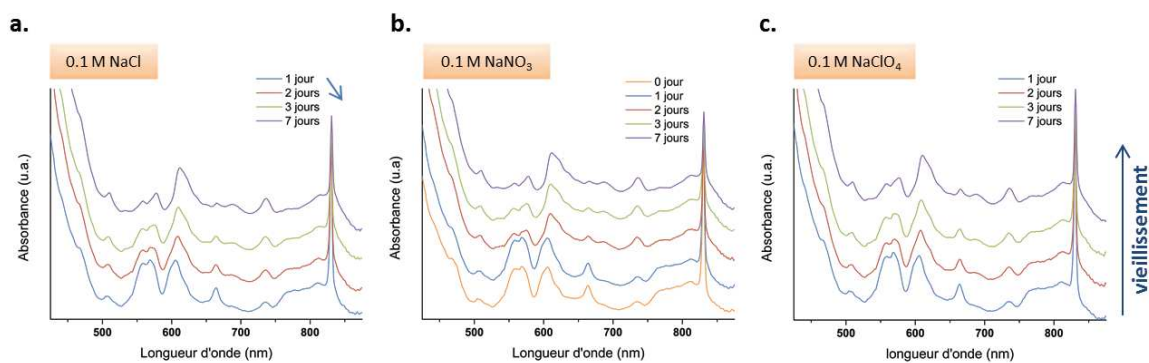


Figure 71 : Evolutions des spectres d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(IV) diluée dans (a.) NaCl 0,1 M (b.) NaNO₃ 0,1 M et (c.) NaClO₄ 0,1 M

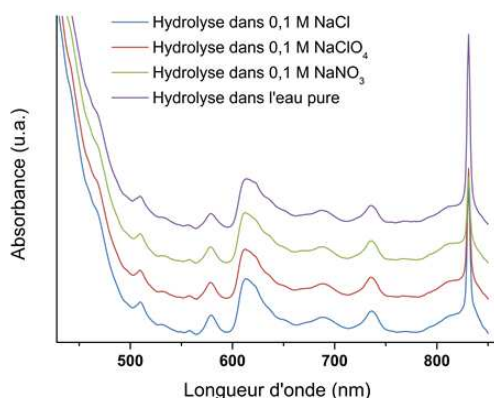


Figure 72 : Spectres d'absorption Vis-NIR de solutions de colloïdes formés par hydrolyse contrôlée en fonction du milieu de dilution, 1 mois après dilution.

I.3 Autoradiolyse

Une solution de Pu(VI) concentrée (0,1 M) a été stockée dans un flacon fermé (température ambiante), sous atmosphère de la boîte à gants. Des analyses de spectrométrie d'absorption Vis-NIR ont été réalisées à intervalles réguliers pour étudier l'évolution de la solution (Figure 73 a.). La réduction de la bande de Pu(VI) (absorbant à 830 nm) est observée avec le vieillissement de la solution. En parallèle, la formation de la bande absorbant à 620 nm a lieu, correspondant à la formation de colloïdes de plutonium. Après un an, la solution est presque totalement convertie en colloïdes (99%). L'évolution de la couleur de la solution est présentée Figure 73 c. On peut clairement voir le passage d'une solution orange, caractéristique de Pu(VI) à une solution verte, attestant de la présence de colloïdes de plutonium. Le spectre Vis-NIR obtenu après 20 mois de vieillissement est similaire à celui observé pour une solution de colloïdes hydrolytiques (Figure 73 b.). Notons que les spectres des colloïdes ont été normalisés pour en faciliter la comparaison.

Il est connu que l'autoradiolyse d'une solution aqueuse de plutonium permet de générer en solution des radicaux tels que H[•], OH[•] ou HO₂[•] (réaction (135)). Ces espèces produites peuvent se recombinaison (pour produire par exemple H₂ et H₂O₂, réaction (136)) ou diffuser dans la solution et réagir avec les espèces présentes en solution. Ainsi, la réduction de Pu(VI) est possible par autoradiolyse alpha grâce à la forte concentration de la solution en Pu (0,1 M). Les

réactions avec le peroxyde d'hydrogène formé sous l'effet des rayonnements alpha (réactions (135) à (137)) peuvent conduire à la formation de Pu(V) qui dans ces conditions d'acidité, va dismutier pour former des colloïdes selon la réaction (138).

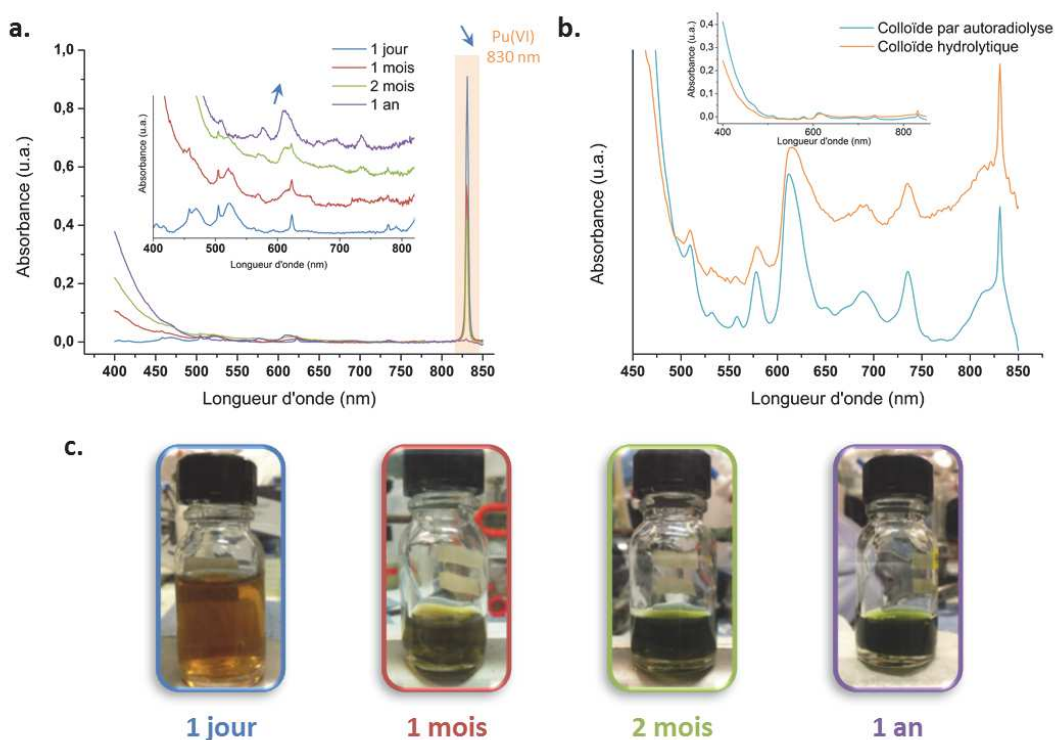
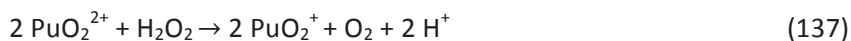


Figure 73 : (a.) Evolution du spectre d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(VI) 0,1 M lors de son vieillissement, (b.) Spectre normalisé d'une solution de colloïdes obtenue après 20 mois de stockage d'une solution de Pu(VI) 1 mM, comparé à une solution de colloïdes hydrolytiques [Pu] = 2,3 mM, (c.) photographies de la solution de Pu(VI) lors de son stockage à différents temps de vieillissement.

II. Caractérisations

Les caractérisations des suspensions colloïdales ont été réalisées grâce à des collaborations internationales (projet européen Talisman). Les différentes solutions ont été étudiées par MET-HR (ITU Karlsruhe, Allemagne), EXAFS/XANES (synchrotron ESRF Grenoble, France), et STXM/NEXAFS (LBNL Berkeley, USA).

II.1 MET-HR

Des mesures de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des suspensions colloïdales obtenues par hydrolyse, sonolyse et autoradiolyse. Par ailleurs, des observations microscopiques ont été effectuées sur le PuO₂ préparé par calcination d'oxalates de Pu(IV) à

485°C et utilisé pour la préparation de colloïdes sonochimiques, ainsi que sur le résidu après sonolyse. Notons que les résultats obtenus avec cet oxyde, en terme de rendement, ont été les plus importants (Figure 66). De façon surprenante, les résultats présentés Figure 74 a ; montrent que cet oxyde présente une morphologie nanostructurée et qu'il est composé de grains d'environ 10-11 nm de diamètre (mesurés à partir du logiciel ImageJ). Bien que la nanostructuration d'oxydes d'actinides ait récemment été reportée pour des oxydes de thorium et d'uranium,[187] cette morphologie n'a jamais été, à notre connaissance, reportée pour PuO₂.

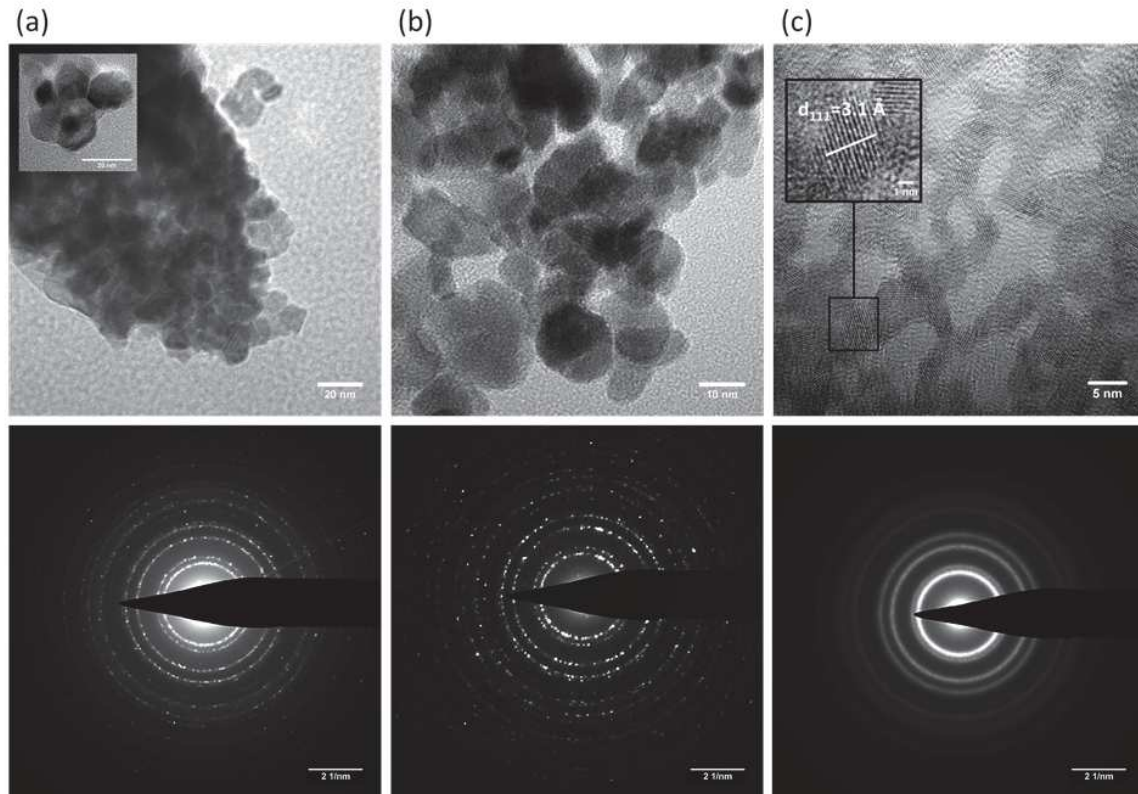


Figure 74 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction électronique associés pour (a.) PuO₂ nanostructuré, (b.) colloïdes sonochimiques (préparés sous Ar/CO) et (c.) colloïdes hydrolytiques (frais).

Les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques présentés Figure 74 b. et c. sont composés de nanoparticules monodisperses quasi-sphériques d'une taille moyenne de respectivement 7,1 et 2,9 nm et sont plus petits que les grains de PuO₂. Les résultats sont en accord avec les observations faites par spectroscopie d'absorption Vis-NIR : les colloïdes sonochimiques sont de taille plus importante que les colloïdes hydrolytiques. De plus, les particules composant les colloïdes sonochimiques ne sont pas agglomérées à la différence du PuO₂ de départ. Les clichés de diffraction électronique confirment que ces différentes particules cristallisent dans la structure cubique de type fluorine (cfc, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Les résultats issus des observations réalisées par MET-HR sont reportés Tableau 15. La valeur de la distance inter-réticulaire du plan d_{111} obtenue pour les colloïdes hydrolytiques est anormalement faible à cause de la qualité du diagramme de diffraction électronique : les cercles de diffraction sont diffus induisant une importante incertitude dans la mesure des distances inter-réticulaires d_{111} . Néanmoins, la qualité des clichés MET a permis la mesure directe de cette distance donnant une valeur en meilleur accord avec celle de la structure de symétrie $Fm\bar{3}m$ attendue. Les colloïdes

obtenus par sonolyse de PuO₂ 485°C sous atmosphère d'Ar ont aussi été analysés et présentent une structure et taille de particules similaires à ceux obtenus en présence d'Ar/CO. La taille des colloïdes de plutonium intrinsèques de ce travail est en accord avec les valeurs de la littérature pour des colloïdes préparés par hydrolyse de Pu(IV) en milieu basique.[53, 188] Les études de Triay et *al.* sur les colloïdes de plutonium préparés par oxydation de Pu(III) en conditions faiblement acides ont reporté une taille de particules légèrement plus élevée (environ 30 nm) ce qui corrobore les résultats et le mécanisme proposé pour la formation des colloïdes sonochimiques.[188]

L'effet du vieillissement sur les colloïdes de plutonium hydrolytiques a été étudié après 6 mois (colloïdes âgés). Il apparaît que, en accord avec les observations de spectroscopie d'absorption Vis-NIR, il n'y a pas de différence significative entre les deux solutions étudiées pour cette échelle de temps. Les colloïdes obtenus par autoradiolyse ont une structure semblable à celle des colloïdes hydrolytiques comme observé auparavant par spectroscopie d'absorption Vis-NIR. Les particules ont une taille moyenne de 2,9 nm, les images MET n'ont pas montré de différences notables avec les colloïdes hydrolytiques. Cependant, les distances inter-réticulaires n'ont pas pu être mesurées par diffraction électronique à cause de cercles de diffraction trop diffus induisant des erreurs trop importantes.

Tableau 15 : Analyses MET-HR de PuO₂ nanostructuré (avant et après sonolyse) et des colloïdes intrinsèques de Pu. Les mesures de distances des plans inter-réticulaires ont été obtenues par diffraction électronique.

	Taille des particules (nm)*	d ₁₁₁ (Å)	d ₂₀₀ (Å)	d ₂₂₀ (Å)
PuO₂ nanostructuré avant US	10,8 ± 1,7	3,18	2,76	1,94
PuO₂ nanostructuré après US	9,7 ± 2,4	3,09	2,65	1,87
Colloïdes sonochimiques (Ar/CO)	7,1 ± 1,2	3,12	2,65	1,88
Colloïdes sonochimiques (Ar)	6,9 ± 1,0	3,12	2,64	1,86
Colloïdes hydrolytiques (frais)	2,9 ± 0,6	3,03	2,63	1,84
		3,10**		
Colloïdes hydrolytiques (âgés)	2,7 ± 0,4	3,16	2,79	1,95
Colloïdes autoradiolytiques	2,9 ± 0,5	-	-	-
PuO₂ Fm$\bar{3}$m***	-	3,12	2,70	1,91

* Valeur moyenne obtenue pour environ 50 mesures parallèles

** Mesure à partir des images MET-HR

*** ICSD #186183

II.2 XAFS (XANES EXAFS)

Les mesures de XANES réalisées sur les échantillons de colloïdes et de PuO_2 nanostructuré présentés Figure 75 montrent un seuil à $18067,2 \pm 0,5$ eV témoignant de la présence de plutonium au degré d'oxydation (IV) pour tous les échantillons étudiés en accord avec la littérature.[68]

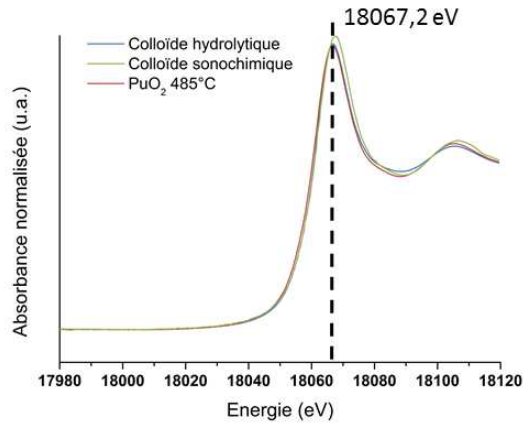


Figure 75 : Spectres XANES expérimentaux obtenus pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques ainsi que pour le PuO_2 nanostructuré utilisé pour la préparation des colloïdes sonochimiques (PuO_2 485°C).

La Figure 76 présente les mesures expérimentales de k^3 par EXAFS en fonction de k (avec $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$) (Figure 76 a.) et leur transformée de Fourier associée (Figure 76 b.). Un spectre simulé théorique de PuO_2 de structure cristalline de type cfc (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) est ajouté pour comparaison.

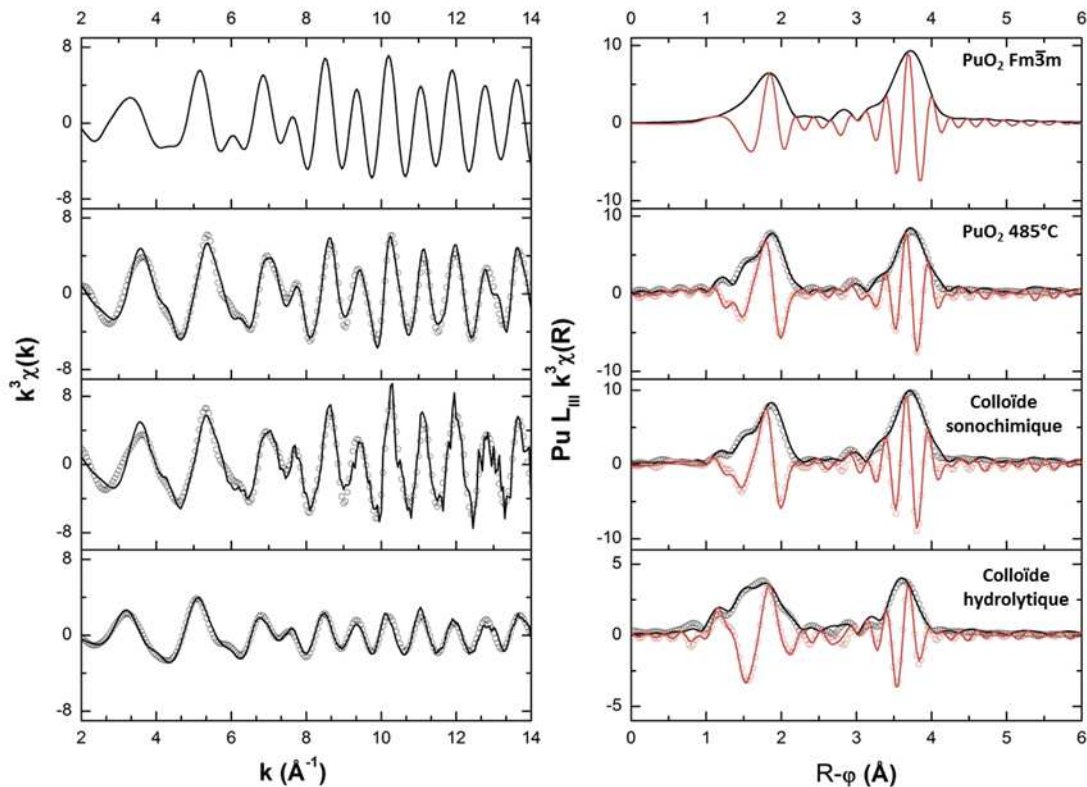


Figure 76 : Spectres EXAFS expérimentaux obtenus pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques ainsi que pour le PuO_2 nanostructuré utilisé pour la préparation des colloïdes sonochimiques, comparé au PuO_2 théorique, et leur transformée de Fourier associée pour $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$.

Quel que soit le spectre EXAFS considéré, deux types d'oscillations sont observés : des oscillations à basses fréquences correspondant à une sphère de coordination de type Pu-O à faibles valeurs de k ($2 - 8 \text{ \AA}^{-1}$), et des oscillations à plus hautes fréquences correspondant à une interaction Pu-Pu plus longue pour des hautes valeurs de k ($8 - 16 \text{ \AA}^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec ceux reportés récemment dans la littérature [43, 183, 189] mais présentent des amplitudes plus faibles que celles du PuO_2 théorique (simulé). Il est aussi possible d'observer la présence d'une distorsion dans la première sphère de coordination de Pu(IV) se traduisant par la présence de plusieurs distances Pu-O. [183] Les ajustements des spectres EXAFS de PuO_2 nanostructuré et des colloïdes intrinsèques ont été réalisés à l'aide d'un modèle à trois couches afin de caractériser au mieux la première sphère de coordination Pu-O de façon analogue aux travaux de Soderholm et *al.* dans lesquels la structure de petits clusters de Pu ($\approx 1 \text{ nm}$) a été décrite. [44] D'après ce modèle, les distances Pu-O composant la première sphère de coordination ont été subdivisées en trois groupes : les distances courtes (de $1,93$ à $2,23 \text{ \AA}$, O_s), les distances moyennes (de $2,23$ à $2,63 \text{ \AA}$, O_m) et les distances longues (de $2,63$ à $3,13 \text{ \AA}$, O_l). Dans la littérature, les courtes distances de Pu-O à environ $2,2 \text{ \AA}$ sont attribuées à des interactions Pu-OH et/ou à des atomes d'oxygène μ^3 à la surface de la particule et liés à trois ions Pu(IV). Les distances moyennes à environ $2,34 \text{ \AA}$ correspondent à des liaisons Pu-O-Pu, au sein de la particule (distances typiques pour PuO_2). Enfin, les distances longues à environ $2,7 - 3,0 \text{ \AA}$ représentent des atomes de Pu coordonnés à des molécules d'eau. [44, 183] De plus, 15 paramètres ont été définis pour les ajustements en utilisant le logiciel Artemis : R_i , N_i , σ_i^2 , $i = O_s, O_m, O_l, \text{Pu}$ ou O_2 où Pu et O_2 représentent les interactions Pu-Pu et Pu-O dans la deuxième sphère de coordination. La première étape de l'analyse des spectres EXAFS a consisté à comparer les spectres expérimentaux par rapport au spectre simulé de PuO_2 théorique. Les paramètres ont donc été restreints aux valeurs reportées dans la littérature pour PuO_2 : [188] $S_0^2 = 0,9$, $R_{O_m} = 2,337 \text{ \AA}$, $R_{\text{Pu}} = 3,816 \text{ \AA}$, $R_{O_2} = 4,472 \text{ \AA}$, $N_{O_m} = 8$, $N_{\text{Pu}} = 12$, $N_{O_2} = 24$, $N_{O_s} = N_{O_m} = N_{O_l} = 0$ et $\sigma_{O_2}^2 = 0,0008 \text{ \AA}^2$ alors que les valeurs de ΔE_0 , $\sigma_{O_m}^2$, σ_{Pu}^2 sont restées variables. Les valeurs d'erreur σ^2 représentent l'écart de l'expérience par rapport à PuO_2 théorique. La deuxième étape de l'analyse a consisté à l'amélioration des ajustements pour déterminer la structure fine des particules en autorisant la variation de tous les paramètres (R_i , N_i , σ_i^2). L'amplitude du facteur de réduction a été fixée à $S_0^2 = 0,9$ comme proposé par Martin et *al.* et Rothe et *al.* [43, 189] Enfin les nombres de coordination N_{O_s} , N_{O_m} et N_{O_l} ont été restreints entre 6 et 10 pour maintenir un nombre de coordination raisonnable pour Pu(IV). Les résultats obtenus d'après cette méthode sont présentés Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres calculés pour les spectres EXAFS en utilisant un modèle à trois couches d'oxygène comparé à PuO₂ simulé. * valeurs fixées.

	Sphère	N	ΔN	σ^2 (Å ²)	$\Delta\sigma^2$	R(Å)	ΔR
PuO₂ simulé	O _s	0,0	0,0	-	-	-	-
	O _m	8,0	0,0	-	-	2,34	0,01
	O _l	0,0	0,0	-	-	-	-
	Pu	12,0	0,0	-	-	3,81	0,01
	O ₂	24,0	0,0	-	-	4,47	0,01
PuO₂ nanostructuré	O _s	2,2	0,3	0,005	0,002	2,19	0,01
	O _m	7,1	0,4	0,005	0,001	2,33	0,01
	O _l	0	-	-	-	-	-
	Pu	8,9	0,8	0,005	0,001	3,81	0,01
	O ₂	13,9	3,3	0,007	0,002	4,45	0,02
Colloïde sonochimique	O _s	2,5	0,6	0,004	0,003	2,17	0,02
	O _m	7,2	0,7	0,004	0,001	2,32	0,01
	O _l	0,3	1,0	0,010*	-	2,76	0,20
	Pu	10,0	0,6	0,004	0,010	3,80	0,01
	O ₂	9,5	1,7	0,010	0,002	4,44	0,03
Colloïde hydrolytique	O _s	4,5	1,2	0,007	0,003	2,24	0,02
	O _m	5,0	1,3	0,007	0,003	2,39	0,02
	O _l	0,5	0,7	0,010*	-	3,02	0,25
	Pu	4,6	0,4	0,005	0,002	3,80	0,01
	O ₂	2,5	5,7	0,010*	-	4,47	0,25

Ces résultats montrent dans un premier temps que les valeurs obtenues pour les distances Pu-Pu pour les trois échantillons sont proches de celles de PuO₂ simulé (référence), cependant, le nombre d'interactions Pu-Pu et Pu-O dans la seconde sphère de coordination (N_{Pu} et N_{O₂}) diminue avec la diminution de la taille des particules (mesurée par MET-HR, Tableau 15). Cette tendance est aussi observée pour les interactions de type Pu-O dans la première sphère de coordination (N_{O_m}). Cependant, les colloïdes sonochimiques présentent une plus forte amplitude pour les fonctions de distributions pseudo radiales de Pu-Pu et une valeur de N_{O_m} comparable à celle de PuO₂ nanostructuré, impliquant une amélioration de l'ordre de la structure locale des colloïdes sonochimiques. La très faible valeur de N_{Pu} pour les colloïdes hydrolytiques peut aussi être attribuée au fait que les distances Pu-Pu à la surface des particules résultent en la présence de plusieurs valeurs de déviation proches mais non identiques. Les signaux EXAFS peuvent ainsi créer des interférences destructives diminuant drastiquement le nombre de coordination correspondant.[190]

Contrairement aux interactions Pu-O_m, le nombre de contacts Pu-O_s (N_{O_s}) augmente progressivement avec la diminution de la taille des particules. Cette tendance est clairement mise en évidence par la Figure 77 qui montre la dépendance des nombres de coordination N_{Pu}, N_{O_m} et N_{O_s} en fonction du ratio surface/volume des particules. Ce ratio a été calculé à l'aide du logiciel Crystal Maker afin d'établir (pour un diamètre de particules donné) le nombre minimum d'atomes de Pu ou d'O nécessaire pour recouvrir uniformément une particule de PuO₂ et déterminer ainsi le nombre d'atomes de surface par rapport à ceux constitutifs de la particule. Autrement dit, ce ratio permet de souligner la contribution des atomes de surface qui devient plus importante avec la diminution de la taille des particules. Par conséquent, le tracé de la Figure 77 confirme la contribution relativement importante des espèces de Pu(IV) hydrolysées pour les plus petites particules de PuO₂. En prenant en compte que la valeur du point

isoélectrique des colloïdes de Pu(IV) intrinsèques est de $\text{pH} = 8,6$, [30] la stabilité relative des colloïdes de plutonium sonochimiques en l'absence d'agent stabilisant peut être assignée à la protonation de la surface. Notons enfin qu'à la différence des colloïdes sonochimiques, les spectres EXAFS de PuO_2 nanostructuré ne présentent pas de molécules d'eau coordonnées ($\text{O}_1 = 0$). Ceci peut être lié à l'analyse de l'échantillon qui a été mesuré à l'état solide à la différence des suspensions colloïdales.

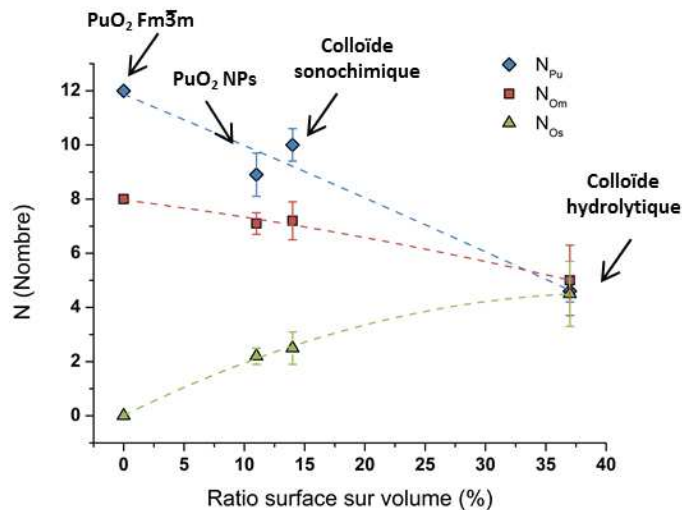


Figure 77 : Dépendance des nombres de coordination N_{Pu} , N_{Om} et N_{Os} avec le ratio surface sur volume des particules de plutonium. Les résultats des colloïdes sonochimiques, hydrolytiques et de PuO_2 nanostructuré sont comparés à PuO_2 théorique de structure fluorine ($Fm\bar{3}m$).

De façon générale, les caractérisations réalisées par MET-HR et EXAFS permettent de décrire les colloïdes de plutonium comme des nanoparticules de type cœur-coquille avec un cœur composé de PuO_2 quasi-stœchiométrique et une surface de Pu(IV) hydrolysé. Par conséquent, la distorsion de la première sphère de coordination (interactions Pu-O) observée sur les spectres EXAFS pour les nanoparticules de PuO_2 peut résulter d'un effet de taille des particules.

II.3 NEXAFS

Des études d'absorption spectroscopique de rayons X au seuil K de l'oxygène (NEXAFS) ont été réalisées sur les échantillons de colloïdes sonochimiques et hydrolytiques. En complément, un microscope électronique en transmission aux rayons X (STXM) a été utilisé. Les images obtenues sont présentées Figure 78. Une goutte d'échantillon de colloïdes est déposée sur une fenêtre de Si_3N_4 , utilisée lors des mesures NEXAFS, puis séchée à l'air libre. Les images (a.) et (c.) montrent un comportement différent pour les deux types de colloïdes lors du séchage des solutions. En effet, après séchage, des agrégats de colloïdes sonochimiques sont répartis le long de cercles concentriques alors que les colloïdes hydrolytiques forment un amas au bord de la goutte. En complément, les colloïdes sonochimiques flocculent pour former des agglomérats (environ 100 nm) irréguliers de petites particules qui sont mal résolues par la technique du STXM. Les cartographies en plutonium et oxygène associées (Figure 78 b.) révèlent qu'un atome d'oxygène est lié à un atome de plutonium de façon quasi systématique. Contrastant avec ce comportement, les colloïdes hydrolytiques séchés présentent une architecture plus compacte et irrégulière avec de plus petites particules en blocs. De plus, les cartographies de l'oxygène montrent une contribution de celui-ci plus importante que le plutonium. Cette observation

suggère que les plus petites particules colloïdales de plutonium sont entourées par des espèces oxygénées vraisemblablement composées de nitrate de sodium.

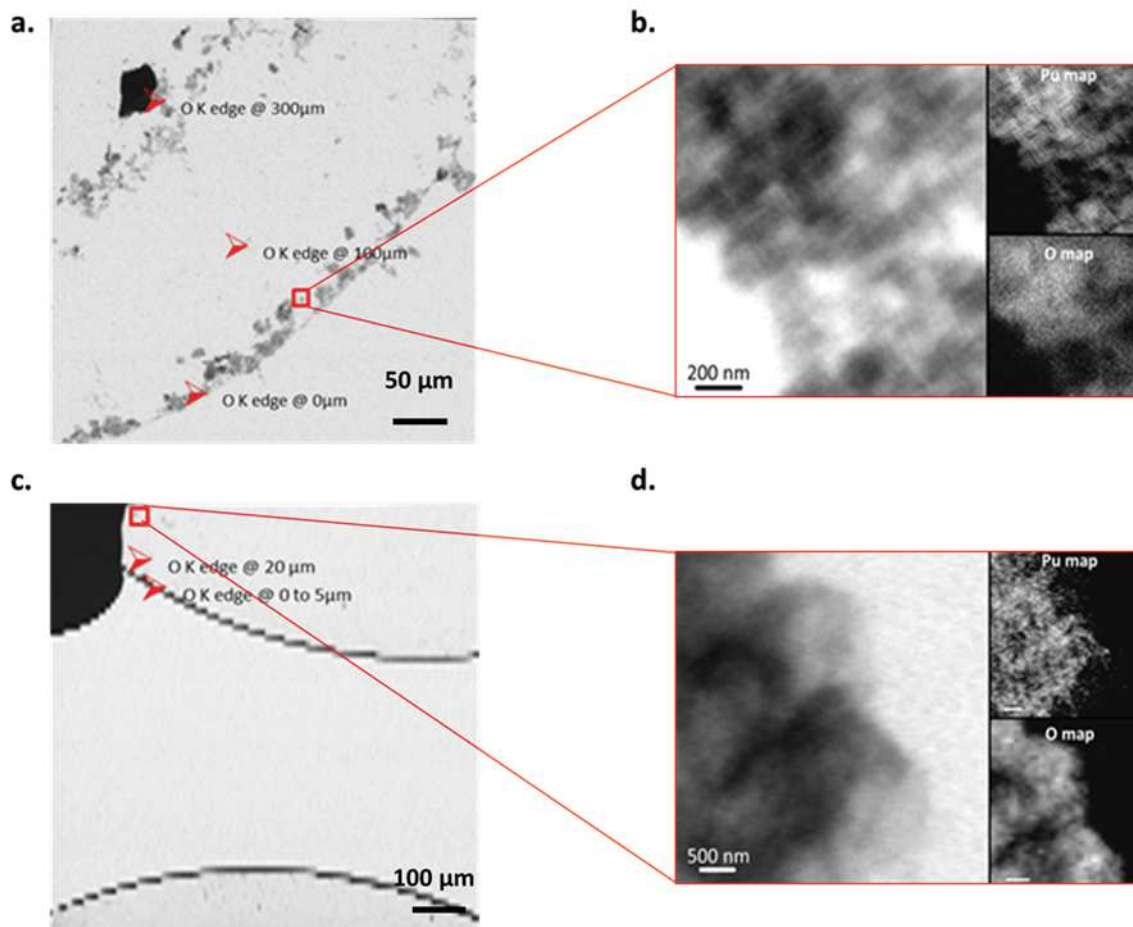


Figure 78 : Images aux rayons X (en contraste normal) des fenêtres en Si_3N_4 du STXM, pour les colloïdes (a.) sonochimiques séchés et (c.) hydrolytiques, avec les images STXM correspondantes pour une résolution maximale sur la ligne ALS 11.0.2 en (b.) et (d.). Les analyses NEXAFS ont été effectuées aux positions des flèches rouges.

Les spectres NEXAFS obtenus au seuil K de l'oxygène pour les deux types de colloïdes au bord de la goutte (Figure 78 a. et c. flèches rouges - 0 μm) sont présentés Figure 79 a. et b. respectivement pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques. La soustraction de l'arrière-plan et la normalisation des spectres a été réalisée grâce à la méthode reportée dans la littérature par Nilsson et *al.*[191] Les ajustements des courbes ont été réalisés par l'utilisation de fonctions gaussiennes et arctan contraintes. Comme reporté dans la littérature, les fonctions gaussiennes ont été contraintes pour reproduire les formes des pics de pré-seuil, seuil et après seuil caractéristiques de PuO_2 . [191-193] Sur le spectre des colloïdes sonochimiques (Figure 79 a.), deux pics de pré-seuil sont présents à 530,5 eV (O 2p - Pu 5f) et 532,9 eV (O 2p - Pu 6d) et sont similaires à ceux observés pour PuO_2 de référence (Figure 79 c.). [193] La présence du pic de seuil principal centré à une énergie de 538,2 eV et la contribution des après seuils dans la gamme de 542-568 eV est aussi en accord avec ceux reportés dans la littérature. [192, 193] Au contraire, les spectres NEXAFS au seuil K de l'oxygène des colloïdes hydrolytiques présentés en Figure 79 b. sont moins semblables à ceux de PuO_2 . Les intensités des pics de pré-seuil à 530,5 et 532,9 eV sont significativement plus faibles que pour les colloïdes sonochimiques. De plus, les spectres de colloïdes hydrolytiques ne présentent pas de diffusion multiple à 555 eV et 568 eV

typiques de PuO_2 cristallin. La forme principale du pic de seuil est également aussi différente puisqu'elle est divisée en deux pics à 538 eV et 543 eV. Ceci peut être attribué à la forte contribution de Pu(IV) sous la forme hydrolysée et/ou hydratée sur l'état de l'oxygène total.[192, 193] Il est à noter que la contribution des ions nitrates issus de la méthode de préparation pour les colloïdes hydrolytiques ne peut être complètement exclue.[194]

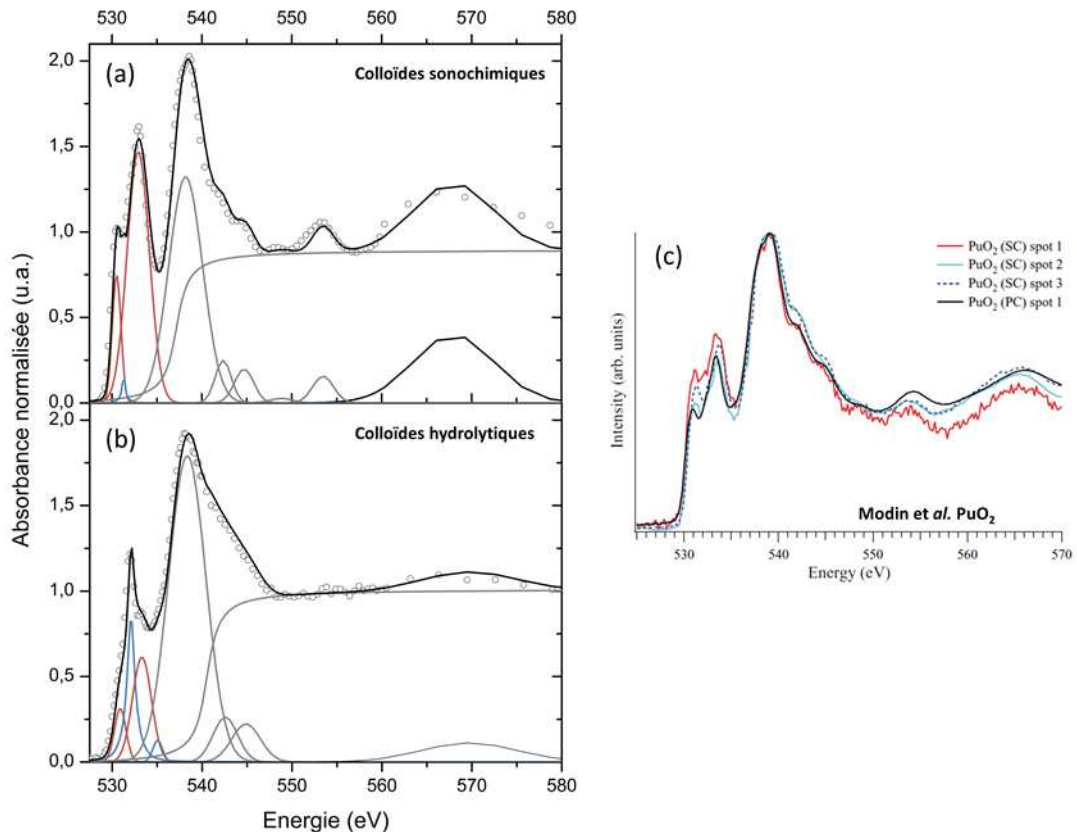


Figure 79 : Spectres NEXAFS expérimentaux au seuil K de l'oxygène (cercles gris) et les courbes ajustées correspondantes (en noir) pour (a.) les colloïdes sonochimiques et (b.) les colloïdes hydrolytiques. Les déconvolutions du modèle sont présentées par les lignes bleues, rouges et grises. (c) Spectres XAS au seuil K de l'oxygène collectés à partir de trois points différents sur un monocristal de PuO_2 et pour PuO_2 polycristallin, d'après Modin *et al.*[193]

En conclusion, la différence principale entre les deux types de colloïdes étudiés réside en la forte influence des espèces hydrolysées de Pu(IV) à la surface des plus petites particules (c'est-à-dire, pour les colloïdes hydrolytiques). En effet, d'après la Figure 77, le ratio surface-sur-volume de ces colloïdes est de près de 36% alors que pour les colloïdes sonochimiques il est de seulement 14%. Par conséquent, les spectres NEXAFS obtenus au seuil K de l'oxygène peuvent refléter la plus forte influence des espèces hydrolysées pour les colloïdes hydrolytiques. Ces résultats sont en accord avec ceux des spectres EXAFS au seuil L_{III} du plutonium et confirment l'hypothèse faite sur la description des colloïdes comme étant des particules cristallines couvertes par une couche hydrolysée.

III. Stabilité des solutions

III.1 Au vieillissement

La stabilité des solutions de colloïdes de Pu préparées par sonolyse et par hydrolyse a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR en fonction du temps de stockage (flacons fermés dans les conditions de la boîte à gants, en l'absence d'ultrasons). La Figure 80 présente les spectres d'absorption Vis-NIR enregistrés à intervalles réguliers pour les deux solutions et montre que les colloïdes hydrolytiques sont stables sur plusieurs mois (Figure 80 a.), alors que les colloïdes sonochimiques précipitent après environ 3 mois (Figure 80 b.). En effet, l'augmentation de l'absorbance à basses longueurs d'onde confirme les observations visuelles : des particules sont présentes en suspension dans la solution mais ne sont pas stables (présence de solide précipité au fond du flacon, remis en suspension pendant l'analyse). Ces deux colloïdes présentent donc des comportements au vieillissement différents pouvant résulter de la taille des particules plus grosses pour les colloïdes sonochimiques.

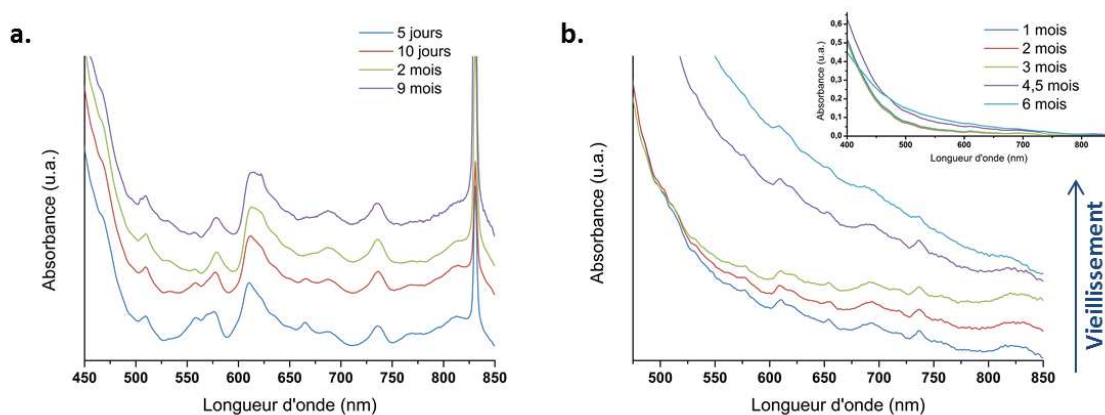


Figure 80 : Evolution des suspensions colloïdales de plutonium préparées par (a.) hydrolyse de Pu(IV) dans l'eau pure, [Pu] = 2,3 mM et (b.) sonolyse de PuO₂ nanostructuré (20 kHz, 0,37 W.mL⁻¹, Ar/10%CO, 21°C) [Pu] = 1,7 mM, (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons).

III.2 En présence d'électrolytes

La stabilité des dispersions colloïdales de Pu préparées par sonolyse et par hydrolyse ont été suivies par spectroscopie d'absorption Vis-NIR lors de leur mise en contact avec des électrolytes (NaCl, NaNO₃ et NaClO₄ 0,1 M). La Figure 81 présente la stabilité relative des colloïdes préparés par hydrolyse contrôlée de Pu(IV) (Figure 81 a.) et par sonolyse de PuO₂ (Figure 81 b.) lors de l'ajout des différents électrolytes. L'absorption à 620 nm et 400 nm a été suivie respectivement pour les colloïdes préparés par hydrolyse et par sonolyse puis comparée à l'absorption en l'absence d'électrolyte. Le ratio a été calculé pour pouvoir exprimer la stabilité en terme de pourcentage d'espèce dispersée en solution. Les colloïdes hydrolytiques présentent une très bonne stabilité en présence d'électrolytes (plus de 80 % de la solution est encore stable après plus de deux mois), au contraire des colloïdes sonochimiques qui précipitent immédiatement en présence de NaCl et NaNO₃ et restent stables à environ 50 % en présence de NaClO₄ pendant seulement quelques jours.

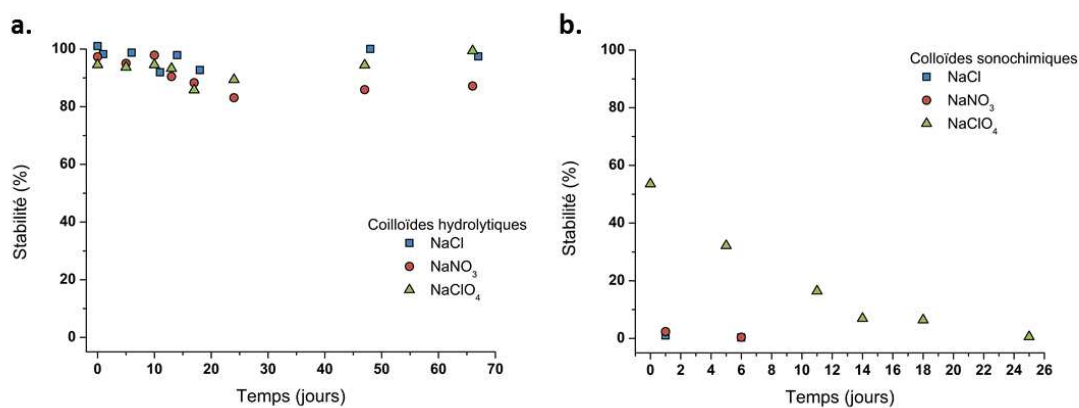


Figure 81 : Stabilité relative des solutions de colloïdes lors de l'ajout d'électrolytes en solution (NaCl, NaClO₄, NaNO₃, 0,1 M) pour les colloïdes préparés (a.) par hydrolyse de Pu(IV) dans l'eau pure, [Pu] = 2,3 mM et (b.) sonolyse de PuO₂ nanostructuré (20 kHz, 0,37 W.mL⁻¹, Ar/10%CO, 21°C) [Pu] = 1,7 mM, (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons). L'incertitude estimée pour ces mesures est de 10%.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, des colloïdes sonochimiques formés par sonolyse de PuO₂ dans l'eau pure ont été étudiés et comparés à des colloïdes plus classiques obtenus par hydrolyse contrôlée et par autoradiolyse. Le mécanisme de formation des colloïdes sonochimiques peut être décomposé en deux étapes distinctes avec, (i) dans un premier temps, une étape d'induction pendant laquelle les particules de PuO₂ sont dispersées et leur taille est réduite, (ii) puis, dans un second temps, après environ 15 h de sonolyse une étape chimique dans laquelle des processus rédox permettent l'accumulation de colloïdes en solution. Le mécanisme proposé implique la réduction de PuO₂ en Pu(III) par H₂ à l'interface bulle solution lors de l'implosion des bulles de cavitation, suivie de la ré-oxydation de Pu(III) en Pu(IV) qui peut alors s'hydrolyser et former des colloïdes.

La formation des colloïdes sonochimiques est favorisée en milieu réducteur en présence d'un bullage d'Ar/CO (formation de H₂ plus importante) et est inhibée en milieu oxydant avec la présence d'oxygène. Les rendements de formation les plus importants ont été observés pour PuO₂ présentant la surface spécifique la plus importante (20 m².g⁻¹), augmentant la surface réactive disponible. La sonochimie permet donc la formation de colloïdes de plutonium stables en l'absence de contre ion, ce qui représente un outil innovant pour la formation et l'étude de ces espèces.

Les mesures réalisées par MET-HR ont montré que les suspensions de colloïdes de plutonium sont composées de particules de PuO₂, quasi-sphériques et mono-dispersées avec un diamètre d'environ 7 et 3 nm, respectivement, pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques. Enfin, l'utilisation d'un modèle à trois couches pour la première sphère de coordination de l'oxygène a permis, suite aux mesures EXAFS, de décrire les particules colloïdales comme des particules cœur/coquille composées d'un cœur cristallin et d'une surface de Pu(IV) hydrolysé. Les mesures XAS combinées au NEXAFS et au MET-HR ont mis en évidence une influence des espèces de Pu(IV) hydrolysé à la surface des particules beaucoup plus importante (avec une plus forte

contribution des atomes d'oxygène) pour les petites particules, c'est-à-dire pour les colloïdes hydrolytiques.

Enfin, les colloïdes hydrolytiques sont stables pendant plusieurs mois et le restent même en présence d'électrolytes alors que les colloïdes sonochimiques précipitent après environ 3 mois et sont déstabilisés en présence d'électrolytes. Ces observations peuvent s'expliquer par une taille de particule plus petite pour les colloïdes hydrolytiques et donc un ratio surface sur volume plus important, augmentant la charge superficielle des particules. Au contraire, les colloïdes sonochimiques sont plus gros et sont préparés en l'absence de contre-ions (ou en plus faible concentration). Il est probable que ces colloïdes soient stabilisés uniquement grâce à la charge positive induite par l'hydrolyse de Pu à la surface de la particule.

V. Perspectives

Les analyses MET-HR ont montré une implication certaine de la nano-structuration de PuO_2 sur la formation des colloïdes de plutonium par sonochimie. L'augmentation de la surface réactive de l'oxyde permet d'obtenir des rendements et des vitesses de formation en colloïdes beaucoup plus importantes. Des tests préliminaires ont été réalisés dans le but de confirmer cette hypothèse. Pour cela, une nano-poudre de PuO_2 (PuO_2 nano) a été synthétisée en milieu basique, en présence de PEG (poly-éthylène glycol). Le produit obtenu a été calciné avec le même protocole que PuO_2 485°C (2 h à 485°C). La caractérisation par méthode BET a montré une surface spécifique de l'oxyde obtenu de $79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La sonolyse prolongée (20 kHz, $0,34 \text{ W.mL}^{-1}$, Ar/10%CO, 20-30 h, 20°C) de PuO_2 nano (200 mg) dispersé dans de l'eau pure (50 mL) a permis de préparer des suspensions colloïdales de Pu(IV) en accord avec les résultats obtenus sur PuO_2 préparé par voie oxalique. Le spectre d'absorption Vis-NIR de la suspension colloïdale est présenté Figure 82 a. et est comparé aux dispersions obtenues par sonolyse de PuO_2 ($20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et par hydrolyse de Pu(IV). Il est à noter, qu'une intensification des bandes d'absorption est observée dans les quelques jours suivant la sonolyse, indiquant la poursuite de la formation des colloïdes après arrêt des ultrasons. L'absorption de la bande caractéristique des colloïdes à 620 nm est nettement plus importante pour une très haute surface spécifique, de plus, la couleur de la solution (Figure 82 b.) est plus intense que pour la solution obtenue précédemment, mais le ton de vert est encore différent des solutions de colloïdes hydrolytiques. En d'autres termes, cet oxyde nous a permis d'observer, pour des conditions expérimentales différentes, les rendements en colloïdes sonochimiques les plus importants.

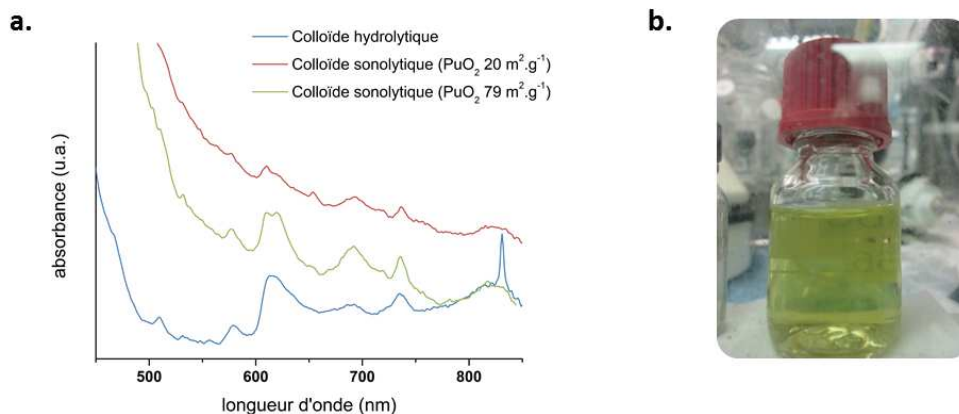


Figure 82 : (a.) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes sonochimiques obtenus par sonolyse de PuO_2 ($S_{\text{BET}} = 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (en rouge), de PuO_2 ($S_{\text{BET}} = 79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (en vert) et colloïdes hydrolytiques (en bleu), (b.) photographie de la suspension colloïdale obtenue par sonolyse de PuO_2 ($79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Ainsi, des analyses MET-HR et EXAFS sont envisagées pour ces nouveaux colloïdes ainsi que pour la nanopoudre de PuO_2 afin de montrer l'importance de la (nano)structuration de PuO_2 sur les cinétiques de formation des colloïdes de plutonium. Une autre étude préliminaire a été réalisée pour déterminer l'importance des méthodes de préparation des oxydes sur la formation des colloïdes de plutonium. Ainsi, un oxyde de plutonium a été synthétisé par calcination d'oxalates de Pu(III). Cet oxyde présente une morphologie différente de celle habituellement observée pour les oxydes résultant de la calcination d'oxalates de Pu(IV). Bien que la surface spécifique soit du même ordre de grandeur ($26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la sonolyse basse fréquence (20 kHz) de cet oxyde présentant une morphologie en bâtonnets a conduit à la formation de colloïdes de plutonium. Cependant, les premiers résultats obtenus par spectroscopie d'absorption Vis-NIR laissent penser à une concentration en colloïdes moins importante (bandes d'absorption Vis-NIR plus faibles que pour les colloïdes obtenus dans les mêmes conditions à partir d'oxalates de Pu(IV)). De plus, il semble que la suspension colloïdale soit moins stable (précipitation après 1 mois). Des caractérisations MET-HR et EXAFS sont actuellement en cours et devraient permettre de mieux comprendre les mécanismes de formation de ces espèces.

Conclusions et Perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif principal d'utiliser la sonochimie comme voie de synthèse innovante pour la préparation de suspensions colloïdales stables de Pu en vue de l'étude de leur structure, stabilité et réactivité.

L'étude bibliographique a permis de souligner la richesse de la chimie du plutonium du fait de ses propriétés d'oxydoréduction uniques et complexes. Le plutonium peut en effet coexister sous quatre degrés d'oxydation différents (de III à VI) en solution aqueuse faiblement acide. Il apparaît que si le degré (IV) est la forme la plus stable et la plus étudiée dans la littérature, le degré (V) est difficile à stabiliser et les données reportées dans la littérature sont peu nombreuses. Ces deux espèces sont fortement liées à la potentielle migration du Pu dans l'environnement de par la forte propension à l'hydrolyse et à la formation de colloïdes de Pu(IV) d'une part et à la forte solubilité de Pu(V) d'une autre part. La compréhension des mécanismes de formation des colloïdes de plutonium est donc un enjeu pour la prédiction de leur comportement. Les données déjà présentes dans la littérature restent cependant controversées. Dans ce contexte, la sonochimie peut être considérée comme étant une alternative originale et innovante pour le contrôle des différents degrés d'oxydation du plutonium et la préparation de suspensions colloïdales bien caractérisées grâce aux effets physiques et chimiques qu'elle implique. Des phénomènes d'érosion, de fracturation de grains ou encore d'augmentation de transfert de masse peuvent avoir lieu en milieu hétérogène sous l'effet de cavitation acoustique. De plus, les effets chimiques des ultrasons permettent la formation *in-situ* d'espèces réactives, sans ajout de réactif chimique et sans dilution des solutions. Dans ce contexte, cette thèse s'est organisée en deux axes avec pour objectif principal de préparer des suspensions colloïdales de plutonium : un premier en étudiant la sonochimie du plutonium en milieu homogène à partir de solutions de plutonium stabilisées à différents degrés d'oxydation, et un second axe en système hétérogène solide/liquide, à partir de PuO₂ dans l'eau pure.

La première étude expérimentale a été réalisée en inactif sur l'installation ICSM, et a porté sur l'étude de cinétiques sonochimiques de formation de H₂O₂ en fonction de différentes conditions expérimentales (fréquence ultrasonore, puissance acoustique, atmosphère gazeuse, milieu, etc.). A basse fréquence ultrasonore, la formation de H₂O₂ est favorisée en milieu nitrique quelle que soit l'atmosphère gazeuse (Ar ou Ar/O₂). Cependant, des cinétiques plus importantes sont observées sous Ar/O₂. Les rendements de H₂O₂ plus importants à haute fréquence peuvent être expliqués par un nombre accru de bulles de cavitation, une taille de bulle plus faible favorisant un rapport surface sur volume plus important et donc des échanges à l'interface bulle/solution accrus, ainsi qu'une dissociation plus importante des molécules d'O₂. La formation de H₂O₂ plus importante à haute fréquence ultrasonore sous Ar/O₂ dans l'eau pure par rapport au milieu nitrique peut être expliquée par une décomposition plus significative de l'acide nitrique à haute fréquence ultrasonore impliquant un mécanisme catalytique de

consommation de l'oxygène dans les bulles de cavitation. Cette première partie a permis d'acquérir des informations sur les rendements et cinétiques de formation de H_2O_2 dans différentes conditions expérimentales afin de mieux appréhender le comportement des ions Pu en solution aqueuse sous irradiation ultrasonore. Ce chapitre a également mis en évidence l'importance du contrôle de la fréquence ultrasonore et de l'atmosphère gazeuse pour l'étude des cinétiques réactionnelles.

A l'issue de cette première étude, la réactivité sonochimique du plutonium en solution homogène a été considérée dans le but de préparer des suspensions colloïdales de plutonium. Cette partie est résumée dans deux chapitres distincts qui traitent de la réduction et de l'oxydation contrôlée de Pu(VI) et de Pu(III), respectivement.

La sonolyse de Pu(VI) en solution aqueuse a permis d'obtenir des solutions de Pu(V) relativement stables à l'échelle du mois, concentrées et pures (> 99 %). Le mécanisme de formation de Pu(V) implique la participation de H_2O_2 comme agent réducteur formé *in situ* lors de la sonolyse. Les résultats ont montré que les vitesses de formation de Pu(V) peuvent être significativement améliorées par l'utilisation d'ultrasons de haute fréquence et d'une atmosphère gazeuse d'Ar/O₂. Les propriétés des solutions de Pu(V) ainsi obtenues (stabilité, pureté, concentration) ont permis la caractérisation de Pu(V) par spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES) confirmant la présence de l'ion hydraté. Les simulations des spectres EXAFS de complexes de Pu(V) entourés de quatre ou cinq molécules d'eau et générés par DFT ont été comparées aux mesures expérimentales. Les résultats suggèrent que le complexe tetra-hydraté $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8^+$ prédomine en solution aqueuse non-complexante. De plus, des mesures RMN ont permis, pour la première fois, de déterminer la susceptibilité magnétique du Pu(V) ainsi que la constante de Curie associée. Enfin, il s'avère que le vieillissement d'une solution de Pu(V) préparée dans ces conditions conduit à la formation très lente de colloïdes.

Le cinquième chapitre de ce manuscrit a permis de décrire les études visant l'oxydation de Pu(III) par ultrasons en conditions acides modérées. Le contrôle des conditions expérimentales (concentration, fréquence, acidité et atmosphère gazeuse) a permis la formation d'une nouvelle espèce de plutonium, à notre connaissance, jamais reportée dans la littérature. Les cinétiques de formation de cette espèce sont améliorées par la présence d'oxygène dans l'atmosphère saturante et par l'utilisation d'ultrasons de haute fréquence. La participation de H_2O_2 et de HO_2^- semble déterminante dans le mécanisme de d'oxydation de Pu(III). Cette espèce hydrosoluble et stable à l'échelle du mois a pu être caractérisée par XAFS. La présence d'un complexe polynucléaire de Pu(IV) impliquant au moins quatre atomes de Pu et la contribution de plusieurs distances Pu-O a pu être confirmée. A ce stade, la structure exacte du complexe ainsi que la participation de H_2O_2 et NO_3^- dans sa structure n'ont pu être résolues. Il est aussi à noter que cette espèce a été observée lors du vieillissement des solutions de Pu(V). Sa contribution dans le mécanisme de formation de colloïdes de Pu ne peut être exclue.

Le dernier chapitre de ce manuscrit décrit la formation de suspensions colloïdales de Pu(IV) relativement stables et pures par sonolyse de PuO_2 dans l'eau pure. Le mécanisme de formation implique une première étape d'induction (environ 15 h) où les effets physiques résultants du phénomène de cavitation permettent l'érosion, la dispersion et la réduction de la taille des

particules de PuO_2 augmentant ainsi leur surface réactive. Des réactions d'oxydo-réduction ont ensuite lieu à la surface de PuO_2 et en solution dans une seconde étape. Le mécanisme proposé passe par la réduction de PuO_2 en Pu(III) à l'interface bulle solution par H_2 généré lors de l'implosion des bulles de cavitation. Pu(III) peut ensuite être ré-oxydé en Pu(IV) et subir alors des réactions d'hydrolyse pour former des colloïdes. L'atmosphère gazeuse joue ici un rôle important avec une accumulation de colloïdes favorisée sous atmosphère $\text{Ar}/10\%\text{CO}$ et totalement inhibée en présence d' O_2 . La surface spécifique de l'oxyde utilisé semble aussi jouer un rôle prépondérant sur les rendements de formation de colloïdes. Cette voie de synthèse sonochimique permet la préparation simple et reproductible de suspensions colloïdales de Pu(IV) . La préparation de colloïdes hydrolytiques et autoradiolytiques a été réalisée comme outil de comparaison. Les analyses MET-HR, réalisées en collaboration avec l'ITU (Karlsruhe, Allemagne), ont montré que les suspensions colloïdales de Pu sont composées de nanoparticules quasi-sphériques et monodisperses de taille moyenne de 7 nm pour les colloïdes sonochimiques contre 3 nm pour les colloïdes hydrolytiques. Les données EXAFS ont été ajustées avec un modèle à trois couches d'oxygène pour la première sphère de coordination de l'oxygène. En combinaison avec les caractérisations par NEXAFS, ces mesures ont montré une plus forte contribution des espèces de Pu(IV) hydrolysées à la surface des petites particules (les colloïdes hydrolytiques). Ainsi, un modèle de type cœur/coquille a été proposé pour décrire les colloïdes de plutonium comme des nanoparticules composées d'un cœur cristallin (PuO_2) avec une surface de Pu(IV) hydrolysé. Enfin des tests de stabilité ont mis en évidence une charge superficielle des particules plus importante dans le cas des colloïdes hydrolytiques, extrêmement stables, à la différence des colloïdes sonochimiques, stabilisés uniquement grâce à la charge induite par l'hydrolyse de Pu à la surface de la particule.

A l'issue de ces travaux, plusieurs pistes d'études semblent être pertinentes et des études préliminaires ont déjà pu être réalisées permettant d'orienter les recherches à venir.

Ainsi, les analyses XAFS de la solution de Pu(V) , obtenue par sonolyse haute fréquence de Pu(VI) , ont montré une évolution de la solution avec le temps d'exposition au faisceau. Il est nécessaire de refaire cette mesure en augmentant le nombre de scans afin d'observer l'évolution de cette solution sur une plus grande échelle de temps et de l'analyser en ligne par spectrophotométrie d'absorption Vis-NIR (un nouveau porte échantillon est en cours d'élaboration au DMRC). En particulier, il sera intéressant de comparer le comportement de cette solution à l'autoradiolyse à celui observé sous le faisceau. La méthode de synthèse de Pu(V) proposée par voie sonochimique est simple et reproductible, et permet de continuer les investigations en RMN. Notamment, l'étude la susceptibilité magnétique de cette espèce en présence de différents électrolytes, complexants ou composés organiques est envisagée pour ainsi compléter les données déjà disponibles dans la littérature pour les autres An(V) . Enfin, le comportement autoradiolytique de ces solutions en fonction des conditions de préparation de Pu(V) est à approfondir afin de déterminer les paramètres importants mis en jeu ainsi que le devenir de cette espèce ; les premiers résultats ont en effet montré une décomposition lente en une nouvelle espèce de Pu puis en colloïdes.

De même que pour Pu(V) , d'autres caractérisations du complexe polynucléaire de Pu observé au chapitre 5 doivent être réalisées. En particulier, une analyse EXAFS similaire à celle proposée

pour Pu(V) est nécessaire afin d'évaluer la possible conversion de cette espèce en colloïde sous le faisceau. En parallèle, la concentration de cette espèce sous flux d'Ar a montré des résultats prometteurs en vue de sa caractérisation par spectroscopies IRTF, Raman ou ESI-MS. Enfin, les études de stabilité de cette espèce ayant montré sa transformation lente en colloïdes intrinsèques, il est important de mieux comprendre sa structure afin d'évaluer son implication dans les mécanismes de formation des colloïdes de plutonium et prédire leur comportement dans l'environnement et au contact de minéraux ou complexants.

Enfin, l'étude de la réactivité sonochimique de PuO₂ a mis en évidence l'importance de la structure de l'oxyde à l'échelle locale (nano-structuration) pour l'obtention de rendements de formation en colloïdes de plutonium plus importants. Un test préliminaire a pu être réalisé sur une nanopoudre de PuO₂ ayant une surface spécifique très élevée (79 m².g⁻¹). La sonolyse de cet oxyde a permis la formation d'une suspension colloïdale de Pu(IV) très concentrée ($\approx 10^{-2}$ M) en comparaison à celles préparées à partir de PuO₂ présenté dans ce manuscrit. Des caractérisations par MET-HR et EXAFS permettront de comparer la structure locale de ces oxydes et de démontrer l'effet de la nanostructuration de PuO₂ sur les cinétiques de formation des colloïdes de Pu. La sonolyse basse fréquence de PuO₂ préparé par calcination d'oxalates de Pu(III) a également conduit à la préparation de suspensions colloïdales de Pu. Les caractérisations de l'oxyde présentant une morphologie en bâtonnets et du colloïde correspondant sont prévues (MET-HR et XAFS). Enfin, toutes ces expériences ont été réalisées à basse fréquence ultrasonore, il apparaît intéressant d'envisager la sonolyse de PuO₂ à haute fréquence ultrasonore afin de favoriser les effets chimiques des ultrasons. Pour cela, un réacteur sans contact a été mis en place en boîte à gants afin de réduire les volumes de solution et masses de poudres nécessaires à haute fréquence (50 mL contre 250 mL auparavant).

Références bibliographiques

- [1] IAEA, *Radioactive Particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques*, in: IAEA TECDOC Series, IAEA, Vienna, 2011.
- [2] C. Walther, M.A. Denecke, *Actinide Colloids and Particles of Environmental Concern*, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 995-1015.
- [3] A.B. Kersting, *Plutonium Transport in the Environment*, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 3533-3546.
- [4] D.H. Everett, *Definitions, Terminology and symbols in colloid and surface chemistry, Part I*, *Pure Appl. Chem.*, 31 (1972) 579-638.
- [5] J.R. Lead, K.J. Wilkinson, *Environmental colloids and particles: current knowledge and future developments*, in: *Environmental colloids and particles*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1-15.
- [6] J.I. Kim, *Actinide colloid generation in groundwater*, *Radiochim. Acta*, 52-53 (1991) 71.
- [7] D.I. Kaplan, P.M. Bertsch, D.C. Adriano, K.A. Orlandini, *Actinide association with groundwater colloids in a coastal plain aquifer*, R Oldenbourg Verlag, Munich, 1994.
- [8] J.N. Ryan, M. Elimelech, *Colloid mobilization and transport in groundwater*, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 107 (1996) 1-56.
- [9] A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, T.A. Goryachenkova, B.F. Myasoedov, *Colloid Transport of Radionuclides in Soils*, *Russ. J. Gen. Chem.*, 81 (2011) 2018-2028.
- [10] S.N. Kalmykov, M.A. Denecke, *Actinide nanoparticle research*, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [11] A.B. Kersting, D.W. Efurud, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson, *Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site*, *Nature*, 397 (1999) 56-59.
- [12] D.L. Clark, D.R. Janecky, L.J. Lane, *Science-based cleanup of Rocky Flats*, *Phys. Today*, 59 (2006) 34-40.
- [13] R.A. Harnish, D.M. McKnight, J.F. Ranville, V.C. Stephens, W.H. Orem, *Particulate, colloidal, and dissolved-phase associations of plutonium, americium, and uranium in water samples from well 1587 and surface-water sites SW-51 and SW-53 at the Rocky Flats Plant, Colorado*, in: *Water-Resources Investigations Report*, 1996.
- [14] P.H. Santschi, K.A. Roberts, L. Guo, *Organic nature of colloidal actinides transported in surface water environments*, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3711-3719.
- [15] C. Xu, P.H. Santschi, J.Y. Zhong, P.G. Hatcher, A.J. Francis, C.J. Dodge, K.A. Roberts, C.C. Hung, B.D. Honeyman, *Colloidal cutin-like substances cross-linked to siderophore decomposition products mobilizing plutonium from contaminated soils*, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 8211-8217.
- [16] G.C. Christensen, G.N. Romanov, P. Strand, B. Salbu, S.V. Malyshev, T.D. Bergan, D. Oughton, E.G. Drozhko, Y.V. Glagolenko, I. Amundsen, A.L. Rudjord, T.O. Bjerk, B. Lind, *Radioactive contamination in the environment of the nuclear enterprise 'Mayak' PA. Results from the joint Russian-Norwegian field work in 1994*, *Sci. Total Environ.*, 202 (1997) 237-248.
- [17] A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov, *Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia*, *Science*, 314 (2006) 638-641.
- [18] K.J. Cantrell, *Transuranic contamination in sediment and groundwater at the U.S. DOE Hanford site*, in: *United States. Dept. of Energy, Washington, D.C.*, 2009.
- [19] A.R. Felmy, K.J. Cantrell, S.D. Conradson, *Plutonium contamination issues in Hanford soils and sediments: Discharges from the Z-Plant (PFP) complex*, *Phys. Chem. Earth*, 35 (2010) 292-297.
- [20] M. Dai, K.O. Buesseler, S.M. Pike, *Plutonium in groundwater at the 100K-Area of the U.S. DOE Hanford Site*, *J. Contam. Hydrol.*, 76 (2005) 167-189.

- [21] K.A. Kraus, F. Nelson, Hydrolytic behavior of metal ions. I. The acid constants of uranium(IV) and plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3901-3906.
- [22] G.T. Seaborg, *The Transuranium Elements: Research Papers*, McGraw-Hill, 1949.
- [23] V. Neck, J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 89 (2001) 1-16.
- [24] C. Bitea, R. Müller, V. Neck, C. Walther, J.I. Kim, Study of the generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration, *Colloids Surf., A*, 217 (2003) 63-70.
- [25] A. Brunstad, Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid, *Ind. Eng. Chem.*, 51 (1959) 38-40.
- [26] D. Rai, R.J. Serne, D.A. Moore, Solubility of plutonium compounds and their behavior in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 (1980) 490-495.
- [27] T.W. Newton, D.E. Hobart, P.D. Palmer, The Formation of Pu(IV)-colloid by the alpha-reduction of Pu(V) or Pu(VI) in aqueous solutions, *Radiochim. Acta*, 39 (1986) 139.
- [28] D.W. Ockenden, G.A. Welch, The preparation and properties of some plutonium compounds -Part V - colloidal quadrivalent plutonium, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3358-3363.
- [29] M.H. Lloyd, R.G. Haire, Chemistry of plutonium in sol-gel processes, *Radiochim. Acta*, 25 (1978) 139-148.
- [30] A.I. Abdel-Fattah, D.X. Zhou, H. Boukhalfa, S. Tarimala, S.D. Ware, A.A. Keller, Dispersion stability and electrokinetic properties of intrinsic plutonium colloids: implications for subsurface transport, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 5626-5634.
- [31] J. Kim, B. Kanellakopulos, Solubility products of plutonium (IV) oxide and hydroxide, *Radiochim. Acta*, 48 (1989) 145-150.
- [32] J. Perez-Bustamante, Solubility product of tetravalent plutonium hydroxide and study of the amphoteric character of hexavalent plutonium hydroxide, *Radiochim. Acta*, 4 (1965) 67-75.
- [33] L.M. Toth, H.A. Friedman, IR-Spectrum of Pu(IV) polymer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 807-810.
- [34] C. Walther, J. Rothe, B. Brendebach, M. Fuss, M. Altmaier, C.M. Marquardt, S. Buechner, H.R. Cho, J.I. Yun, A. Seibert, New insights in the formation processes of Pu(IV) colloids, *Radiochim. Acta*, 97 (2009) 199-207.
- [35] P. Thiyagarajan, H. Diamond, L. Soderholm, E.P. Horwitz, L.M. Toth, L.K. Felker, Plutonium(IV) polymers in aqueous and organic media, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1902-1907.
- [36] C. Ekberg, K. Larsson, G. Skarnemark, A. Odegaard-Jensen, I. Persson, The structure of plutonium(IV) oxide as hydrolysed clusters in aqueous suspensions, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 2035-2040.
- [37] C. Bitea, C. Walther, J.-I. Yun, C. Marquardt, A. Seibert, V. Neck, T. Fanghaenel, J. I. Kim, A Study of Colloid Generation and Disproportionation of Pu(IV) in Aquatic Solution by LIBD and LPAS, in, *AIP Conference Proceedings*, 2003, pp. 26.
- [38] R. Guillaumont, F.J. Mompean, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Elsevier, Issy-Les-Moulineaux, France, 2003.
- [39] R.J. Lemire, *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*, Elsevier, Issy-Les-Moulineaux, France, 2001.
- [40] L.M. Toth, H.A. Friedman, M.M. Osborne, Polymerization of Pu(IV) in aqueous nitric acid solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 2929-2934.
- [41] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama, Solubility product of plutonium hydrous oxide and its ionic strength dependence, *Radiochim. Acta*, 90 (2002) 857-861.
- [42] J. Rothe, C. Walther, B. Brendebach, S. Buchner, M. Fuss, M.A. Denecke, H. Geckeis, A combined XAFS, ESI TOF-MS and LIBD study on the formation of polynuclear Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) species, 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (Xafs14), *Proceedings*, 190 (2009).
- [43] J. Rothe, C. Walther, M.A. Denecke, T. Fanghanel, XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 4708-4718.

- [44] L. Soderholm, P.M. Almond, S. Skanthakumar, R.E. Wilson, P.C. Burns, The structure of the plutonium oxide nanocluster $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 298-302.
- [45] W. Newton, The kinetics of the oxidation-reduction reactions of uranium, neptunium, plutonium, and americium in solutions, in, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
- [46] M. Pages, Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium, PhD thesis, in, Paris, 1960.
- [47] A.K. Pikaev, V.P. Shilov, A.V. Gogolev, Radiation chemistry of aqueous solutions of actinides, *Russ. Chem. Rev.*, 66 (1997) 763-788.
- [48] M.V. Vladimirova, Kinetics of the radiation-chemical reduction and oxidation of plutonium and neptunium in nitric acid, *Sov. Radiochem.*, 24 (1982) 393-401.
- [49] S.W. Rabideau, The kinetics of the disproportionation of plutonium (V), *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6350-6353.
- [50] Y.X. Xia, J.I. Friese, D.A. Moore, P.P. Bachelor, L. Rao, Complexation of plutonium(IV) with sulfate at variable temperatures, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 274 (2007) 79-86.
- [51] N.N. Andreichuk, V.Y. Vasilev, N.B. Vysokoostrovskaya, V.M. Kalashnikov, S.V. Osipov, A.G. Rykov, The effect of alpha radiation on actinoid valence states - 2 - behavior of plutonium(IV) and plutonium (VI) in 6 M nitric acid, *Sov. Radiochem.*, 21 (1979) 723-727.
- [52] D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu, Plutonium, in: L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.) *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Springer Netherland, Dordrecht, 2006, pp. 813-1264.
- [53] B.A. Powell, Z.R. Dai, M. Zavarin, P.H. Zhao, A.B. Kersting, Stabilization of plutonium nanocolloids by epitaxial distortion on mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 2698-2703.
- [54] F. Haruo, M. Tetsuya, A. Taiko, Y. Kenji, H. Yu-Ming, I. Shigeru, Detection of fine particles in liquids by laser breakdown method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 1514-1518.
- [55] F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection, *Appl. Phys. B*, 63 (1996) 299-306.
- [56] K. Takehiko, Y. Kenji, S. Kazumichi, S. Tsuguo, G. Yohichi, Laser breakdown acoustic effect of ultrafine particle in liquids and its application to particle counting, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L983.
- [57] R. Knopp, V. Neck, J. Kim, Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium (IV), *Radiochim. Acta*, 86 (1999) 101-108.
- [58] C. Walther, C. Bitea, W. Hauser, J.I. Kim, F.J. Scherbaum, Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 195 (2002) 374-388.
- [59] C. Walther, C. Bitea, J. Yun, J. Kim, C. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, Nanoscopic approaches to the aquatic plutonium chemistry, *ARQ*, 11 (2003) 12-16.
- [60] S. Yariv, H. Cross, Interaction between solid particles dispersed in colloid systems, in: *Geochemistry of Colloid Systems: For Earth Scientists*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1979, pp. 335-377.
- [61] P. Benes, V. Majer, Trace chemistry of aqueous solutions: general chemistry and radiochemistry, Elsevier Scientific Pub. Co., 1980.
- [62] D. Rai, J.L. Swanson, Properties of plutonium(IV) polymer of environmental importance, *Nucl. Technol.*, (1981) 107-112.
- [63] J.T. Bell, C.F. Coleman, D.A. Costanzo, R.E. Biggers, Plutonium polymerization—III The nitrate precipitation of Pu(IV) polymer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 629-632.
- [64] E. Kaastrup, T.M. Halmo, Removal of aquatic humus by ozonation and activated-carbon adsorption, *ACS Symp. Ser.*, 219 (1989) 697-726.
- [65] D. Rai, Solubility product of Pu (IV) hydrous oxide and equilibrium constants of Pu (IV)/Pu (V), Pu (IV)/Pu (VI), and Pu (V)/Pu (VI) couples, *Radiochim. Acta*, 35 (1984) 97-106.
- [66] D. Rai, J. Hess Nancy, R. Felmy Andrew, A. Moore Dean, M. Yui, P. Vitorge, A thermodynamic model for the solubility of $\text{PuO}_{2(\text{am})}$ in the Aqueous $\text{K}^+\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ System, *Radiochim. Acta*, 86 (1999) 89-99.

- [67] C. Bitea, Laser-induzierte breakdown-detektion:(LIBD); quantifizierung der kolloidbildung vierwertiger actiniden und homologen, PhD Thesis, in, Karlsruhe University, 2005.
- [68] S.D. Conradson, K.D. Abney, B.D. Begg, E.D. Brady, D.L. Clark, C. den Auwer, M. Ding, P.K. Dorhout, F.J. Espinosa-Faller, P.L. Gordon, R.G. Haire, N.J. Hess, R.F. Hess, D.W. Keogh, G.H. Lander, A.J. Lupinetti, L.A. Morales, M.P. Neu, P.D. Palmer, P. Paviet-Hartmann, S.D. Reilly, W.H. Runde, C.D. Tait, D.K. Veirs, F. Wastin, Higher order speciation effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 116-131.
- [69] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, T. Reich, Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4676-4683.
- [70] J.H. Matonic, B.L. Scott, M.P. Neu, High-yield synthesis and single-crystal X-ray structure of a plutonium(III) aquo complex: $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9\text{CF}_3\text{SO}_3$ (3), *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 2638-2639.
- [71] R.E. Connick, W.H. McVey, G.E. Sheline, The tripositive oxidation state of plutonium, in: G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning (Eds.) *The transuranium elements: Research Papers*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1949, pp. 175-179.
- [72] J.C. Hindman, K.A. Kraus, J.J. Howland, Determination of the tripositive oxidation state of plutonium and notes on the spectrophotometry of plutonium and uranium, in: G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning (Eds.) *The transuranium elements: research papers*, McGraw-Hill Book compagny, New York, 1949, pp. 121-132.
- [73] J.J. Howland, J.C. Hindman, K.A. Kraus, Potential measurements: the plutonium (III)/(IV) couple in: G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning (Eds.) *The transuranium elements, research papers* McGraw-Hill book Co, New York, 1949, pp. 133-146.
- [74] C. Riglet, P. Robouch, P. Vitorge, Standard potentials of the $(\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^+)$ and $(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+})$ redox systems for neptunium and plutonium *Radiochim. Acta*, 46 (1989) 85-94.
- [75] H. Capdevila, P. Vitorge, Redox potentials of $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ and $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ at different ionic strengths and temperatures. entropy and heat capacity, *Radiochim. Acta*, 68 (1995) 51-62.
- [76] A. Fallet, N. Larabi-Gruet, S. Jakab-Costenoble, P. Moisy, Electrochemical behavior of plutonium in nitric acid media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 308 (2016) 587-598.
- [77] S.Y. Kim, T. Asakura, Y. Morita, Electrochemical and spectroscopic studies of Pu(IV) and Pu(III) in nitric acid solutions, *J Radioanal Nucl Ch*, 295 (2013) 937-942.
- [78] G.L. Silver, Acidity changes and balanced equations for plutonium disproportionation reactions, *Appl. Radiat. Isot.*, 57 (2002) 1-5.
- [79] G.L. Silver, Disproportionation coefficients of plutonium, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 577-583.
- [80] S. Topin, J. Aupiais, The pentavalent actinide solution chemistry in the environment, *J. Environ. Radioact.*, 153 (2016) 237-244.
- [81] W.L. Keeney-Kennicutt, J.W. Morse, The redox chemistry of $\text{Pu}(\text{V})\text{O}_2^+$ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 2577-2588.
- [82] K.A. Orlandini, W.R. Penrose, D.M. Nelson, Pu(V) as the stable form of oxidized plutonium in natural waters, *Mar. Chem.*, 18 (1986) 49-57.
- [83] A.L. Sanchez, J.W. Murray, T.H. Sibley, The adsorption of plutonium IV and Plutonium V in goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 2297-2307.
- [84] M.P. Neu, D.C. Hoffman, K.E. Roberts, H. Nitsche, R.J. Silva, Comparison of chemical extractions and laser photoacoustic spectroscopy for the determination of plutonium species in near neutral carbonate solutions *Radiochim. Acta*, 66-7 (1994) 251-258.
- [85] N.A. Conroy, E.M. Wylie, B.A. Powell, A Novel Method for Tracer Concentration Plutonium(V) Solution Preparation, *Anal. Chem.*, 88 (2016) 4196-4199.
- [86] D. Cohen, Electrochemical studies of plutonium ions in perchloric acid solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 207-210.
- [87] S.W. Rabideau, Equilibria and Reaction Rates in the Disproportionation of Pu(IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 798-801.

- [88] R.E. Connick, Mechanism of the disproportionation of Plutonium (V), *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1528-1533.
- [89] S.W. Rabideau, R.J. Kline, Kinetics of oxidation-reduction reactions of plutonium. The reaction between plutonium(VI) and plutonium(III) in perchlorate solution, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 617-620.
- [90] L. Venault, De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium et du plutonium en solution aqueuse nitrique, PhD thesis, in, Paris XI Orsay, 1997.
- [91] V.S. Koltunov, The kinetics of the actinide reactions, Moscow, 1974.
- [92] V.S. Koltunov, I.A. Kulikov, N.V. Kermanova, L.K. Nikishova, Kinetics of the reduction of Pu(IV) by hydrogen peroxide in nitric acid solution, *Sov. Radiochem.*, 23 (1981) 384-386.
- [93] G.A. Fugate, J.D. Navratil, Plutonium peroxide in process chemistry: Oxidation state, coordination chemistry, and solubility, in: G.J. Lumetta, K.L. Nash, S.B. Clark, J.I. Friese (Eds.) *Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century*, American Chemical Society, Washington, 2006, pp. 167-181.
- [94] V.I. Marchenko, K.N. Dvoeglazov, V.I. Volk, Use of redox reagents for stabilization of Pu and Np valence forms in aqueous reprocessing of spent nuclear fuel: Chemical and technological aspects, *Sov. Radiochem.*, 51 (2009) 329-344.
- [95] S.F. Marsh, T.D. Gallegos, Chemical treatment of plutonium with hydrogen peroxide before nitrate anion exchange processing, in, Los Alamos National Laboratory Los Alamos, New Mexico, 1987.
- [96] B. Lesigne, Etude cinétique de la réduction par le peroxyde d'hydrogène du plutonium hexavalent en solution acide, PhD thesis, in, Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Saclay, 1967.
- [97] P.V. Balakrishnan, A.S.G. Mazumdar, Observations on the action of hydrogen peroxide on trivalent and tetravalent plutonium solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 759-765.
- [98] R.E. Connick, W.H. Mcvey, The Peroxy Complexes of Plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1534-1542.
- [99] A.S.G. Mazumdar, P.R. Natarajan, S. Vaidyanathan, On the decomposition of brown peroxy complex of plutonium(IV) in perchloric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3363-3367.
- [100] M. Virot, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical redox reactions of Pu(III) and Pu(IV) in aqueous nitric solutions, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 2567-2574.
- [101] C. Musikas, About peroxides of transuranic elements at pentavalent state, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 71 (1974) 197-202.
- [102] A. Morgenstern, G.R. Choppin, Kinetics of the reduction of Pu(V)O₂⁺ by hydrogen peroxide, *Radiochim. Acta*, 86 (1999) 109-113.
- [103] T.G. Leighton, *The Acoustic Bubble*, Academic Press, 1994.
- [104] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5641-5642.
- [105] L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, C. Madic, Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 4 (1997) 195-204.
- [106] A.A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, S.I. Nikitenko, The origin of isotope effects in sonoluminescence spectra of heavy and light water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 2478-2481.
- [107] R. Pflieger, A.A. Ndiaye, T. Chave, S.I. Nikitenko, Influence of ultrasonic frequency on swan band sonoluminescence and sonochemical activity in aqueous tert-butyl alcohol solutions, *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 284-290.
- [108] I. Hua, M.R. Hoffmann, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 2237-2243.
- [109] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry, The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Weinheim, 2002.

- [110] J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish, F. Grieser, Determination of the size distribution of sonoluminescence bubbles in a pulsed acoustic field, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16810-16811.
- [111] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.*, 22 (2015) 51-58.
- [112] N.-G. Her, J.-S. Park, J. Oh, Y. Yoon, New Design Approaches for Ultrasonic Reactors: Degradation of Naphthalene and Phenol in Water, *Water Air Soil Pollut.*, 220 (2011) 173-180.
- [113] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.*, 15 (2008) 244-250.
- [114] T.J. Mason, A.J. Cobley, J.E. Graves, D. Morgan, New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 18 (2011) 226-230.
- [115] J.Y. Hihn, M.L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B.G. Pollet, Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors, *Ultrason. Sonochem.*, 18 (2011) 881-887.
- [116] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1369-1377.
- [117] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (OH[•] and H[•]) by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3537-3539.
- [118] E.J. Hart, A. Henglein, Free-radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4342-4347.
- [119] C.H. Fischer, E.J. Hart, A. Henglein, Hydrogen/deuterium isotope exchange in the molecular deuterium-water system under the influence of ultrasound, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 222-224.
- [120] C.H. Fischer, E.J. Hart, A. Henglein, Ultrasonic irradiation of water in the presence of ^{18,18}O₂ - isotope exchange and isotopic distribution of H₂O₂, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1954-1956.
- [121] E.J. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein, Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing nitrogen-14 and nitrogen-15 molecules, *J. Phys. Chem. A*, 90 (1986) 5989-5991.
- [122] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1114-1120.
- [123] N.M. Navarro, T. Chave, P. Pochon, I. Bisel, S.I. Nikitenko, Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 2024-2029.
- [124] R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S.I. Nikitenko, Effect of operational conditions on sonoluminescence and kinetics of H₂O₂ formation during the sonolysis of water in the presence of Ar/O₂ gas mixture, *Ultrason. Sonochem.*, 26 (2015) 169-175.
- [125] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrason. Sonochem.*, 3 (1996) 19-24.
- [126] Supeno, P. Kruus, Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water, *Ultrason. Sonochem.*, 7 (2000) 109-113.
- [127] P.R. Gogate, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, Some aspects of the design of sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.*, 10 (2003) 325-330.
- [128] S.I. Nikitenko, L. Venault, R. Pflieger, T. Chave, I. Bisel, P. Moisy, Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: A short review, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 1033-1040.
- [129] P. Moisy, I. Bisel, F. Genvo, F. Rey-Gaurez, L. Venault, P. Blanc, Preliminary results on the effect of power ultrasound on nitrogen oxide and dioxide atmosphere in nitric acid solutions, *Ultrason. Sonochem.*, 8 (2001) 175-181.
- [130] M. Virost, S. Szenknect, T. Chave, N. Dacheux, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Uranium carbide dissolution in nitric solution: Sonication vs. silent conditions, *J. Nucl. Mater.*, 441 (2013) 421-430.

- [131] S.I. Nikitenko, L. Venault, P. Moisy, Scavenging of OH radicals produced from H₂O sonolysis with nitrate ions, *Ultrason. Sonochem.*, 11 (2004) 139-142.
- [132] F. Juillet, J.M. Adnet, M. Gasgnier, Ultrasound effects on the dissolution of refractory oxides (CeO₂ and PuO₂) in nitric acid, *J Radioanal Nucl Ch*, 224 (1997) 137-143.
- [133] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, Sonochemical dissolution of NpO₂ and PuO₂ in aqueous basic media, *Sov. Radiochem.*, 32 (1990) 43-44.
- [134] S.I.L. Sinkov, G.J. Lumetta, Sonochemical digestion of high fired plutonium dioxide samples, in, PNNL-16035, 2006.
- [135] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, Certain sonochemistry reactions of Np(IV) and Pu(IV) in acidic media, *Sov. Radiochem.*, 30 (1990) 41-43.
- [136] T. Toraishi, T. Kimura, M. Arisaka, Toward innovative actinide separation processes: Sequential reduction scheme of uranium, neptunium, and plutonium in 3 M HNO₃ by external ultrasound irradiation, *J Nucl Sci Technol*, 44 (2007) 1220-1226.
- [137] T. Toraishi, T. Kimura, M. Arisaka, A remote valency control technique: catalytic reduction of uranium(VI) to uranium(IV) by external ultrasound irradiation, *Chem Commun*, (2007) 240-241.
- [138] M.V. Nikonov, V.P. Shilov, N.N. Krot, Effects of ultrasound on oxidation of Np(V) and Pu(IV). *Sov. Radiochem.*, 30 (1989) 726-729.
- [139] J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss, *The chemistry of the actinide elements*, Springer Netherlands, 1986.
- [140] M.V. Nikonov, *Chemical reactions of actinides under the effect of ultrasound*, in, Moscow, 1991.
- [141] S.I. Nikitenko, M.V. Nikonov, A.Y. Garnov, Kinetics and kinetic isotope effect in pentavalent plutonium disproportionation activated by power ultrasound, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 191 (1995) 361-367.
- [142] X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Leturcq, G. Jouan, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Ultrasound-assisted reductive dissolution of CeO₂ and PuO₂ in the presence of Ti particles, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 8802-8815.
- [143] V. Morosini, T. Chave, M. Viro, C. Den Auwer, T. Dumas, T. Tyliczszak, D.K. Shuh, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Preparation of intrinsic plutonium colloids by sonolysis of PuO₂ in water, in: *Plutonium Futures 2014*, Las Vegas, 2014.
- [144] P. Balakrishna, B.P. Varma, T.S. Krishnan, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan, Thorium oxide: Calcination, compaction and sintering, *J. Nucl. Mater.*, 160 (1988) 88-94.
- [145] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide, *J. Nucl. Mater.*, 297 (2001) 206-213.
- [146] W. Hayes, *Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational and Defect Structures (Monographs on Physics)*, Oxford University Press, Oxford, 1974.
- [147] D. Cohen, The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 211-218.
- [148] X. Beaudoux, *Dissolution réductrice d'oxydes de lanthanides et de PuO₂ assistée par ultrasons*, PhD Thesis, in, Montpellier, 2015.
- [149] E. Acher, Y.H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P.L. Solar, M.C. Charbonnel, Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 5558-5569.
- [150] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P.L. Solari, D. Guillaumont, Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N,N-dialkyl amide: influence of nitric acid, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 3812-3815.
- [151] J. Neufeind, L. Soderholm, S. Skanthakumar, Experimental coordination environment of uranyl(VI) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 2733-2739.

- [152] B. Siboulet, C.J. Marsden, P. Vitorge, A theoretical study of uranyl solvation: Explicit modelling of the second hydration sphere by quantum mechanical methods, *Chem. Phys.*, 326 (2006) 289-296.
- [153] K.E. Gutowski, D.A. Dixon, Predicting the energy of the water exchange reaction and free energy of solvation for the uranyl ion in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 8840-8856.
- [154] L. Semon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lutzenkirchen, T. Reich, A. Rossberg, I. Rossini, G. Wipff, Do perchlorate and triflate anions bind to the uranyl cation in an acidic aqueous medium? A combined EXAFS and quantum mechanical investigation, *ChemPhysChem*, 2 (2001) 591-598.
- [155] H.A. Thompson, G.E. Brown, G.A. Parks, XAFS spectroscopic study of uranyl coordination in solids and aqueous solution, *Am. Mineral.*, 82 (1997) 483-496.
- [156] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, O. Gropen, Structure of uranium(VI) in strong alkaline solutions. A combined theoretical and experimental investigation, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 8257-8264.
- [157] D.F. Evans, The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003-2005.
- [158] E. Dalodière, M. Virost, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Effect of ultrasonic frequency on H₂O₂ sonochemical formation rate in aqueous nitric acid solutions in the presence of oxygen, *Ultrason. Sonochem.*, 29 (2016) 198-204.
- [159] A.A. Ndiaye, R. Pflieger, B. Siboulet, J. Molina, J.-F. Dufrêche, S.I. Nikitenko, Nonequilibrium vibrational excitation of OH radicals generated during multibubble cavitation in water, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 4860-4867.
- [160] C. Petrier, A. Jeunet, J.L. Luche, G. Reverdy, Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3148-3150.
- [161] E. Vialard, Etude des équilibres entre l'acide nitrique et les oxydes de l'azote dans la fabrication industrielle de l'acide nitrique, PhD thesis, in, Université Pierre et Marie Curie, 1979.
- [162] H. Connor, The Manufacture of Nitric Acid, *Platinum Met. Rev.*, 11 (1967) 2-9.
- [163] R.J. Wood, J. Lee, M.J. Bussemaker, A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.*, 38 (2017) 351-370.
- [164] T.J. Mason, *Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, E. Horwood, 1991.
- [165] C. Maillard, J.M. Adnet, Plutonium(IV) peroxide formation in nitric medium and kinetics Pu(VI) reduction by hydrogen peroxide, *Radiochim. Acta*, 89 (2001) 485-490.
- [166] S.D. Conradson, I. Al Mahamid, D.L. Clark, N.J. Hess, E.A. Hudson, M.P. Neu, P.D. Palmer, W.H. Runde, C. Drew Tait, Oxidation state determination of plutonium aquo ions using x-ray absorption spectroscopy, *Polyhedron*, 17 (1998) 599-602.
- [167] M.V. Di Giandomenico, C.L. Naour, E. Simoni, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Hennig, D. Conradson Steven, C. Den Auwer, Structure of early actinides(V) in acidic solutions, *Radiochim. Acta*, 97 (2009) 347-353.
- [168] J. Panak Petra, C.H. Booth, D.L. Caulder, J.J. Bucher, D.K. Shuh, H. Nitsche, X-ray absorption fine structure spectroscopy of plutonium complexes with bacillus sphaericus, *Radiochim. Acta*, 90 (2002) 315-321.
- [169] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Rad.*, 12 (2005) 537-541.
- [170] B. Ravel, M. Newville, ATHENA and ARTEMIS: interactive graphical data analysis using IFEFFIT, *Phys. Scr.*, 2005 (2005) 1007-1010.
- [171] A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, A. Rossberg, H. Funke, A.C. Scheinost, G. Bernhard, T. Yaita, Electrochemical and complexation behavior of neptunium in aqueous perchlorate and nitrate solutions, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 8294-8305.

- [172] K.E. Knope, L. Soderholm, Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 944-994.
- [173] M.R. Antonio, L. Soderholm, C.W. Williams, J.P. Blaudeau, B.E. Bursten, Neptunium redox speciation, *Radiochim. Acta*, 89 (2001) 17-25.
- [174] J.M. Combes, C.J. Chisholmbrause, G.E. Brown, G.A. Parks, S.D. Conradson, P.G. Eller, I.R. Triay, D.E. Hobart, A. Meijer, EXAFS spectroscopic study of neptunium(v) sorption at the alpha FeOOH water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 376-382.
- [175] T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Rossberg, W. Matz, N. Schell, H. Nitsche, The Rossendorf Beam Line ROBL - a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides, *Radiochim. Acta*, 88 (2000) 633-637.
- [176] F.D. Vila, V.E. Lindahl, J.J. Rehr, X-ray absorption Debye-Waller factors from ab initio molecular dynamics, *Phys. Rev. B.*, 85 (2012) 1-9.
- [177] M. Autillo, P. Kaden, A. Geist, L. Guerin, P. Moisy, C. Berthon, The influence of radioactive decay on actinide magnetic susceptibility measurements obtained using the Evans method, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 8608-8614.
- [178] M. Autillo, L. Guerin, H. Bolvin, P. Moisy, C. Berthon, Magnetic susceptibility of actinide(III) cations: an experimental and theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 6515-6525.
- [179] M. Autillo, L. Guerin, D. Guillaumont, P. Moisy, H. Bolvin, C. Berthon, Paramagnetism of Aqueous Actinide Cations. Part II: Theoretical Aspects and New Measurements on An(IV), *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 12149-12157.
- [180] S. Skanthakumar, D. Gorman-Lewis, A. Locock, M.H. Chiang, M.P. Jensen, P.C. Burns, J. Fein, C.D. Jonah, K. Attenkofer, L. Soderholm, Changing Np Redox Speciation in the Synchrotron Beam, *MRS Proceedings*, 802 (2011).
- [181] M. Autillo, Etude du paramagnétisme des actinides en solution, PhD thesis, in, Université de Montpellier, 2015.
- [182] T. Ouerhani, R. Pflieger, W. Ben Messaoud, S.I. Nikitenko, Spectroscopy of Sonoluminescence and Sonochemistry in Water Saturated with N-2-Ar Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 15885-15891.
- [183] S.D. Conradson, B.D. Begg, D.L. Clark, C. den Auwer, M. Ding, P.K. Dorhout, F.J. Espinosa-Faller, P.L. Gordon, R.G. Haire, N.J. Hess, R.F. Hess, D.W. Keogh, L.A. Morales, M.P. Neu, P. Paviet-Hartmann, W. Runde, C.D. Tait, D.K. Veirs, P.M. Vilella, Local and nanoscale structure and speciation in the $\text{PuO}_{2+x-y}(\text{OH})_{2y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ system, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13443-13458.
- [184] E. Dalodière, M. Viroth, V. Morosini, T. Chave, T. Dumas, C. Hennig, T. Wiss, O. Dieste Blanco, D.K. Shuh, T. Tyliczak, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Insights into the sonochemical synthesis and properties of salt-free intrinsic plutonium colloids, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 43514.
- [185] V. Morosini, T. Chave, M. Viroth, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides, *Ultrason. Sonochem.*, 29 (2016) 512-516.
- [186] S.I. Nikitenko, P. Martinez, T. Chave, I. Billy, Sonochemical Disproportionation of Carbon Monoxide in Water: Evidence for Treanor Effect during Multibubble Cavitation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 9529-9532.
- [187] V. Tyrpekl, J.F. Vigier, D. Manara, T. Wiss, O.D. Blanco, J. Somers, Low temperature decomposition of U(IV) and Th(IV) oxalates to nanograined oxide powders, *J. Nucl. Mater.*, 460 (2015) 200-208.
- [188] I.R. Triay, D.E. Hobart, A.J. Mitchell, T.W. Newton, M.A. Ott, P.D. Palmer, R.S. Rundberg, J.L. Thompson, Size Determinations of Plutonium Colloids Using Autocorrelation Photon Spectroscopy, *Radiochim. Acta*, 52-53 (1991) 127.
- [189] P. Martin, S. Grandjean, M. Ripert, M. Freyss, P. Blanc, T. Petit, Oxidation of plutonium dioxide: an X-ray absorption spectroscopy study, *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 138-141.
- [190] C. Hennig, S. Weiss, D. Banerjee, E. Brendler, V. Honkimäki, G. Cuello, A. Ikeda-Ohno, A.C. Scheinost, H. Zänker, Solid-state properties and colloidal stability of thorium(IV)-silica nanoparticles, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 103 (2013) 197-212.

- [191] H.J. Nilsson, T. Tyliszczak, R.E. Wilson, L. Werme, D.K. Shuh, Soft X-ray scanning transmission X-ray microscopy (STXM) of actinide particles, *ABC*, 383 (2005) 41-47.
- [192] A. Modin, S.M. Butorin, J. Vegelius, A. Olsson, C.J. Englund, J. Andersson, L. Werme, J. Nordgren, T. Kaambre, G. Skarnemark, B.E. Burakov, Closed source experimental system for soft x-ray spectroscopy of radioactive materials, *Rev. Sci. Instrum.*, 79 (2008) 1-7.
- [193] A. Modin, Y. Yun, M.T. Suzuki, J. Vegelius, L. Werme, J. Nordgren, P.M. Oppeneer, S.M. Butorin, Indication of single-crystal PuO₂ oxidation from O 1s x-ray absorption spectra, *Phys. Rev. B.*, 83 (2011) 1-7.
- [194] J.W. Smith, R.K. Lam, O. Shih, A.M. Rizzuto, D. Prendergast, R.J. Saykally, Properties of aqueous nitrate and nitrite from x-ray absorption spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 143 (2015) 7.

ANNEXES

Annexe 1 : Préparation d'une solution purifiée de Pu(IV) en milieu nitrique

Pour préparer une solution concentrée de plutonium (IV) en milieu nitrique, les différentes solutions utilisées pendant les manipulations avec du plutonium en solution ou en phase solide sont retraitées et purifiées. Dans un premier temps la solution est traitée en vue de la dissolution des poudres résultantes des différentes expériences réalisées en présence d'oxyde de plutonium ou de colloïdes de plutonium. La solution est ensuite concentrée puis purifiée sur colonne afin de séparer le plutonium des autres éléments présents en solution (impuretés, accumulation d'américium 241 issu de la désintégration β^- du plutonium 241, etc.).

I. Dissolution

Les solutions contenant des colloïdes de plutonium et issues d'expériences réalisées avec les oxydes de plutonium à dissoudre sont introduites dans un ballon contenant une solution de HNO_3 concentré et du HF en quantité catalytique (10^{-2} M) surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est chauffé à reflux à l'aide d'un chauffe ballon. Un piège à soude permet de neutraliser les NO_x en sortie du réfrigérant. A la suite de cette opération, le liquide est séparé des indissous par filtration et le solide est traité par ajout de AgO en milieu nitrique sous agitation et à température ambiante.

II. Concentration

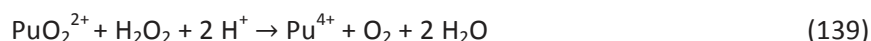
Lorsque tout le solide est dissous, la solution est concentrée à l'aide d'un montage à distillation. La solution est portée à ébullition jusqu'à réduction de son volume (pour ne garder qu'environ 100 mL de solution).

III. Ajustement l'acidité de la solution

L'étape de purification consiste en l'élution de la solution de plutonium sur une résine échangeuse d'anions. Dans un premier temps, le plutonium doit être au degré d'oxydation (IV) pour former des complexes anioniques (en présence de HNO_3 concentré, formation notamment du complexe anionique hexa-nitrato) qui seront retenus sur la colonne pendant que les impuretés seront éluées. La concentration en acide nitrique doit être ramenée à 7 M pour favoriser la formation du complexe hexanitrate.

Après dissolution, le Pu(VI) formé est réduit en Pu(IV) par ajout progressif de peroxyde d'hydrogène (30% vol.) sous agitation. La quantité à ajouter est déterminée par mesure

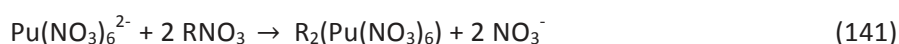
approximative de la concentration en Pu(VI) dans le milieu (avec $\epsilon = 545 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La réaction suivante se produit :



La présence exclusive de Pu au degré d'oxydation (IV) dans la solution est vérifiée par spectrométrie d'absorption Vis-NIR. L'acidité de la solution est déterminée par titrimétrie potentiométrique par NaOH 0,1 M en présence d'oxalate d'ammonium en excès pour complexer le plutonium et ainsi éviter l'hydrolyse. La solution est ensuite ajustée à 7 M par ajout de HNO_3 .

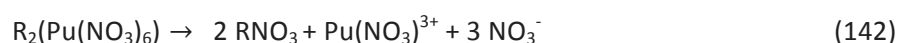
IV. Purification

L'étape de purification consiste en l'élution de la solution de plutonium à purifier sur une colonne échangeuse d'anion. La colonne est dans un premier temps conditionnée en milieu nitrique 7 M. La solution à purifier est déposée sur la colonne. A cette acidité, le plutonium est stabilisé au degré d'oxydation (IV) puis est retenu en tête de colonne grâce à la formation de complexes anioniques observés en milieu nitrique concentré, en accord avec les réactions suivantes pour $[\text{HNO}_3] \geq 7 \text{ M}$:



Une fois la solution de plutonium déposée sur la colonne, celle-ci est lavée par un volume équivalent au volume déposé en acide nitrique 7 M pour éliminer l'ensemble des impuretés non retenues. Ensuite, 100 mL d' HNO_3 3 M sont élués pour continuer le lavage. Enfin, la solution de plutonium purifiée est éluee à l'aide d' HNO_3 0,5 M (Figure 83).

Pour HNO_3 dilué :



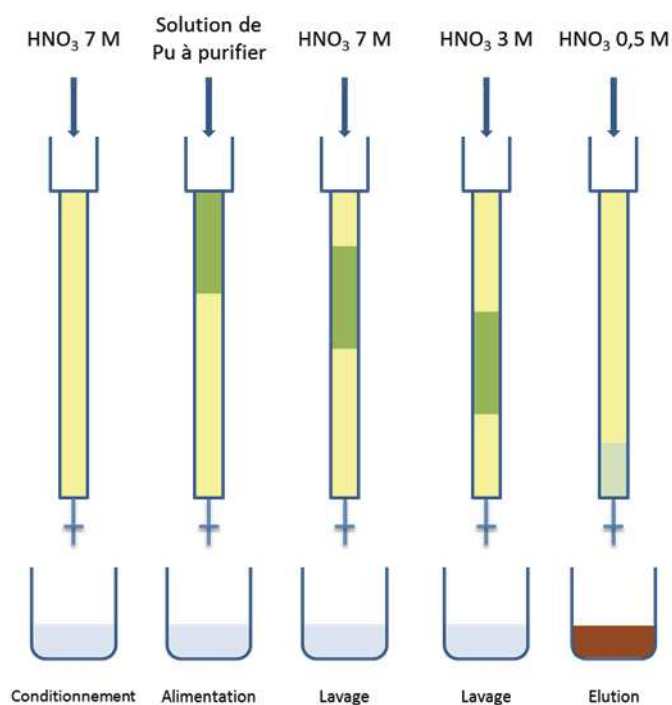


Figure 83 : Schéma de principe de la purification d'une solution de plutonium.

L'évolution de l'élution est suivie par spectroscopie d'absorption Vis-NIR et les fractions collectées contenant du plutonium sont séparées de celles contenant les impuretés. La solution purifiée obtenue est directement mise dans un ballon puis concentrée à l'aide d'un montage à distiller. Après concentration, le degré d'oxydation de la solution est ajusté au degré (IV) par ajout d' H_2O_2 30%. La solution ainsi obtenue est titrée en acidité et sa concentration est évaluée par spectrométrie d'absorption UV-Visible (Figure 84).

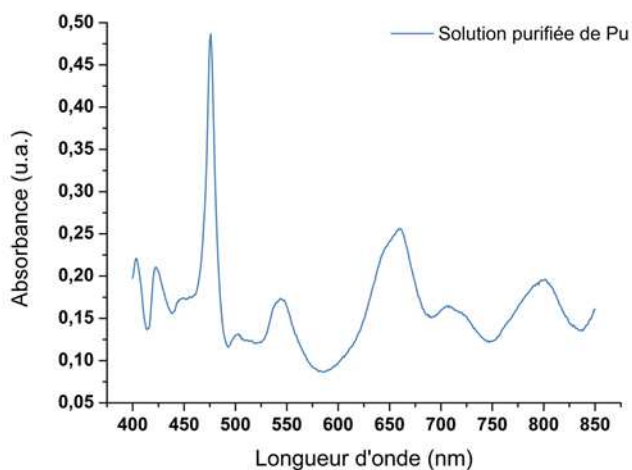


Figure 84 : Exemple de spectre d'absorption UV-Visible obtenu lors de la purification d'une solution de Pu (dilution 20).

Annexe 2 : Dosage absorptiométrique de H₂O₂

I. Principe

Lors de la sonolyse de solutions aqueuses, la formation de H₂O₂ résultant de la recombinaison d'espèces radicalaires issues du phénomène de cavitation acoustique peut avoir lieu (voir partie bibliographie). Afin de doser cette espèce au cours de la sonolyse, la spectroscopie d'absorption Vis-NIR est utilisée en mesurant la formation d'un complexe de couleur jaune-orange formé après dilution des prélèvements avec une solution de TiOSO₄. Une fois formé, le complexe est stable et absorbe dans l'UV vers 410 nm.

II. Préparation des réactifs

▪ Solution de Ti(IV) dans H₂SO₄

0,302 g de TiOSO₄ sont dissous dans 3,5 mL de H₂SO₄ concentré (18 M) en chauffant légèrement. De l'eau pure est ensuite doucement ajoutée au mélange jusqu'à dissolution totale de la poudre (solution limpide). Le tout est ensuite transféré dans une fiole de 100 mL, le volume est complété par de l'eau pure. La solution obtenue a une concentration de $1,2 \cdot 10^{-2}$ M.

▪ Solutions étalons de H₂O₂

Plusieurs solutions étalons de H₂O₂ ont été préparées par dilution d'une solution commerciale de H₂O₂ à 30% de concentration 9,8 M (voir Tableau 17, la concentration de la solution mère a été vérifiée au préalable par titrage au KMnO₄ en milieu acide). La préparation de ces étalons a pour but de préparer une gamme d'étalonnage en présence de TiOSO₄ afin de déterminer le coefficient d'absorption molaire du complexe résultant.

Tableau 17 : Concentrations des solutions étalons de peroxyde d'hydrogène préparées pour la gamme d'étalonnage et leur absorbance respective à 410 nm après mélange avec la solution de TiOSO₄.

Solution	C _{étalon} (M)	A _{λmax} (u.a.)
0	0	0
1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,017
2	$5 \cdot 10^{-5}$	0,035
3	$1 \cdot 10^{-4}$	0,072
4	$2 \cdot 10^{-4}$	0,108
5	$3 \cdot 10^{-4}$	0,145
6	$4 \cdot 10^{-4}$	0,181
7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,356

III. Dosage absorptiométrique du peroxyde d'hydrogène

Le complexe obtenu après mélange de solutions de TiOSO_4 et H_2O_2 est analysé par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. L'absorbance maximum ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$) varie linéairement avec la concentration en H_2O_2 . Le coefficient d'absorption molaire correspond à la pente de la droite d'étalonnage.

III.1 Etalonnage

L'étalonnage a été réalisé avec les solutions obtenues d'après le Tableau 17. Les solutions étalons sont analysées et l'absorbance maximale à 410 nm est mesurée. La Figure 85 a. représente les courbes obtenues en UV-visible pour les différentes concentrations en H_2O_2 et la Figure 85 b. représente la droite d'étalonnage obtenue pour la variation de l'absorbance à λ_{max} en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Le coefficient d'extinction molaire calculé d'après la loi de Beer-Lambert est de $\epsilon_{\lambda} = 716 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$.

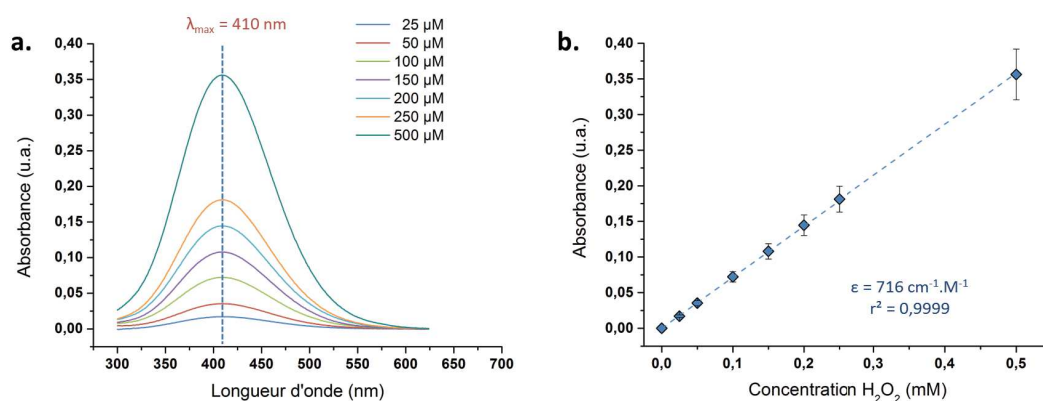


Figure 85 : (a.) Spectres d'absorption UV-visible du complexe de $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}_2$ pour différentes concentrations en H_2O_2 (b.) droite d'étalonnage correspondante indiquant la variation de l'absorbance du complexe en fonction de la concentration en H_2O_2 . La pente de la droite permet d'obtenir le coefficient d'absorption molaire du complexe.

III.2 Dosage

Une fois l'étalonnage effectué et le coefficient d'extinction molaire du complexe déterminé, la concentration en H_2O_2 d'une solution peut être mesurée. Un prélèvement filtré de 1 mL de solution contenant du peroxyde d'hydrogène à doser est mélangé à 1 mL de solution de Ti(IV) . Le complexe obtenu est analysé après quelques minutes par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. L'absorbance maximale est déterminée, et la concentration de la solution est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'absorption molaire déterminé lors de l'étalonnage.

Annexe 3 : Dosage des ions nitrites

I. Principe

Lors de la sonolyse de solutions aqueuses d'acide nitrique, des ions nitrites peuvent se former. Leur dosage est réalisé à l'aide du réactif de Griess. Les nitrites forment avec l' α -naphtylamine ($\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$) et l'acide sulfanilique ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$) un complexe azoïque rose pouvant être dosé par colorimétrie.

II. Préparation des réactifs

- **Solution A** : Solution de nitrite de sodium $1,02 \cdot 10^{-4}$ M

0,702 g de NaNO_2 sont dissous dans de l'eau pure dans une fiole de 100 mL. La solution obtenue possède une concentration de $1,02 \cdot 10^{-1}$ M. Deux dilutions successives sont réalisées afin d'obtenir une solution de 100 mL avec une concentration finale de $1,02 \cdot 10^{-4}$ M.

- **Solution B** : Solution d'acide sulfanilique $3,45 \cdot 10^{-2}$ M

0,6 g d'acide sulfanilique sont dissous dans 20 mL d'acide nitrique concentré, le volume est ensuite complété à 100 mL avec de l'eau pure.

- **Solution C** : Solution tampon (acétate de sodium 0,8 M / Acide chloroacétique 3,2 M)

54,4 g d'acétate de sodium (CH_3COONa) et 151,2 g d'acide chloroacétique ($\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$) sont dissous dans de l'eau pure dans une fiole de 500 mL.

- **Solution D** : Solution d' α -naphtylamine ($\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$) $4,19 \cdot 10^{-2}$ M

0,6 g d' α -naphtylamine sont dissous dans 5 mL d'HCl concentré puis le volume est complété à 100 mL avec de l'eau pure.

- **Solution E** : Solution de NaOH 2 M

8,0157 g de NaOH (pureté 98 %) sont dissous dans l'eau pure dans une fiole de 100 mL pour une concentration finale de 2 M.

III. Dosage absorptiométrique du complexe azoïque

Le complexe obtenu est analysé par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. L'absorbance maximum ($\lambda_{\text{max}} = 535$ nm) varie linéairement avec la concentration en nitrites de la solution. Un étalonnage est nécessaire pour déterminer le coefficient d'absorption molaire du complexe. Il correspond à la pente de la droite d'étalonnage.

III.1 Etalonnage

▪ Préparation des solutions étalons

Pour préparer les solutions étalons, les mélanges suivant sont effectués dans des fioles de 10 mL :

- 1 mL de solution B
- prise d'essai de nitrite (solution A, $0 < V < 2 \text{ mL}$; voir Tableau 18)
- 1 mL de solution E
- 1 mL de solution C

Après une attente de trois minutes,

- 3 mL de solution D

La fiole est complétée à 10 mL avec la solution C. Après 30 min, les solutions peuvent être analysées par spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

Tableau 18 : Concentrations et volumes à prélever pour la préparation des solutions étalons de nitrate de sodium.

Solution	C _{étalon} (μM)	V _{PE} (μL)
0	0	0
1	1.5	147
2	3	294
3	6	588
4	8	784
5	12	1176
6	14	1372
7	18	1764

L'étalonnage a été réalisé avec les solutions obtenues d'après le Tableau 18. La Figure 86 a. représente les courbes obtenues en UV-visible pour les différentes concentrations de nitrites et la Figure 86 b. la variation de l'absorbance à λ_{max} en fonction de la concentration en nitrites. Le coefficient d'extinction molaire calculé à partir de la loi de Beer-Lambert est de $\epsilon_{\lambda} = 41501 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$.

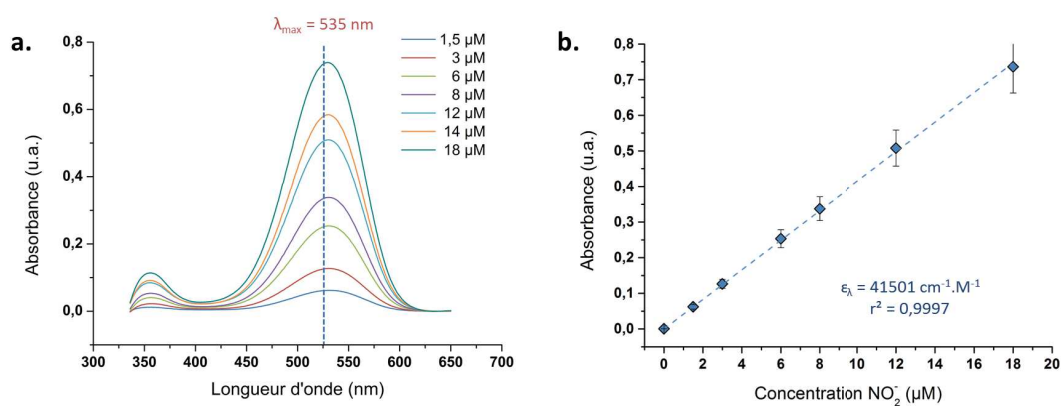


Figure 86 : (a.) Spectres d'absorption UV-visibles des solutions étalons et (b.) droite d'étalonnage pour le dosage spectrophotométrique des nitrites.

III.2 Dosage

Une fois l'étalonnage effectué et le coefficient d'extinction molaire du complexe déterminé, la concentration en NO_2^- d'une solution peut être mesurée. 1 mL de solution contenant des nitrites à doser est mélangé selon le même protocole que pour les étalons. Le complexe obtenu est analysé après trente minutes en spectrophotométrie d'absorption UV-visible. L'absorbance maximale est déterminée, et la concentration de la solution calculée à partir de la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'absorption déterminé lors de l'étalonnage.

Liste des Figures

Figure 1 : Distribution de taille des différents types d'espèces dissoutes, colloïdes organiques et inorganiques, macromolécules et particules présentes dans l'environnement (d'après [5]).	16
Figure 2 : Résumé schématique du transport de radionucléides dans des systèmes à deux et trois phases : (a.) système à deux phases, les cercles rouges sont des contaminants dissous (mobiles), les cercles bleus sont des espèces adsorbées à la surface de la roche (immobile) ; (b.) système à trois phases, les contaminants adsorbés à la surface de la roche peuvent aussi s'adsorber sur des colloïdes et devenir mobiles (d'après[3]).	17
Figure 3 : Formation de colloïdes de plutonium en fonction du pH de la solution.[37]	20
Figure 4 : Représentation schématique de la condensation de $\text{Pu}_x\text{O}_y(\text{OH})_{4x-2y}(\text{H}_2\text{O})_{2x+2+y}$ proposée par Rothe et al.[43]	21
Figure 5 : Spectres d'absorption UV-vis des colloïdes de plutonium (Pu(IV) polymer) et de Pu(IV) dans HClO_4 1 M (Pu(IV) (aq)).[52]	23
Figure 6 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS réalisées par Ekberg et al. sur $\text{PuO}_2(\text{s})$ (en noir), et des suspensions colloïdales fraîchement préparée (en rouge) et âgée (en bleu).[36]	24
Figure 7 : Colloïdes de plutonium intrinsèques sur film de carbone, (A.) Image MET d'un agglomérat de nanocolloïdes intrinsèques à faible grossissement, (B.) Image MET-HR, (C.) Spectres EDX, (D.) FFT d'un nanocolloïde de plutonium, (E.) Image de colloïde de plutonium permettant d'observer la distance inter-réticulaire de la structure cfc du colloïde (d'après Powell et al. [53]).	25
Figure 8 : Schéma du montage expérimental LIBD et LPAS utilisé à l'INE (Allemagne).	26
Figure 9 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels formels des couples du plutonium en milieu acide perchlorique 1 M à 25°C (en V/ESH).[39]	29
Figure 10 : Spectres d'absorption vis-NIR de référence pour le plutonium en milieu HClO_4 1 M à différents degrés d'oxydation, les * présentent les interférences liées au changement de réseau (d'après [52]).	30
Figure 11 : Diagrammes de distribution des degrés d'oxydation du plutonium en fonction du pH pour (a.) un degré d'oxydation du Pu de (IV) et (b.) la remutation de Pu(V), d'après [52].	33
Figure 12 : (a.) Cinétiques de dismutation du plutonium en solution $(\text{H,Na})\text{ClO}_4$ pour pH = 1 et un degré d'oxydation moyen du Pu(IV) et (b.) cinétique de remutation de Pu(V) à pH = 3 d'après [52].	34
Figure 13 : Spectre d'absorption des complexes peroxy du Pu(IV), (A.) Spectre du Pu(IV) non complexé, (B.) Complexe marron, (C.) Complexe rouge dans HCl 0,5 M à 25°C (d'après [98]).	37
Figure 14 : Structures potentielles du complexe peroxy 2 : 1 du Pu(IV) (marron foncé).[93]	37
Figure 15 : Structures potentielles du complexe peroxy 1 : 1 du Pu(IV) (de couleur rouge).[93]	38
Figure 16 : représentation schématique de la cavitation acoustique.	41
Figure 17 : Schéma d'implosion asymétrique d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface étendue.	43
Figure 18 : Cinétiques de formation de NO et NO_2 en phase gaz et de HNO_2 en phase liquide lors de la sonolyse de HNO_3 4 M sous atmosphère d'Ar, $I = 3,5 \text{ W.cm}^{-2}$, $T = 32^\circ\text{C}$ (retracées à partir de [105]).	46
Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus pour PuO_2 préparé à 485°C, 520°C et 600°C.	54
Figure 20 : Observations MEB des oxydes de plutonium préparés par calcination de précurseur oxalates à 485, 520 et 600°C.	55
Figure 21 : Protocoles de calcination des oxalates de thorium et cérium préparés à 485°C.	56

Figure 22 : Diffractogramme de rayons X sur poudre obtenu pour ThO ₂ préparé à 485°C. Le diffractogramme obtenu est en accord avec la fiche JCPDS 01-071-6407 (en orange).	56
Figure 23 : Observations MEB de l'oxyde de thorium préparé par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C.	56
Figure 24 : Observations MET de l'oxyde de thorium préparé par calcination d'oxalates de Th(IV) à 485°C.	57
Figure 25 : Diffractogramme de rayons X sur poudre obtenu pour CeO ₂ préparé à 485°C. Le diffractogramme obtenu est en accord avec la fiche JCPDS 01-075-8371 (en orange). Le pic signalé par * correspond à un signal du support en inox utilisé.	57
Figure 26 : Observation MEBE de l'oxyde de cérium obtenu par calcination de précurseur oxalate de Ce(III) à 485°C.	58
Figure 27 : Schéma du réacteur de sonochimie à basse fréquence ultrasonore (20 kHz).....	59
Figure 28 : Schéma du réacteur de sonochimie à haute fréquence ultrasonore (200, 345, 607 ou 1045 kHz).	59
Figure 29 : Photographies des montages (a.) basse fréquence (50 mL) et (b.) haute fréquence (200-600 kHz) mis en place en boîte à gant sur l'installation Atalante pour la sonolyse de Pu. Ils permettent le contrôle de la température, la circulation d'un gaz saturant, et la réalisation de prélèvements pendant les sonolyses.	60
Figure 30 : Exemple de la variation de la température d'un volume d'eau ultra-pure (50 mL) en fonction du temps de sonolyse (f = 20 kHz, V = 50 mL, P _{ac} = 0,37 W.mL ⁻¹).	61
Figure 31 : Puissance acoustique absorbée par l'eau en fonction de l'amplitude du générateur (f = 20 kHz, V = 50 mL).....	61
Figure 32 : Schéma permettant d'observer les principales régions des spectres obtenus par spectroscopie XAFS.	68
Figure 33 : Système de double tube utilisé pour les mesures de susceptibilité magnétique (méthode d'Evans).	70
Figure 34 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse (f = 20 kHz, P _{ac} = 0,37 W.mL ⁻¹ , T = 21°C) dans l'eau pure (en bleu) et dans HNO ₃ 1 M/N ₂ H ₅ NO ₃ 0,1 M (en rouge) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d'Ar/O ₂	73
Figure 35 : Accumulation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse (f = 615 kHz, P _{ac} = 0,17 W.mL ⁻¹ et f = 207 kHz, P _{ac} = 0,16 W.mL ⁻¹ , T = 21°C), dans l'eau pure (données bleues) et dans HNO ₃ 1 M/N ₂ H ₅ NO ₃ 0,1 M (données rouges) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d'Ar/O ₂	75
Figure 36 : Accumulation de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse (f = 615 kHz, P _{ac} = 0,21 W.mL ⁻¹ , T = 21°C) dans l'eau pure (courbes bleues) et dans HNO ₃ 1 M/N ₂ H ₅ NO ₃ 0,1 M (courbes rouges) sous atmosphère (a.) d'Ar ou (b.) d'Ar/O ₂	76
Figure 37 : Vitesses de formation de H ₂ O ₂ en fonction de la concentration en HNO ₃ en présence d'anti-nitieux (NH 0,1 M) sous ultrasons (f = 615 kHz, P _{ac} = 0,17 W.mL ⁻¹ , T = 21°C) sous Ar et Ar/O ₂	77
Figure 38 : Accumulation de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de sonolyse dans l'acide nitrique 1 M en présence d'acide sulfamique 0,1 M (données rouges) ou de nitrate d'hydrazinium 0,1 M (données bleues) sous atmosphère Ar ou Ar/O ₂ à haute fréquence ultrasonore (f = 615 kHz, P _{ac} = 0,17 W.mL ⁻¹ , T = 21°C).	78
Figure 39 : Signal de NO suivi par spectrométrie de masse en fonction du temps de sonolyse dans l'acide nitrique 3 M sous Ar ou Ar/O ₂ , à basse et haute fréquences ultrasonores (f = 20 kHz, P _{ac} = 0,37 W.mL ⁻¹ et f = 615 kHz, P _{ac} = 0,17 W.mL ⁻¹ , T = 21°C).	79
Figure 40 : Cinétiques de formation de HNO ₂ en fonction du temps de sonolyse dans HNO ₃ 3 M sous Ar et Ar/O ₂ à basse fréquence (f = 20 kHz, P _{ac} = 0,37 W.mL ⁻¹) (données bleues) et à haute fréquence (f = 615 kHz, P _{ac} = 0,17 W.mL ⁻¹) (données rouges), (a.) après réaction avec H ₂ O ₂ et (b.) avant réaction avec H ₂ O ₂ (T = 21°C).	80

Figure 41 : Evolutions des concentrations en Pu(VI) et Pu(V) mesurées lors de la sonolyse haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , 21°C) en présence d'Ar/20%O ₂ pour une solution de concentration en Pu de (a.) 1,2 mM et (b.) 2,5 mM. (« ⋮ » symbolise l'arrêt des US).....	86
Figure 42 : Spectres d'absorption Vis-NIR observés pour une solution de 2,3 mM de Pu(VI) en milieu aqueux (a.) avant et, (b.) après sonolyse (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/20%O ₂ , pH = 2,2, 21°C). La concentration résiduelle en Pu(VI) dans la solution de Pu(V) est d'approximativement 1% après une journée.....	87
Figure 43 : Evolution des concentrations en Pu(VI) et Pu(V) mesurées lors de la sonolyse haute fréquence (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , 21°C) en présence d'Ar d'une solution à 1,2 mM. La solution initiale est un mélange de Pu(VI) et Pu(V) du fait de la réduction partielle de la solution mère par auto-radiolyse.	87
Figure 44 : Comportement d'une solution de Pu(VI) à basse fréquence ultrasonore (20 kHz, 0,34 W.mL ⁻¹ , 21°C) en fonction du temps de sonolyse sous atmosphère (a.) d'Ar/20%O ₂ ([Pu] = 1 mM) et (b.) Ar ([Pu] = 1,2 mM). « ⋮ » symbolise l'arrêt des US pendant la nuit.	89
Figure 45 : Réduction d'une solution de 1,2 mM de Pu(VI) par ajouts de H ₂ O ₂ (0,5 mL de 0,02 M) représentés par les flèches violettes, T = 21°C, pH = 2,9 après expérience).....	91
Figure 46 : Etudes spectrales du vieillissement de solutions de Pu(V) préparées à haute fréquence (203 kHz) pour des concentrations en Pu de (a.) 1,2 mM (mesures avec fibres optiques) pH = 2,1 et (b.) 2,3 mM (mesures sans fibres optiques) ; « * » est un artefact dû aux fibres optiques.	92
Figure 47 : (a) Spectres d'absorption Vis-NIR observés lors du vieillissement d'une solution de Pu(V) préparée par ajouts contrôlés de H ₂ O ₂ , pH = 2,9. Obtenus avec une cuve de 1 cm de trajet optique (b.) Spectre d'absorption Vis-NIR obtenu après 17 mois de vieillissement de cette solution dont les contributions de Pu(V) et Pu(VI) ont été soustraites. Ce spectre est comparé aux colloïdes de plutonium préparés par hydrolyse contrôlée (spectre bleu).....	92
Figure 48 : (a.) Spectres XANES obtenus pour Pu(V) préparé par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ 21°C, 1 mM) et spectres de références de Pu(VI) et Pu(IV) purs. (b.) Transformées de Fourier des spectres EXAFS de Pu(V) expérimental et ajustement EXAFS associé. Insert : Spectres EXAFS expérimental et ajusté de Pu(V) préparé par sonochimie.	93
Figure 49 : Paramètres d'ajustements EXAFS obtenus pour ce travail pour Pu(V) aqua pour différentes interactions N[O _{eq} (H ₂ O)] et leur comparaison avec les données de la littérature pour Pu(V) et Np(V).....	95
Figure 50 : Complexes générés par DFT puis testés par EXAFS pour déterminer le nombre de molécules d'eau dans le plan équatorial (a.) avec 4 molécules d'eau pour PuO ₂ (H ₂ O) ₄ (H ₂ O) ₈ ⁺ et (b.) avec 5 molécules d'eau pour PuO ₂ (H ₂ O) ₅ (H ₂ O) ₁₀ ⁺	95
Figure 51 : Spectres EXAFS <i>ab initio</i> et expérimentaux au seuil L _{III} du Pu (insert) et transformées de Fourier associées pour l'ion Pu(V) aqua, et spectres <i>Ab initio</i> de PuO ₂ (H ₂ O) ₄ (H ₂ O) ₈ ⁺ (rouge) et PuO ₂ (H ₂ O) ₅ (H ₂ O) ₁₀ ⁺ (vert).....	96
Figure 52 : Exemple de mesure de la susceptibilité molaire d'une solution de Pu(V) à partir de la différence de déplacement chimique (Δδ) entre le signal ¹ H RMN de la solution étudiée (t-BuOH _{in}) et de la référence (t-BuOH _{out}) en utilisant la méthode d'Evans.....	97
Figure 53 : (a.) Susceptibilité magnétique molaire moyenne en fonction de 1/T pour différentes solutions de Pu(V) (R ² = 0,96). (b.) Spectres d'absorption Vis-NIR de la solution de Pu(V) préparée par ultrasons avant (en bleu) et après (en rouge) analyses RMN montrant la stabilité de la solution lors des expériences.	98
Figure 54 : Evolution des spectres (a.) XANES et (b.) EXAFS mesurés pour une solution de Pu(V) préparée par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , 21°C) en fonction du nombre de mesures réalisées : observation de la réduction de l'espèce sous le faisceau X.	99
Figure 55 : Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse basse fréquence (20 kHz, 0,34 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 20°C,) de Pu(III) à une concentration (a.) 1 mM (pH = 2) et (b.) 10 mM (pH = 1,2).	104

Figure 56 : (a.) Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse de Pu(III) (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 20°C), (b.) spectres Vis-NIR enregistrés avant (en bleu) et après sonolyse de Pu(III) (en rouge).....	105
Figure 57 : Photographies du réacteur haute fréquence lors de la sonolyse de Pu(III) (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 20°C,) (a.) avant ultrasons et (b.) après 8 h de sonolyse. La nouvelle espèce est de couleur verte.....	105
Figure 58 : (a.) Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR lors de la sonolyse de Pu(III) sous atmosphère Ar/N ₂ (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , pH = 2, 20°C), (b.) spectres Vis-NIR enregistrés lors du vieillissement de la solution après sonolyse.....	106
Figure 59 : Evolution des spectres d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(III) 0,8 mM lors de l'ajout de H ₂ O ₂ 1 M.	106
Figure 60 : (a.) Evolution de l'espèce Pu (455) obtenue par sonolyse (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 20°C) de 1 mM de Pu(III) (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons), (b) comparaison des spectres Vis-NIR du Pu (455) (en violet), d'un échantillon de cette même solution vieillie (en rouge), d'un échantillon de cette même solution chauffée à 80°C pendant 2 h (en vert), et d'une suspension colloïdale de Pu(IV) (en bleu).	107
Figure 61 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) lors de son chauffage à 80°C.	108
Figure 62 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) lors de l'ajout de HNO ₃ 1 M.	108
Figure 63 : Evolution de Pu (455) obtenu par sonolyse de 1 mM de Pu(III) (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 20°C) après séchage et re-dispersion dans l'eau pure (spectre rouge) ou dans une solution de H ₂ O ₂ 5 mM (spectre vert).	109
Figure 64 : Spectre XANES obtenus pour Pu (455) préparé par sonochimie (203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , 21°C, Ar/O ₂) et spectre de référence de Pu(IV) purs.	109
Figure 65 : (a.) Spectre EXAFS expérimental de Pu (455) obtenu par sonolyse de Pu(III) à haute fréquence (1 mM, 203 kHz, 0,13 W.mL ⁻¹ , Ar/O ₂ , 21°C) et (b.) sa transformée de Fourier associée pour 1,8 Å ⁻¹ < k < 13,5 Å ⁻¹	110
Figure 66 : (a.) Cinétiques de formation des colloïdes sonochimiques préparés par sonolyse de PuO ₂ (20 kHz, 0,34 W.mL ⁻¹ , 21°C) dans l'eau pure en présence d'Ar/10%CO. L'insert représente l'évolution du pH durant la sonolyse de PuO ₂ (S _{BET} = 20 m ² .g ⁻¹), (b.) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes sonochimiques (1) obtenus par sonolyse de PuO ₂ (S _{BET} = 20 m ² .g ⁻¹) et colloïdes hydrolytiques (2).	116
Figure 67 : Images MEB de PuO ₂ obtenu par calcination d'oxalates de Pu(IV) à 485°C avant traitement ultrasonore (a.) et après 30 h (b.) de sonolyse dans l'eau pure sous atmosphère Ar/10%CO (20 kHz, 0,34 W.mL ⁻¹ , 20°C).	116
Figure 68 : Proposition d'un mécanisme de formation des colloïdes de plutonium sonochimiques.	118
Figure 69 : Images MEB de ThO ₂ obtenu par calcination d'oxalate de Th(IV) à 485°C : (a.) avant traitement ultrasonore et (b.) après 30 h de sonolyse dans l'eau pure sous atmosphère d'Ar (20 kHz, 0,34 W.mL ⁻¹ , 21°C). Les analyses ont été réalisées avec un détecteur BSED, les zones claires sont ainsi attribuées au Th alors que les zones sombres sont attribuées au Ti issu de l'érosion de la sonotrode (vérifié par spectroscopie EDX).....	119
Figure 70 : Evolutions des spectres d'absorption Vis-NIR lors de l'hydrolyse de Pu(IV) (a.) dans les premiers instants de la dilution, (b.) lors du vieillissement de la solution [Pu] = 9,2 mM.	120
Figure 71 : Evolutions des spectres d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(IV) diluée dans (a.) NaCl 0,1 M (b.) NaNO ₃ 0,1 M et (c.) NaClO ₄ 0,1 M.....	122
Figure 72 : Spectres d'absorption Vis-NIR de solutions de colloïdes formés par hydrolyse contrôlée en fonction du milieu de dilution, 1 mois après dilution.....	122
Figure 73 : (a.) Evolution du spectre d'absorption Vis-NIR d'une solution de Pu(VI) 0,1 M lors de son vieillissement, (b.) Spectre normalisé d'une solution de colloïdes obtenue après 20 mois de	

stockage d'une solution de Pu(VI) 1 mM, comparé à une solution de colloïdes hydrolytiques [Pu] = 2,3 mM, (c.) photographies de la solution de Pu(VI) lors de son stockage à différent temps de vieillissement.	123
Figure 74 : Images MET-HR et diagrammes de diffraction électronique associés pour (a.) PuO ₂ nanostructuré, (b.) colloïdes sonochimiques (préparés sous Ar/CO) et (c.) colloïdes hydrolytiques (frais).....	124
Figure 75 : Spectres XANES expérimentaux obtenus pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques ainsi que pour le PuO ₂ nanostructuré utilisé pour la préparation des colloïdes sonochimiques (PuO ₂ 485°C).....	126
Figure 76 : Spectres EXAFS expérimentaux obtenus pour les colloïdes sonochimiques et hydrolytiques ainsi que pour le PuO ₂ nanostructuré utilisé pour la préparation des colloïdes sonochimiques, comparé au PuO ₂ théorique, et leur transformée de Fourier associée pour $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$	126
Figure 77 : Dépendance des nombres de coordination N _{Pu} , N _{Om} et N _{Os} avec le ratio surface sur volume des particules de plutonium. Les résultats des colloïdes sonochimiques, hydrolytiques et de PuO ₂ nanostructuré sont comparés à PuO ₂ théorique de structure fluorine (<i>Fm$\bar{3}m$</i>).....	129
Figure 78 : Images aux rayons X (en contraste normal) des fenêtres en Si ₃ N ₄ du STXM, pour les colloïdes (a.) sonochimiques séchés et (c.) hydrolytiques, avec les images STXM correspondantes pour une résolution maximale sur la ligne ALS 11.0.2 en (b.) et (d.). Les analyses NEXAFS ont été effectuées aux positions des flèches rouges.....	130
Figure 79 : Spectres NEXAFS expérimentaux au seuil K de l'oxygène (cercles gris) et les courbes ajustées correspondantes (en noir) pour (a.) les colloïdes sonochimiques et (b.) les colloïdes hydrolytiques. Les déconvolutions du modèle sont présentées par les lignes bleues, rouges et grises. (c) Spectres XAS au seuil K de l'oxygène collectés à partir de trois points différents sur un monocristal de PuO ₂ et pour PuO ₂ polycristallin, d'après Modin et <i>al.</i> [193].....	131
Figure 80 : Evolution des suspensions colloïdales de plutonium préparées par (a.) hydrolyse de Pu(IV) dans l'eau pure, [Pu] = 2,3 mM et (b.) sonolyse de PuO ₂ nanostructuré (20 kHz, 0,37 W.mL ⁻¹ , Ar/10%CO, 21°C) [Pu] = 1,7 mM, (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons).	132
Figure 81 : Stabilité relative des solutions de colloïdes lors de l'ajout d'électrolytes en solution (NaCl, NaClO ₄ , NaNO ₃ , 0,1 M) pour les colloïdes préparés (a.) par hydrolyse de Pu(IV) dans l'eau pure, [Pu] = 2,3 mM et (b.) sonolyse de PuO ₂ nanostructuré (20 kHz, 0,37 W.mL ⁻¹ , Ar/10%CO, 21°C) [Pu] = 1,7 mM, (stockage en boîte à gants, sous air et sans ultrasons). L'incertitude estimée pour ces mesures est de 10%.	133
Figure 82 : (a.) Spectres d'absorption Vis-NIR des colloïdes sonochimiques obtenus par sonolyse de PuO ₂ (S _{BET} = 20 m ² .g ⁻¹) (en rouge), de PuO ₂ (S _{BET} = 79 m ² .g ⁻¹) (en vert) et colloïdes hydrolytiques (en bleu), (b.) photographie de la suspension colloïdale obtenue par sonolyse de PuO ₂ (79 m ² .g ⁻¹)...	135
Figure 83 : Schéma de principe de la purification d'une solution de plutonium.	155
Figure 84 : Exemple de spectre d'absorption UV-Visible obtenu lors de la purification d'une solution de Pu (dilution 20).....	155
Figure 85 : (a.) Spectres d'absorption UV-visible du complexe de Ti(IV)-H ₂ O ₂ pour différentes concentrations en H ₂ O ₂ (b.) droite d'étalonnage correspondante indiquant la variation de l'absorbance du complexe en fonction de la concentration en H ₂ O ₂ . La pente de la droite permet d'obtenir le coefficient d'absorption molaire du complexe.	158
Figure 86 : (a.) Spectres d'absorption UV-visibles des solutions étalons et (b.) droite d'étalonnage pour le dosage spectrophotométrique des nitrites.....	160

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Echantillons d'oxydes de plutonium, thorium et cérium préparés par calcination des précurseurs oxalates (IV), température de calcination du précurseur et surface spécifique de l'oxyde obtenu.	55
Tableau 2 : Puissances acoustiques mesurées par calorimétrie dans l'eau pure en fonction de la fréquence et de la puissance électrique LP^{\dagger} transmise au transducteur.	62
Tableau 3 : Longueurs d'onde caractéristiques et coefficients d'extinction molaire des différents degrés d'oxydation du Pu utilisés dans ce travail.	63
Tableau 4 : Vitesses de formation du peroxyde d'hydrogène ($W_0(H_2O_2)$, $\mu M \cdot min^{-1}$) mesurées pendant la sonolyse de H_2O et de HNO_3 1 M (en présence de NH_3 0,1 M) sous Ar et Ar/ O_2 en fonction de la fréquence ultrasonore ($T = 21^{\circ}C$).	74
Tableau 5 : Rendements de formation du peroxyde d'hydrogène (G , $\mu mol \cdot kJ^{-1}$) mesurés lors de la sonolyse de H_2O et de HNO_3 1 M (en présence de NH_3 0,1 M) sous Ar et Ar/ O_2 en fonction de la fréquence ultrasonore ($T = 21^{\circ}C$).	75
Tableau 6 : Vitesses de formation de H_2O_2 ($W_0(H_2O_2)$, $\mu M \cdot min^{-1}$) mesurées pendant la sonolyse haute fréquence ($f = 207$ kHz, $P_{ac} = 0,17$ W.mL $^{-1}$, $T = 21^{\circ}C$) d'une solution nitrique sous Ar et Ar/ O_2 en fonction de la concentration en HNO_3 (en présence de NH_3 0,1 M).	77
Tableau 7 : Vitesses ($W_0(H_2O_2)$, $\mu M \cdot min^{-1}$) et rendements de formation du peroxyde d'hydrogène (G , $\mu mol \cdot kJ^{-1}$) mesurés pendant la sonolyse de HNO_3 1 M en présence de nitrate d'hydrazinium 0,1 M ou d'acide sulfamique 0,1 M sous Ar ou Ar/ O_2 à haute fréquence ultrasonore ($f = 615$ kHz, $P_{ac} = 0,17$ W.mL $^{-1}$, $T = 21^{\circ}C$).	78
Tableau 8 : Vitesses initiales de formation de l'acide nitreux HNO_2 ($W_0(HNO_2)$, $\mu M \cdot min^{-1}$) avant et après réaction avec H_2O_2 mesurées lors de la sonolyse d'une solution aqueuse nitrique HNO_3 3 M sous Ar et Ar/ O_2 à basse ($f = 20$ kHz, $P_{ac} = 0,37$ W.mL $^{-1}$) (données bleues) et à haute fréquence ($f = 615$ kHz, $P_{ac} = 0,17$ W.mL $^{-1}$) ultrasonore ($T = 21^{\circ}C$).	81
Tableau 9 : Paramètres structuraux calculés pour les spectres EXAFS de Pu(V) préparé par sonochimie et comparaison avec les valeurs de la littérature. R-factor = + 1,7%, « * » valeur fixée, $S_0^2 = 0,9$, N : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ^2 : facteur de Debye Waller, ΔE_0 : variation d'énergie. L'incertitude sur les valeurs calculées par le logiciel IFEFFIT est donnée entre parenthèses.[169,170].....	94
Tableau 10 : Valeurs moyennes des paramètres structuraux calculés par DFT (B3LYP) pour les complexes $PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8^+$ et $PuO_2(H_2O)_5(H_2O)_{10}^+$, R : distance interatomique et $\sigma^2 =$ facteur de Debye-Waller, $S_0^2=0,9$	96
Tableau 11 : Comparaison des valeurs de susceptibilités magnétiques (χ_M) de quelques degrés d'oxydation de Pu et Np, mesurées expérimentalement en milieu perchlorique à $25^{\circ}C$	98
Tableau 12 : Paramètres calculés pour les spectres EXAFS en utilisant un modèle à deux couches d'oxygène.....	110
Tableau 13 : Echantillons d'oxydes étudiés, température de calcination du précurseur et surface spécifique de l'oxyde obtenu.	116
Tableau 14 : Rendements de formation des colloïdes obtenus après 30 h de sonolyse (20 kHz, 0,34 W.mL $^{-1}$, 200 mg d'oxyde dans 50 mL d'eau) en fonction de l'atmosphère gazeuse.	117
Tableau 15 : Analyses MET-HR de PuO_2 nanostructuré (avant et après sonolyse) et des colloïdes intrinsèques de Pu. Les mesures de distances des plans inter-réticulaires ont été obtenues par diffraction électronique.....	125

Tableau 16 : Paramètres calculés pour les spectres EXAFS en utilisant un modèle à trois couches d'oxygène comparé à PuO_2 simulé. * valeurs fixées.....	128
Tableau 17 : Concentrations des solutions étalons de peroxyde d'hydrogène préparées pour la gamme d'étalonnage et leur absorbance respective à 410 nm après mélange avec la solution de TiOSO_4	157
Tableau 18 : Concentrations et volumes à prélever pour la préparation des solutions étalons de nitrate de sodium.	160