

N° d'ordre : 42431

Thèse

Présentée à

L'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

par

Blaise HAIDON

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

Filière : Molécules et Matière Condensée

Synthèse de complexes d'actinides à propriétés physico-chimiques contrôlées pour la fabrication de combustibles oxyde

Soutenance prévue le 25 octobre 2017 devant commission d'examen

Rapporteur	M. Hervé MUHR	Directeur de Recherche CNRS – ENSIC Nancy
Rapporteur	M. Xavier DESCHANELS	Ingénieur-Chercheur – ICSM
Examineur	M. Jean-Christophe VALMALETTE	Professeur – Université de Toulon
Examineur	M. Stéphane GRANDJEAN	Chef de Service – CEA Marcoule
Examineur	M. Francis ABRAHAM	Professeur – Université de Lille 1
Examinatrice	Mme Isabelle HABLLOT	Responsable R&D – AREVA
Examineur	M. Pascal ROUSSEL	Directeur de Recherche CNRS – Université de Lille 1
Co-encadrante	Mme Bénédicte ARAB-CHAPELET	Ingénieur-Chercheur – CEA Marcoule
Directrice de thèse	Mme Murielle RIVENET	Maître de Conférences – ENSCL

Thèse réalisée en partenariat entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR CNRS 8181) et le Laboratoire d'études des Procédés de Conversion des Actinides (CEA Marcoule).



N° d'ordre : 42431

Thèse

Présentée à

L'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

par

Blaise HAIDON

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

Filière : Molécules et Matière Condensée

Synthèse de complexes d'actinides à propriétés physico-chimiques contrôlées pour la fabrication de combustibles oxyde

Soutenance prévue le 25 octobre 2017 devant commission d'examen

Rapporteur	M. Hervé MUHR	Directeur de Recherche CNRS – ENSIC Nancy
Rapporteur	M. Xavier DESCHANELS	Ingénieur-Chercheur – ICSM
Examineur	M. Jean-Christophe VALMALETTE	Professeur – Université de Toulon
Examineur	M. Stéphane GRANDJEAN	Chef de Service – CEA Marcoule
Examineur	M. Francis ABRAHAM	Professeur – Université de Lille 1
Examinatrice	Mme Isabelle HABLOT	Responsable R&D – AREVA
Examineur	M. Pascal ROUSSEL	Directeur de Recherche CNRS – Université de Lille 1
Co-encadrante	Mme Bénédicte ARAB-CHAPELET	Ingénieur-Chercheur – CEA Marcoule
Directrice de thèse	Mme Murielle RIVENET	Maître de Conférences – ENSCL

Thèse réalisée en partenariat entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR CNRS 8181) et le Laboratoire d'études des Procédés de Conversion des Actinides (CEA Marcoule).

Remerciements

L'écriture des remerciements est toujours un moment à la fois plaisant et stressant. Plaisant parce qu'il est agréable de se remémorer les personnes et les bons moments passés durant ces 3 ans. Stressant car j'aimerais avoir la possibilité de citer toutes les personnes à qui je pense sans en oublier aucune.

En premier lieu je souhaite remercier les personnes qui ont rendu possible cette thèse et qui l'ont suivie de bout en bout. Je pense à ma « patronne » Murielle Rivenet, à mon encadrante CEA, Bénédicte Arab-Chapelet, et à Pascal Roussel, responsable d'axe à l'UCCS mais qui a tout de même cherché à prendre le temps de s'informer de l'évolution des travaux et à proposer des idées d'avancées. A vous trois vous avez su me placer dans un cadre initial, mais vous avez également su le laisser évoluer, en m'autorisant le degré de liberté dont j'avais besoin pour m'exprimer pleinement. Avec quatre angles de vue différents et nos idées parfois loufoques, parfois qui en ont seulement l'air, je pense que l'on peut dire que l'on a bien travaillé. Parmi ces personnes je souhaite ajouter Pierre Farger, qui réalise un post-doctorat au sein de l'UCCS. Ton arrivée a apporté un énième angle de vue différent qui a permis, je le pense, de débloquer la situation au moment où nous en avons besoin.

Je souhaiterais dès à présent remercier également tous les techniciens avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, parce que je pense que leur travail est primordial et qu'on ne le dit pas assez. Un laboratoire ne pourrait tourner sans vous, donc merci beaucoup. Pour l'UCCS je pense à Philippe (un peu le papa de tous les thésards de l'équipe nucléaire), Nora et Laurence (impossible de vous dissocier !), Maxence (et sa bonne humeur légendaire, bis), Jean-Luc (ou Géo trouve-tous les produits) ou Véronique (même si on galère toujours à trouver le chemin de l'ICP). Sur Atalante je n'oublierai pas Julie (blonde N°1), Jackie (câlin ?), Mireille (j'ai besoin de thorium...), Jérôme (bisou du crâne), Marc (la merveille) ou encore Jean-Robert (au fait j'ai encore des échantillons à passer au MEB !). Je souhaite également remercier, de manière un peu spéciale, Virginie (blonde N°2), parce que je sais ce que je lui dois et je sais que, sans elle, il n'y aurait eu aucun travail de fait sur le plutonium. Malgré des moments pas toujours faciles pour l'un comme pour l'autre on a fait une bonne équipe il semblerait. Et je tiens à te dire que ton sourire (et ton moulin à parole ?) n'a d'égal que tes compétences. Alors surtout n'arrête jamais de sourire !

En parlant de compétences, il serait injuste d'oublier toutes les personnes qui ont partagé leurs compétences avec mon équipe, souvent sans attendre un quelconque retour de notre part. Le travail réalisé durant cette thèse a été largement multidisciplinaire, avec des champs d'expertise sur lesquels nous n'avions initialement que peu de compétences, et cela n'aurait pas été possible sans ces multiples contributions. Je tiens donc à remercier Murielle

Bertrand, en espérant que tu aies pris plaisir à partager tes connaissances en génie des procédés avec moi. Je remercie également Patrick Pochon (et son téléphone !), qui a pris la peine de remettre en route de vieux logiciels pour me permettre de caractériser certains complexes en solution. Je pense également à la collaboration qui a été entamée avec le laboratoire des Sciences et Méthodes Séparatives à Rouen, autour de Morgane Sanselme (tes mails sont toujours un plaisir), Gérard Coquerel ou encore Valérie Dupray. Je tiens à remercier aussi Francis Abraham et surtout Stéphane Grandjean, les deux « experts oxalates », véritables puits de connaissances sur le sujet, pour toutes les discussions que l'on a pu avoir. Enfin je souhaite remercier pour leur disponibilité Gauthier Jouan (vive le MEB !), Natacha Henry, Marie-Christine Charbonnel ou encore Philippe Marc.

Pour être certain de n'oublier personne parmi mes anciens collègues, je tiens à remercier pour l'accueil que j'ai pu y recevoir tout l'UCCS et notamment les deux directeurs que j'y ai connus, Lionel Montagne et Franck Dumeignil. De la même manière je tiens à remercier tout le LCAR/LPCA (Tata Léo s'y reconnaîtra) et notamment son responsable Thibaud Delahaye.

Il me semble également important de remercier tous les membres du jury, pour avoir fait le déplacement lors de ma soutenance de thèse et pour la discussion enrichissante que nous avons eue lors de celle-ci.

Lors de cette thèse mon travail n'a pas été exclusivement consacré à la recherche, mais j'ai également fait de l'enseignement pour l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Cette période m'a permis de me confronter à la réalité pédagogique au contact de personnes ayant déjà de l'expérience en la matière. Je tiens donc à remercier Caroline, Fabienne, Catherine, Catherine (à vous de voir laquelle j'ai citée en premier), Sandrine, Frédérique et Nathalie.

D'un point de vue plus personnel je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à m'aider à arriver là où j'en suis et à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui.

Je pense à tous mes amis de handball, le hand étant un peu comme une seconde vie pour moi, que ce soit à Billy, à Bagnols, ou à Voisins. Je pense à ceux avec qui j'ai été à la fac, que ce soit à Lens (La Perrin Team !), en préparant le CAPES à Versailles, l'agreg à Cachan, ou le M2 à Villeneuve. Je pense à tous mes collègues (et maintenant amis) de l'UCCS, Nicolas, Margot, Raynald, Gaël, Jacob, Marine, Giuliano, Florence, Nacho, Nathalie, Hervé, Tata Titi, Thibault, Bastien, Pauline, Denis, Sarah et Hiroki. Et bien sûr je pense à Xavier, qui est plus qu'un collègue, et qui, je maintiens, est l'homme que je connaisse qui a le plus réel esprit scientifique. Je pense à ceux de Marcoule, qui n'ont désormais plus de prénom, Rascasse, Marco, Séverin, le Bleu (tu resteras toujours le bleu pour moi

maintenant !), Bridou, Mc Gee, Pelote, Grincheux (tiens je l'ai pas déjà cité lui ?). Et puis ceux qui ne sont pas du LPCA mais qu'on prend quand même, Totor, Claire, Boris, Elodie et Amaury. Je pense également à tous mes amis, mais alors là comment tous les citer ? Audrey, Z, le 12, François, François, Camille, Paulocho, Paulochine, Nicolas, Djory, Mélanie, Richou, Simon, Painch, Isaac (vive le Fifa), Guigui, Margot, Momo (en deux mots), PP, Pogo, Michèle, Julien, Medhi, Hami Douch, Firmin, Clément, Déborah, Doriane, Caroline, Michael, Mimie, Maxime, Johnny, Yohann, Céline, Xavier, Julie, Manon, Laura, toute la famille Denis, ma deuxième famille Scaps, Fred etc... Avec vous tous j'ai des souvenirs de bars, de fêtes, de jeux, de discussions, de débats, de disputes, de ré-écritures du monde, de travail (parfois), de sorties, de vacances, de jeux et de bars à nouveau. Je pense qu'un homme se construit également de toutes ces choses. Je suis fier de vous connaître.

Je pense également à mes cousins, Carole, Anaïs, Boris, Nao, Delphine (et Nora !), Valentin, mes oncles Alain, Daniel et Jacques, mes tantes Ariane, Françoise et Madeleine, etc... Il est toujours important de sentir sa famille avec soi dans les bons comme dans les mauvais moments.

Avant de conclure je souhaiterais avoir un petit mot pour ceux qui sont présents de la manière la plus intense dans mon existence. Tauma tu as toujours su comprendre le mélange de folie et de raison qui m'habite. Et Valentine est merveilleuse. Julien je ne pense pas connaître quelqu'un qui réfléchisse autant que toi à tout ce qui t'entoure, alors que tu n'en laisses jamais rien paraître à l'extérieur. Je suis ton égal maintenant je n'ai donc plus à te laisser gagner à Fifa (certes je ne le faisais déjà pas...). Quentin tu es mon petit grand frère et... je crois qu'il n'y a rien à ajouter pour comprendre ce que tu es pour moi. Lily je te l'ai promis je te remercie pour la correction des virgules de mon manuscrit hihi. Plus sérieusement sans toi à mes côtés je ne suis pas sûr que j'aurais su aller au bout de la rédaction alors merci pour toi. Et puis sans parents pas de Blaise, alors merci à mes parents déjà de m'avoir mis au monde, et surtout de m'avoir toujours soutenu, supporté et aidé dans mes choix. Et pas de parents sans grands-parents ! J'ai habité avec mon grand-père et c'est comme si j'avais fait « charmeur » deuxième langue vivante. Papy je n'ai juste pas de mot pour décrire ton importance dans ma vie.

Pour conclure j'aurais un dernier mot dans ces remerciements pour ceux qui m'ont quitté durant ces trois ans de thèse, mes deux grands-mères Eliane et Jeannine, et mon ami Guz. Je souhaitais juste écrire ici que je pense à vous.

Résumé

Dans le cadre des recherches sur le traitement-recyclage des combustibles nucléaires du futur, la conversion oxalique, éprouvée industriellement pour le plutonium (IV), est le procédé de référence envisagé pour la production finale d'oxydes d'actinides. L'optimisation de ce procédé, basé sur une étape de précipitation oxalique suivie de la calcination en oxyde de l'oxalate précipité, nécessite de maîtriser les propriétés des solides formés dès l'étape initiale de précipitation. La morphologie de l'oxalate, conservée après calcination en oxyde, impacte toutes les étapes du procédé. Dans ce contexte, cette étude s'intéresse à la modulation de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents, thorium (IV) et plutonium (IV), grâce à l'ajout d'additifs organiques dans le milieu de précipitation.

Les molécules sélectionnées, choisies parmi les composés dits « CHON » possédant des capacités de complexation et/ou de précipitation des actinides, présentent différents impacts sur la structure cristalline des oxalates précipités, la morphologie des particules, leur taille et/ou leur agglomération. L'analyse du solide, combinée aux mesures de solubilité, de cinétiques de nucléation, de croissance et de noyaux d'agglomération, conduit à proposer des mécanismes pour chaque modulation, sur la base desquels les différences entre oxalate de thorium (IV) et oxalate de plutonium (IV) sont discutées.

La méthodologie multidisciplinaire développée dans le cadre de ce travail conduit à des propositions de renforcement de l'impact des additifs utiles dans une perspective de transposition à d'autres systèmes chimiques et notamment d'autres oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides.

Abstract

Considering the treatment and recycling of future nuclear fuels, the oxalic conversion, which is used at an industrial scale for plutonium (IV) reprocessing, is the synthesis route considered as a reference for the future actinides oxides elaboration. In order to improve this process, based on the actinide oxalate precipitation and the calcination of the precipitate into oxide, a control of the solid properties at the precipitation step is necessary. This is particularly due to the impact of the oxalate morphology at all the stages of the process, up to the calcination at which the oxalate morphology is kept. This study deals with morphology modulations of tetravalent actinides oxalates, thorium (IV) and plutonium (IV), by addition of organic compounds in the precipitation medium.

Several impacts of selected "CHON" additives were identified. The molecules, chosen among the actinides complexing and precipitating agents, can act on the crystal structure of the precipitates, the particles morphology, their size and/or their agglomeration. Solid-state analyses combined with the measurements of solubility, nucleation rates, crystal growth rates and agglomeration kernels, allow to shed light on the mechanisms underlying the morphology modulations. This work shows some differences between the behavior of thorium (IV) oxalate and plutonium (IV) oxalate systems. Their origins are discussed in the manuscript.

The multidisciplinary methodology developed during this work leads to suggest how to re-inforce the additives morphological impacts which can be useful in view of a transposition to other chemical systems, especially other actinides or mixed-actinides oxalates.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Contexte de l'étude et axes de recherche	5
1 Le cycle du combustible nucléaire en France	7
1.1 Le procédé PUREX [1]	8
1.2 La conversion oxalique du plutonium	9
1.3 Importance de la morphologie dans la conversion oxalique	10
2 Modulation de la morphologie de solides précipités : cas général	11
2.1 La morphologie : définitions [10]	12
2.2 Méthodes de modulation de la morphologie d'oxalates précipités	13
2.2.1 Influence des conditions opératoires	13
2.2.2 Influence des additifs	15
2.2.2.1 Adsorption à la surface des particules	15
2.2.2.2 Complexation du métal par ajout d'un additif	18
3 Application à la précipitation des oxalates d'actinides	19
3.1 Structures et morphologies de référence	19
3.1.1 Oxalate de plutonium (IV)	19
3.1.2 Oxalate de plutonium (III)	21
3.1.3 Oxalates d'actinides mixtes	22
3.2 Influence sur la morphologie des oxalates d'actinides du protocole de précipitation et du degré d'oxydation.....	23
3.3 Utilisation des additifs pour la modulation de morphologie d'oxalates d'actinides trivalents [52]	26
3.4 Limitations de l'étude précédente pour un procédé industriel	28
3.5 Axes de recherche pour la modulation de la morphologie d'oxalates d'actinides tétravalents	29
4 Recherche d'additifs complexant les actinides tétravalents	31
4.1 Les acides carboxyliques	31
4.2 Les amides	32
4.2.1 Les monoamides	33
4.2.2 Les malonamides	33
4.2.3 Les diglycolamides	34
4.2.4 Les pyrrolidones	34
4.3 Les acides aminés	36
4.4 Les acides hydroxamiques	38
4.5 Molécules séquestrantes	39
4.6 Autres molécules	41
5 Conclusions	43

CHAPITRE II : Influence de composés organiques sur la morphologie des oxalates de thorium (IV)	45
1 Protocoles expérimentaux	47
1.1 Protocole de référence.....	47
1.2 Méthodes de caractérisation	49
1.3 Etude de l'oxalate de référence	50
1.3.1 Caractéristiques structurale et microstructurale de l'oxalate de référence.....	50
1.3.2 Conversion thermique en oxyde de l'oxalate de référence.....	53
1.4 Influence des conditions expérimentales en absence d'additifs	55
1.4.1 Variation des concentrations et des débits	55
1.4.2 Influence de la température	56
1.5 Méthode d'ajout des additifs lors des précipitations oxaliques	58
2 Modulations morphologiques de l'oxalate de thorium obtenues par addition de composés organiques	60
2.1 Additifs sans influence sur le solide précipité	60
2.2 Effet ténu, difficile à caractériser	61
2.3 Modification de la composition et de la structure du solide précipité	63
2.3.1 Précipitation de l'oxalate double hexagonal	64
2.3.1.1 Conditions de formation de l'oxalate double de symétrie hexagonale	64
2.3.1.2 Influence de l'acidité libre du milieu	66
2.3.1.3 Morphologie associée	68
2.3.1.4 Décomposition thermique	69
2.3.2 Solvatation par la N-méthylpyrrolidone	70
2.3.2.1 Caractéristiques du solide précipité.....	70
2.3.2.2 Décomposition thermique	72
2.4 Modulation de la taille, de la section et de l'agglomération des plaquettes	74
2.4.1 Diminution de la taille et renforcement de l'agglomération des plaquettes	74
2.4.1.1 Trialcools : triéthanolamine et glycérol.....	74
2.4.1.2 Co-solvant méthanol	77
2.4.1.3 Section des plaquettes et symétrie de la structure	79
2.4.2 Désagglomération des plaquettes	81
2.5 Modulation de la morphologie apparente	84
2.5.1 Modulation de la section des plaquettes et de leur agglomération : DOTA.....	84
2.5.2 Modulation de la section et de l'épaisseur des plaquettes : TEDGA	85
2.5.3 Formation d'agglomérats fermés : NCP	88
2.5.4 Formation à la fois de disques et d'agglomérats fermés : acide diglycolique	90
3 Conclusions	93
3.1 De nombreuses modulations référencées sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV).....	93
3.2 Additifs sélectionnés pour la transposition à l'oxalate de plutonium (IV)	94

CHAPITRE III : Transposition de l'utilisation des additifs au système oxalate de plutonium (IV) 97

1	Précipitation oxalique de référence	99
1.1	Adaptations du protocole de précipitation de référence	99
1.2	Méthodes de caractérisation	101
1.3	Précipitation oxalique de référence du plutonium (IV).....	102
1.3.1	Concentration de plutonium (IV) dans la solution A et dans les eaux-mères oxaliques – rendement de précipitation	103
1.3.2	Composition et structure du solide précipité	105
1.3.3	Morphologie de référence de l'oxalate de plutonium (IV)	106
1.3.4	Décomposition thermique de l'oxalate de référence	108
2	Transposition de l'influence des additifs au système oxalate de plutonium (IV).....	109
2.1	Solvatation par la N-méthylpyrrolidone	109
2.1.1	Conditions de précipitation en présence de NMP	109
2.1.2	Composition et structure du solide précipité	110
2.1.3	Morphologie du composé précipité en présence de NMP	112
2.1.4	Décomposition thermique du solide précipité	113
2.2	Influence d'un trialcool : la triéthanolamine	115
2.2.1	Conditions de précipitation en présence de TEA	115
2.2.2	Composition et structure du solide précipité	116
2.2.3	Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA.....	117
2.2.4	Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA	119
2.3	Influence d'un sel à caractère chaotropique : le tartrate de diaminocyclohexane.....	120
2.3.1	Conditions de précipitation en présence de tartrate de DACH	120
2.3.2	Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité	121
2.3.3	Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de tartrate de DACH	122
2.4	Complexation par la N,N,N',N'-Tétraéthylglycolamide	125
2.5	Influence d'un agent précipitant des actinides tétravalents : la N-cyclohexylpyrrolidone	127
2.5.1	Conditions de précipitation en présence de NCP	127
2.5.2	Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité	128
2.5.3	Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP	129
2.6	Cumul d'effets : l'acide diglycolique.....	131
2.6.1	Conditions de précipitation en présence d'acide diglycolique	131
2.6.2	Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité	133
2.6.3	Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique	134
3	Conclusions	138

CHAPITRE IV : Etude des mécanismes de modulation de la morphologie liés à l'utilisation des additifs 141

1	Précipitations complémentaires d'oxalates de thorium (IV).....	143
1.1	Influence du protocole expérimental sur l'effet de l'acide diglycolique	143
1.2	Renforcement du mécanisme « C »	146

2	Etude des paramètres de précipitation : application à la précipitation oxalique en présence de triéthanolamine	148
2.1	Méthode d'étude des paramètres de précipitation	148
2.1.1	Mesures de solubilité	148
2.1.2	Mesures des paramètres cinétiques : précipitations en continu et méthode des moments ...	149
2.1.2.1	Principe théorique de la méthode des moments	149
2.1.2.2	Protocole opératoire	152
2.2	Données de la précipitation oxalique de référence	154
2.2.1	Solubilité de l'oxalate de thorium (IV)	154
2.2.2	Paramètres cinétiques de la précipitation	155
2.3	Précipitation oxalique du thorium (IV) en présence de triéthanolamine	157
2.3.1	Solubilité de l'oxalate de thorium en présence de triéthanolamine	157
2.3.2	Paramètres cinétiques de la précipitation en présence de triéthanolamine	159
2.4	Conclusion concernant le mode d'action de la triéthanolamine	160
3	Mécanisme « A » et complexation	161
3.1	Etude de la complexation de l'ion Pu ⁴⁺ par la TEDGA et l'acide diglycolique	161
3.2	Paramètres thermodynamique et cinétiques de la précipitation oxalique du thorium (IV)	165
3.2.1	Solubilité de l'oxalate de thorium (IV) en présence d'acide diglycolique ou de TEDGA	165
3.2.2	Paramètres cinétiques de la précipitation en présence d'acide diglycolique	167
3.3	Proposition du mécanisme type « A » : Mécanisme de complexation préalable	169
3.4	Remarques thermodynamiques	172
3.4.1	Inhibition de la précipitation oxalique du plutonium par la TEDGA	172
3.4.2	Renforcement de l'influence de la complexation	174
4	Mécanisme de type « C »	175
4.1	Mécanisme de modulation de la morphologie de l'oxalate de néodyme (III) par le NTMP	176
4.1.1	Travaux complémentaires	176
4.1.2	Résultats d'analyse	177
4.1.3	Mécanisme postulé	179
4.2	Proposition du mécanisme « C » pour les oxalates d'actinides tétravalents : Mécanisme de précipitation combinée	182
5	Différences entre les systèmes oxalate de thorium (IV) et oxalate de plutonium (IV)	183
6	Conclusions	185
	Conclusions et perspectives	189
	Références bibliographiques	195
	ANNEXES	203
	ANNEXE 1 : Aspects théoriques de la cristallisation en solution	205
	Solubilité et sursaturation [143]	205
	Nucléation [138]	206
	Définitions	206
	Aspect thermodynamique de la nucléation	207
	Aspect cinétique de la nucléation	208

Croissance [133]	209
Agglomération [133]	211
Evolution de la suspension [133].....	212
ANNEXE 2 : Propriétés des actinides [1] [144] [145]	214
ANNEXE 3 : Techniques de caractérisation	217
Spectrophotométrie UV-Visible	217
Analyse élémentaire : ICP.....	217
Granulométrie laser	218
Spectroscopie Infrarouge	218
Diffraction des rayons X sur poudre.....	218
Oxalates de thorium et de néodyme	219
Oxalates de plutonium.....	219
Traitement des diffractogrammes obtenus	219
Microscopie électronique à balayage.....	220
Analyse thermogravimétrique	220
Mesure de surface spécifique : méthode BET.....	221
Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	221
ANNEXE 4 : Affinement des diffractogrammes de rayons X sur poudre.....	222
Description de la méthode d'affinement sur l'exemple de l'oxalate de thorium (IV) de référence	222
Choix de la symétrie et de la maille à considérer : nombre et position des réflexions	222
Microstructure et élargissement des pics de diffraction	225
Affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre de différents oxalates précipités	231
Oxalates de thorium (IV).....	232
Oxalates de plutonium (IV)	235
ANNEXE 5 : Molécules sans effet sur la structure ou la morphologie de l'oxalate de thorium (IV)	238
ANNEXE 6 : Molécules réalisant un effet ténu et difficile à caractériser sur la morphologie des oxalates de thorium (IV)	240
ANNEXE 7 : Mesures réalisées grâce au logiciel IMAGE-J	242
ANNEXE 8 : Suivi des gaz de décomposition émis lors de la calcination des oxalates de thorium par ATG couplée à la spectrométrie de masse.....	248
ANNEXE 9 : Analyse par spectrophotométrie UV-Visible de la concentration de plutonium dans les eaux-mères oxaliques	255
ANNEXE 10 : Spectres infrarouge des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs	259
ANNEXE 11 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs	262
ANNEXE 12 : Conditions opératoires des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV) .	263

Liste des figures

Fig 1 : Schéma du cycle combustible nucléaire en France. En rouge est entourée la partie de ce cycle qui fait l'objet des recherches présentées dans ce manuscrit.	8
Fig 2 : Schéma simplifié du procédé PUREX et du procédé de conversion oxalique du plutonium.....	9
Fig 3 : Notions de cristallite, de particule et d'agglomérat.	12
Fig 4 : Particules d'oxalate de calcium précipitées à (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 55°C, et (d) 70°C (en insert : diffractogramme de rayons X de référence de l'oxalate de calcium monohydraté) [14].	14
Fig 5 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de calcium précipités à 37°C à (a) pH = 3, (b) pH = 4, et (c) pH = 5 [15].	14
Fig 6 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de cobalt obtenus par précipitation en présence d'une concentration croissante de PMMA [21].	16
Fig 7 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de calcium précipités en présence de SDS à (a) 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ , (b) 2.10^{-3} mol.L ⁻¹ , (c) 3.10^{-3} mol.L ⁻¹ , (d) 5.10^{-3} mol.L ⁻¹ , (e) 10.10^{-3} mol.L ⁻¹ , (f) 15.10^{-3} mol.L ⁻¹ ; et effet du SDS sur la morphologie de l'oxalate de calcium dihydraté [14].	17
Fig 8 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de plomb obtenus par synthèse solvothermale dans le DMF (a,b) Sans additif, (c,d) En présence d'acétaldéhyde avec un ratio 2 par rapport au plomb [27]. ...	18
Fig 9 : Micrographies en mode électrons secondaires de carbonates de calcium obtenus par synthèse hydrothermale (a) Sans additif, (b) En présence d'EDTA à 1 g.L ⁻¹ [31] ; et structure moléculaire de l'EDTA.	19
Fig 10 : (a) Oxalate de plutonium (IV) : morphologie obtenue dans les conditions de précipitation oxalique du procédé de conversion oxalique ; et oxalate d'uranium (IV) : (b) Sphère de coordination, et (c) Structure d'un feuillet (les ions U ⁴⁺ sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et de carbone en gris) [9]. Les vecteurs correspondant aux mailles triclinique et monoclinique sont indiqués sur le feuillet.	21
Fig 11 : Oxalate de plutonium (III) : (a) Morphologie obtenue dans des conditions de précipitation oxalique de référence, (b) Sphère de coordination, et (c) Structure d'un feuillet (les ions Pu ³⁺ sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et de carbone en gris) [36].	22
Fig 12 : Oxalate mixte de type hexagonal : (a) Exemple de monocristal, (b) Sphère de coordination, et (c) Projection de la structure suivant l'axe c dans le cas de monocations de type ammonium (les sites mixtes métalliques sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, de carbone en gris, et d'azote en vert) [39].	23
Fig 13 : Evolution de la solubilité, exprimée en mg.L ⁻¹ de plutonium dissous, de l'oxalate de plutonium (IV) en fonction à la fois de la concentration d'acide nitrique et de la concentration d'acide oxalique, à 27°C [49].	24
Fig 14 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium PuO ₂ provenant de la calcination d'oxalates de plutonium (III) précipités aux températures de 22°C et de 67°C, toutes autres conditions égales par ailleurs [44].	25
Fig 15 : Protocole de précipitation de l'oxalate de néodyme (III) [52].	26
Fig 16 : Micrographies en mode électrons secondaires (a, b, c) d'oxalates de néodyme obtenus par précipitation (a) Sans additif, (b) En présence de glycérol, et (c) En présence de NTMP ; et (d) De l'oxyde de néodyme obtenu après calcination de l'oxalate (c) [52].	27
Fig 17 : Spectres d'absorption UV-Visible du néodyme (III) autour de 740 et de 795 nm pour différents rapports [NTMP]/[Nd] [52].	28
Fig 18 : Spectres IR d'oxydes de néodyme obtenus par calcination (a) D'un oxalate précipité sans additif, et (b) D'un oxalate précipité en présence de NTMP.	29
Fig 19 : Schéma du procédé pour le recyclage de l'uranium et du plutonium contenus dans le combustible nucléaire usé par précipitation avec la NCP [73].	35

<i>Fig 20 : Diagrammes de prédominance en fonction du pH des espèces de plutonium (IV) présentes en solution aqueuse contenant de l'EDTA en concentration (A) Equimolaire à celle du plutonium, et (B) Double de celle du plutonium [80].....</i>	<i>37</i>
<i>Fig 21 : Structure générale des acides hydroxamiques.</i>	<i>38</i>
<i>Fig 22 : Coefficients de distribution obtenus lors de l'extraction du plutonium (IV) d'une solution aqueuse d'acide nitrique vers une solution de toluène contenant 0,05 mol.L⁻¹ d'éther-couronne selon la couronne utilisée ; et squelettes des différentes couronnes considérées [89].</i>	<i>39</i>
<i>Fig 23 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de zinc obtenus par synthèse hydrothermale (a₁, a₂) Sans additif, et (c₁, c₂) En présence d'HMT [105].</i>	<i>43</i>
<i>Fig 24 : Protocole et méthodes de caractérisation mis en œuvre lors de la précipitation d'oxalates de thorium.</i>	<i>48</i>
<i>Fig 25 : Spectre Infrarouge de l'oxalate de thorium (IV) de référence.</i>	<i>50</i>
<i>Fig 26 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant le modèle d'élargissement de Stephens : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2θ entre 9° et 25°. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.....</i>	<i>52</i>
<i>Fig 27 : Micrographies en mode électrons secondaires de l'oxalate de thorium (IV) de référence.....</i>	<i>53</i>
<i>Fig 28 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique sous air de l'oxalate de référence en oxyde, et gaz de décomposition correspondant aux pertes de masse observées.</i>	<i>54</i>
<i>Fig 29 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités (a) Dans les conditions de référence, (b) En multipliant les temps caractéristiques de la précipitation par 2, et (c) En milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹.</i>	<i>56</i>
<i>Fig 30 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à (a) 5°C, (b) 15°C, (c) 25°C – référence, et (d) 50°C.</i>	<i>57</i>
<i>Fig 31 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités pour les températures de : (a, noir) 5°C, (b, rouge) 15°C, (c, bleu) 25°C, et (d, vert) 50°C. En insert : zoom sur la zone allant de 2θ = 16° à 2θ = 20°.</i>	<i>58</i>
<i>Fig 32 : Schéma des méthodes d'utilisation des additifs. En haut : Méthode A. En bas : Méthode A + C.</i>	<i>59</i>
<i>Fig 33 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, et (c) En présence d'acide picolinique, méthode A + C, ratio 6..</i>	<i>61</i>
<i>Fig 34 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, (c) En présence d'acide picolinique, méthode A + C, ratio 6, et (d) En présence d'acide nicotinique, méthode A + C, ratio 4.</i>	<i>63</i>
<i>Fig 35 : Spectres IR d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) En présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10, et (b) Sans additif.....</i>	<i>64</i>
<i>Fig 36 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif – oxalate de thorium de référence, (b) En présence d'hydrazide picolinique, méthode A + C, ratio 4, (c) En présence d'HMT, méthode A + C, ratio 8, et (d) En présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10 – oxalate double hexagonal seul. Les bâtonnets noirs correspondent aux pics de diffraction de l'oxalate de thorium hexahydraté de référence, et les étoiles correspondent aux pics de diffraction de l'oxalate double hexagonal. .</i>	<i>66</i>
<i>Fig 37 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) En présence d'éthylène diamine, dans la solution C, ratio 10, (b) Sans additif, (c) En présence de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, et (d) En présence d'HMT, méthode A + C, ratio 8.....</i>	<i>69</i>

<i>Fig 38 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde de thorium : (noir) de l'oxalate simple de référence, (rouge) de l'oxalate double hexagonal précipité en présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10, et (bleu) de l'oxalate double hexagonal précipité en présence de DACH dans la solution C, ratio 10.</i>	<i>70</i>
<i>Fig 39 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et (b) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final). Les étoiles correspondent à la phase inconnue. En insert : structure moléculaire de la NMP.</i>	<i>71</i>
<i>Fig 40 : Spectres IR (a) De l'oxalate de thorium de référence, (b) De l'oxalate de thorium précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final) et (c) De la molécule de NMP. Les lignes en pointillés correspondent aux bandes d'absorption de la NMP.</i>	<i>71</i>
<i>Fig 41 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et (b,c,d) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>72</i>
<i>Fig 42 : Suivi par ATG de la décomposition thermique en oxyde de thorium : (a, noir) De l'oxalate de thorium de référence, et (b, bleu) Du précipité (mélange de phases) obtenu en présence de NMP en tant que co-solvant... ..</i>	<i>73</i>
<i>Fig 43 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 10, (c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2, et (d) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée ; et structure moléculaire de la TEA.</i>	<i>75</i>
<i>Fig 44 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 10, (c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2, et (d) En présence de glycérol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>76</i>
<i>Fig 45 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de glycérol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>77</i>
<i>Fig 46 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>78</i>
<i>Fig 47 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>79</i>
<i>Fig 48 : Corrélation entre la section des plaquettes d'oxalate de thorium (IV) et la symétrie de la structure associée.</i>	<i>80</i>
<i>Fig 49 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de citrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (c) En présence de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (d) En présence de citrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, avec ajout d'acide, (e) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (f) En présence de carbonate de guanidinium uniquement dans la solution C, ratio 4, et (g) En présence de nitrate de guanidinium, méthode A + C, ratio 4 ; et structures moléculaires du citrate de DACH, du tartrate de DACH, du carbonate de guanidinium et du nitrate de guanidinium.</i>	<i>82</i>
<i>Fig 50 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C avec une concentration de thorium dans la solution A de 0,12 mol.L⁻¹ (a) Sans additif, et (b) En présence de DOTA dans la solution C, ratio 1 ; et structure moléculaire de la DOTA.</i>	<i>85</i>
<i>Fig 51 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.</i>	<i>86</i>
<i>Fig 52 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, (c) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 0,5 ; ainsi que d'oxalates de thorium précipités à 5°C (d) Sans additif, et (e) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2 ; et structure moléculaire de la TEDGA.</i>	<i>87</i>
<i>Fig 53 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16 ; et structure moléculaire de la NCP.</i>	<i>89</i>

Fig 54 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C en milieu acide nitrique 2 mol.L ⁻¹ (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 16, et (d) En milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 ; et structure moléculaire de l'acide diglycolique.	91
Fig 55 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C en milieu acide nitrique 2 mol.L ⁻¹ (a) Sans additif, (b,c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (d) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 16, et (e,f) En milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ , en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8.	92
Fig 56 : Protocole mis en œuvre lors de la précipitation d'oxalates de plutonium (IV). Les différences par rapport au protocole utilisé pour la précipitation d'oxalates de thorium (IV) sont indiquées en rouge.	101
Fig 57 : Spectres UV mesurés (noir), et déconvolutions réalisées (rouge), lors de la précipitation oxalique de référence, correspondant : (a) A la solution A, diluée 20 fois dans de l'acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ , et (b) Aux eaux-mères oxaliques, diluées 2 fois dans de l'eau.	104
Fig 58 : Spectre infrarouge de l'oxalate de plutonium (IV) de référence.	105
Fig 59 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de plutonium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m, et paramètres de maille affinés. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée en dessous de ceux-ci. Le pic à 2 θ = 28,5° correspond à l'étalon de silicium (Fm-3m, a = 5,4309 Å).	106
Fig 60 : (a) Distribution granulométrique de l'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b) Micrographies en mode électrons secondaires de l'oxyde de plutonium (IV) de référence.	107
Fig 61 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la calcination, sous air, d'un oxalate de plutonium (IV) en oxyde, avec une montée en température de 2°C.min ⁻¹ . Les différents intermédiaires réactionnels sont indiqués en fonction de la température [4].	108
Fig 62 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères oxaliques, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).	110
Fig 63 : Spectres IR de (a) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final), et (c) De la molécule de NMP.	111
Fig 64 : Affinement des paramètres de maille du solide précipité en présence de NMP en tant que solvant partiel (25% du volume final) par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, et paramètres de maille affinés. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée en dessous de ceux-ci. Les pics fins correspondent à l'étalon de silicium (Fm-3m, a = 5,4309 Å). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.	111
Fig 65 : Distribution granulométrique du composé précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).	112
Fig 66 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).	113
Fig 67 : Suivi de la décomposition thermique en oxyde de plutonium du précipité obtenu, à température ambiante, en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final) : (a) ATG, et (b) DSC.	114

Fig 68 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde de plutonium obtenu par calcination du précipité formé en présence de NMP en tant que co-solvant, par le logiciel JANA 2006, en symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m, avec un étalon interne d'or (Fm-3m, $a = 4,0786 \text{ \AA}$). Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci. Les zones grises correspondent aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.	114
Fig 69 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée ; et paramètres de maille affinés pour ces deux précipités.....	116
Fig 70 : Distribution granulométrique, en volume, correspondant à l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.	117
Fig 71 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b,c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.	118
Fig 72 : Suivi par ATG (à gauche) couplée à la DSC (à droite) de la décomposition thermique en oxyde de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.....	119
Fig 73 : Précipitation oxalique du plutonium (IV), à température ambiante, en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5 : (a) Précipité formé dans la solution A entre le plutonium et le sel, (b) Même solution diluée 20 fois, et (c) Injection de la suspension correspondante lors de la précipitation.	121
Fig 74 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5 ; et paramètres de maille affinés pour ces deux précipités.	122
Fig 75 : Distribution granulométrique, en volume, correspondant à l'oxalate de plutonium (IV) précipité, à température ambiante, en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5.....	123
Fig 76 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, Ratio 2,5.....	124
Fig 77 : Précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2 : (a) Précipité formé dans la solution A, (b) Mélange entre la solution A et la solution C, et (c) Milieu final après mélange des 3 solutions A, B, et C.....	125
Fig 78 : Spectres IR (a, noir) De la TEDGA diluée dans D ₂ O, et (b, rouge) Du solide formé lors de la préparation de la solution A contenant le plutonium (IV) et la TEDGA.....	126
Fig 79 : Spectres d'absorption UV-Visible (a, noir) D'une solution A de référence contenant 0,16 mol.L ⁻¹ de plutonium (IV), diluée 20 fois, en milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ , et (b, rouge) Du mélange final des solutions A, B et C lors de la tentative de précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, dilué 20 fois en milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹	127
Fig 80 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8, et (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16 ; et paramètres de maille affinés pour ces trois précipités.	128
Fig 81 : Distributions granulométriques, en volume, correspondant aux oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, et (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8.	129
Fig 82 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, et (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8.	130

Fig 83 : Spectres UV de solutions diluées 20 fois dans l'acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ , contenant 0,16 mol.L ⁻¹ de plutonium (IV) en milieu (a, noir) Sans additif, [HNO ₃] = 3,36 mol.L ⁻¹ , (b, rouge) Acide diglycolique 0,64 mol.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 3,36 mol.L ⁻¹ , et (c, bleu) Acide diglycolique 0,64 mol.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 1,36 mol.L ⁻¹ . En insert : solution A préparée pour la précipitation (c).	132
Fig 84 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L ⁻¹ , et (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L ⁻¹ ; et paramètres de maille affinés pour ces trois précipités.....	133
Fig 85 : Distributions granulométriques, en volume, correspondant aux oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L ⁻¹ , et (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L ⁻¹	135
Fig 86 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L ⁻¹ , et (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L ⁻¹	136
Fig 87 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L ⁻¹	137
Fig 88 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b,c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (d) En présence d'acide diglycolique, méthode A, ratio 8, et (e,f) En présence d'acide diglycolique dans la solution C, ratio 8.	145
Fig 89 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et sans modulation de protocole, (b) Sans additif et avec modulation de protocole, (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, sans modulation de protocole, et (d) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, avec modulation de protocole.....	147
Fig 90 : Schéma du protocole de mesure de la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) par dissolution.	149
Fig 91 : Schéma, à l'état initial, du protocole de précipitation en continu pour la mesure des paramètres cinétiques de la précipitation ; et photographie du montage expérimental.....	154
Fig 92 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium en milieu acide nitrique (2 mol.L ⁻¹) et acide oxalique (0,05 mol.L ⁻¹). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse ICP.	155
Fig 93 : Suivi, en fonction du temps, des paramètres représentatifs de la distribution granulométrique lors d'une précipitation en continu d'un oxalate de thorium, sans additif, avec un temps de séjour de 10 minutes. Les paramètres représentés sont (a, vert) D _v (10), (b, rouge) D ₃₂ , (c, violet) D _v (50), (d, noir) D ₄₃ , et (e, bleu) D _v (90). Le point au temps de 103 minutes correspond au prélèvement τ final. En insert : distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final, et photographie du réacteur au cours de la précipitation.	156
Fig 94 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L ⁻¹) et de l'acide oxalique (0,05 mol.L ⁻¹) (a, noir) Sans additif, et (b, bleu) En présence de triéthanolamine, ratio 2 (0,08 mol.L ⁻¹). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse par ICP.	158
Fig 95 : Spectres d'absorption UV-visible de solutions contenant 0,01 mol.L ⁻¹ d'ions Pu ⁴⁺ , et un ratio croissant de molécule complexante, en milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹ , selon la molécule complexante étudiée : (a) TEDGA, et (b) Acide diglycolique.	162

<i>Fig 96 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L⁻¹) et de l'acide oxalique (0,05 mol.L⁻¹) (a, noir) Sans additif, et (b, rouge) En présence d'acide diglycolique, ratio 8 (0,32 mol.L⁻¹). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse par ICP.</i>	166
<i>Fig 97 : Schéma de l'influence sur la morphologie des particules de la complexation du thorium (IV) par un additif ajouté suivant la méthode A.</i>	170
<i>Fig 98 : Représentation schématique de l'influence de la complexation sur les deux étapes de croissance cristalline : transfert de matière et intégration (C : concentration de métal dans la solution sans additif, C (add) : concentration de métal libre dans la solution en présence d'un complexant, C_i : concentration de métal à l'interface liquide – solide sans additif, C_i (add) : concentration de métal à l'interface liquide – solide en présence d'un complexant, et C* : solubilité du solide, d'après [133]).</i>	171
<i>Fig 99 : Spectres d'absorption UV-Visible (a, bleu) D'une solution contenant 0,01 mol.L⁻¹ de plutonium (IV), et 0,02 mol.L⁻¹ de TEDGA (ratio 2), en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹, et (b, rouge) Du mélange final des solutions A, B et C lors de la tentative de précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, dilué 20 fois.</i>	174
<i>Fig 100 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de néodyme précipités (a) Sans additif, et (b,c,d) En présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 (0,08 mol.L⁻¹), avec un temps de précipitation de 10 minutes et un temps de mûrissement de (b) 10 minutes, (c) 5 heures, et (d) 72 heures.</i>	176
<i>Fig 101 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de néodyme précipités en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 (0,08 mol.L⁻¹), avec les temps de précipitation de (a, noir) 1 minute, (b, rouge) 3 minutes, et (c, bleu) 5 minutes (temps de mûrissement de 30 secondes).</i>	177
<i>Fig 102 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de néodyme précipités en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 (0,08 mol.L⁻¹), avec un temps de mûrissement de 30 secondes et un temps de précipitation de (a) 2 minutes, (b) 3 minutes, (c,d) 5 minutes, (e) 10 minutes ; et (f) Avec un temps de mûrissement de 1 minute et un temps de précipitation de 10 minutes.</i>	178
<i>Fig 103 : Proportions massiques en néodyme (%w Nd, violet), et en phosphore (%w P, orange) dans les poudres d'oxalates de néodyme précipitées en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 (0,08 mol.L⁻¹), en fonction des temps caractéristiques (temps de précipitation et de mûrissement) de la synthèse. En insert : morphologies associées aux différents temps considérés.</i>	179
<i>Fig 104 : Représentation schématique de l'évolution de la morphologie de l'oxalate de néodyme lors d'une précipitation en présence de NTMP, en fonction du temps et de la proportion massique de phosphore dans le solide final (%w P).</i>	181
<i>Fig A - 1 : Variation de l'énergie libre du système lors de la formation d'un germe sphérique de rayon R.</i>	207
<i>Fig A - 2 : Zone de métastabilité cinétique de la nucléation lors d'une cristallisation en fonction du type de nucléation considéré.</i>	208
<i>Fig A - 3 : Représentation schématique des deux étapes de croissance cristalline : transfert de matière et intégration (C : concentration de soluté dans la solution, C_i : concentration de soluté à l'interface liquide – solide et C* : solubilité) [133].</i>	209
<i>Fig A - 4 : Mise en évidence de la diminution de la concentration de soluté autour des cristaux en croissance par microscopie de contraste de phase (zone claire = peu concentrée) [133].</i>	210
<i>Fig A - 5 : Représentation schématique d'un cristal présentant des faces planes (F), rugueuses en escalier (S) et rugueuses en cran (K) [133].</i>	210
<i>Fig A - 6 : Schématisation des étapes de l'agglomération [133].</i>	212

<i>Fig A - 7 : Evolution de la sursaturation et chronologie des différentes étapes lors d'une opération de cristallisation.</i>	213
<i>Fig A - 8 : Diagrammes E-pH de l'uranium et du plutonium [145].</i>	215
<i>Fig A - 9 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie (a) Monoclinique de groupe d'espace C2/m, (b) Monoclinique de groupe d'espace P2/m, et (c) Triclinique de groupe d'espace P-1. Zoom sur le massif centré sur $2\vartheta = 17,7^\circ$. En rouge sont entourées les réflexions apparaissant pour chaque symétrie considérée.</i>	224
<i>Fig A - 10 : Schématisation de l'influence sur l'élargissement des pics de diffraction de (a) La taille des cristallites, et (b) La microcontrainte. (c) Schématisation de la convolution des différentes contributions à la largeur observée des pics de diffraction.</i>	226
<i>Fig A - 11 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant un modèle d'élargissement isotrope : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2ϑ entre 9° et 25°. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.</i>	228
<i>Fig A - 12 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant un modèle d'élargissement anisotrope dans une unique direction, correspondant pour cet exemple à la direction perpendiculaire au plan (001). Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.</i>	229
<i>Fig A - 13 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant le modèle d'élargissement de Stephens : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2ϑ entre 9° et 25°. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.</i>	230
<i>Fig A - 14 : Tracé des courbes de Williamson-Hall pour les familles de plan (h00), (0k0) et (00l) de l'oxalate de thorium de référence représenté dans une maille triclinique P.</i>	231
<i>Fig A - 15 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).</i>	232
<i>Fig A - 16 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence de TEA dans la solution C, ratio 10, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).</i>	233
<i>Fig A - 17 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence de méthanol en tant que co-solvant, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens).</i>	233
<i>Fig A - 18 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité à 25°C en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens).</i>	234
<i>Fig A - 19 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité, en milieu acide nitrique 2 mol.L^{-1}, en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).</i>	234
<i>Fig A - 20 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.</i>	235

<i>Fig A - 21 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.</i>	<i>235</i>
<i>Fig A - 22 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de NCP dans la solution C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.</i>	<i>236</i>
<i>Fig A - 23 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de NCP dans la solution C, ratio 16, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.</i>	<i>236</i>
<i>Fig A - 24 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement. .</i>	<i>237</i>
<i>Fig A - 25 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement. .</i>	<i>237</i>
<i>Fig A - 26 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) de référence.</i>	<i>242</i>
<i>Fig A - 27 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) de référence.</i>	<i>243</i>
<i>Fig A - 28 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation sans additif dans laquelle les temps sont doublés par rapport à la synthèse de référence.</i>	<i>243</i>
<i>Fig A - 29 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation sans additif dans laquelle l'acidité nitrique est fixée à 1 mol.L⁻¹</i>	<i>244</i>
<i>Fig A - 30 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de triéthanolamine dans la solution C, ratio 10.....</i>	<i>244</i>
<i>Fig A - 31 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de triéthanolamine dans la solution C, ratio 2.....</i>	<i>245</i>
<i>Fig A - 32 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des diamètres des disques de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>245</i>
<i>Fig A - 33 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des disques de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).</i>	<i>246</i>
<i>Fig A - 34 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des diamètres des cylindres de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.</i>	<i>246</i>
<i>Fig A - 35 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des cylindres de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.</i>	<i>247</i>
<i>Fig A - 36 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.</i>	<i>255</i>

<i>Fig A - 37 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5.....</i>	<i>256</i>
<i>Fig A - 38 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NCP dans la solution C, ratio 8.....</i>	<i>256</i>
<i>Fig A - 39 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NCP dans la solution C, ratio 16.....</i>	<i>257</i>
<i>Fig A - 40 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹.....</i>	<i>257</i>
<i>Fig A - 41 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹.....</i>	<i>258</i>
<i>Fig A - 42 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.....</i>	<i>259</i>
<i>Fig A - 43 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5. Les bandes supplémentaires sur ce dernier spectre, à 3010, 2950 et 1100 cm⁻¹, correspondent aux bandes de l'éthanol, utilisé pour nettoyer le porte échantillon entre deux analyses.....</i>	<i>260</i>
<i>Fig A - 44 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP dans la solution C, ratio 8, et (c, bleu) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP dans la solution C, ratio 16.....</i>	<i>260</i>
<i>Fig A - 45 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, et (c, bleu) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹.....</i>	<i>261</i>
<i>Fig A - 46 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde des différents oxalates de plutonium (IV) précipités, à température ambiante, en présence d'additifs.....</i>	<i>262</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres de maille calculés pour l'oxalate de plutonium (IV) en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1 par Jenkins et al. [33], et pour l'oxalate d'uranium (IV) en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m par Duvieubourg-Garela et al. [9].....	20
Tableau 2 : Structures moléculaires du glycérol et du NTMP.....	26
Tableau 3 : Constantes de complexation β_3 à 20°C des complexes (1:3) d'actinides tétravalents avec l'HIBA en fonction des conditions d'acidité perchlorique ; et molécule d'HIBA [60].....	31
Tableau 4 : Squelettes des 4 classes d'amides considérées.....	32
Tableau 5 : Molécules de 2-pyrrolidone, de N-Méthylpyrrolidone, et de N-Cyclohexylpyrrolidone.....	34
Tableau 6 : Molécules de glycine, d'acide nitrilotriacétique (NTA), d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), et d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA).....	36
Tableau 7 : Constantes de stabilité apparentes de complexes d'actinides (IV) avec le NTA [81].....	37
Tableau 8 : Structures moléculaires de la 18-Couronne-6 et de la DOTA.....	40
Tableau 9 : Molécules de triéthanolamine, d'éthylène diamine, d'hydrazide formique, de guanidine et d'hexaméthylène tétramine (HMT).....	42
Tableau 10 : Molécules conduisant à la formation de l'oxalate double hexagonal, et conditions d'utilisation de celles-ci.....	65
Tableau 11 : Acidité libre calculée dans le vortex initial (solution C) ainsi que dans le mélange final lors de l'ajout de molécules basiques dans le milieu, et structure finale du solide précipité.....	67
Tableau 12 : Additifs retenus pour une transposition de leur étude sur le système oxalate de plutonium (IV)....	95
Tableau 13 : Fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques, exprimées en mg.L^{-1} et en mol.L^{-1} , et rendements de précipitation correspondant, lors de précipitations oxaliques du plutonium (IV), à température ambiante, sans additif ou en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, selon l'acidité nitrique fixée du milieu de précipitation.....	133
Tableau 14 : Comparaison de l'influence des additifs entre le système oxalate de thorium (IV) et le système oxalate de plutonium (IV).....	140
Tableau 15 : Cinétiques de nucléation R_N , de croissance G , noyaux d'agglomération β_{agg} , et diamètres moyens en volume D_{43} calculés par la méthode standard des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant aux prélèvements τ final, τ_{10} , et τ_9 , lors d'une précipitation en continu d'un oxalate de thorium, sans additif, avec un temps de séjour de 10 minutes ; Valeurs et incertitudes retenues pour la suite de l'étude.....	157
Tableau 16 : Solubilité de l'oxalate de thorium, en mg.L^{-1} de thorium dissous et en mol.L^{-1} , dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), avec et sans additif.....	158
Tableau 17 : Paramètres cinétiques calculés par la méthode des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant au prélèvement τ final, lors de la précipitation en continu d'un oxalate de thorium (temps de séjour : 10 minutes), sans additif, ou en présence de TEA (ratio 2 et acidité corrigée) ; et distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final pour la précipitation en présence de TEA.....	160
Tableau 18 : Constantes de complexation simulées par chimométrie entre l'ion Pu^{4+} et l'acide diglycolique ou la TEDGA.....	164
Tableau 19 : Solubilité de l'oxalate de thorium, en mg.L^{-1} de thorium dissous et en mol.L^{-1} , dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), sans additif ou en présence d'acide diglycolique (ratio 8, $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) ou de TEDGA (ratio 2, $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).....	167

Tableau 20 : Paramètres cinétiques calculés par la méthode des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant au prélèvement τ final, lors de la précipitation en continu d'un oxalate de thorium (temps de séjour : 10 minutes), sans additif, ou en présence d'acide diglycolique, ratio 8, et distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final pour la précipitation en présence d'acide diglycolique.

..... 168

Tableau A - 1 : Degrés d'oxydation existant pour chaque actinide. Les degrés stables sont en gras, le plus stable est encadré. Les degrés d'oxydation en italique ne sont retrouvés que dans quelques solides. La mise en évidence des degrés d'oxydation entre parenthèses est encore sujette à caution [144]. 214

Tableau A - 2 : Rayon ionique des actinides au degré d'oxydation (III) et (IV) selon la définition de Shannon [90] [146] (la coordinence est indiquée entre parenthèses). 215

Tableau A - 3 : Exemples de constantes de complexation de complexes d'uranium et d'américium [145]. 216

Tableau A - 4 : Molécules testées n'ayant présenté d'influence, dans leurs conditions d'utilisation, ni sur la structure ni sur la morphologie des oxalates de thorium (IV) précipités, et conditions d'utilisation associées. . 239

Tableau A - 5 : Acides carboxyliques (et dérivé) permettant, à 25°C, des modulations présentes mais difficilement caractérisables sur la morphologie des oxalates de thorium (IV), et conditions d'utilisation de ces molécules. 241

Tableau A - 6 : Masses molaires détectées lors d'une ATG-MS correspondant aux gaz de décomposition potentiellement émis. 249

Tableau A - 7 : Récapitulatif des conditions opératoires des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV). 263

Introduction générale

Le parc électronucléaire français est actuellement composé de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), utilisant des combustibles constitués soit d'oxyde d'uranium UO_2 , soit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX). **Après son séjour dans le réacteur, le combustible utilisé contient une large part d'éléments valorisables, qu'il convient de recycler** afin, d'une part, de limiter le volume et la radiotoxicité des déchets ultimes, d'autre part de réduire les besoins en uranium naturel. De plus, **dans le cadre de la mise en place des réacteurs du futur, dits de génération IV, les combustibles associés aux réacteurs qui seront construits présenteront des compositions et des taux de combustion différents de ceux actuellement utilisés. Que ce soit pour l'amont ou pour l'aval du cycle du combustible, des avancées technologiques sont donc nécessaires pour adapter et optimiser les procédés industriels actuellement mis en œuvre aux futures contraintes liées à l'utilisation de ces nouveaux combustibles.**

A l'heure actuelle, le combustible nucléaire utilisé des réacteurs REP est traité dans les usines AREVA de La Hague dans le cadre du **procédé PUREX**. Celui-ci consiste en une dissolution des constituants du combustible, suivie de la séparation et de la purification des éléments valorisés à l'heure actuelle que sont l'uranium et le plutonium. Une fois extrait, le plutonium est transformé en oxyde par **conversion oxalique**. Cette conversion est assurée par précipitation oxalique du plutonium, suivie d'une calcination de l'oxalate en oxyde. L'oxyde de plutonium préparé est alors valorisé au sein du combustible MOX.

L'importance du retour d'expérience lié au traitement-recyclage des combustibles des REP fait **du procédé PUREX et de la conversion oxalique des modèles de référence pour le traitement-recyclage du combustible nucléaire des réacteurs de génération IV**. Des recherches sont donc mises en œuvre pour permettre la transposition de ces procédés au sein des cycles du combustible du futur, avec pour objectif supplémentaire **d'étendre le traitement-recyclage aux actinides mineurs** présents dans le combustible utilisé, afin notamment d'être en mesure de réduire leur radiotoxicité par transmutation.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une optique d'optimisation de la conversion oxalique et de transposition de ce procédé à d'autres actinides ou mélanges d'actinides. **La maîtrise de l'étape de précipitation est essentielle, car les propriétés de l'oxalate, précurseur de l'oxyde, déterminent les propriétés de l'oxyde final**. En particulier, **la morphologie du solide, conservée lors de la calcination de l'oxalate à l'oxyde**, peut influencer sur les étapes du procédé, depuis la filtration jusqu'à la mise en forme de l'oxyde. Ce travail a pour objectif de moduler la morphologie des oxalates d'actinides par ajout d'additifs, labiles thermiquement, dès l'étape de précipitation oxalique, dans des conditions proches, voire identiques, à celles utilisées industriellement. L'étude a porté sur les actinides tétravalents, **thorium (IV) et plutonium (IV)**. La morphologie de ces oxalates d'actinides tétravalents étant référencée comme particulièrement robuste vis-à-vis d'un changement des conditions de précipitation, la réalisation et la compréhension de modulations morphologiques sur ces systèmes imposent de développer une méthodologie multidisciplinaire basée sur l'étude des

solides, des solutions et sur le génie des procédés. Les résultats sont présentés en 4 chapitres.

Le premier d'entre eux est en partie dédié à une présentation plus complète du contexte de l'étude, notamment des étapes d'une conversion oxalique. Une étude générale et non exhaustive des méthodes référencées pour moduler la morphologie de solides cristallisés est ensuite réalisée. A partir de ces concepts généraux, le cas particulier des actinides est considéré dans l'objectif de cibler la méthodologie à suivre afin de moduler la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents. Celle-ci consiste en **l'utilisation d'additifs complexant le métal dans le milieu de précipitation**, les additifs sélectionnés devant respecter un **cahier des charges** lié aux propriétés de l'oxyde final. Ce premier chapitre se conclut sur les recherches bibliographiques ayant permis de choisir les additifs à tester lors de la précipitation oxalique.

Le deuxième chapitre concerne l'influence des additifs sélectionnés sur la précipitation de l'oxalate de thorium (IV). L'oxalate de thorium (IV) a été choisi dans un premier temps car il possède un degré d'oxydation tétravalent unique, permettant de s'affranchir des phénomènes d'oxydoréduction, et il présente une radiotoxicité plus faible que celle du plutonium. Son utilisation permet donc la réalisation d'un grand nombre d'essais avant transposition au plutonium (IV). Après la description du protocole de précipitation et des méthodes d'ajout des additifs, les modulations structurales et morphologiques de l'oxalate de thorium (IV) liées à la présence d'additifs dans le milieu de précipitation sont recensées.

La transposition de l'utilisation des additifs à la précipitation de l'oxalate de plutonium (IV) est décrite dans le troisième chapitre. Celle-ci a imposé une adaptation des conditions opératoires exposée dans un premier temps. L'impact des additifs sur la morphologie des oxalates de plutonium (IV) précipités est ensuite présenté, puis croisé avec les résultats obtenus sur le système oxalate de thorium (IV), afin de relever les similitudes et différences de comportement de ces deux systèmes.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de modulation de la morphologie liés à la présence de composés organiques en solution. Ces études se basent notamment sur la mesure des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la précipitation en présence et en absence d'additif, ainsi que sur l'étude de la complexation entre l'ion Pu^{4+} et certaines molécules. Trois mécanismes différents, selon les additifs ajoutés, sont ainsi proposés. Les origines possibles des différences entre le système oxalate de thorium (IV) et le système oxalate de plutonium (IV) sont discutées à partir de ces mécanismes.

CHAPITRE I :

Contexte de l'étude et axes de recherche

Ce chapitre a pour objectif de définir le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, à savoir la recherche sur les procédés, actuels et futurs, de traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés, et de faire le point sur les aspects théoriques et pratiques permettant de moduler la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents. L'importance de la conversion oxalique dans le cycle du combustible nucléaire est soulignée dans une première partie. La suite reporte les moyens de moduler la morphologie d'oxalates précipités, d'un point de vue général puis dans le cas particulier des oxalates d'actinides. Les axes de recherche définis sur la base de cet état des connaissances sont ensuite définis. La méthode retenue consiste en l'ajout d'additifs complexant l'actinide en solution. Une dernière partie rassemble les critères de sélection et les familles d'additifs choisies.

1 Le cycle du combustible nucléaire en France

Le parc nucléaire français est constitué à l'heure actuelle de 58 réacteurs de type REP (**R**éacteurs à **E**au **P**ressurisée, réacteur de génération II) répartis sur 19 sites, auxquels il faut ajouter l'EPR (**E**volutionary **P**ower **R**eactor, réacteur de génération III) en construction à Flamanville. Ceux-ci sont principalement alimentés avec du combustible UOX constitué d'oxyde d'uranium, UO_2 . Du fait des interactions nucléaires existant dans le combustible au cours des 4 à 5 ans d'utilisation en réacteur, le combustible usé est constitué d'environ 95,4 % d'uranium, 1 % de plutonium, 3,5 % de produits de fission, 0,1 % d'actinides mineurs (américium, curium, neptunium) et des produits d'activation. Les actinides, dont le plutonium, principaux contributeurs à la radioactivité à long terme des déchets ultimes, constituent de la matière valorisable. Ainsi, dans le double objectif de réduire le volume et la radiotoxicité des déchets ultimes ainsi que de réduire les besoins en uranium naturel, la France, ainsi que d'autres pays (Grande-Bretagne, Russie, ...), ont fait le choix d'un cycle du combustible partiellement **fermé** (Fig 1). Le combustible usé est traité, recyclé (au moins en partie), et utilisé pour la fabrication de combustible neuf, comme par exemple le combustible **MOX** (**M**ixed **O**Xide), constitué d'un mélange d'oxyde de plutonium et d'oxyde d'uranium appauvri.

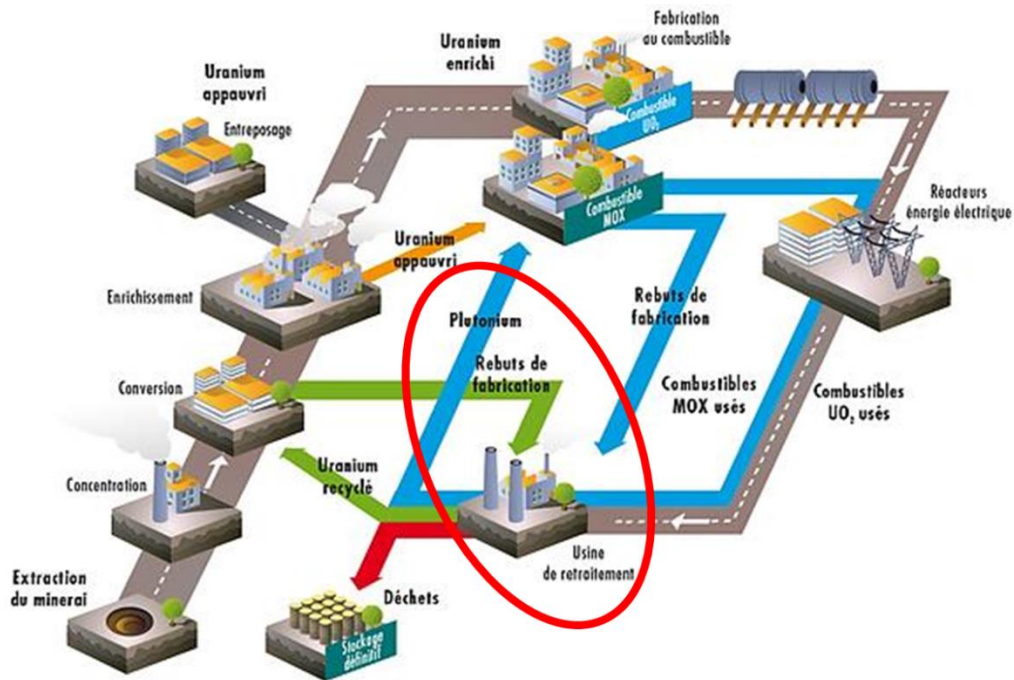


Fig 1 : Schéma du cycle combustible nucléaire en France. En rouge est entourée la partie de ce cycle qui fait l'objet des recherches présentées dans ce manuscrit.

1.1 Le procédé PUREX [1]

Le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction), aujourd'hui mis en œuvre dans les unités UP2-800 et UP3 d'AREVA NC à La Hague, permet de traiter et de recycler le combustible nucléaire utilisé. Il vise à séparer, purifier et conditionner l'uranium et le plutonium sous la forme d'oxydes, entreposables ou réutilisables pour la fabrication d'un nouveau combustible. Ce procédé est composé de plusieurs étapes, schématisées sur la Figure 2. La première étape correspond au cisailage des gaines de combustible. Celles-ci sont ensuite dissoutes à chaud, dans l'acide nitrique, pour faire passer les éléments en solution. L'uranium (au degré d'oxydation stable +VI), le plutonium (+IV, majoritairement, et +VI), les actinides mineurs (+III ou +V) et les produits de fission (+III ou moins) sont alors obtenus sous la forme d'une solution nitrique fortement concentrée (plusieurs moles par litre d'acide nitrique). L'extraction liquide/liquide de l'uranium et du plutonium est alors réalisée par l'action du phosphate de tributyle (TBP), contenu en phase organique (généralement du tétrapropylènehydrogéné), en profitant de la complexation préférentielle du TBP pour les métaux aux degrés d'oxydation +IV et +VI. La séparation de ces deux éléments est ensuite permise grâce à une réduction du plutonium au degré +III, par réaction avec de l'uranium au degré d'oxydation +IV (cf 0). La desextraction de l'uranium (VI) est enfin réalisée par une solution aqueuse d'acide nitrique dilué (10^{-2} mol.L⁻¹). A partir des solutions nitriques séparées et purifiées, de plutonium d'un côté et d'uranium de l'autre, la conversion de ces éléments sous forme d'oxydes peut être réalisée. En France, l'uranium est majoritairement converti en oxyde *via* la précipitation d'un peroxyde d'uranium par action de l'eau oxygénée, suivi d'un

traitement thermique conduisant à l'oxyde, UO_2 . La conversion du plutonium, objet de la présente étude, est réalisée par le procédé dit de **conversion oxalique**.

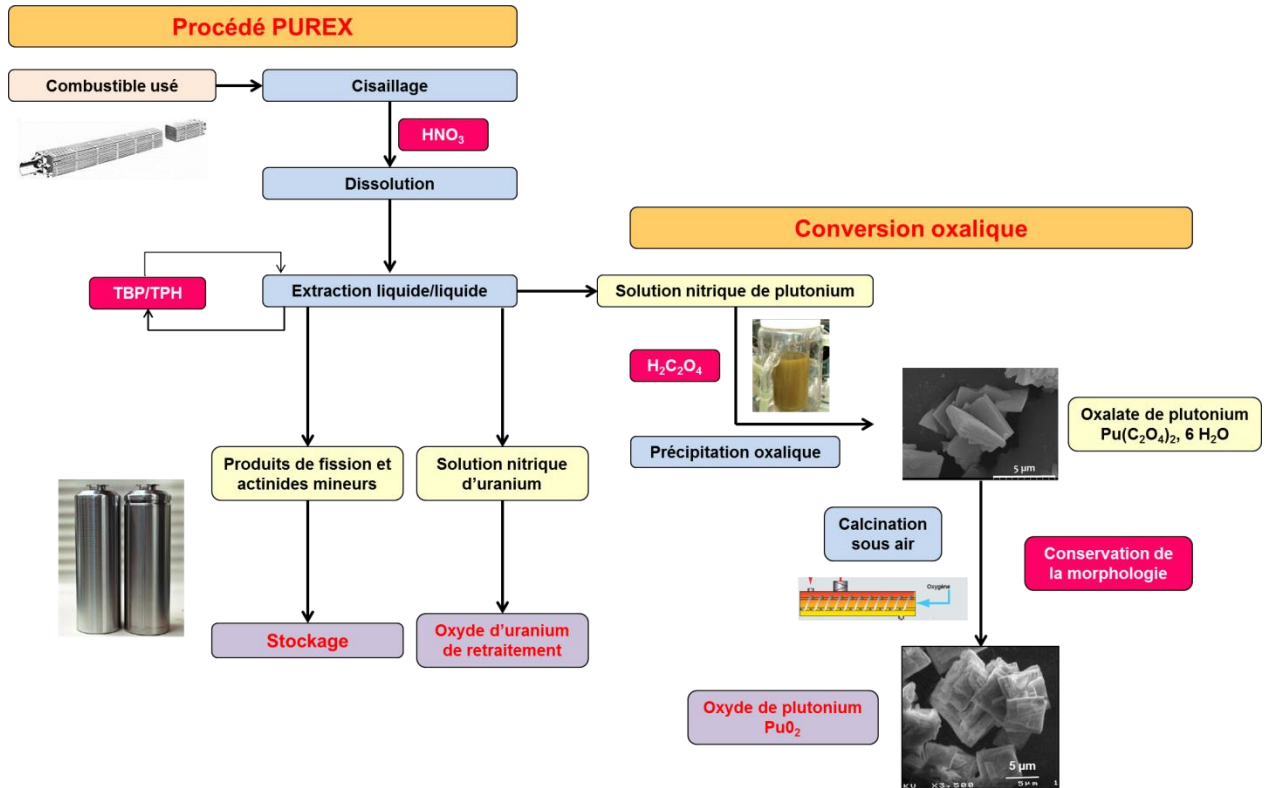


Fig 2 : Schéma simplifié du procédé PUREX et du procédé de conversion oxalique du plutonium.

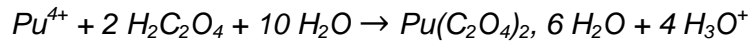
1.2 La conversion oxalique du plutonium

La conversion oxalique permet, *in fine*, de récupérer de manière quantitative le plutonium sous forme solide (PuO_2) à partir de la solution nitrique. Dans le procédé de conversion oxalique le plus fréquemment rencontré industriellement le plutonium est présent au degré d'oxydation +IV, degré stable en milieu nitrique obtenu par oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) sous l'action de l'acide nitreux. Cependant, dans certaines conditions particulières (cf 3.2) [2], le plutonium peut aussi être réduit au degré d'oxydation +III en amont de la conversion oxalique. L'oxyde de plutonium obtenu reste inchangé quel que soit le degré d'oxydation initial du plutonium.

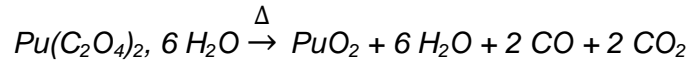
Dans le procédé mis en œuvre dans l'usine de La Hague, le plutonium est au degré d'oxydation +IV et la conversion oxalique est constituée des deux étapes suivantes (Fig 2) :

- **Précipitation oxalique du plutonium (IV)**, réalisée en réacteur à effet vortex par mélange entre la solution nitrique de plutonium et une solution d'acide oxalique. Le solide produit est un oxalate de plutonium (IV), qui présente la particularité de précipiter de manière quantitative du fait de sa très faible solubilité en solution

aqueuse nitrique, évaluée à 4.10^{-5} mol.L⁻¹ à 27°C dans le milieu de précipitation [3]. L'équation de réaction correspondant à cette étape est la suivante :



- **Calcination sous air de l'oxalate en oxyde**, après filtration de l'oxalate sur un filtre rotatif à tambour. L'équation de la réaction de calcination est la suivante [4] :



Dans le cadre des objectifs du **Forum Génération IV [5]**, les recherches s'orientent en partie vers une fermeture plus complète du cycle du combustible, qui permettrait notamment de retraiter tous les actinides présents dans le combustible utilisé. Du fait du retour d'expérience industrielle dans les usines AREVA de La Hague, le procédé PUREX reste le modèle de base d'une partie des procédés proposés pour le traitement-recyclage généralisé des actinides issus des combustibles du futur [6]. C'est ainsi que le procédé d'extraction **GANEX (Grouped ActiNide Extraction)** est envisagé à l'heure actuelle par évolution du procédé PUREX. De même, la voie oxalique est le procédé de conversion des actinides le plus souvent envisagé pour la synthèse d'oxydes d'actinides, moyennant des adaptations des conditions de précipitation et de calcination selon les actinides ou mélanges d'actinides concernés.

1.3 Importance de la morphologie dans la conversion oxalique

La conversion oxalique présente l'avantage d'être applicable à de nombreux actinides trivalents et tétravalents, et de précipiter de manière quantitative les actinides en solution grâce à la très faible solubilité des oxalates correspondants. Quelle que soit l'utilisation envisagée de l'oxyde d'actinide obtenu (combustible, cible de transmutation, etc...), le contrôle des propriétés du précurseur oxalate et de l'oxyde final, et plus particulièrement les propriétés structurales et morphologiques des solides obtenus, est primordial vis-à-vis de l'ensemble des étapes du procédé de conversion :

- **Filtration du solide oxalate** : Le comportement à la filtration du solide oxalate est un paramètre clé dans le cadre du dimensionnement d'un procédé de conversion en continu. Il apparaît qu'il existe une corrélation importante entre la taille des particules et agglomérats et le comportement à la filtration. Ainsi pour faciliter la filtration deux orientations sont possibles : produire des particules de taille plus importante ou faciliter leur agglomération et la consolidation des agglomérats formés.
- **Coulabilité du solide oxalate** : Pour faciliter le transfert dans le four de calcination de l'oxalate précipité et filtré, celui-ci doit être le plus coulable possible. Des morphologies les plus sphériques possibles sont recherchées dans cet objectif.
- **Calcination du solide oxalate** : Selon la composition et la structure du solide oxalate, la calcination sous air peut se faire à des températures différentes avec des

étapes de décomposition plus ou moins exothermiques. Les gaz de décomposition émis changent également suivant la composition de l'oxalate (H_2O , CO et CO_2 lors de la conversion oxalique du plutonium actuellement réalisée à la Hague) [7] [8]. Dans un objectif d'optimisation du procédé et de maîtrise de l'impact environnemental, il est donc nécessaire de synthétiser des oxalates dont la calcination se fait à la température la plus basse possible et dont les gaz de décomposition émis sont aussi peu nocifs et dangereux que possible.

- **Mise en forme du solide oxyde** : La morphologie du solide oxyde impacte le processus de mise en forme de celui-ci, lors de la fabrication du combustible. L'influence de cette morphologie dépendra du procédé considéré. Dans le cadre du procédé actuel de production de pastilles de combustible MOX, la première étape consiste en un co-broyage de la poudre d'oxyde de plutonium PuO_2 avec une poudre d'oxyde d'uranium appauvri UO_2 . L'étape de pastillage est ensuite réalisée. Lors de ce procédé, la coulabilité de la poudre d'oxyde sera essentielle pour s'assurer de la facilité du transfert de la poudre dans le broyeur et du bon mélange des oxydes. Lors du pastillage, la forme, la taille, et la cohésion des agglomérats, avant et après le co-broyage, influenceront sur la densité de la pastille crue. D'autres procédés de mise en forme peuvent être envisagés, comme par exemple le procédé de coulage-gélification, pour lequel les facteurs essentiels sont la distribution granulométrique de la poudre d'oxyde ainsi que sa surface spécifique.

A ce stade de l'étude, il est important de noter que **la morphologie du solide obtenu est conservée lors de la calcination de l'oxalate à l'oxyde (Fig 2)**. Ainsi la morphologie de l'oxalate précipité conditionne la morphologie de l'oxyde final [9].

Compte tenu, d'une part, du fort impact des propriétés structurales et morphologiques du précipité oxalate et de l'oxyde correspondant sur les différentes étapes du procédé de conversion oxalique, et d'autre part, de la conservation de la morphologie lors du traitement thermique de l'oxalate en oxyde, **cette étude est centrée sur la modulation de la morphologie de l'oxalate d'actinide lors de l'étape de précipitation oxalique**. Il nous est donc nécessaire d'évaluer quels sont les paramètres expérimentaux susceptibles de modifier la morphologie lors de la précipitation oxalique. Les principes généraux de la cristallisation en solution font, quant à eux, l'objet de l'annexe 1.

2 Modulation de la morphologie de solides précipités : cas général

Avant s'intéresser aux moyens expérimentaux référencés pour moduler la morphologie de particules solides obtenues par précipitation, il est nécessaire de définir la notion de morphologie ainsi que la terminologie utilisée tout au long du manuscrit.

2.1 La morphologie : définitions [10]

Un monocristal est délimité par un ensemble de faces définies par sa structure cristalline. L'ensemble des faces, se déduisant les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal, constitue une **forme**. Lors de la croissance, les faces à croissance rapide tendent à disparaître tandis que les faces à croissance lente se développent. La forme finale du cristal ne comportera donc que les faces (généralement de type F) dont la croissance est la plus lente. Le terme strict de **morphologie** correspond à l'ensemble des formes que peut prendre un cristal donné. L'aspect extérieur du cristal, c'est-à-dire sa forme générale, que nous étudions au cours de ce travail et auquel nous avons notamment accès par microscopie, fait, par contre, partie d'un concept plus large appelé **faciès**. Le concept de faciès fait notamment référence aux vitesses de croissance relatives des faces les unes par rapport aux autres. **Cependant, du fait d'un abus de langage couramment rencontré et accepté, le terme de morphologie dans ce manuscrit fera référence au faciès des particules rencontrées.**

Dans le cadre de cette thèse, il est possible de définir la morphologie suivant trois échelles distinctes (Fig 3) :

- **Les cristallites ou grains**, qui correspondent au domaine cohérent de Diffraction des Rayons X (DRX) et donc à la « *brique élémentaire* ».
- **La particule**, qui correspond à l'élément, généralement de dimension micrométrique, observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- **L'agglomérat**, constitué par l'agglomération des particules.

Sauf précision particulière, c'est la morphologie à l'échelle de la particule qui est étudiée et discutée dans la suite de ce manuscrit. Le terme de morphologie renvoie donc systématiquement au faciès de ces particules.

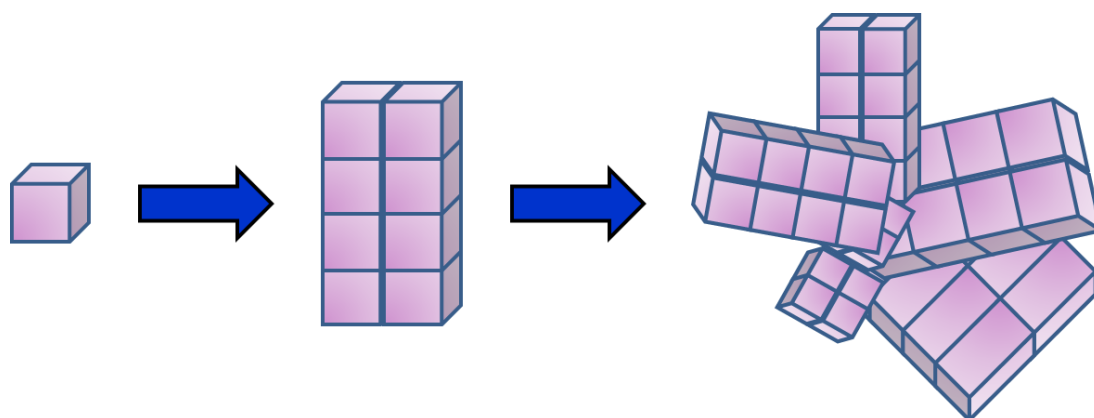


Fig 3 : Notions de cristallite, de particule et d'agglomérat.

2.2 Méthodes de modulation de la morphologie d'oxalates précipités

Au cours d'une précipitation un grand nombre de paramètres, physiques ou chimiques, influent sur la morphologie finale du solide obtenu, comme la température, le pH, la pression, le mode de synthèse ou la présence d'espèces étrangères en solution. En effet, **tous ces paramètres sont aptes à influencer sur les différentes étapes de formation des particules solides** (nucléation, croissance, agglomération). Sans avoir la prétention d'être exhaustive, cette partie a pour but de rappeler certains moyens envisageables pour moduler la morphologie d'oxalates d'actinides tétravalents. Ce travail étant uniquement axé sur la précipitation oxalique, cette partie ne traite pas des autres procédés de cristallisation possibles, qui peuvent également permettre d'obtenir des morphologies différentes. Il est tout de même bon de noter l'existence des méthodes de préparation de solides comme **les synthèses hydrothermales** (augmentation de la température et de la pression du milieu de cristallisation), **les synthèses par ensemencement** (ajout dans la solution sursaturée de germes cristallins correspondant au produit souhaité, afin de s'affranchir de la nucléation primaire), ou encore **les synthèses par confinement du milieu** (par exemple par microémulsion [11], ou encore par double émulsion eau-huile-eau, dans lesquelles la cristallisation est réalisée à l'intérieur des gouttelettes de l'émulsion, ce qui permet de limiter le volume et de contrôler la forme de l'espace de croissance disponible [12]).

2.2.1 Influence des conditions opératoires

Le paramètre dont l'effet est le plus décrit dans la littérature correspond à **la température**. En effet, la température du milieu de précipitation peut jouer un rôle important sur la solubilité ainsi que sur les cinétiques de nucléation et de croissance (cf ANNEXE 1). Ce rôle se manifeste généralement par un accroissement de la taille des particules précipitées lors d'une augmentation de la température, car dans la plupart des cas la solubilité augmente avec la température et la précipitation est exothermique (cf 3.2). Cependant, dans certains cas, notamment si la réaction de précipitation est endothermique, une diminution de la taille des particules avec la température peut également être rencontrée [13].

L'effet de la température ne se limite pas toujours à un effet de taille, car d'autres impacts, notamment sur le régime de croissance cristalline, peuvent également entrer en jeu. Ainsi, il a été démontré que la morphologie de l'oxalate de calcium évolue drastiquement de 25°C à 70°C, passant de plaquettes agglomérées sous forme d'étoiles à des plaquettes plus denses lorsque la température augmente (Fig 4) [14].

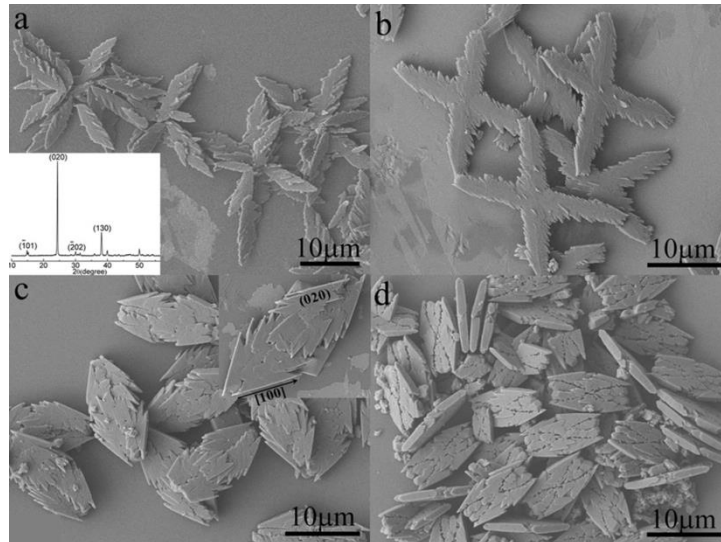


Fig 4 : Particules d'oxalate de calcium précipitées à (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 55°C, et (d) 70°C (en insert : diffractogramme de rayons X de référence de l'oxalate de calcium monohydraté) [14].

Le pH du milieu de précipitation, ou au sens large son acidité (les précipitations oxaliques sont généralement réalisées dans des milieux pour lesquels $[\text{HNO}_3] \geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$), peut également influencer sur les mécanismes de cristallisation et donc sur la morphologie obtenue. Il a par exemple été prouvé que le pH du milieu de précipitation modifie la taille des particules obtenues lors de la précipitation de l'oxalate de calcium à 37°C (Fig 5) [15]. Dans la plupart des cas référencés, les évolutions observées en fonction du pH du milieu sont liées, comme pour la température, à la solubilité du solide dans le milieu de synthèse. Cependant, contrairement à la température, l'évolution de la solubilité en fonction du pH n'est pas uniforme, comme par exemple dans le cas de l'oxalate de calcium, pour lequel à 37°C la solubilité est plus importante pour des pH à la fois de 3 et de 5 que pour un pH de 4.

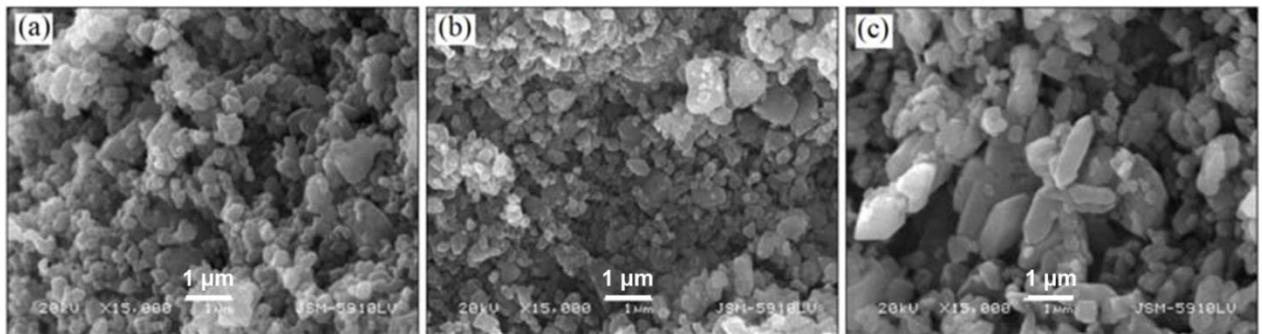


Fig 5 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de calcium précipités à 37°C à (a) pH = 3, (b) pH = 4, et (c) pH = 5 [15].

D'autres paramètres tels que la présence d'un **champ magnétique**, une modulation de la **pression du milieu** ou l'augmentation combinée de la température et de la pression par synthèses solvothermales peuvent également influencer sur la morphologie finale des composés précipités [16].

2.2.2 Influence des additifs

La présence en solution de toute espèce différente du produit précipité, même à l'état de trace, influe potentiellement sur les mécanismes de cristallisation. Dans le cas où l'espèce étrangère est non souhaitée (provenant du solvant, d'étapes de purification précédente, ...), on parle **d'impureté**. Dès lors que l'ajout est intentionnel, dans l'objectif par exemple de moduler les propriétés du solide final, on parle **d'additif**. Impuretés et additifs, qui peuvent se présenter sous la forme d'espèces solides ou dissoutes, présentent donc le même effet à l'échelle de la précipitation. De nombreuses familles de molécules peuvent jouer le rôle d'additif lors de précipitations oxaliques. Nous nous intéresserons dans cette partie **aux polymères, aux tensioactifs et aux molécules complexantes**. Le classement des **solvants** parmi les additifs est, au vu des quantités mises en jeu, ambigu. Cependant, la solubilité étant définie pour un solvant donné, il semble évident qu'une modification du solvant de synthèse peut également modifier la structure et la morphologie des particules précipitées.

2.2.2.1 *Adsorption à la surface des particules*

Lors d'une précipitation dans laquelle la croissance cristalline est gouvernée par un régime chimique (cas de la précipitation oxalique du plutonium (IV) en réacteur à effet vortex), les vitesses de croissance des faces les unes par rapport aux autres gouvernent la morphologie finale du solide obtenu. **Certains additifs, capables de s'adsorber sur les faces des particules en croissance peuvent accélérer, freiner voire complètement inhiber la croissance d'une face du cristal**. L'adsorption étant spécifique à chaque face donnée, les vitesses de croissance relatives des faces les unes par rapport aux autres sont modifiées, ce qui influe sur la morphologie finale du solide. Plusieurs familles de molécules peuvent moduler la morphologie de solides précipités *via* ce mécanisme.

Les macromolécules et les polymères, de par leur taille importante, créent une gêne stérique qui tend à diminuer la vitesse de croissance des faces sur lesquelles ces macromolécules sont adsorbées. Beaucoup d'exemples de contrôle de la morphologie par ce type de molécules sont référencés, que ce soit avec des molécules provenant de milieux biologiques [17], avec le polyéthylène glycol (PEG) [18], avec la polyvinylpyrrolidone (PVP) [19] [20], avec l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) [21] ou encore avec le polyméthylméthacrylate (PMMA) [21]. Ainsi, sans PMMA des baguettes d'oxalate de cobalt sont obtenues tandis qu'en présence de PMMA à faible concentration des cubes peuvent être observés. Si la concentration de PMMA augmente fortement, la croissance des particules est bloquée suivant certaines directions provoquant l'obtention de plaquettes carrées (Fig 6). Cette évolution des baguettes vers des plaquettes en présence de PMMA est expliquée par une inversion des vitesses de croissance relatives des faces les unes par rapport aux autres, le PMMA inhibant la croissance des particules suivant la direction (101).

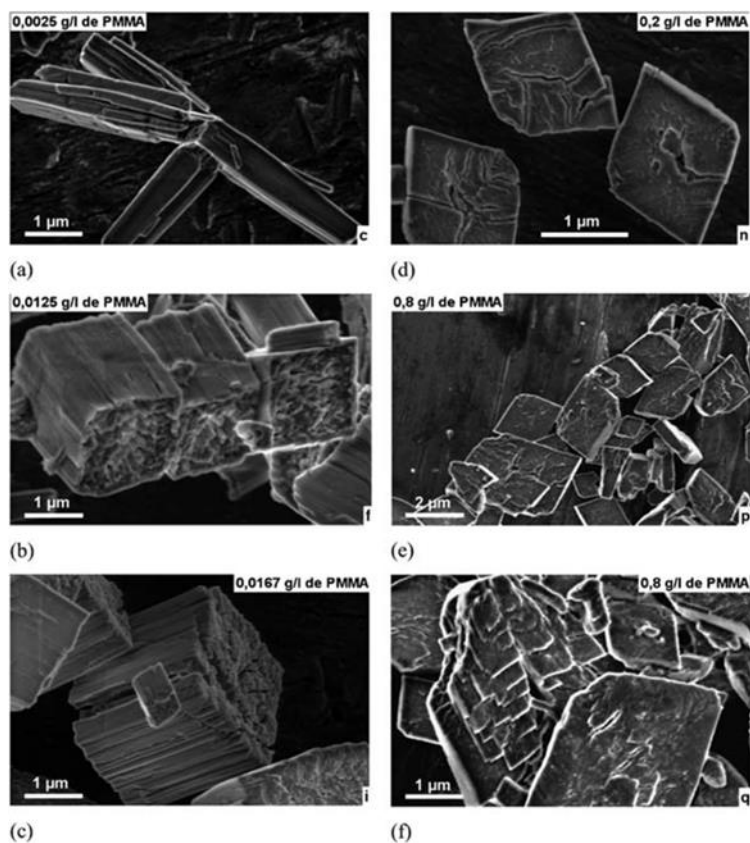


Fig 6 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de cobalt obtenus par précipitation en présence d'une concentration croissante de PMMA [21].

Les tensioactifs peuvent également influencer sur la morphologie en s'adsorbant sélectivement sur les faces en croissance. A cette propriété s'ajoute leur capacité à modifier la tension superficielle de la surface sur laquelle ils sont adsorbés. La structure de ces molécules, généralement de taille importante, présente une partie lipophile apolaire et une partie hydrophile polaire : ces molécules sont appelées amphiphiles. Selon la charge de la partie hydrophile, il est possible de séparer les tensioactifs anioniques (sels d'acide gras) des tensioactifs cationiques (sels d'ammonium quaternaire). Le tensioactif le plus connu est le sodium dodécyl sulfate (SDS, anionique), dont la concentration micellaire critique (cmc) est de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Son influence sur la structure et la morphologie de l'oxalate de calcium a été étudiée [14], révélant l'absence d'effet du SDS sur la précipitation lorsque la concentration de SDS est inférieure à sa cmc. Par contre, à des concentrations supérieures à la cmc, le SDS permet de moduler à la fois la structure et la morphologie du solide. En effet, lors d'une précipitation de référence, l'oxalate de calcium se présente sous sa forme monohydratée, thermodynamiquement la plus stable, et possède une morphologie de plaquettes agglomérées sous forme d'étoiles (Fig 7a). En présence de SDS à une concentration supérieure à sa cmc ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), l'oxalate de calcium dihydraté se forme. Généralement, son obtention est associée à la formation de particules bipyramidales, mais, dans ce cas, celles-ci sont fortement arrondies (Fig 7b). En augmentant encore la concentration de SDS des particules sphériques sont cette fois obtenues (Fig 7c,d). Enfin, pour des concentrations de SDS de l'ordre de 10 fois la cmc, l'oxalate de calcium, toujours

sous sa structure dihydratée, se présente sous la forme de bipyramides tétraogonales (Fig 7e et Fig 7f), accompagnées de cristaux de calcium dodécyl sulfate (CDS). Le SDS permet donc, par adsorption sur les faces du cristal, d'inhiber la croissance cristalline de l'oxalate de calcium monohydraté et de moduler la morphologie de l'oxalate de calcium dihydraté (Fig 7). Cet effet s'accompagne d'une diminution de la taille des particules.

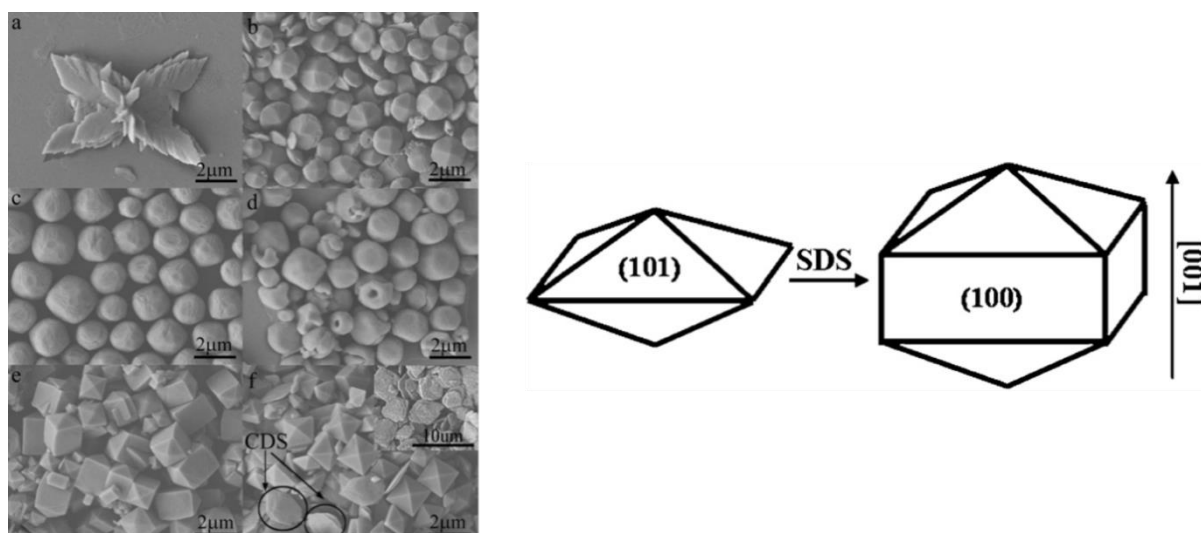


Fig 7 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de calcium précipités en présence de SDS à (a) 1.10^{-3} mol.L⁻¹, (b) 2.10^{-3} mol.L⁻¹, (c) 3.10^{-3} mol.L⁻¹, (d) 5.10^{-3} mol.L⁻¹, (e) 10.10^{-3} mol.L⁻¹, (f) 15.10^{-3} mol.L⁻¹ ; et effet du SDS sur la morphologie de l'oxalate de calcium dihydraté [14].

D'autres tensioactifs anioniques peuvent influencer sur la morphologie de l'oxalate de calcium, comme par exemple le diisooctyl sulfosuccinate de sodium (AOT) [22]. D'autres études mentionnent la possibilité de moduler la morphologie de solides précipités par ajout de tensioactifs cationiques [14] [23] ou non ioniques [24] [25].

Il n'est cependant pas nécessaire que les molécules adsorbées en surface des particules en croissance aient un squelette carboné volumineux pour influencer la morphologie finale. Des molécules beaucoup plus petites comme le 1,2-propanediol [11], le glycérol [26] ou l'acétaldéhyde [27] peuvent s'adsorber en surface des particules solides en croissance sans toutefois induire de différence de vitesse de croissance des faces les unes par rapport aux autres. Leur présence modifie alors l'association entre les cristallites ainsi que l'agglomération. C'est par cette voie que l'acétaldéhyde permet le contrôle de la morphologie d'oxalates de plomb obtenus par synthèse solvothermale dans le diméthylformamide (DMF) [27]. L'ajout d'acétaldéhyde avec un ratio molaire de 2 par rapport au plomb permet d'obtenir des particules sous forme d'aiguilles de quelques centaines de nanomètres de long (Fig 8c), alors que sans additif des particules de la même taille sans forme caractéristique sont obtenues (Fig 8a,b). L'acétaldéhyde module également l'agglomération de ces particules, permettant la formation d'agglomérats sous forme de « choux fleurs » (Fig 8d).

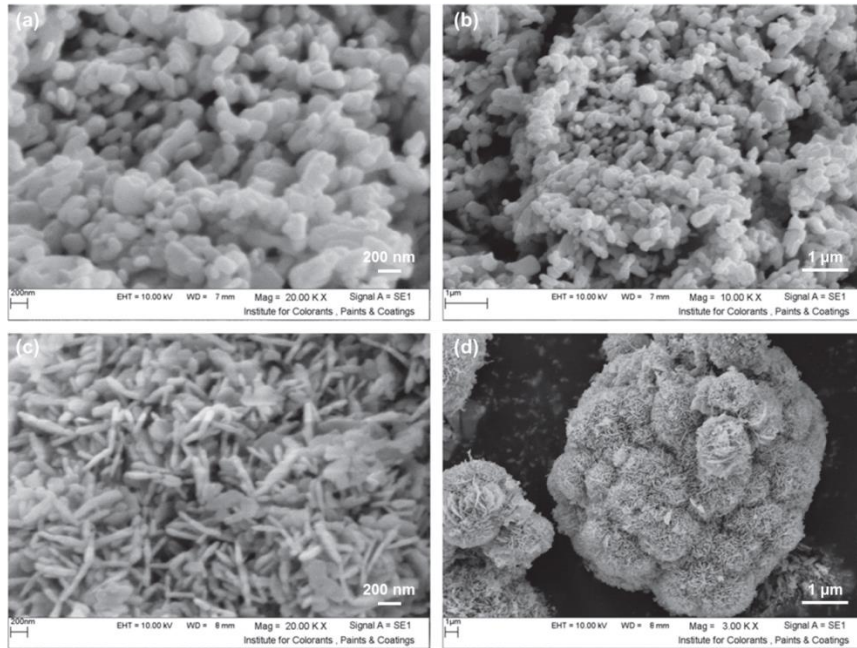
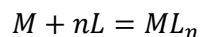


Fig 8 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de plomb obtenus par synthèse solvothermale dans le DMF (a,b) Sans additif, (c,d) En présence d'acétaldéhyde avec un ratio 2 par rapport au plomb [27].

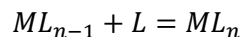
2.2.2.2 Complexation du métal par ajout d'un additif

Un complexe est défini comme une entité moléculaire formée par une liaison majoritairement ionique entre deux ou plusieurs composants, ou, plus rarement, par liaison hydrogène [28]. Les complexes peuvent être stables en solution ou précipiter. Les constantes de complexation associées peuvent être définies de deux manières différentes :

- Les constantes notées β_n correspondent à la formation d'un complexe ML_n entre un métal, noté M, et un nombre n de ligands, notés L. La réaction associée est la suivante :



- Les constantes notées K_n correspondent à la formation d'un complexe ML_n entre un complexe préalablement existant ML_{n-1} et un ligand. La réaction associée s'écrit :



Dans le cas d'une précipitation Ligand – Métal, comme c'est le cas pour les oxalates d'actinides, la complexation en solution du métal par une tierce molécule peut créer une compétition entre cette molécule (l'additif) et le ligand (dans notre cas l'oxalate). Cette différence de disponibilité du métal induite par l'additif peut modifier à la fois la solubilité, la nucléation, les cinétiques de croissance des différentes faces ainsi que l'agglomération. L'utilisation de l'Acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA – Fig 9) illustre tout particulièrement cet effet. En effet, ses propriétés de complexation lui permettent de moduler la morphologie à la fois de l'oxalate de calcium [29], de l'oxalate de samarium [30] ou encore du carbonate de calcium [31]. Dans le cas du carbonate de calcium $CaCO_3$, l'EDTA permet, lors d'une synthèse hydrothermale à 20°C et pH = 9, de modifier à la fois la structure et la

morphologie du solide obtenu. En présence d'EDTA des particules plus allongées sont ainsi formées (Fig 9). De plus, le carbonate de calcium n'est alors que sous sa forme calcite en présence d'EDTA, contre un mélange des formes calcite et aragonite sans additif [31].

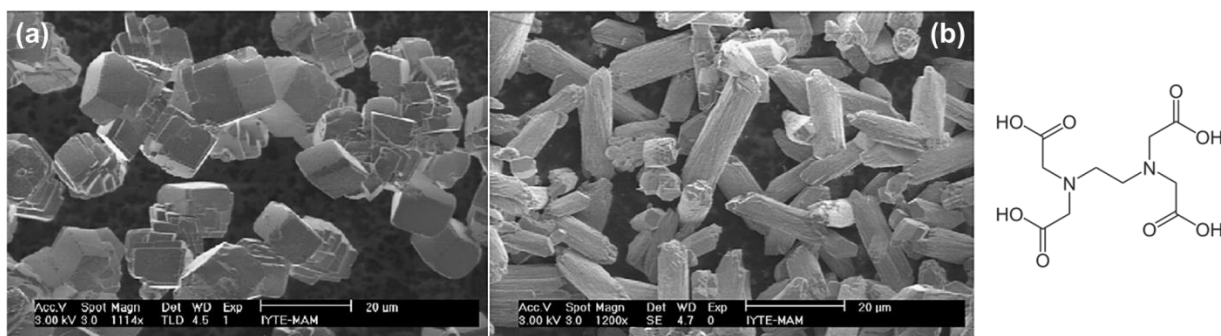


Fig 9 : Micrographies en mode électrons secondaires de carbonates de calcium obtenus par synthèse hydrothermale (a) Sans additif, (b) En présence d'EDTA à 1 g.L⁻¹ [31] ; et structure moléculaire de l'EDTA.

Les modulations de morphologie obtenues par complexation peuvent être très variées car les interactions possibles sont très diverses selon le choix du complexant et que l'influence de ces interactions peut se porter sur toutes les étapes de la cristallisation.

3 Application à la précipitation des oxalates d'actinides

3.1 Structures et morphologies de référence

Il existe une grande variété d'oxalates d'actinides susceptibles d'être obtenus. Ces phases sont notamment référencées dans une récente review d'Abraham *et al.* [32]. Nous nous en tiendrons dans ce paragraphe aux seules structures de plutonium (ou d'actinides ou de lanthanides équivalentes) au degré d'oxydation +III et/ou +IV, utiles à la compréhension de la suite de ce travail.

3.1.1 Oxalate de plutonium (IV)

L'étape de précipitation lors de la conversion oxalique du plutonium à l'échelle industrielle est réalisée à 50°C, à partir de plutonium au degré d'oxydation +IV, ce degré d'oxydation étant le plus stable pour le plutonium en milieu nitrique. **Le produit obtenu est l'oxalate de plutonium hexahydraté de formule Pu(C₂O₄)₂, 6 H₂O.** Dans les conditions du procédé cet oxalate précipite sous la forme de plaquettes carrées, de quelques micromètres de côté et de 0,5 à 1 micromètre d'épaisseur, agglomérées entre elles (Fig 10). Bien qu'elle soit partie intégrante du procédé de conversion du plutonium, la structure de cet oxalate n'est pas connue avec certitude. Elle a cependant été approchée, tout d'abord par Jenkins *et al.*, en

1965, qui décrivent l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté dans une symétrie triclinique dont les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau 1 [33]. Le travail de ces auteurs, étendu à d'autres actinides, a permis de montrer que les oxalates hexahydratés de plutonium (IV), de thorium (IV) et d'uranium (IV) sont iso-structuraux. L'oxalate de neptunium (IV) est également iso-structural de ces derniers [34]. En 2008, Duvieubourg-Garela *et al.* ont pu décrire la structure de l'oxalate d'uranium (IV) hexahydraté dans une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (Tableau 1) [9]. Les paramètres de la maille monoclinique sont liés à ceux de la maille triclinique précédemment décrite par Jenkins *et al.* par la matrice de transformation ($\vec{a}_t = \frac{\vec{a}_m - \vec{b}_m}{2}$; $\vec{b}_t = \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2}$; $\vec{c}_t = \vec{c}_m$) (Fig 10c). La maille monoclinique C2/m présente un volume double de celui de la maille triclinique P-1. La correspondance entre ces deux mailles sera plus largement développée dans le chapitre II. Dans cette structure, bidimensionnelle, chaque ion U⁴⁺ est lié à 4 ligands oxalate bis-bidentates (coordination de 8), et la structure s'organise sous la forme de feuillets de cycles carrés, inscrits dans le plan (\vec{a}, \vec{b}). La cohésion entre les feuillets, empilés suivant la direction \vec{c} , est assurée par les liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillelet (Fig 10) [9].

	Oxalate de plutonium (IV) hexahydraté – JENKINS 1965	Oxalate d'uranium (IV) hexahydraté – DUVIEUBOURG-GARELA 2008
Symétrie	Triclinique P-1	Monoclinique C2/m
a (Å)	6,377 (4)	9,095 (1)
b (Å)	6,377 (4)	8,990 (2)
c (Å)	7,931 (5)	7,905 (1)
α (°)	91,74 (1)	90
β (°)	91,74 (1)	92,21 (1)
γ (°)	89,26 (1)	90
Volume (Å³)	322,2 (4)	645,8 (2)

Tableau 1 : Paramètres de maille calculés pour l'oxalate de plutonium (IV) en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1 par Jenkins *et al.* [33], et pour l'oxalate d'uranium (IV) en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m par Duvieubourg-Garela *et al.* [9].

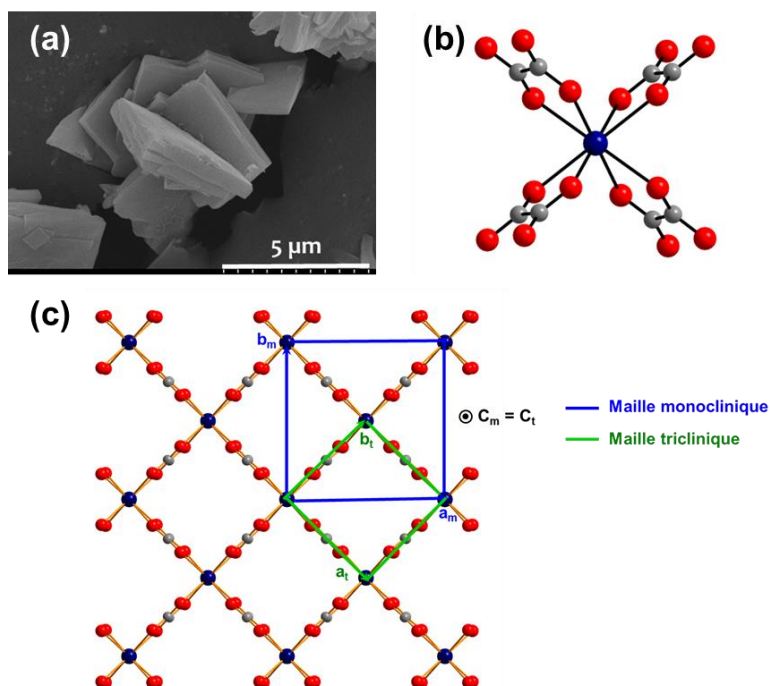


Fig 10 : (a) Oxalate de plutonium (IV) : morphologie obtenue dans les conditions de précipitation oxalique du procédé de conversion oxalique ; et oxalate d'uranium (IV) : (b) Sphère de coordination, et (c) Structure d'un feuillet (les ions U^{4+} sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et de carbone en gris) [9]. Les vecteurs correspondant aux mailles triclinique et monoclinique sont indiqués sur le feuillet.

3.1.2 Oxalate de plutonium (III)

Dans certains procédés de conversion oxalique du plutonium, notamment dans l'objectif d'obtenir des morphologies finales d'oxyde particulières (cf 3.2), la précipitation peut être réalisée à partir de plutonium au degré d'oxydation +III, état d'oxydation généralement obtenu et maintenu par l'utilisation d'un agent anti-nitreux et réducteur en solution nitrique, comme par exemple les ions hydrazinium $N_2H_5^+$. Dans des conditions de précipitation de référence est alors obtenu un **oxalate de plutonium décahydraté de formule $Pu_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 4 H_2O$** , précipitant sous la forme de baguettes de quelques micromètres de long, agglomérées entre elles (Fig 11). Cette structure, de symétrie monoclinique $P2_1/c$, est bidimensionnelle et iso-structurale de la structure des oxalates des lanthanides trivalents les plus légers (La, Ce, Nd, ...). Elle a été étudiée dès les années 60 par Ollendorff et Weigel [35], et résolue dans le cas du plutonium par Runde *et al.* [36]. Dans cette structure, la sphère de coordination de l'ion Pu^{3+} est constituée de 3 molécules d'eau et de 3 ligands oxalate bis-bidentates (coordinnence 9). L'assemblage des polyèdres de coordination dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) forme des feuillets de cycles hexagonaux, comparables à des « nids d'abeilles ». La cohésion entre les feuillets, suivant la direction \vec{b} , est assurée par des liaisons hydrogène (Fig 11).

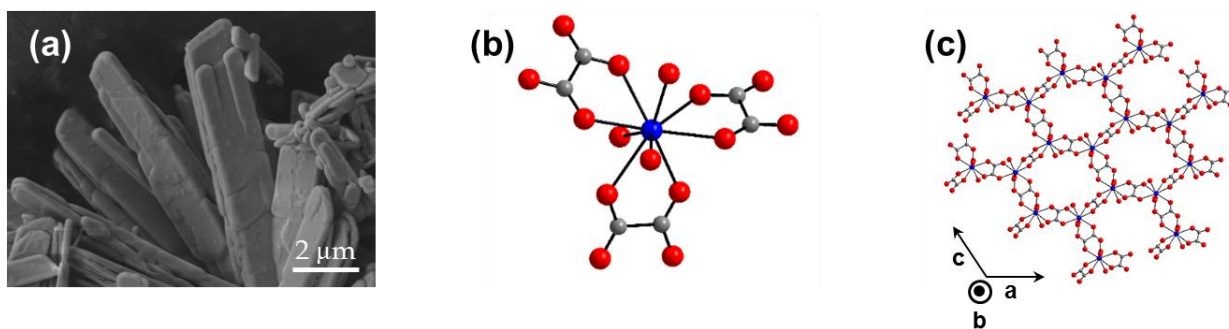


Fig 11 : Oxalate de plutonium (III) : (a) Morphologie obtenue dans des conditions de précipitation oxalique de référence, (b) Sphère de coordination, et (c) Structure d'un feuillet (les ions Pu^{3+} sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et de carbone en gris) [36].

3.1.3 Oxalates d'actinides mixtes

Les oxalates d'actinides mixtes présentent la particularité de posséder un site cristallographique mixte pouvant accueillir indifféremment des ions trivalents ou tétravalents, comme par exemple les couples An(III)/An(IV) ou Ln(III)/An(IV) . La compensation de charge est alors assurée par des monocations, notés M^+ (NH_4^+ , N_2H_5^+ , H_3O^+ , ...), insérés dans les feuillets et/ou les cavités du réseau cristallin. Trois familles d'oxalates mixtes ont été répertoriées suivant la nature des actinides, le degré de substitution des actinides tétravalents par des éléments trivalents, et les conditions de synthèse : **la famille triclinique [37]**, **la famille quadratique [38]** et **la famille hexagonale [39]**. Seule la famille hexagonale sera décrite dans cette partie car c'est le seul type structural à avoir été observé au cours de ces travaux.

La famille hexagonale présente comme formule brute $\text{M}_{2+x}(\text{An}^{\text{IV}})_{2-x}(\text{An}^{\text{III}})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_5, n \text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que cette phase hexagonale peut être obtenue avec $x = 0$, c'est-à-dire sans substitution par un élément trivalent. Dans le cas où seuls le monocation et le métal tétravalent sont présents dans la structure on appelle cette phase « **oxalate double hexagonal** ». Le nom de cette famille provient de la symétrie hexagonale de sa structure, de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (paramètres de maille pour $\text{An(IV)} = \text{U(IV)}$ et $x = 0$: $a = 19,177 (3) \text{ \AA}$ et $c = 12,728 (4) \text{ \AA}$) [39]. Dans cette structure tridimensionnelle, le site mixte cation trivalent / cation tétravalent est entouré de 5 ligands oxalate bis-bidentates (coordinnance 10). L'assemblage des polyèdres ainsi formés crée des canaux hexagonaux, suivant l'axe \vec{c} , dans lesquels sont insérés les monocations compensateurs de charge et les molécules d'eau libres. Les monocristaux de cette famille se présentent généralement sous la forme de baguettes de section hexagonale (Fig 12). Cette structure hexagonale a également pu être résolue dans le cas d'un mélange d'actinides uranium (IV) / plutonium (III), avec $x = 0,7$ [40].

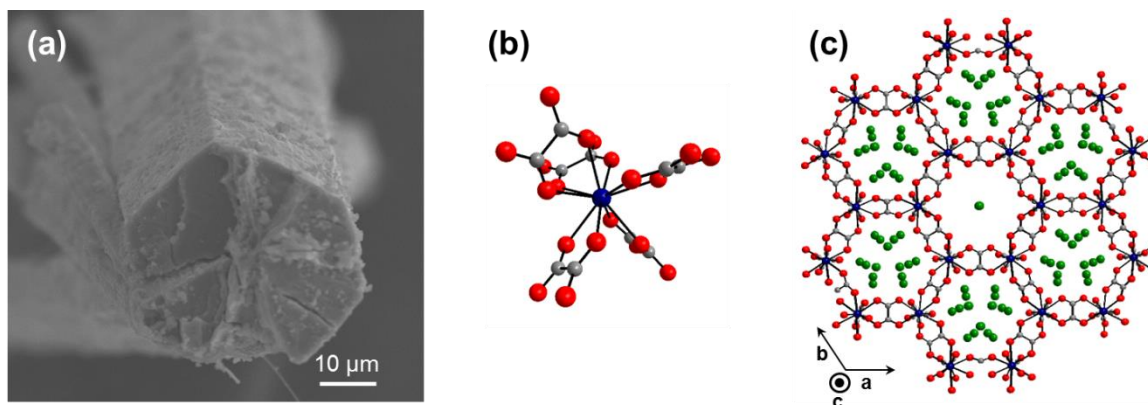


Fig 12 : Oxalate mixte de type hexagonal : (a) Exemple de monocristal, (b) Sphère de coordination, et (c) Projection de la structure suivant l'axe c dans le cas de monocations de type ammonium (les sites mixtes métalliques sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, de carbone en gris, et d'azote en vert) [39].

Dans le cadre de cette thèse le système principalement étudié est l'oxalate de plutonium (IV), de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et de symétrie triclinique P-1 (cf 3.1.1) [33], car c'est le composé précipité au cours du procédé industriel de conversion oxalique mis en œuvre dans les usines AREVA de La Hague.

Le système oxalate de thorium (IV), analogue structural de l'oxalate de plutonium (IV), sera étudié dans un premier temps. En effet le thorium est beaucoup moins radioactif que le plutonium et présente un seul degré d'oxydation, +IV, en solution aqueuse. De plus, dans l'hypothèse du développement de réacteurs nucléaires mettant en œuvre des combustibles à base de thorium, ces études peuvent également revêtir un intérêt dans le cadre des recherches menées sur le cycle du combustible associé au thorium [41] [42].

3.2 Influence sur la morphologie des oxalates d'actinides du protocole de précipitation et du degré d'oxydation

La conversion oxalique du plutonium étant au cœur du procédé de traitement – recyclage du combustible usé, de nombreuses études ont été menées sur l'effet de la modulation du protocole de précipitation sur les oxalates d'actinides trivalents et tétravalents précipités, dans le but notamment de moduler la morphologie ainsi que la surface spécifique de l'oxyde final. Bien que le plutonium soit stable en milieu nitrique au degré d'oxydation +IV, ces études s'intéressent également à la précipitation de l'oxalate de plutonium (III). En effet les calcinations sous air des oxalates de plutonium (III) ou de plutonium (IV) conduisent au même oxyde PuO_2 . Ces études ont été particulièrement nombreuses dans les années 1970 – 1980, dans l'objectif de produire des oxydes de plutonium avec des morphologies et des surfaces spécifiques particulières pour d'autres applications que la production de combustible. Notamment, les propriétés du plutonium 238, émetteur α dont la puissance thermique dissipée est d'environ $0,5 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$, sont utilisées pour fournir des générateurs

thermoélectriques aux applications spatiales [43]. Pour ces applications, le combustible d'oxyde de plutonium 238 doit posséder des propriétés particulières pour conserver une géométrie stable, sans présenter de fissures, sur de longues périodes à des températures supérieures à 1400°C, avec génération d'hélium et des gradients de température importants. Pour cela le combustible PuO₂ recherché doit présenter une densité uniforme, de l'ordre de 80 à 90 % de la densité théorique, et la porosité doit être importante et uniforme en taille et en distribution, d'où l'intérêt de maîtriser la morphologie de l'oxalate de plutonium précipité et de l'oxyde correspondant.

Smith *et al.* ont par exemple étudié l'influence des différents paramètres du mode de précipitation sur la morphologie des oxydes de plutonium obtenus [43]. Leur étude conclut que la morphologie finale dépend du degré d'oxydation du plutonium et des facteurs influençant la sursaturation (concentration des réactifs, température et mode de mélange des additifs). Par contre, la morphologie est indépendante de l'équipement, de la vitesse d'injection des réactifs et de la vitesse d'agitation (croissance des oxalates contrôlée par un régime chimique). Il apparaît que la forme des particules obtenues est dépendante de la valence du plutonium (baguettes pour le Pu(III), plaquettes carrées pour le Pu(IV)). De même, l'état d'agglomération dépend de la méthode de mise en contact des réactifs, et la taille finale des particules augmente avec la solubilité de l'oxalate dans la solution, solubilité qui augmente notamment avec la température et qui évolue en fonction des concentrations d'acide nitrique et d'acide oxalique (Fig 13). Une évolution similaire de la taille des particules en fonction de la solubilité de l'oxalate dans le milieu final a notamment été observée sur l'oxalate de plutonium (III) (Fig 14) [44], l'oxalate de plutonium (IV) [45], l'oxalate de neptunium (IV) [46] ainsi que sur l'oxalate de thorium (IV) [47] [48]. Toutes ces études ont pour point commun de chercher à former des particules d'oxyde final de plus grande taille, plus faciles notamment à filtrer.

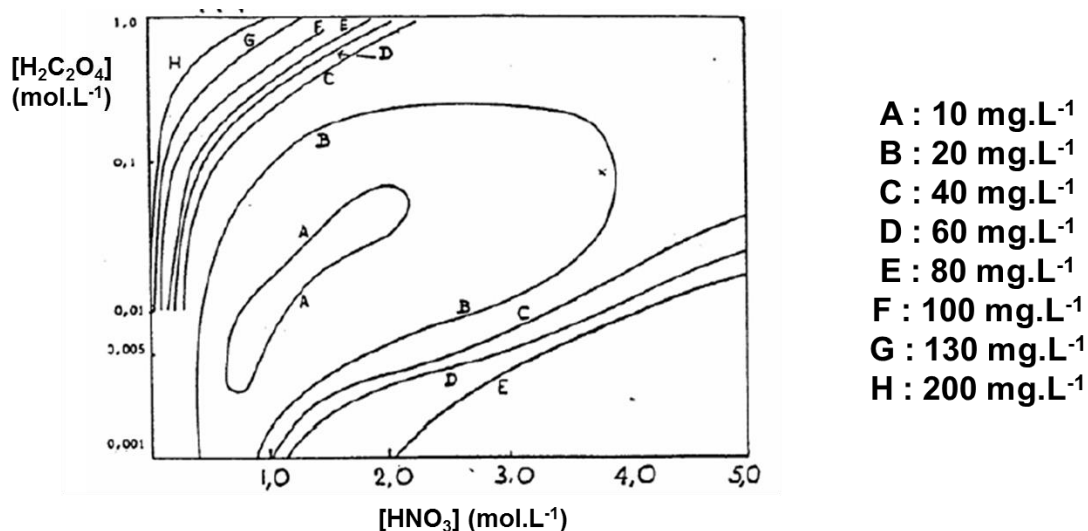


Fig 13 : Evolution de la solubilité, exprimée en mg.L⁻¹ de plutonium dissous, de l'oxalate de plutonium (IV) en fonction à la fois de la concentration d'acide nitrique et de la concentration d'acide oxalique, à 27°C [49].

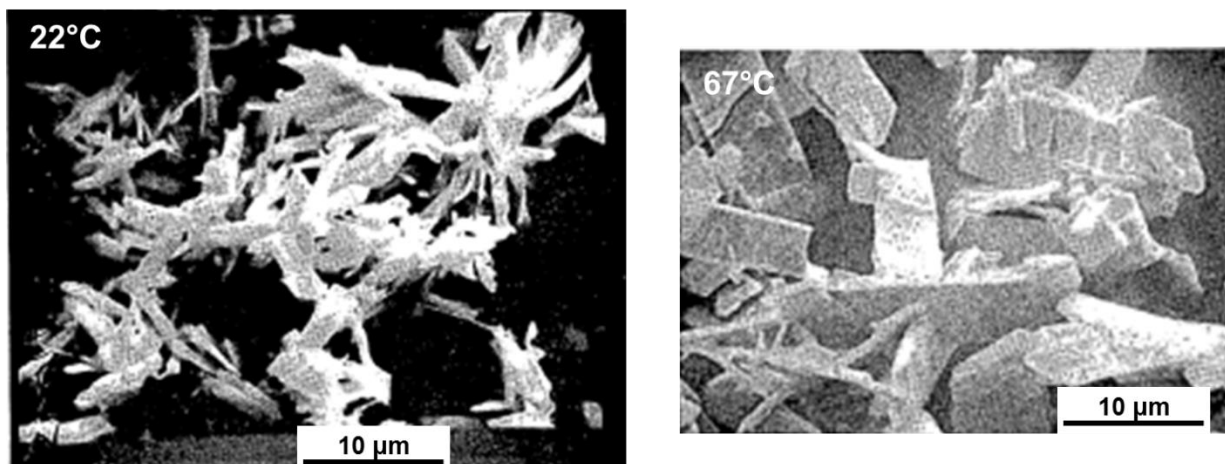


Fig 14 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium PuO_2 provenant de la calcination d'oxalates de plutonium (III) précipités aux températures de 22°C et de 67°C, toutes autres conditions égales par ailleurs [44].

A partir de toutes ces études, il est possible de remarquer que **la morphologie de l'oxalate de plutonium (III) apparaît plus sensible aux conditions de précipitation que celle de l'oxalate de plutonium (IV) [2]**. En effet, la modulation du protocole de précipitation oxalique du plutonium (III) permet d'obtenir une large variété de morphologies d'oxyde de plutonium, avec notamment des rosettes de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. A l'inverse, dans le cas de la précipitation oxalique du plutonium (IV), ce sont toujours des plaquettes carrées qui sont obtenues, dans des états d'agglomération pouvant différer suivant le protocole de synthèse. C'est pourquoi, pour les applications spatiales, bien que le plutonium soit stable en milieu nitrique au degré d'oxydation +IV et qu'une étape supplémentaire de réduction soit nécessaire pour réaliser la conversion oxalique sur le plutonium (III), le prototype de combustible $^{238}\text{PuO}_2$ proposé est synthétisé par conversion oxalique du plutonium (III) plutôt que du plutonium (IV) [2]. Le protocole de précipitation en continu associé a d'ailleurs également pu être étudié [50].

Ces études antérieures sur l'évolution de la morphologie des oxalates d'actinides en fonction du protocole de précipitation apportent plusieurs éléments à prendre en compte dans la suite :

- La morphologie des oxalates d'actinides trivalents apparaît plus modulable suivant les conditions de précipitation que celle des oxalates d'actinides tétravalents.
- La taille des particules obtenues est intimement liée à la solubilité de l'oxalate dans le milieu de précipitation : des particules de dimension plus importante sont obtenues lorsque cette solubilité est plus forte.

Cette solubilité dépend d'ailleurs fortement de la concentration d'acide nitrique, de l'excès d'acide oxalique, ainsi que de la température [51]. De nombreuses études s'y sont intéressées. La plus marquante est celle de Mandleberg *et al.*, en 1961, qui a permis de dresser l'évolution de la solubilité de l'oxalate de plutonium (IV) en fonction à la fois de la concentration d'acide nitrique et de l'excès d'acide oxalique (Fig 13) [49].

3.3 Utilisation des additifs pour la modulation de la morphologie d'oxalates d'actinides trivalents [52]

La première thèse réalisée sur la modulation de la morphologie de l'oxalate de plutonium *via* l'utilisation d'additifs (Anne-Lise Vitart, [52]) a fort logiquement été centrée sur **les oxalates d'actinides trivalents, et plus particulièrement l'oxalate de plutonium (III)**. L'influence de l'ajout d'additifs a d'abord été testée en inactif sur le néodyme (III). Pour cette étude les synthèses ont été réalisées dans des conditions reproductibles dont le protocole est représenté sur la Figure 15.

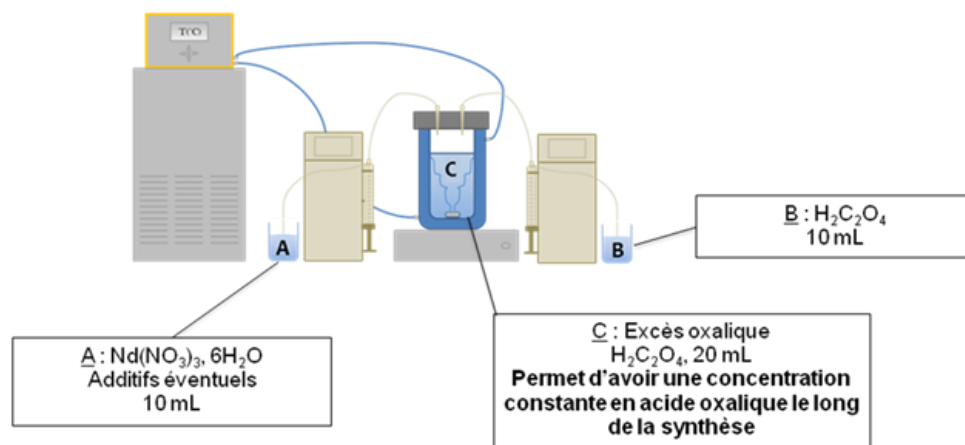


Fig 15 : Protocole de précipitation de l'oxalate de néodyme (III) [52].

La précipitation est réalisée dans un milieu à température contrôlée, sous agitation, et avec une acidité nitrique de 1 mol.L^{-1} . Les solutions A, d'oxalate de néodyme, et B, d'acide oxalique, sont ajoutées en même temps dans un réacteur à effet vortex, contenant, préalablement à cet ajout, un léger excès d'acide oxalique (solution C). Le précipité obtenu est alors filtré, lavé, séché à l'air ambiant puis analysé par Infra-Rouge (IR), Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). A température ambiante et sans additif l'oxalate de néodyme de référence, de formule $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, est obtenu. La morphologie correspondante se présente sous la forme de baguettes de 3 à 8 μm de long sur environ 1 μm de large et 1 μm de haut (Fig 16a).

Deux additifs aux propriétés remarquables ont été utilisés au cours de cette thèse : le glycérol et l'acide nitrilotriméthylphosphonique (NTMP), dont les structures sont représentées dans le Tableau 2.

Glycérol	NTMP
<chem>OCC(O)CO</chem>	<chem>OP(=O)(O)CN(CP(=O)(O)O)CP(=O)(O)O</chem>

Tableau 2 : Structures moléculaires du glycérol et du NTMP.

Le glycérol, ajouté à température ambiante pour 50 % en volume de la solution C, avant l'ajout des solutions A et B, permet l'obtention de particules sous forme de coussins (Fig 16b). De plus l'analyse par DRX révèle une insertion de molécules de glycérol à l'intérieur de la structure de référence. L'effet du glycérol est attribué à la fois à sa viscosité, permettant le ralentissement de la diffusion des ions en solution, ce qui impacte la vitesse de croissance et d'agglomération des particules, et également à son effet complexant sur le métal [26].

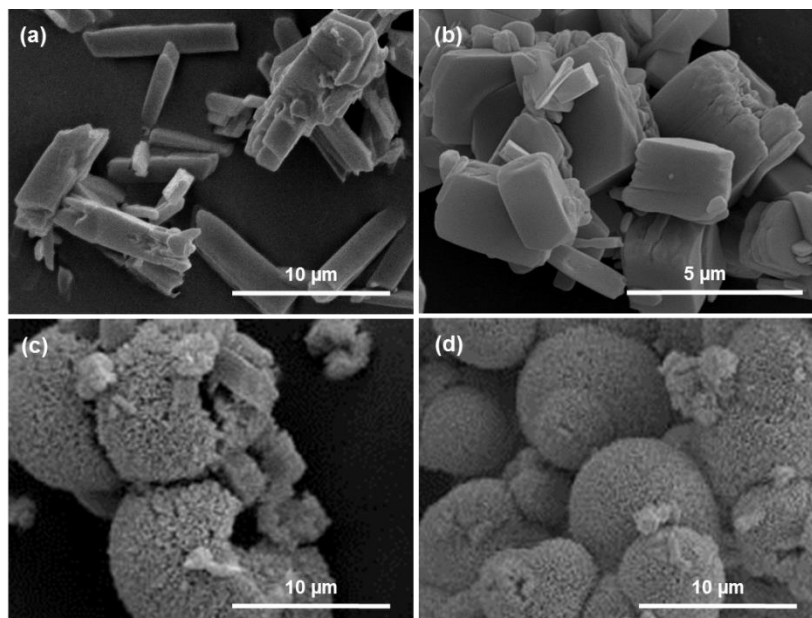


Fig 16 : Micrographies en mode électrons secondaires (a, b, c) d'oxalates de néodyme obtenus par précipitation (a) Sans additif, (b) En présence de glycérol, et (c) En présence de NTMP ; et (d) De l'oxyde de néodyme obtenu après calcination de l'oxalate (c) [52].

L'utilisation du NTMP, ajouté à température ambiante à la solution A de nitrate de néodyme avec un rapport $(\text{Nd}/\text{NTMP}) = (2/1)$, permet une modification à la fois structurale et morphologique de l'oxalate de néodyme précipité. En effet un hydrate supérieur de l'oxalate de néodyme de formule $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ est obtenu. Celui-ci présente la même sphère de coordination que l'oxalate de néodyme de référence mais une structure tridimensionnelle [53] au sein de laquelle les cycles à 6 chaînons ne sont pas fermés mais se présentent sous la forme d'hélices reliées entre elles par des ponts oxalate. La morphologie associée correspond à des sphères de quelques micromètres de diamètre, d'aspect rugueux et agglomérées entre elles (Fig 16c). La conservation de la morphologie après calcination en oxyde a été confirmée (Fig 16d). Le NTMP, référencé comme complexant des lanthanides [54], est également capable d'influer sur la morphologie d'autres solides précipités, comme par exemple celle du sulfate de calcium [55]. Dans le cas de l'oxalate de néodyme (III), le NTMP influence la précipitation par complexation du métal. La compétition entre le NTMP et l'oxalate entraîne un ralentissement de la formation des particules lors de la précipitation oxalique. La complexation entre le néodyme (III) et le NTMP a été étudiée en solution nitrique par spectrophotométrie UV-visible, notamment autour de 740 nm et de 795 nm, là où apparaissent les bandes correspondantes aux transitions électroniques $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ du néodyme (III). Pour des concentrations croissantes de NTMP, un décalage de

ces bandes est observé (Fig 17). Ce décalage témoigne d'une modification de l'énergie et de la symétrie des sous-niveaux électroniques de l'ion néodyme (III), due à une modification de la coordination du cation. Une simulation des spectres UV-Visible par chimiométrie permet de mettre en évidence la formation d'un complexe unique (1:1) de type « ML » entre le néodyme (= M) et le NTMP (= L).

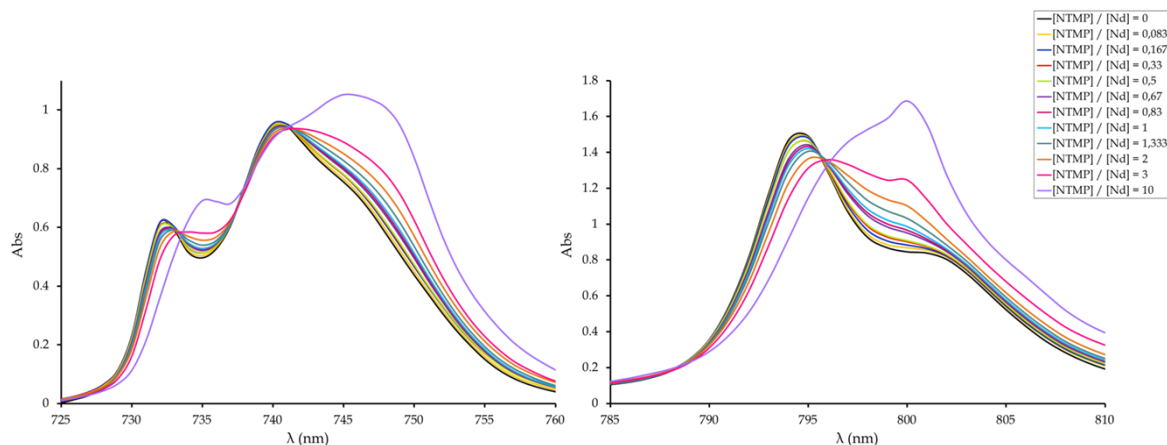


Fig 17 : Spectres d'absorption UV-Visible du néodyme (III) autour de 740 et de 795 nm pour différents rapports [NTMP]/[Nd] [52].

Au cours de ce travail, les orientations structurales et morphologiques obtenues sur le système simulant oxalate de néodyme (III) ont été transposées avec succès au système oxalate de plutonium (III), à l'exception de la formation de l'hydrate supérieur de l'oxalate en présence de NTMP.

3.4 Limitations de l'étude précédente pour un procédé industriel

Le travail décrit dans la partie précédente a donc mis en évidence la possibilité de modifier la morphologie et la structure d'oxalates de lanthanides et d'actinides trivalents grâce à l'utilisation d'additifs lors de la précipitation. De plus, l'étude réalisée sur le NTMP souligne l'influence de la complexation du métal par l'additif pour expliquer les morphologies obtenues. Cependant, les études présentées sur le glycérol et sur le NTMP ne sont pas transposables dans le cadre d'un procédé industriel de synthèse d'oxydes d'actinides. En effet, dans le cas du glycérol, les quantités utilisées (50 % en volume dans le vortex C avant la précipitation) sont trop importantes pour un procédé, notamment du fait de la forte viscosité et de la possible hydrolyse en milieu acide du glycérol, ainsi que du risque de production d'oxydes d'azote gazeux par réaction entre l'alcool et l'acide nitrique.

Lors de l'utilisation du NTMP, il apparaît que la complexation préalable du néodyme par le phosphonate est en partie conservée à l'état solide, puisqu'à la fois les spectres Infra-Rouge et les spectres de fluorescence X mettent en évidence la présence de phosphore dans l'oxalate précipité. De plus, après calcination de cet oxalate, l'oxyde final obtenu présente lui

aussi une persistance du phosphore comme l'indique la présence des bandes de vibration des liaisons P-O autour de 1000 cm^{-1} sur son spectre Infra-Rouge (Fig 18) [56]. Cette rétention du phosphore dans le précurseur oxalate et dans l'oxyde final est incompatible avec les critères de pureté imposés pour une utilisation des oxydes d'actinides comme matière première pour la fabrication de combustibles nucléaires.

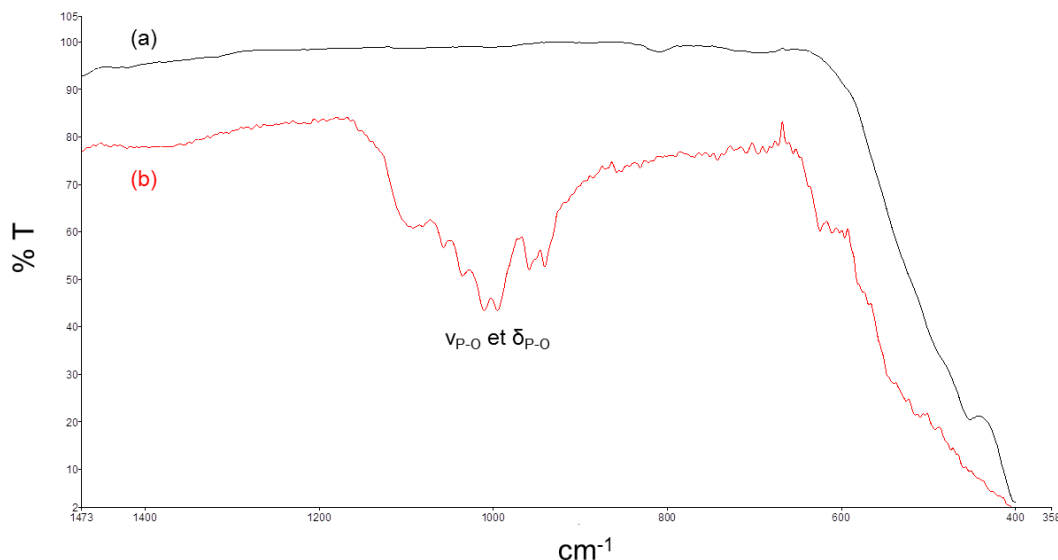


Fig 18 : Spectres IR d'oxydes de néodyme obtenus par calcination (a) D'un oxalate précipité sans additif, et (b) D'un oxalate précipité en présence de NTMP.

De plus, la mise en œuvre d'un procédé de conversion du plutonium au degré d'oxydation +III nécessite une étape supplémentaire de réduction du plutonium par ajout d'un agent réducteur. Pour toutes ces raisons cette étude ne peut être directement transposée dans un cadre industriel. Cependant, ce travail de thèse a permis de montrer la faisabilité d'une orientation de la morphologie des oxalates d'actinides *via* l'ajout d'additifs complexants lors de la précipitation oxalique, et de proposer un début de compréhension du mode d'action de ces additifs. **Cette étude a donc permis d'ouvrir une voie encore inexplorée pour la modulation de la morphologie d'oxalates d'actinides tétravalents, voie qui sera au cœur du travail décrit dans ce manuscrit.**

3.5 Axes de recherche pour la modulation de la morphologie d'oxalates d'actinides tétravalents

Sur la base des travaux précédents, l'utilisation d'additifs complexant les actinides tétravalents et capables d'entrer en compétition avec les oxalates a été retenue. De plus un cahier des charges a été défini afin que les additifs répondent aux conditions fixées par le procédé industriel. Le contenu du cahier des charges a été établi de la manière suivante :

- **Molécule apte à complexer un cation actinide ou lanthanide** – présentant donc des sites électrodonneurs – grâce à la présence d'atomes d'oxygène et/ou d'azote. Les cations actinide étant des acides de Lewis durs selon la théorie HSAB (cf ANNEXE 2), il est attendu que l'oxygène permette une meilleure complexation de ces cations que l'azote, d'autant qu'en milieu très acide il y a un risque de protonation des atomes d'azote [57]. **Cependant, il faut aussi que cette complexation du cation par l'additif ne limite pas le rendement de la précipitation oxalique.**
- **Molécule « CHON »**, c'est-à-dire ne possédant que des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, pour assurer son élimination au moins sous forme gazeuse lors de l'étape de calcination.
- Molécule soluble, efficace et résistante en solution aqueuse d'acide nitrique, à pH < 1.
- Molécule résistante à l'irradiation, tous les actinides étant radioactifs.
- Molécule dont la toxicité doit être la plus faible possible afin de limiter les risques liés à son utilisation.
- Molécule accessible commercialement ou synthétisable aisément.

Pour s'assurer que ces critères soient satisfaits, notamment en ce qui concerne la résistance au milieu nitrique et à l'irradiation, les recherches d'additifs ont été orientées sur les molécules déjà utilisées ou dont l'utilisation est envisagée dans le cycle du combustible nucléaire. De plus la review de Hancock propose quelques règles pour l'efficacité des ligands lors de la complexation de métaux [58] :

- L'ajout de groupes présentant des atomes d'oxygène sur un ligand renforcera la stabilité des complexes associés, principalement pour les cations les plus volumineux.
- La capacité de complexation liée à un atome d'azote sera d'autant plus forte que cet atome sera basique (disponibilité du doublet non liant de l'azote).
- L'utilisation de ligands pouvant générer de la gêne stérique déstabilisera principalement les complexes avec les cations les moins volumineux.
- Les ligands dont le site électrodonneur principal est un groupe carbonyle seront les plus efficaces dans l'ordre amide > cétone > aldéhyde > ester.
- Les macrocycles donneurs (éther-couronnes, cryptands, ...) sont appropriés pour la complexation de cations métalliques volumineux.

La recherche d'additifs complexants susceptibles de moduler la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents a été menée sur la base de l'ensemble de ces considérations.

4 Recherche d'additifs complexant les actinides tétravalents

Plusieurs familles de molécules organiques ont été étudiées et comparées au cahier des charges précédemment défini : les acides carboxyliques, les amides, les acides aminés, les acides hydroxamiques et les molécules séquestrantes (DOTA, éther-couronnes). D'autres molécules, bien que non complexantes des actinides, peuvent également présenter un intérêt et sont décrites dans une seconde partie.

4.1 Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques, famille à laquelle appartient l'acide oxalique, sont des composés organiques bien connus. Au vu de leurs propriétés et de leur grande accessibilité, leurs complexes et précipités avec les actinides ont été largement étudiés [59]. Certaines constantes de complexation ont été mesurées. A titre d'exemple, des complexes (métal:ligand) (1:1) à (1:3) ont été mis en évidence par spectrophotométrie UV-Visible entre l'uranium (IV), le neptunium (IV), le plutonium (IV) et l'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA) [60]. Les constantes de complexation β_3 des complexes (1:3) à 20°C sont référencées dans le Tableau 3.

Actinide	[HClO ₄] (mol.L ⁻¹)	Log β_3 ($\pm 0,9$)
U(IV)	0,1	13,3
Np(IV)	0,1	13,4
Pu(IV)	0,3	14,5

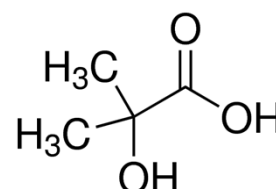


Tableau 3 : Constantes de complexation β_3 à 20°C des complexes (1:3) d'actinides tétravalents avec l'HIBA en fonction des conditions d'acidité perchlorique ; et molécule d'HIBA [60].

Bien qu'il soit difficile de comparer les constantes de complexation déterminées pour le plutonium (IV) avec les autres actinides tétravalents (acidité différente), la complexation apparente plus importante de cet acide envers le plutonium confère à l'HIBA un intérêt tout particulier.

En plus de complexer, voire de précipiter, les actinides tétravalents, les acides carboxyliques peuvent également influencer sur la cristallisation. Par exemple, l'acide citrique, dont la constante de complexation (1:1) avec le plutonium (IV), $\log(K_1)$, est équivalente à 15,3 (force ionique de 0,5 mol.L⁻¹) [57], est également référencé comme un inhibiteur de la croissance du carbonate de calcium [61]. En effet, les vitesses de croissance du carbonate de calcium ont été mesurées par la méthode dite de sursaturation constante (vitesses de croissance

calculées à partir du volume de solutions d'alimentation nécessaire pour maintenir une sursaturation et un pH constants). Celles-ci diminuent d'un ordre de grandeur en présence d'acide citrique.

Ces capacités de complexation et de modulation de la croissance cristalline, en plus du caractère « CHON » des acides carboxyliques, font que cette famille de composés présente un intérêt particulier dans le cadre de notre étude.

4.2 Les amides

Les amides sont des dérivés d'acide contenant un groupe carbonyle avec un atome d'azote en position alpha. Cette famille de dérivés d'acide est la moins réactive et par conséquent la plus stable, notamment en milieu acide. Plusieurs classes d'amides seront considérées dans la suite (Tableau 4) :

- Les monoamides, contenant une fonction amide unique dans leurs structures.
- Les diamides ou malonamides, contenant deux fonctions amide dans leurs structures.
- Les diglycolamides, contenant 2 fonctions amide dans leurs structures ainsi qu'une fonction éther-oxyde entre les deux parties amide.
- Les pyrrolidones, qui sont des γ -lactames se présentant sous la forme de cycles à cinq chaînons, en incluant l'azote et le carbone de la fonction amide.

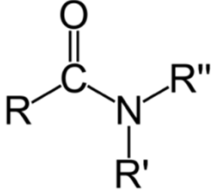
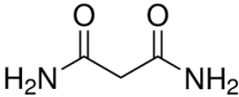
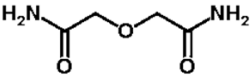
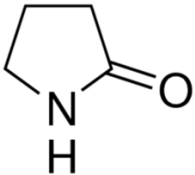
Monoamide	Malonamide	Diglycolamide	Pyrrolidone
			

Tableau 4 : Squelettes des 4 classes d'amides considérées.

Les amides possèdent des capacités de complexation particulières pour les actinides, et leur solubilité en milieu aqueux ou organique peut être modulée suivant les substituants alkyle qui leur sont ajoutés. De ce fait ils sont généralement envisagés pour les étapes de séparation et de purification des actinides par extraction liquide / liquide.

4.2.1 Les monoamides

Beaucoup d'études s'intéressent à la complexation et l'extraction des actinides tétravalents par les monoamides, d'autant qu'elles présentent une bonne résistance à l'irradiation [62]. Ainsi, Ruikar *et al.* ont synthétisé des complexes de Pu(IV) et d'U(VI) avec des monoamides et des malonamides [63]. Les complexes de plutonium (IV) avec le dibutylhexanamide (DBHA) et le dibutyloctanamide (DBOA) ont été obtenus par extraction en solution organique et caractérisés par Infra-Rouge, spectrophotométrie UV-Visible, analyse thermogravimétrique et RMN ^1H . Ces analyses ont révélé que les complexes sont de la forme $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{A}$, A étant le monoamide, qui se lie au plutonium *via* la double liaison $\text{C}=\text{O}$. Grâce à cette complexation, la faisabilité de l'extraction du plutonium (IV) et de l'uranium (VI) par les monoamides a pu être démontrée dès les années 1990 [64]. Cependant, ces études ont également démontré que l'extraction du plutonium (IV) n'est pas réalisée dès lors que la monoamide considérée possède des substituants ramifiés, du fait d'une diminution de la complexation due à la gêne stérique [65].

Bien que moindre par rapport à l'importance de la ramification des substituants, la longueur des chaînes alkyle linéaires a également son importance sur l'extraction des actinides tétravalents [66]. En effet, il apparaît qu'en augmentant la longueur des deux chaînes linéaires présentes sur l'atome d'azote de 3 et 4 carbones à 7 et 8 carbones par chaînes, le coefficient de distribution d'extraction du thorium (IV) diminue, indiquant que l'augmentation de la taille des substituants, même linéaires, diminue la capacité de complexation des monoamides pour les actinides tétravalents. En réalité il s'agit d'une compétition entre les effets inductifs et les effets stériques. En effet, d'une part, plus les chaînes carbonées sont longues et plus l'effet inductif donneur de celles-ci est élevé, rendant la charge partielle sur l'atome d'azote, et donc son caractère complexant, plus importante. Mais, d'autre part, plus la longueur de ces chaînes augmente et plus la gêne stérique est importante, ce qui déstabilise les complexes associés. Un compromis est donc nécessaire pour obtenir la complexation la plus efficace des actinides tétravalents.

4.2.2 Les malonamides

Les malonamides sont le plus souvent considérées pour l'extraction des éléments trivalents, car elles sont plus complexantes que les monoamides. Pour les éléments tétravalents, l'utilisation des malonamides, plus compliquées à produire que les monoamides, n'est pas nécessaire, l'extraction étant déjà très performante avec les monoamides. Cependant, certaines études sur les monoamides ont été étendues aux malonamides et révèlent que la complexation d'un ion Pu^{4+} par les malonamides implique deux [63] ou trois amides [67].

4.2.3 Les diglycolamides

Des trois premières classes d'amides référencées, les diglycolamides sont les plus complexantes car elles possèdent le plus grand nombre de sites électronégatifs. Leur complexation des actinides tétravalents révèle qu'à l'inverse du TBP, une diglycolamide comme la TODGA (N,N,N',N'-TétraOctylDiglycolAmide) extrait préférentiellement le plutonium (IV) par rapport à l'uranium (VI) dans des solvants peu polaires. L'étude de la complexation du plutonium (IV) par la TMDGA (M = Méthyle) par spectroscopie UV-Visible [68] et par calculs semi-quantiques (DFT) [69] permet de proposer un complexe de formule $[\text{Pu}(\text{TMDGA})_3](\text{NO}_3)_4$, dans lequel seule la TMDGA fait partie de la sphère de coordination du métal. Les ions nitrate, quant à eux, assurent la compensation de charge.

Comme pour les monoamides, l'efficacité de la complexation en fonction de la longueur des substituants carbonés a été étudiée [70], révélant que **plus les chaînes alkyle présentes sur les diglycolamides sont courtes et plus la molécule est à la fois soluble en phase aqueuse et efficace pour la complexation des actinides. Dans le cadre de notre étude nous aurons donc tout intérêt à utiliser des diglycolamides présentant les substituants les moins volumineux possible.**

4.2.4 Les pyrrolidones

Le Tableau 5 donne la structure moléculaire de la 2-pyrrolidone et de deux de ses dérivés, obtenus par substitution de l'hydrogène porté par l'azote.

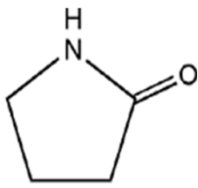
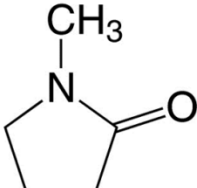
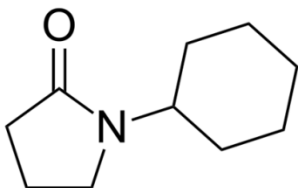
2-Pyrrolidone	N-Méthyl Pyrrolidone (NMP)	N-CyclohexylPyrrolidone (NCP)
		

Tableau 5 : Molécules de 2-pyrrolidone, de N-Méthylpyrrolidone, et de N-Cyclohexylpyrrolidone.

La présence de la fonction amide associée à une forte contrainte de cycle confère aux pyrrolidones des propriétés complexantes très intéressantes dans le cas des actinides, notamment les actinides hexavalents et tétravalents. Il est également à noter que la N-Méthylpyrrolidone (NMP) peut être utilisée comme solvant, qui a alors la propriété d'être un des rares solvants aprotique et polaire. Enfin il apparaît que la tenue de ces molécules sous irradiation est correcte puisque sous une irradiation gamma de 1MGy, environ 20% de

la N-ButylPyrrolidone (NBP) seulement est dégradé, ce qui est jugé satisfaisant pour une utilisation dans l'aval du cycle du combustible nucléaire [71]. La dégradation des pyrrolidones sous irradiation gamma génère de l'acide oxalique et de l'acide acétique. Toutes ces considérations, en plus de leur caractère « CHON » qui en fait des molécules labiles lors d'une calcination, permettent d'envisager l'utilisation des pyrrolidones au sein d'un procédé de conversion des actinides dans le cadre du traitement-recyclage des combustibles usés.

Ainsi, un procédé de synthèse d'oxydes d'actinides, basé sur une précipitation des actinides par des pyrrolidones suivie d'une calcination, a été proposé dans les années 2000. De nombreuses études se sont donc intéressées à la précipitation des actinides par les pyrrolidones, la plus étudiée étant la NCP [72] [73] [74] [75]. Ces études ont permis de démontrer que **la NCP précipite les actinides hexavalents dans des conditions stoechiométriques, les actinides tétravalents pour des excès au minimum d'un facteur 4 de NCP par rapport à l'actinide, et qu'elle ne précipite pas les actinides trivalents ou pentavalents**. La coprécipitation NCP–U(VI)–Pu(IV ou VI) est également réalisable. Un procédé en plusieurs étapes à partir d'une solution d'actinides non séparés a pu être proposé pour précipiter sélectivement l'uranium et le plutonium, et donc limiter les étapes de séparation - purification généralement nécessaires (Fig 19). Celui-ci peut être résumé de la manière suivante :

- Première précipitation avec une quantité de NCP juste suffisante pour précipiter une partie de l'uranium (VI), en laissant le plutonium (IV) en solution, afin d'obtenir après calcination un oxyde d'uranium pour produire du combustible UO_2 .
- Oxydation du plutonium restant en solution au degré d'oxydation +VI.
- Deuxième précipitation, mixte cette fois, de l'uranium (VI) et du plutonium (VI) (30% de plutonium) avec un fort excès de NCP. Ce deuxième précipité permet alors d'obtenir directement un oxyde mixte (production de combustible MOX).

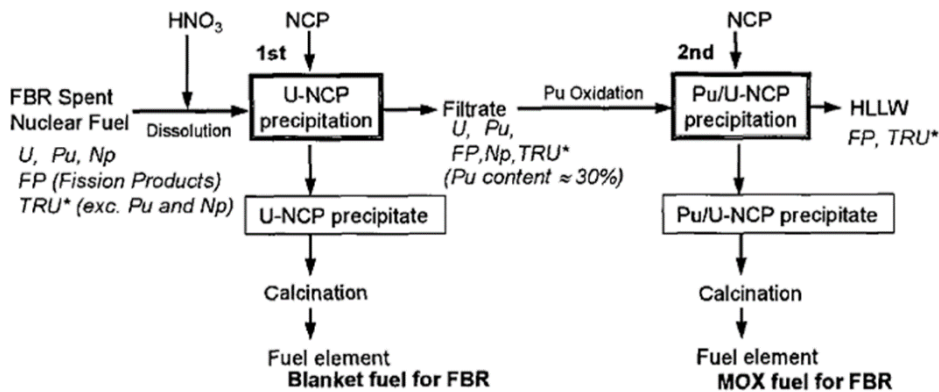


Fig 19 : Schéma du procédé pour le recyclage de l'uranium et du plutonium contenus dans le combustible nucléaire utilisé par précipitation avec la NCP [73].

La structure du solide obtenu entre l'actinide et la NCP n'a pas été résolue dans le cas des actinides tétravalents, car le solide précipité est extrêmement visqueux. Par contre, une résolution structurale a pu être réalisée dans le cas des actinides hexavalents, uranium (VI)

[76] [77] et plutonium (VI) [78] et montre la présence de deux molécules de NCP pour un ion uranyle ou plutonyle. La liaison An(VI)–NCP se fait au niveau de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de la NCP. L'importance de l'hydrophobicité des groupements cyclohexyle pour la précipitation de ce solide est également soulignée, ces cycles étant placés à l'extérieur de la structure et permettant la répulsion avec les molécules d'eau, et donc la formation du solide. D'ailleurs, **les actinides ne précipitent pas avec des pyrrolidones très peu hydrophobes comme la NMP ou la NEP (E = Ethyle) [79].**

4.3 Les acides aminés

Les acides aminés sont, comme leur nom l'indique, des molécules possédant à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine. Ils possèdent donc au minimum deux groupements électrodonneurs. Nous définissons ici comme acide aminé toute molécule possédant *au minimum* une fonction acide carboxylique et une fonction amine, comme c'est le cas pour bon nombre de complexants bien connus des métaux que sont l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), ou encore l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) (Tableau 6).

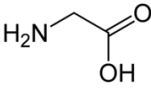
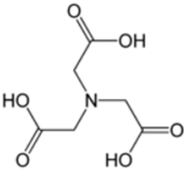
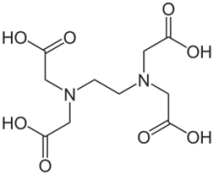
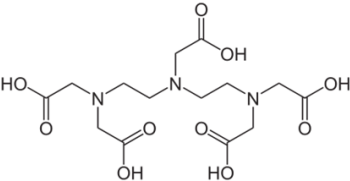
Glycine	NTA	EDTA	DTPA
			

Tableau 6 : Molécules de glycine, d'acide nitrilotriacétique (NTA), d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), et d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA).

La complexation du plutonium (IV) par l'EDTA en fonction du pH été étudiée en solution aqueuse par spectrométrie UV-Visible, titrage potentiométrique et voltamétrie cyclique [80]. L'étude s'intéresse notamment à la spéciation des espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration d'EDTA par rapport à celle de l'ion Pu⁴⁺ (Fig 20). Celle-ci révèle que, pour des pH inférieurs à 4, l'espèce prédominante dans le cas de concentrations équimolaires d'EDTA et de plutonium (IV) est le complexe (1:1) PuY, Y⁴⁻ étant le tétra-anion complètement déprotoné de l'EDTA. A ces pH acides l'EDTA est pourtant censé être entièrement protoné (première acidité : pKa = 2,2). **Ainsi, il apparaît que malgré les propriétés acido-basiques de l'EDTA un complexe orange entre l'anion « basique » de l'EDTA et le plutonium (IV) est formé pour des acidités élevées. Ceci peut être expliqué**

par une compétition entre les protons et le plutonium pour se lier avec l'EDTA, compétition favorable aux ions Pu^{4+} . Ce raisonnement peut être transposé à toutes les fonctions acide carboxylique et tend à montrer que le caractère complexant apparent de ces fonctions augmente en diminuant l'acidité du milieu. Le logarithme de la constante de formation de ce complexe PuY est évalué à $\log \beta = 26,4$.

La modification des conditions chimiques montre, d'une part, que l'augmentation du pH induit l'apparition d'ions hydroxyde dans le complexe, et d'autre part que l'augmentation de la concentration d'EDTA en solution jusqu'à être double de celle du plutonium (IV) permet la formation du complexe (1:2) PuY_2^{4-} . A un pH égal à 2, avec cette concentration double d'EDTA par rapport à l'ion Pu^{4+} , l'espèce PuY reste majoritaire mais n'est désormais plus seule en solution, le complexe PuY_2H_3^+ étant également présent (Fig 20).

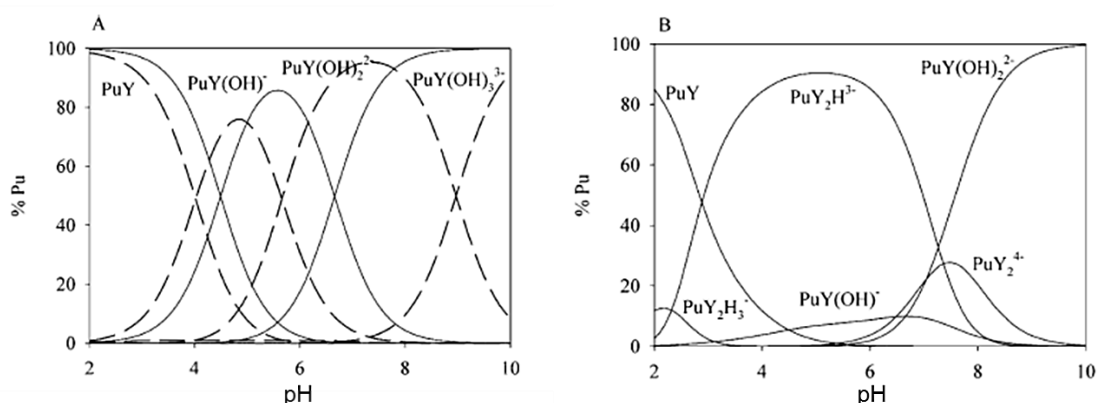


Fig 20 : Diagrammes de prédominance en fonction du pH des espèces de plutonium (IV) présentes en solution aqueuse contenant de l'EDTA en concentration (A) Equimolaire à celle du plutonium, et (B) Double de celle du plutonium [80].

L'acide nitrilotriacétique (NTA) est également un acide aminé complexant des actinides. En effet, des constantes de complexation non négligeables ont pu être mesurées entre le NTA et les actinides tétravalents (Tableau 7) [81]. Les constantes de complexation apparentes mesurées sont particulièrement élevées avec le plutonium (IV) (à des acidités différentes cependant).

Actinide	Log K_1	Log K_2
Th^{IV}	$14,6 \pm 0,3$ ([HNO_3] = 1 mol.L ⁻¹)	$11,7 \pm 0,8$ ([HNO_3] = 1 mol.L ⁻¹)
U^{IV}	$15,6 \pm 0,8$ ([HNO_3] = 0,8 mol.L ⁻¹)	$13 \pm 0,8$ ([HNO_3] = 0,2 mol.L ⁻¹)
Np^{IV}	$16,4 \pm 0,2$ ([HNO_3] = 0,5 mol.L ⁻¹)	$14,2 \pm 0,5$ ([HNO_3] = 0,3 mol.L ⁻¹)
Pu^{IV}	$17,4 \pm 0,2$ ([HNO_3] = 0,5 mol.L ⁻¹)	$15,2 \pm 0,5$ ([HNO_3] = 0,3 mol.L ⁻¹)

Tableau 7 : Constantes de stabilité apparentes de complexes d'actinides (IV) avec le NTA [81].

Il est donc possible d'envisager l'utilisation des acides aminés comme additif dans le cadre de la précipitation oxalique, en milieu acide. Un ratio (Acide aminé / Actinide) de 2 au minimum paraît le mieux adapté pour s'assurer d'une complexation complète de l'actinide en solution.

4.4 Les acides hydroxamiques

Les acides hydroxamiques sont des composés dont le groupe fonctionnel est constitué par une hydroxylamine et un carbonyle. Ils présentent donc trois atomes électrodonneurs, deux oxygènes et un azote, localisés de manière très rapprochée dans le squelette de la molécule (Fig 21). Les plus utilisés sont l'acide acétohydroxamique (AHA), présentant un substituant éthyle, et l'acide formohydroxamique (FHA), présentant un substituant méthyle. L'hydrogène de la partie hydroxylamine est labile et le pKa de l'AHA est référencé à 9,40 à 25°C [82]. Les acides hydroxamiques s'hydrolysent lentement en milieu acide en hydroxylamine et en acide carboxylique. L'hydroxylamine ainsi formée, ainsi que les acides hydroxamiques eux-mêmes, sont des réducteurs des actinides, ce qui provoque en milieu acide la réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) sur des temps de l'ordre de quelques heures [83] [84].

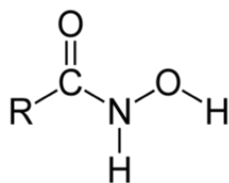


Fig 21 : Structure générale des acides hydroxamiques.

Les acides hydroxamiques présentent des propriétés complexantes très intéressantes vis-à-vis des actinides tétravalents, référencées plus particulièrement pour le plutonium (IV). Ainsi, la complexation du plutonium (IV) par l'AHA a pu être suivie par spectrométrie UV-Visible en solution aqueuse d'acide nitrique, à différents pH [85], montrant que **la complexation du plutonium (IV) par l'AHA est réalisée, même pour des faibles pH (de l'ordre de 0,4)**. La stoechiométrie des complexes Pu(IV) – AHA considérés va de (1:1) à (1:4). Le grand nombre d'espèces présentes en solution aqueuse d'acide nitrique de plutonium (IV) et d'AHA (présence de complexes ternaires Pu-NO₃-AHA et des espèces générées par la réduction du plutonium (IV) par l'AHA) rend difficile l'évaluation des constantes de complexation du plutonium par ce ligand. Cependant, en milieu acide perchlorique, dans lequel la spéciation est plus simple, la constante de stabilité apparente du complexe (1:1) Pu(AHA)³⁺ a pu être évaluée à $\log \beta = 14,3 \pm 0,03$ (à pH = 0 et une force ionique de 1 mol.L⁻¹ d'acide perchlorique) [86].

L'étude de la complexation d'actinides et de lanthanides à différents degrés d'oxydation par les acides hydroxamiques permet, quel que soit l'acide hydroxamique considéré, de mettre en avant une préférence de ces complexants pour les actinides tétravalents, devant les actinides hexavalents puis les actinides et lanthanides trivalents [82]. Cette sélectivité pour

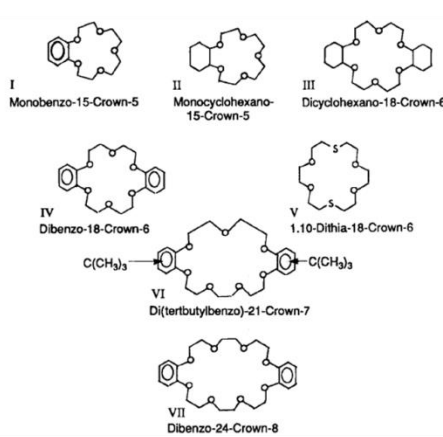
les actinides tétravalents permet d'envisager l'utilisation par exemple de l'AHA pour la dés-extraction sélective du plutonium (IV) lorsque celui-ci est en mélange en milieu organique avec de l'uranium (VI) [87]. **Les acides hydroxamiques présentent donc le double avantage d'être efficaces en milieu acide et sélectifs des actinides tétravalents.** Cependant leur hydrolyse en milieu acide et leurs propriétés réductrices peuvent devenir un inconvénient sur des temps d'utilisation de plusieurs heures.

4.5 Molécules séquestrantes

Les molécules séquestrantes présentent la particularité de posséder une cavité interne composée de sites électronégatifs, permettant la formation d'un complexe (1:1) avec un métal, dès lors que celui-ci possède un rayon ionique adapté à la taille de la cavité.

Les éther-couronnes, composés macrocycliques constitués d'unités éthylénoxy, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, qui se répètent pour former un cycle, sont les premières molécules de ce type à considérer. Il est courant de les appeler x-Couronne-y ou xCy, « x » correspondant au nombre d'atomes du cycle et « y » au nombre d'atomes d'oxygène de la molécule. Il apparaît que la 18C6 (Tableau 8) et ses dérivées possèdent un rayon de cavité de 1,3 à 1,5 Å, adapté aux actinides. Ces couronnes complexent préférentiellement les actinides hexavalents, puis les actinides tétravalents et enfin les actinides trivalents [88].

Ces capacités de complexation ont été mises à profit pour l'extraction liquide / liquide. L'extraction du plutonium (IV) et de l'uranium (VI) a d'ailleurs été étudiée à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique vers une solution de toluène contenant $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de différentes éther-couronnes, toutes substituées, contenant 5 à 8 atomes d'oxygène (Fig 22) [89].



Compound number	Crown compound	Cavity ^a diameter (Å)	Pu(IV) ^b	
			D_{Pu}	%E
I	MB15C5	1.7–1.9	0.01	0.9
II	MC15C5	1.7–1.9	0.01	1.0
III	DC18C6	2.7–2.9	4.10	80.7
IV	DB18C6	2.7–2.9	0.03	2.9
V	DT18C6	2.6–2.8	0.02	2.4
VI	D(tBB)21C7	3.4–3.9	0.03	2.7
VII	DB24C8	4.5–4.8	0.05	4.4

^a Estimated following Corey-Pauling-Koltun (CPK) space filling molecular models.
^b Concentration of crown ether was 0.05 M.

Fig 22 : Coefficients de distribution obtenus lors de l'extraction du plutonium (IV) d'une solution aqueuse d'acide nitrique vers une solution de toluène contenant $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ d'éther-couronne selon la couronne utilisée ; et squelettes des différentes couronnes considérées [89].

Les résultats obtenus indiquent que **pour le plutonium (IV), l'éther-couronne la mieux adaptée est la dicyclohexyl-18-couronne-6 (DC18C6), devant la DB18C6 (B = Benzo)**. Les dérivés de la 15C5 ont des cavités trop petites à la fois pour le plutonium (IV) et pour l'ion uranyle. La meilleure complexation du plutonium (IV) par la DC18C6 provient de plusieurs phénomènes :

- Les groupes cyclohexyle ont un effet inductif donneur qui renforce la densité électronique sur les oxygènes de la couronne, tandis que les effets mésomères des groupements benzo réduisent cette densité électronique sur les atomes d'oxygène.
- Les groupements benzo rigidifient fortement la couronne, empêchant l'adaptation de sa taille au cation considéré. Cet effet est moins prononcé avec les groupements cyclohexyle. Or, vu le diamètre du cation Pu^{4+} , référencé à 1,92 Å (pour une coordinence de 8, [90]), une contraction de la cavité est nécessaire pour une bonne complexation de celui-ci.

Les éther-couronnes 18C6, DB18C6 et DC18C6 sont donc à envisager pour une utilisation lors d'une précipitation oxalique. Cependant peu de données sont disponibles sur leur solubilité en milieu aqueux acide, ainsi que sur leur résistance au milieu acide nitrique et sur leur tenue sous irradiation.

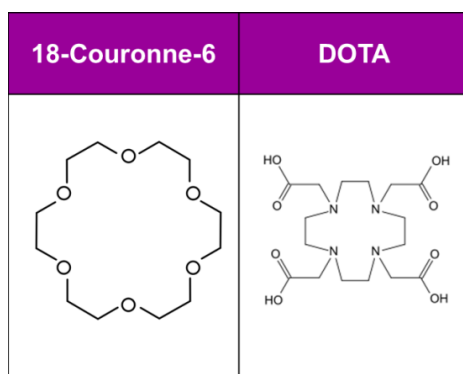


Tableau 8 : Structures moléculaires de la 18-Couronne-6 et de la DOTA.

La DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique – Tableau 8) possède également une cavité interne composée cette fois de 4 atomes d'azote. De plus, sur chaque atome d'azote, un groupement acide acétique est placé. Des structures de complexes DOTA–Oxalate–U(VI) [91] et DOTA–Oxalate–U(VI)–Ln(III) [92] sont notamment référencées.

Ce ligand **forme deux complexes en milieu acide avec les lanthanides et actinides trivalents [93]**. Pour le premier, dont la formation est très rapide, seuls les groupements carboxylate extérieurs chélatent le métal, tandis que pour le second, dont la formation nécessite un temps plus important, l'ion est situé à l'intérieur de la cavité formée par le cycle. Dans ce deuxième complexe, les quatre atomes d'azote et un atome d'oxygène de chaque groupement carboxylate sont alors liés au métal, permettant la formation d'un complexe très stable. Bien que ces études ne soient pas réalisées sur des actinides tétravalents, **la DOTA peut donc tout de même être envisagée dans le cadre de notre travail, et il apparaît**

possible de moduler le temps laissé à la complexation entre l'actinide et la DOTA pour jouer sur la stabilité du complexe en solution.

4.6 Autres molécules

Au cours de nos recherches bibliographiques de molécules complexantes des actinides, certaines molécules sont revenues de manière récurrente, sans toutefois être nécessairement des complexants des actinides clairement référencés. Généralement ce sont plutôt des molécules qui sont capables d'induire des modulations morphologiques. Le travail réalisé au cours de cette thèse étant exploratoire, la modulation de la morphologie des oxalates actinides tétravalents par ajout d'additifs n'ayant pas été réalisée auparavant, **ces additifs seront tout de même considérés, a minima lors de l'étude préliminaire sur le système oxalate de thorium (IV).**

Les premières de ces molécules sont **les alcools**, l'influence du **glycérol** sur la morphologie de l'oxalate de plutonium trivalent et sur celle de l'oxalate de cuivre ayant été démontrée respectivement par les travaux de thèse d'Anne-Lise Vitart [52] et de Julien Romann [94]. D'autres alcools seront également envisagés, comme **le méthanol**, solvant au pouvoir desséchant particulièrement important, ou **le mannitol**, complexant des métaux de transition [95] référencé comme pouvant inhiber la croissance cristalline, par exemple de la gibbsite [96]. **La triéthanolamine** (Tableau 9), quant à elle, possède la particularité d'être à la fois une amine tertiaire et un trialcool, et permet également la complexation de métaux de transition [97]. Il apparaît notamment que la présence de triéthanolamine lors de la préparation de zéolithes permet d'obtenir des tailles de zéolithes environ dix fois plus importantes que sans additif [98]. Cet effet est attribué à la complexation des ions Al^{3+} par la triéthanolamine, qui conduit à une inhibition de la nucléation et donc à une croissance des particules plus importante. D'autre part, cette molécule, utilisée lors de la préparation de ciments de type Portland contenant de l'aluminat tricalcique, conduit à une augmentation de la vitesse d'hydratation de ces ciments [99], ainsi qu'à une diminution de la cristallinité et une diminution de la taille des cristaux d'hydroxyde de calcium produits lors de l'hydratation. Ce phénomène est expliqué par une complexation des ions Ca^{2+} par la triéthanolamine, permettant la présence de la molécule en surface des particules, ce qui affecte leur croissance [100].

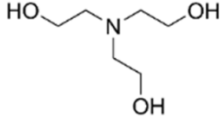
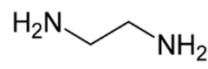
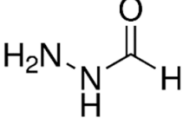
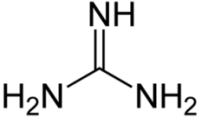
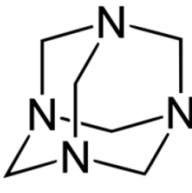
Triéthanolamine	Ethylène diamine	Hydrazide formique	Guanidine	Hexaméthylène tétramine
				

Tableau 9 : Molécules de triéthanolamine, d'éthylène diamine, d'hydrazide formique, de guanidine et d'hexaméthylène tétramine (HMT).

Bien que la présence d'atomes d'oxygène permette une complexation plus importante que la présence d'atomes d'azote (les atomes d'oxygène ayant un caractère basique plus dur suivant la théorie HSAB), certaines **molécules sans atome d'oxygène** dans leur squelette ont retenu notre attention. C'est le cas par exemple des **diamines 1,2** dont fait partie l'éthylène diamine (Tableau 9), qui permet d'orienter l'agglomération de particules d'oxyde de cérium obtenues par synthèse hydrothermale [101]. Par extension seront également envisagées **les hydrazides** (Tableau 9), dérivés substitués d'hydrazine aptes à complexer le thorium (IV) et l'uranium (VI) [102], ainsi que **la guanidine** (Tableau 9). En effet cette dernière molécule, ajoutée sous forme de sel de carbonate ou de sel de nitrate lors de cristallisations, intègre les structures des oxalates d'actinides hexavalents [103] ainsi que des oxalates d'actinides tétravalents [104].

Enfin, **l'hexaméthylène tétramine** (HMT – Tableau 9) présente également des propriétés intéressantes pour moduler la morphologie de particules précipitées. A l'instar des éther-couronnes, cette molécule possède une cavité interne apte à séquestrer des cations, mais le diamètre de cette cavité n'est pas adapté aux actinides ce qui ne permet pas la complexation de ces derniers par l'HMT. Par contre de nombreuses références soulignent son influence sur la morphologie, notamment celle des oxydes de zinc, qu'ils soient préparés par synthèse hydrothermale (Fig 23) [105] ou par précipitation [106]. Généralement l'effet est attribué à une inhibition de la croissance cristalline par l'HMT, qui tend à disparaître avec le temps du fait de la décomposition lente en milieu acide de l'HMT en ions ammonium et en formaldéhyde [106].

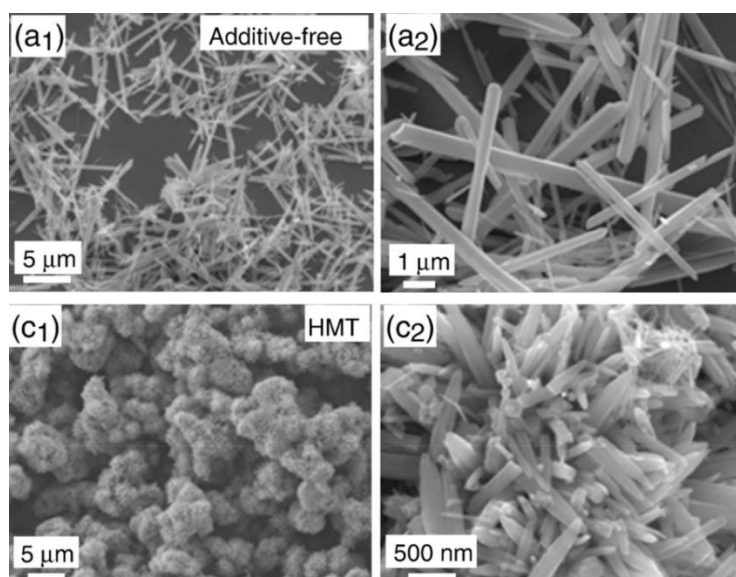


Fig 23 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de zinc obtenus par synthèse hydrothermale (a₁, a₂) Sans additif, et (c₁, c₂) En présence d'HMT [105].

5 Conclusions

L'objectif de ce travail est de moduler la morphologie d'oxalates d'actinides tétravalents obtenus par précipitation. En effet, dans le cadre de la conversion oxalique d'actinides en vue d'obtenir un oxyde, la morphologie de l'oxalate obtenu lors de l'étape de précipitation, conservée au cours de la calcination en oxyde, influe fortement sur les étapes du procédé (filtration, transfert, ...) ainsi que sur les propriétés de l'oxyde final, et donc sur son utilisation postérieure. Les premiers travaux de recherches bibliographiques ont donc été orientés dans l'objectif de définir les moyens de moduler la morphologie d'oxalates précipités et d'identifier le mode d'action des additifs, avant de s'intéresser plus spécifiquement au cas des oxalates d'actinides.

A partir de ces études, il a été décidé d'axer les recherches sur la modulation de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents grâce à l'action d'additifs complexant l'actinide en solution. Afin d'éviter toute rétention d'atomes provenant de l'additif dans l'oxyde final ne seront envisagés comme additifs que **des composés organiques « CHON »**. Le cahier des charges définit ainsi que les recherches bibliographiques ont permis de définir les familles d'additifs à tester lors de précipitations oxaliques de thorium (IV) et de plutonium (IV). Les familles retenues sont les suivantes :

- **Les acides carboxyliques**, famille de l'acide oxalique, connus pour complexer voire précipiter les actinides tétravalents.
- **Les amides**, sous forme de monoamides, malonamides et diglycolamides, envisagées pour l'extraction liquide / liquide des actinides. Les propriétés complexantes des molécules de cette famille sont d'autant plus importantes que la longueur de leurs substituants carbonés est faible. **Il faut donc choisir les amides**

possédant les chaînes alkyle les plus courtes possibles. Des ratios (additif / actinide) de 3, correspondant aux stœchiométries des complexes référencés, sont envisagés pour une utilisation lors de précipitations oxaliques. Les pyrrolidones, quant à elles, précipitent les actinides tétravalents. Leur caractère précipitant dépend de l'hydrophobicité de leur substituant. **Plusieurs pyrrolidones possédant des groupements alkyle plus ou moins hydrophobes peuvent donc être testées.**

- **Les acides aminés**, capables de complexer les actinides tétravalents même pour des acidités importantes. **L'EDTA et le NTA** seront testés, à des ratios visés de 2 afin de limiter la part d'actinides non complexée par l'acide aminé en solution.
- **Les acides hydroxamiques**, complexants sélectifs des actinides tétravalents mais également réducteurs du plutonium (IV). **L'AHA** sera testé dans le cadre de précipitations oxaliques, sur des temps limités pour éviter la possible réduction de l'actinide tétravalent.
- **Les molécules séquestrantes**, éther-couronnes et **DOTA**, permettent de former des complexes (1:1) très stables avec les actinides de tous degrés d'oxydation et seront testées avec un ratio de 1. Bien que les études bibliographiques révèlent que la DC18C6 soit l'éther-couronne la mieux adaptée à la complexation des actinides tétravalents, celle-ci est très peu soluble en milieu aqueux. C'est donc la **18C6**, soluble, qui sera testée lors d'une précipitation oxalique.
- Enfin, d'autres molécules ont retenu notre attention et seront testées bien qu'elles ne soient pas référencées comme des complexants des actinides tétravalents. Il s'agit notamment **d'alcools** (glycérol, méthanol, mannitol et triéthanolamine) et de **molécules possédant uniquement des groupements chélateurs azotés** (diamines 1,2, hydrazides, sels de guanidinium et hexaméthylène tétramine).

Les études préliminaires seront réalisées sur le système oxalate de thorium (IV), car le thorium offre l'avantage d'être moins radioactif que le plutonium et de posséder un unique degré d'oxydation, tétravalent. Cette première étape permettra de sélectionner les additifs les plus pertinents pour une transposition à l'oxalate de plutonium (IV). Enfin, pour ces mêmes additifs, l'étude sera approfondie dans l'objectif de comprendre leur(s) mécanisme(s) d'action sur la morphologie.

CHAPITRE II :
Influence de
composés organiques
sur la morphologie
des oxalates de
thorium (IV)

Ce chapitre recense les essais réalisés lors de la précipitation d'oxalates de thorium (IV) en présence d'additifs organiques. Après avoir décrit les protocoles de précipitation et leur influence sur la morphologie du solide précipité, les différentes catégories d'effets des additifs mises en évidence sur la structure, la morphologie et/ou l'agglomération sont explicitées. Ces essais sur le système oxalate de thorium (IV) ont permis de cibler les additifs à transposer au système oxalate de plutonium (IV), qui sont présentés en conclusion.

1 Protocoles expérimentaux

1.1 Protocole de référence

L'objectif étant de proposer des évolutions au procédé de conversion actuel, les conditions de précipitation ont été choisies de sorte à reproduire le plus fidèlement possible celles du procédé industriel de précipitation oxalique du plutonium (IV). La seule différence réside dans la température qui est de 50°C pour le procédé industriel, tandis qu'elle a été fixée à 25°C pour nos conditions de référence car il est à la fois préférable et plus aisé de travailler à température ambiante.

Le protocole de précipitation et la méthodologie générale sont schématisés sur la Figure 24. La précipitation est réalisée dans un réacteur à effet vortex de 50 mL agité par un barreau aimanté, en milieu acide nitrique, à 25°C, la température étant contrôlée grâce à l'utilisation d'un bain thermostaté. Les concentrations d'acide nitrique et d'excès oxalique dans le procédé sont choisies pour permettre une solubilité minimale de l'oxalate de plutonium (IV) (cf CHAPITRE I, 3.2). La précipitation est basée sur l'utilisation de trois solutions. L'acidité nitrique de ces trois solutions est fixée à 2 mol.L⁻¹ :

- **La solution A**, contenant le nitrate de thorium. Généralement sa concentration en élément thorium est de 0,16 mol.L⁻¹ (37 g.L⁻¹) et son volume est de 10 mL.
- **La solution B**, contenant l'acide oxalique. Lorsque l'excès oxalique (solution C) est fixé à 0,05 mol.L⁻¹, la concentration d'acide oxalique dans cette solution B est de 0,42 mol.L⁻¹. Son volume est de 10 mL.
- **La solution C**, contenant un excès d'acide oxalique. Cette solution permet de maintenir constante la concentration d'acide oxalique dans le vortex tout au long de la précipitation. La concentration de cet excès oxalique est généralement de 0,05 mol.L⁻¹, et le volume de cette solution est de 20 mL.

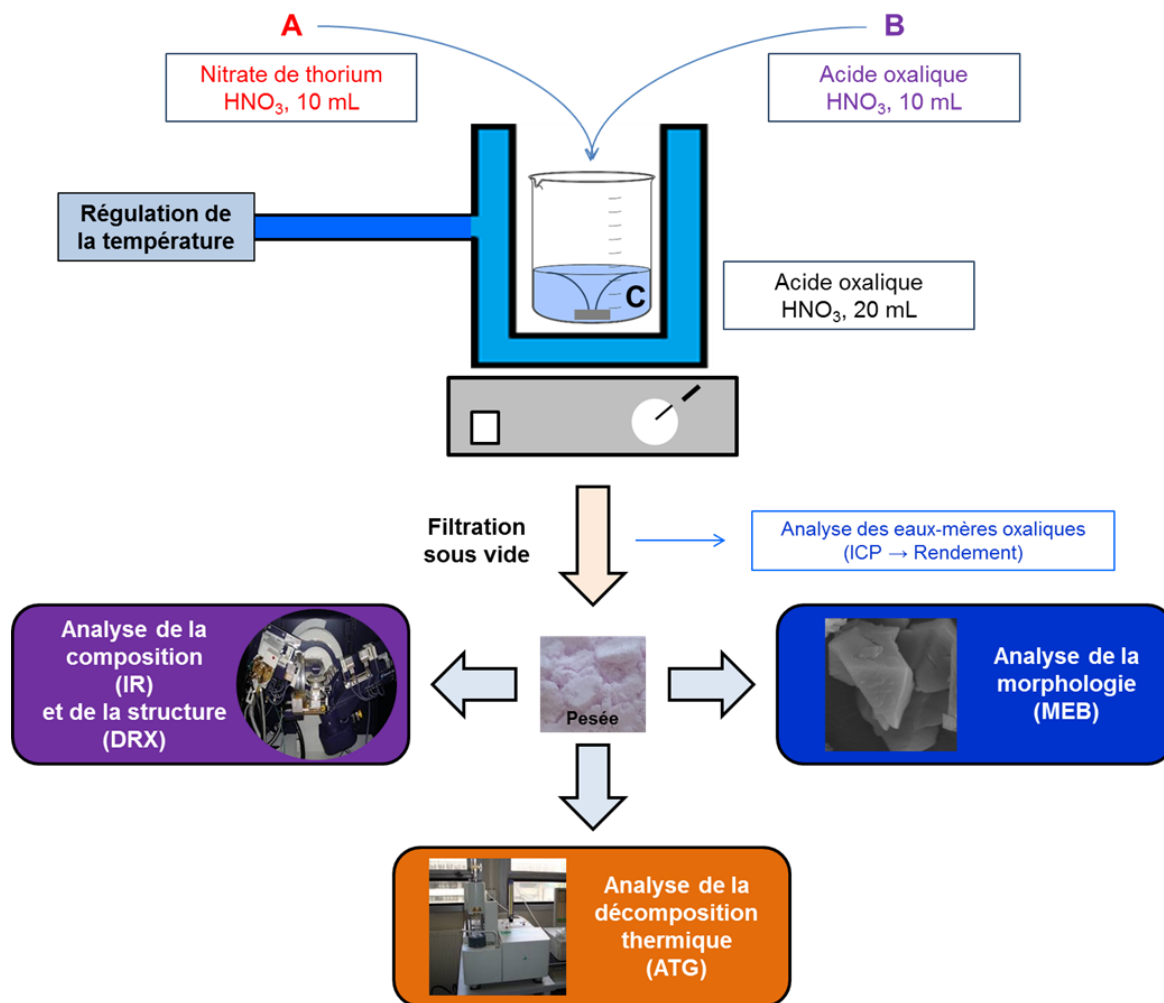


Fig 24 : Protocole et méthodes de caractérisation mis en œuvre lors de la précipitation d'oxalates de thorium.

La solution C est placée dans le réacteur préalablement à la synthèse. La première étape correspond à l'injection simultanée des deux solutions A et B dans le réacteur. Cette injection est réalisée en une durée appelée « **temps de précipitation** ». La concentration de la solution B d'acide oxalique est calculée à partir des concentrations de nitrate de thorium (solution A) et de l'excès oxalique ciblé (solution C), afin que tout au long de l'injection l'excès oxalique soit constant dans le milieu de précipitation, en considérant une réaction de précipitation de l'oxalate de thorium totale et infiniment rapide. Après injection le milieu de précipitation est laissé sous agitation pendant une durée appelée « **temps de mûrissement** ». Dans les conditions de référence, les temps de précipitation et de mûrissement ont été fixés de la manière suivante :

- Temps de précipitation : 10 minutes. Le débit d'injection des solutions A et B est donc de 1 mL.min⁻¹.
- Temps de mûrissement : 10 minutes.

A la fin du temps de mûrissement, le solide est filtré sous vide (les eaux-mères oxaliques pourront être conservées et caractérisées) et lavé par 40 mL d'une solution constituée de 90% d'éthanol et de 10% d'eau.

Dans la suite de cette étude nous nous intéresserons à l'influence de la présence d'additifs dans le milieu de précipitation. Ces conditions expérimentales de référence seront donc modulées le moins possible pour être en mesure de décorrélérer l'influence des additifs de celle du protocole opératoire. **Dans la suite de ce manuscrit, en l'absence de précisions supplémentaires, les conditions expérimentales mises en œuvre correspondront donc à celles explicitées ci-dessus.** Par ailleurs il est à noter que, par souci de reproductibilité, toutes les précipitations sont réalisées dans le même réacteur, avec le même barreau aimanté, ainsi que la même vitesse d'agitation.

1.2 Méthodes de caractérisation

Après 24 à 48 heures de séchage sous atmosphère ambiante, le solide obtenu est caractérisé par **pesée** (permet d'accéder au rendement gravimétrique), **spectroscopie InfraRouge (IR)** – permet de connaître les fonctions présentes et d'en déduire les molécules composant le solide), **Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)** – permet d'accéder à la structure et à la microstructure du solide précipité) et par **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** – permet d'accéder à la morphologie). Le **logiciel IMAGE-J** est utilisé pour le traitement d'images [107]. Enfin l'**Analyse ThermoGravimétrique (ATG)** permet de suivre la décomposition thermique en oxyde. Il est possible de coupler cette analyse avec un **spectromètre de masse** pour caractériser les gaz de décomposition formés lors de la calcination. Dans certains cas d'intérêt, la surface spécifique de l'oxyde associé (calcination des oxalates à taux de conversion constant) a également été mesurée par la **méthode BET** (Brunauer, Emmett, Teller).

En parallèle de la caractérisation du solide, le filtrat de précipitation, appelé « eaux-mères oxaliques », a été, pour certaines synthèses, étudié par **analyse élémentaire (ICP-OES, ICP-MS et ICP-AES)**, afin de mesurer la concentration de thorium restant en solution suite à la précipitation. Cette mesure permet d'évaluer de manière plus précise le rendement de la précipitation oxalique.

L'annexe 3 est dédiée à la description des méthodes de caractérisation et aux protocoles expérimentaux associés.

1.3 Etude de l'oxalate de référence

1.3.1 Caractéristiques structurale et microstructurale de l'oxalate de référence

Comme attendu, lors de la précipitation de référence, sans additif, un oxalate de thorium est obtenu. L'analyse ICP des eaux-mères oxaliques indique une concentration de thorium de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\pm 10 \%$), soit environ $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les fuites de thorium ainsi mesurées correspondent à un rendement de 99,99 % (précipitation quantitative).

La spectroscopie infrarouge permet notamment de confirmer la présence d'eau *via* les bandes larges entre 3000 et 3600 cm^{-1} , et de groupements oxalate, *via* les bandes de vibration d'élongation symétrique (1320 et 1360 cm^{-1}) et antisymétrique (1630 cm^{-1}) des doubles liaisons C=O, ainsi que la bande de déformation des groupements O–C–O (800 cm^{-1}). Enfin, la présence d'une liaison thorium–oxygène est confirmée par la bande présente à 480 cm^{-1} (Fig 25).

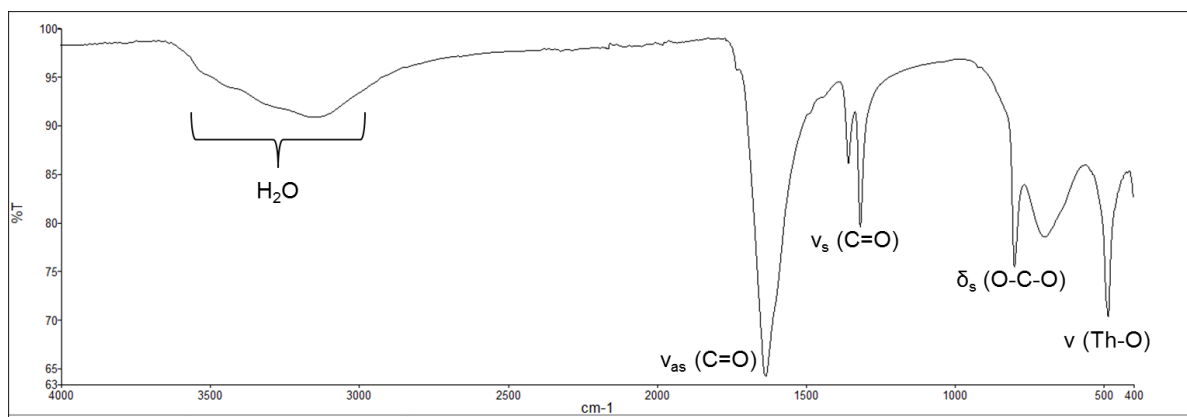


Fig 25 : Spectre Infrarouge de l'oxalate de thorium (IV) de référence.

L'identification des phases précipitées par diffraction des rayons X sur poudre permet de confirmer que l'oxalate de thorium précipité correspond à l'oxalate de thorium hexahydraté, de formule $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Fig 26). Les paramètres de maille de cet oxalate de thorium de référence ont été affinés en utilisant le logiciel JANA 2006 [108]. **L'annexe 4 explicite le choix de la méthodologie d'affinement ainsi que les principes théoriques associés.**

La première étape lors de la réalisation de l'affinement est **le choix de la symétrie et de la maille à considérer, qui définissent le nombre et la position des réflexions**. Dans ce but, un examen attentif du diagramme de rayons X de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ révèle la présence de plusieurs maxima dans le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$, apparaissant sous la forme de 4 pics (Fig 26). C'est principalement l'allure de ce massif qui permet de déterminer la maille et la symétrie dans laquelle peut être mené l'affinement. **Avec un affinement de type « pattern matching », comme celui réalisé ici, le groupe d'espace le plus symétrique possible, qui modélise au mieux le diffractogramme expérimental, est utilisé.** Pour les

oxalates d'actinides tétravalents, la symétrie la plus importante référencée est une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (cf CHAPITRE I, 3.1.1) [9]. Cependant, avec cette maille, seules deux réflexions peuvent être expliquées sur le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ (cf ANNEXE 4). **L'affinement est donc réalisé dans une maille proche de celle décrite par Jenkins et al.** (cf CHAPITRE I, 3.1.1) [33], **de volume plus faible et de symétrie, triclinique P-1, plus basse.** Cette maille triclinique, qui permet d'expliquer l'ensemble des pics de Bragg présents dans les massifs élargis du diffractogramme, est appelée par la suite maille triclinique P (cf ANNEXE 4).

Pour un cristal parfait analysé avec un diffractomètre parfait, les pics de diffraction sont des pics de Dirac, de largeur nulle. Or, dans le cas réel, comme dans le cas de l'oxalate de thorium (IV) de référence (Fig 26), les pics présentent une largeur non nulle. Il est donc nécessaire de prendre en compte celle-ci lors de l'affinement. **Cet élargissement provient à la fois de l'instrument (optiques du diffractomètre) et de la microstructure de l'échantillon (cf ANNEXE 4).** Grâce à l'utilisation d'une poudre étalon, l'élargissement dû à l'instrumentation peut être évalué et déconvolué de celui provenant de l'échantillon. **La contribution de l'échantillon peut provenir de deux phénomènes : d'une part une limitation de la taille des cristallites, et d'autre part la présence de microcontraintes (cf ANNEXE 4).** Lors de l'affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, **un modèle phénoménologique d'élargissement** est nécessaire à la prise en compte de la largeur des pics de diffraction. Trois modèles sont implémentés dans le logiciel JANA 2006 : un modèle de taille des cristallites isotrope (cristallites considérées comme des sphères), un modèle de taille des cristallites anisotrope dans une unique direction (cristallites considérées comme des cylindres), et le modèle de Stephens [109], qui considère des taux de microcontrainte anisotropes, c'est-à-dire différents dans les trois directions de l'espace. Des trois modèles phénoménologiques d'élargissement implémentés dans JANA 2006, **le modèle de Stephens est celui permettant la meilleure prise en compte des largeurs de pics du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence (cf ANNEXE 4).** C'est donc ce modèle qui a été retenu pour l'affinement des diffractogrammes, bien qu'avec ce modèle les effets de taille soient englobés dans les **taux de microcontrainte.**

Avec ce modèle, l'affinement des paramètres de la maille triclinique P conduit aux valeurs suivantes : $a = 6,481 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,887 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,70 (2)^\circ$, $\beta = 92,36 (2)^\circ$, $\gamma = 90,09 (2)^\circ$ (Fig 26).

Le tracé des courbes de Williamson-Hall [110], à partir de cet affinement, permet le calcul des taux de microcontrainte suivant les 3 directions correspondant aux axes de la structure (cf ANNEXE 4). Ce calcul permet de souligner un taux de microcontrainte dix fois plus faible suivant la direction $[0k0]$ que dans la direction d'empilement des feuillets $[00l]$. Au vu du modèle d'anisotropie utilisé, il n'est pas possible d'attribuer le phénomène physique à un effet de taille ou de microcontraintes. **Cependant, une anisotropie dans la microstructure de l'oxalate de thorium (IV) de référence est clairement mise en évidence.**

L'ensemble des diffractogrammes de rayons X a été analysé sur la base de ce modèle de Stephens. Par souci de concision, les résultats d'affinement ont été systématiquement reportés en annexe 4.

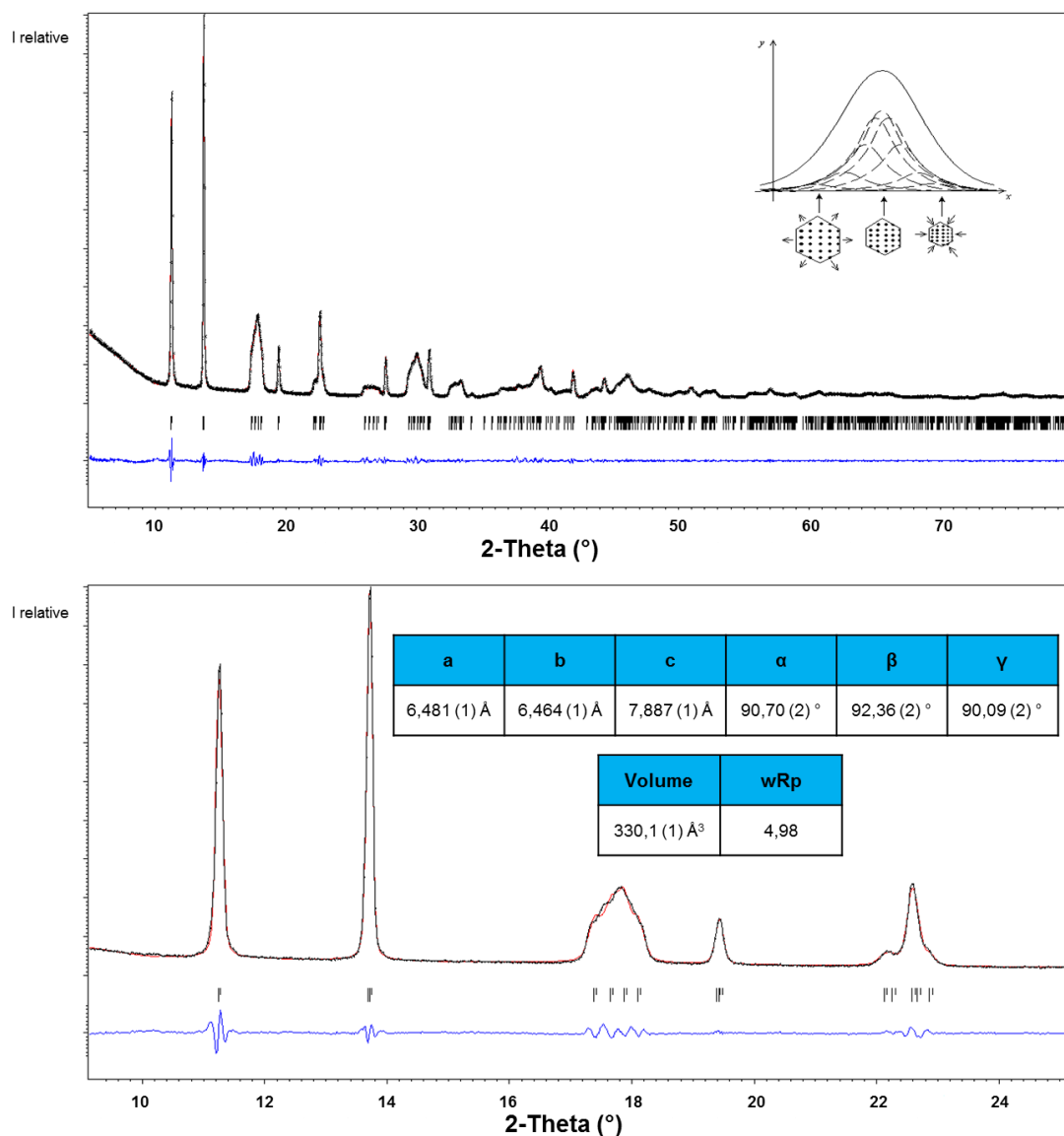


Fig 26 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant le modèle d'élargissement de Stephens : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2θ entre 9° et 25° . Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.

Si lors du procédé de conversion oxalique du plutonium des plaquettes d'oxalate de plutonium (IV) présentant une section carrée bien définie sont obtenues, la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) synthétisé dans les conditions de référence est plus « dégradée ». En effet, la microscopie électronique à balayage révèle que des plaquettes sont effectivement obtenues, mais que la section des plus grandes d'entre elles n'est pas tout à

fait carrée, des faces de croissance supplémentaires apparaissant au niveau des coins (Fig 27), du fait potentiellement d'une vitesse de croissance qui n'est plus suffisamment importante pour qu'elles disparaissent. Dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons ce type de morphologie « **plaquettes carrées époinçées** ». Les plus petites plaquettes, minoritaires, présentent quant à elles une section carrée bien définie. L'étude d'image grâce au logiciel **IMAGE-J** permet une première évaluation de la dimension de ces plaquettes. Leur section carrée (époinçée ou non) présente une arête mesurée entre 2 et 11 μm , tandis que l'épaisseur des plaquettes est comprise entre 500 nm et 1,8 μm . L'épaisseur moyenne de ces plaquettes est évaluée à environ 950 nm (calcul réalisé à partir de 25 plaquettes dont l'épaisseur est visible sur les micrographies – cf ANNEXE 7). Dans le cas de l'échantillon de référence les plaquettes s'assemblent pour former des agglomérats dont la dimension est comprise entre 10 et 30 μm .

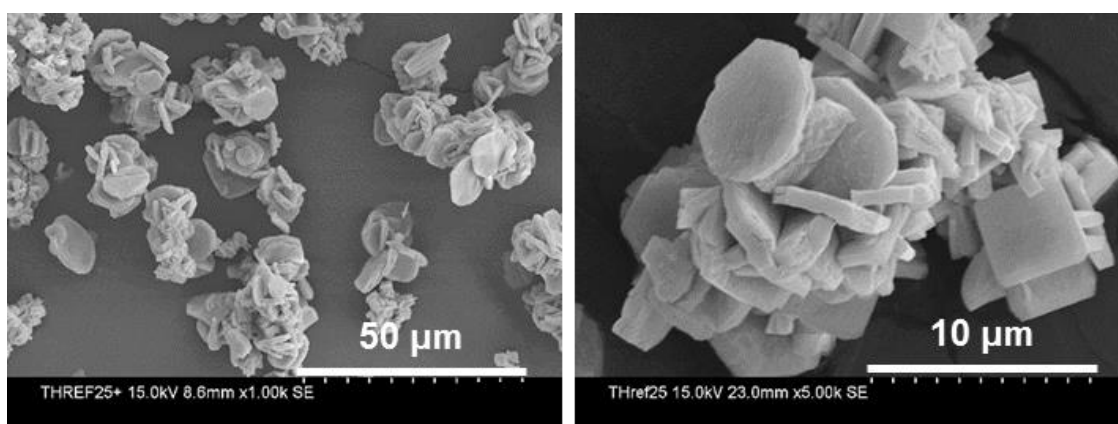


Fig 27 : Micrographies en mode électrons secondaires de l'oxalate de thorium (IV) de référence.

1.3.2 Conversion thermique en oxyde de l'oxalate de référence

La conversion en oxyde de l'oxalate de référence a été suivie par analyse thermogravimétrique couplée avec un spectromètre de masse pour caractériser les gaz de décomposition formés. L'ATG est réalisée sous air, de la température ambiante à 1000°C, avec une montée en température de 5°C par minute (Fig 28). L'analyse par DRX du résidu d'ATG permet de confirmer que l'oxyde de thorium ThO_2 , de structure de type fluorine, est bien obtenu en fin de calcination.

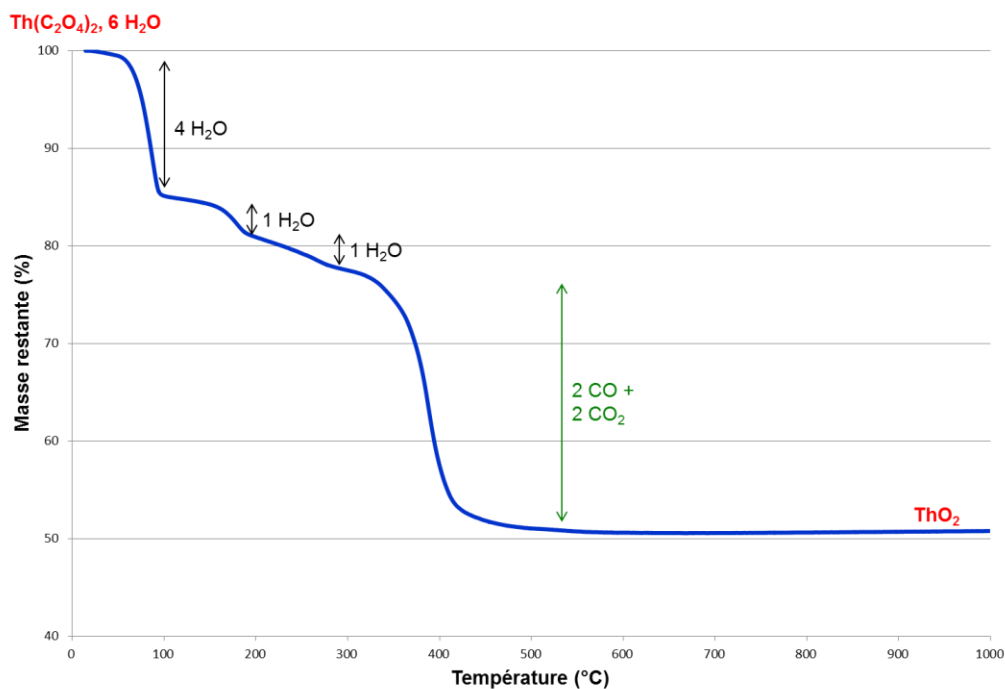


Fig 28 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique sous air de l'oxalate de référence en oxyde, et gaz de décomposition correspondant aux pertes de masse observées.

L'oxyde obtenu à la fin de la calcination correspond à 51 % de la masse initiale. L'oxyde ayant une masse molaire de $264 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la masse molaire du composé initial est donc de $518 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond bien à la masse molaire de l'oxalate de thorium hexahydraté ($516 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les étapes de calcination correspondent à celles référencées lors de la décomposition thermique d'un oxalate d'actinide tétravalent hexahydraté en oxyde [7]. Celle-ci commence par 3 étapes de déshydratation, la première à environ 100°C correspondant à la perte de 4 molécules d'eau, les suivantes, à environ 180°C et 290°C , à la libération successive de 2 molécules d'eau. La libération de molécules d'eau lors de ces étapes est confirmée par la détection des masses molaires 18 et $17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par spectrométrie de masse (cf ANNEXE 8). La décomposition des oxalates s'effectue ensuite entre 350 et 400°C , et produit 2 molécules de CO et 2 molécules de CO_2 , que l'on retrouve sur la spectrométrie de masse avec la détection pour ces températures des masses 12 (carbone), 16 (oxygène), 43, 44 et $46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{CO}_2 - \text{M} = 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ANNEXE 8). Aucun autre gaz de décomposition n'a été détecté, confirmant le comportement à la calcination de cet oxalate de thorium.

La **surface spécifique** de l'oxyde correspondant a été mesurée par méthode BET, afin de servir de référence et d'être en mesure d'évaluer l'influence des modulations morphologiques sur ce paramètre. Pour ces mesures de surface spécifique, la calcination en oxyde est réalisée à 650°C (cf ANNEXE 3). La mesure BET, sous azote, de l'oxyde de référence donne une surface spécifique équivalente à $9,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ avec ces conditions de calcination.

1.4 Influence des conditions expérimentales en absence d'additifs

Certaines synthèses en présence d'additif ayant nécessité des adaptations du protocole de référence, des blancs de ces adaptations ont été réalisés sans additif afin de s'affranchir des éventuels effets relatifs à une modification du protocole de précipitation. Ceux-ci sont référencés dans cette partie.

1.4.1 Variation des concentrations et des débits

La variation des concentrations ainsi que des débits modifie l'évolution de la sursaturation au cours de la précipitation. Dans ce cadre plusieurs précipitations ont été réalisées en faisant varier un seul paramètre par rapport à la précipitation de référence :

- Multiplication par deux des temps de précipitation et de mûrissement, alors fixés à 20 minutes. Le débit d'injection des solutions A et B est, dans ce cas, divisé par deux à $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Diminution de la concentration de thorium dans la solution A à $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentration d'excès oxalique dans la solution C est conservée à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la concentration d'acide oxalique dans la solution B est adaptée en conséquence ($0,34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- Diminution de l'acidité : concentration d'acide nitrique dans les trois solutions A, B et C limitée à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, par analogie avec l'oxalate de plutonium (IV) (cf CHAPITRE I, 3.2) [49], la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) est attendue supérieure à celle en milieu acide nitrique $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Diminution de 50% de la vitesse d'agitation.

Les modulations apportées n'influent ni sur la structure ni sur la composition de l'oxalate de thorium précipité. La morphologie est également globalement conservée avec l'observation de plaquettes carrées époutées. La taille de celles-ci peut cependant être affectée par une augmentation des temps caractéristiques de la précipitation, ainsi que par une diminution de l'acidité du milieu. Dans ce cas, les arêtes des plaquettes vont jusqu'à $15 \pm 1 \mu\text{m}$, soit une augmentation de taille d'un facteur 1,5 environ (Fig 29 – cf ANNEXE 7). Ceci s'explique par le fait que la diminution de la sursaturation (débits d'injection plus faibles d'une part, solubilité de l'oxalate de thorium plus forte d'autre part) favorise la croissance, ce qui aboutit à des particules de dimension légèrement plus importante. L'oxalate obtenu en milieu acide nitrique $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a été calciné dans des conditions similaires à celles de l'échantillon de référence, et l'oxyde correspondant présente une surface spécifique de $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, deux fois plus importante que celle de l'oxyde de référence. En effet, dans le cas de la calcination des plaquettes carrées d'oxalates d'actinides tétravalents, la diffusion des gaz à travers la matrice solide est plus difficile pour les plaquettes de plus grande dimension [111]. La pression générée à l'intérieur des particules, et la fracturation en résultant, est alors plus

importante pour les plus grandes plaquettes. Ce phénomène induit cette augmentation de la surface spécifique [7].

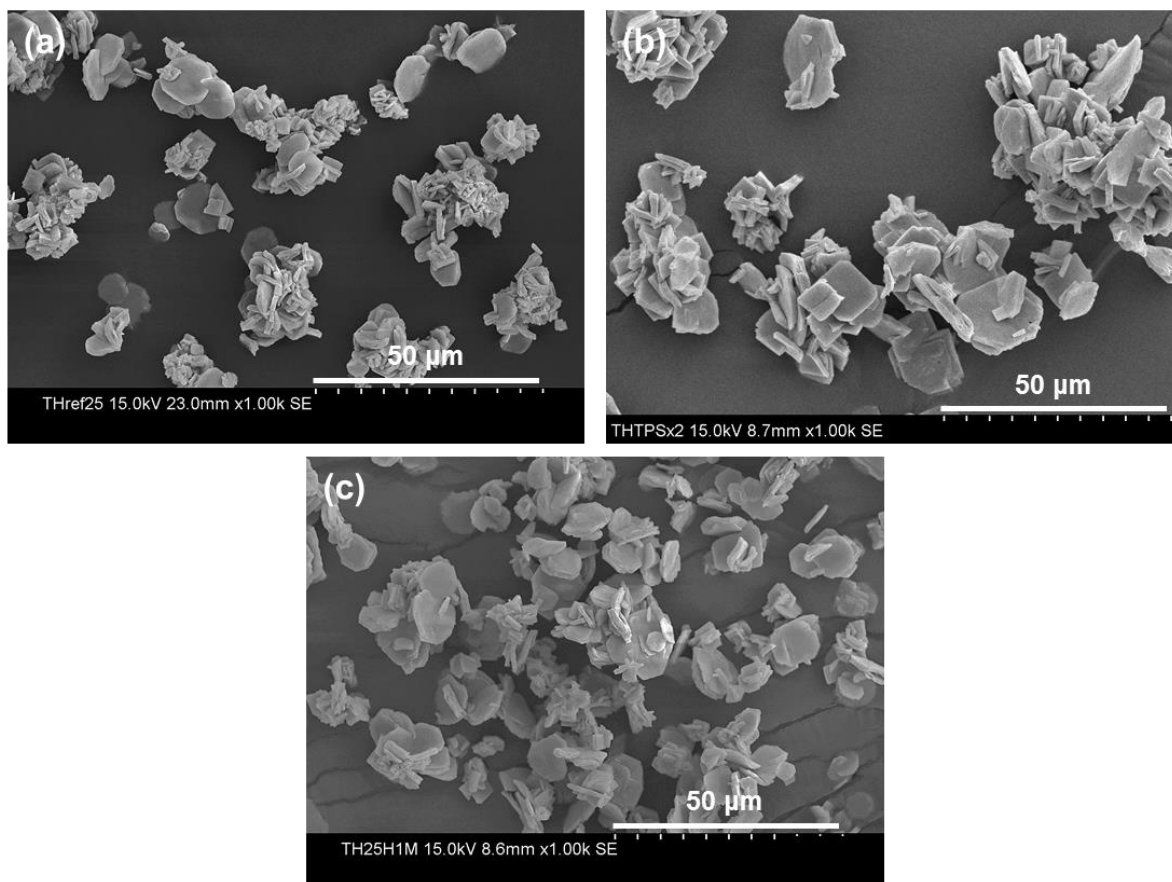


Fig 29 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités (a) Dans les conditions de référence, (b) En multipliant les temps caractéristiques de la précipitation par 2, et (c) En milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹.

1.4.2 Influence de la température

Comme pour la majorité des solides, la solubilité des oxalates d'actinides en solution aqueuse augmente avec la température. Il est donc attendu qu'une augmentation de la température favorise la croissance et qu'une diminution de la température permette une nucléation plus importante. Quatre températures ont donc été étudiées : 5°C, 15°C, 25°C et 50°C, les autres conditions étant conservées par rapport à la référence. Les morphologies observées par MEB confirment les tendances attendues. Ainsi, pour une température de 50°C des plaquettes carrées de section bien définie sont obtenues (Fig 30d). Celles-ci présentent des dimensions plus importantes que pour la référence à 25°C (Fig 30c), avec des arêtes pouvant aller jusqu'à 40 μm pour les plus grandes plaquettes. Par ailleurs celles-ci sont moins agglomérées que les plaquettes carrées époinées obtenues à 25°C. La croissance cristalline est donc favorisée lorsque la température augmente. Comme pour la synthèse réalisée en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹, l'augmentation de la dimension des

plaquettes conduit à une augmentation de la surface spécifique de l'oxyde correspondant ($23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $9,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde de référence) (cf 1.3.2).

Pour les températures de 15°C (Fig 30b) et de 5°C (Fig 30a), inférieures à la température de référence, les particules sont plus nombreuses et présentent des morphologies plus arrondies et plus « accidentées », en rapport avec une fréquence de nucléation plus importante. Une diminution de la température ne semble donc pas permettre la croissance complète des plaquettes carrées.

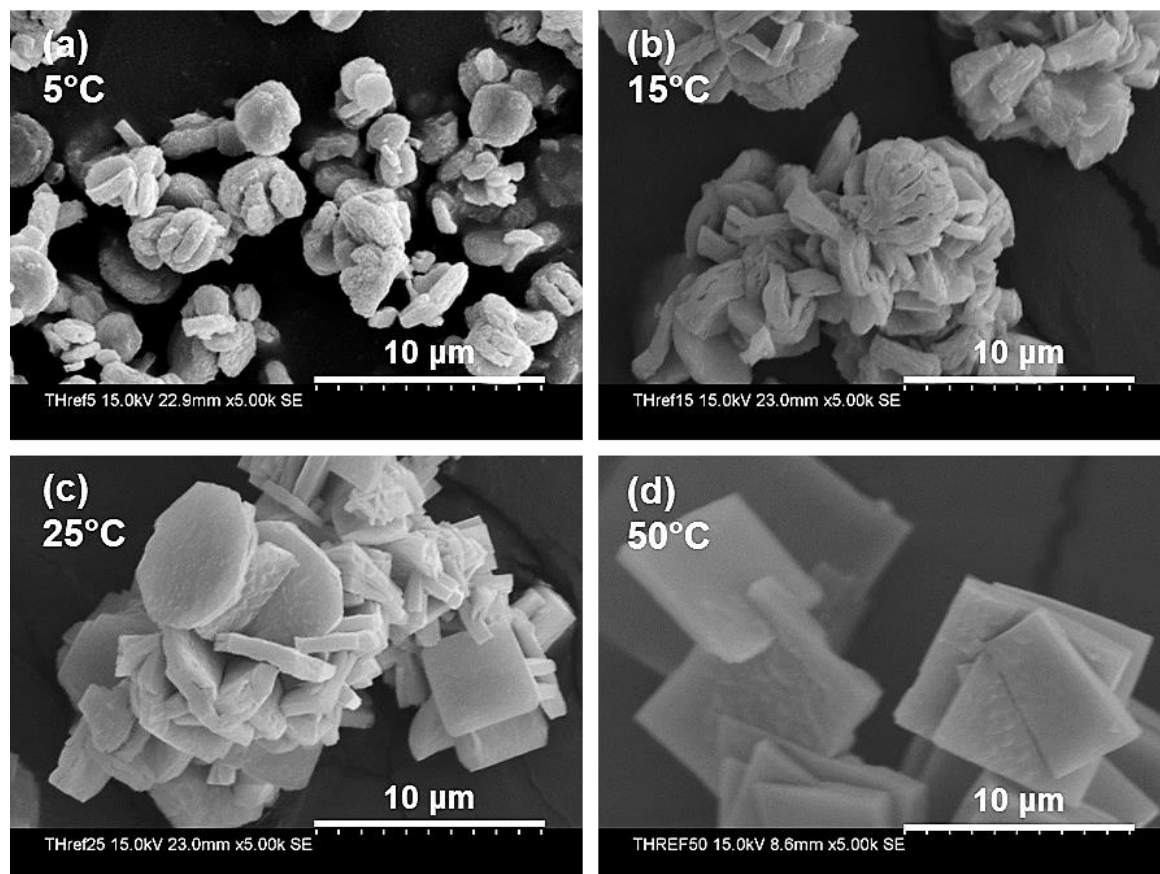


Fig 30 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à (a) 5°C , (b) 15°C , (c) 25°C – référence, et (d) 50°C .

La composition et la phase cristalline du solide précipité ne sont pas impactées lorsque la température est modifiée, l'oxalate de thorium hexahydraté de référence $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ étant formé dans tous les cas. Bien qu'il s'agisse toujours de la même phase cristalline, une modulation des diffractogrammes de poudre des oxalates apparaît suivant la température, notamment au niveau des massifs centrés autour de $2\theta = 17,7 ; 26,5 ; 30$ et 33° . Ainsi le massif centré sur $17,7^\circ$ se présente sous la forme d'un unique pic large (5°C), de 3 pics (15°C), de 4 pics (25°C) ou encore de 5 pics (50°C) (Fig 31). Comme il a déjà été précédemment décrit (cf 1.3.1 et ANNEXE 4), ces variations peuvent s'expliquer d'un point de vue métrique (évolution des paramètres de maille, voire de la symétrie de la structure) et/ou microstructural (évolution de la taille des cristallites et/ou du taux de microcontrainte). Bien que le modèle de Stephens ne permette pas de déconvoluer les contributions de taille

et de microcontraintes, l'utilisation de ce modèle mène à des tendances du point de vue des modulations métriques, qui sont commentées dans la suite de ce chapitre. Nous reviendrons sur la modulation des diffractogrammes de l'oxalate de thorium (IV) en fonction de la température dans la section 2.4.1.3.

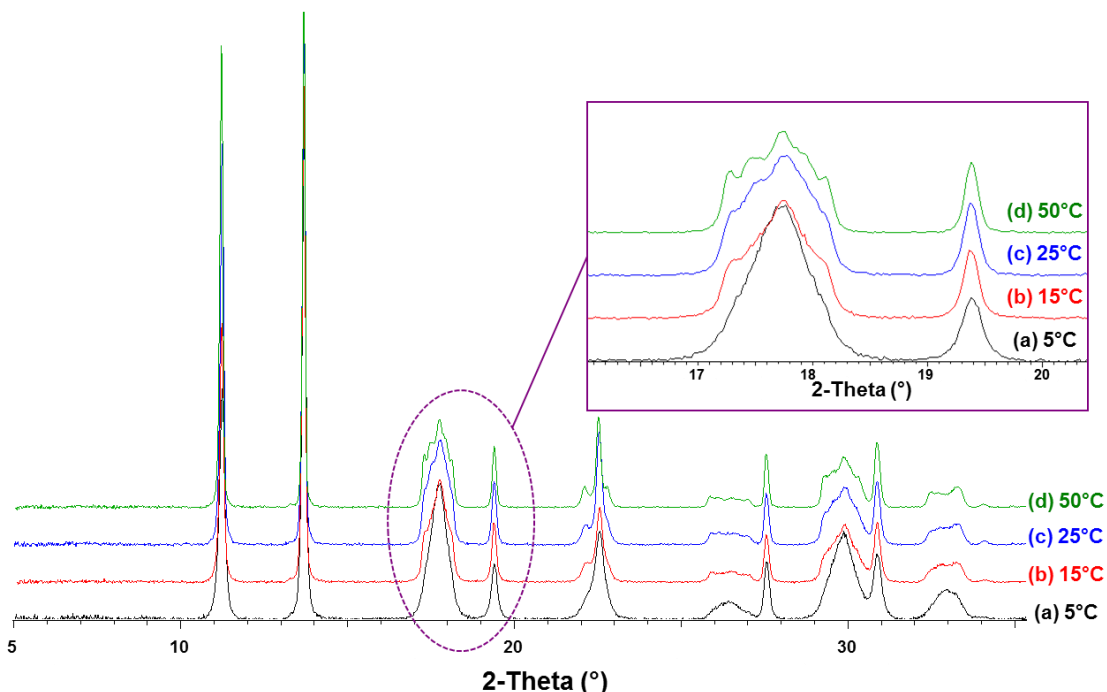


Fig 31 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités pour les températures de : (a, noir) 5°C, (b, rouge) 15°C, (c, bleu) 25°C, et (d, vert) 50°C. En insert : zoom sur la zone allant de $2\theta = 16^\circ$ à $2\theta = 20^\circ$.

1.5 Méthode d'ajout des additifs lors des précipitations oxaliques

Plusieurs méthodes d'ajout des additifs ont été mises en œuvre. Ce paragraphe est destiné à expliquer les choix réalisés en fonction des additifs testés. La température principalement étudiée est la température de 25°C mais quelques essais ont également été menés à 5°C. Les additifs ont été ajoutés dans la solution de nitrate de thorium, A, et/ou dans la solution d'excès oxalique, C, préexistant dans le réacteur, avec des ratios (Additif/Th) allant de 0,0225 à 10. Quel que soit l'additif utilisé, il a été choisi d'ajouter la même quantité d'acide nitrique dans les trois solutions A, B, et C que lors de la précipitation de référence, ce qui correspond à une concentration d'acide nitrique de 2 mol.L^{-1} dans chacune des solutions (cf 1.1).

La première propriété des additifs exploitée dans le cadre de ce travail fait appel à leur capacité à complexer l'actinide tétravalent. Dans ce cadre, et sur la base des travaux d'Anne-Lise Vitart [52], les additifs ont été ajoutés à la solution A de nitrate de thorium avant le début de l'injection des solutions A et B dans le vortex. Cette méthode a été baptisée

« **méthode A** » (Fig 32). L'objectif de ce protocole est de réaliser la complexation entre l'actinide et l'additif préalablement à toute mise en contact entre l'acide oxalique et l'actinide, afin de créer, lors du mélange, une compétition entre l'additif, déjà complexé, et l'oxalate vis-à-vis de la liaison au thorium. Le ratio (Additif/Thorium) choisi correspond alors à la stoechiométrie des complexes référencés dans la littérature. Cette méthode a concerné principalement les amides, les acides hydroxamiques et les éther-couronnes.

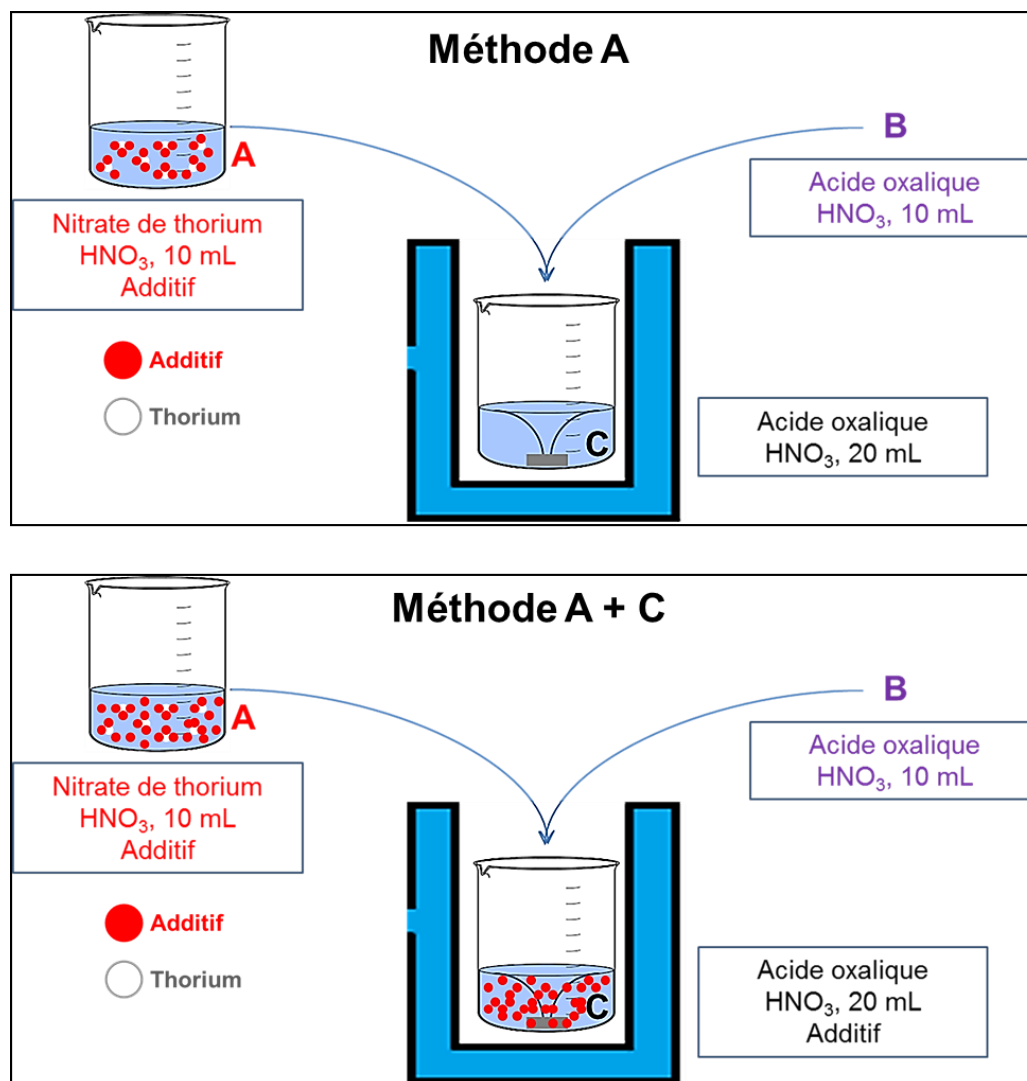


Fig 32 : Schéma des méthodes d'utilisation des additifs. En haut : Méthode A. En bas : Méthode A + C.

Le deuxième mode d'utilisation des additifs a consisté en un ajout à la fois dans la solution A de nitrate de thorium (IV) ainsi que dans la solution C d'excès oxalique. Cette méthode est donc nommée « **méthode A + C** » (Fig 32). L'objectif de cette méthode est, d'une part, de permettre la complexation entre l'additif et le métal préalablement à la réaction de précipitation (cf méthode A), d'autre part, de réaliser toutes les étapes, de la nucléation à l'agglomération, en présence d'un excès d'additif dans le réacteur. Les concentrations d'additif insérées dans les solutions A et C sont donc calculées de sorte que la concentration

d'additif dans le réacteur reste constante tout au long de la précipitation. Pour cette méthode, un ratio fixe (Additif/Thorium) de 8 est visé ($0,64 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution A et $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution C), afin de travailler avec un excès important d'additif sans pour autant impacter trop fortement le solvant dans lequel est réalisée la synthèse.

Ces deux méthodes sont celles principalement utilisées dans le cadre des essais préliminaires sur la précipitation de l'oxalate de thorium (IV). Cependant, lors de ces essais, les propriétés de certains additifs testés n'ont pas permis de suivre ces méthodes à la lettre, ce qui a donc nécessité les adaptations suivantes :

- Diminution du ratio (Additif/Thorium) par rapport au ratio visé. Cette adaptation a été nécessaire pour les additifs dont la solubilité est limitée dans le milieu de précipitation (acides aminés, certains acides carboxyliques), ainsi que pour ceux dont la disponibilité était limitée (pour des raisons de coût par exemple).
- Utilisation de l'additif uniquement dans la solution C d'excès oxalique. Cette adaptation a notamment été utilisée dans le cas d'additifs précipitant avec le thorium (IV) (NCP par exemple), ce qui rend impossible leur utilisation dans la solution A de nitrate de thorium.
- Utilisation des solvants. Quelques composés ont été testés en conditions de solvant partiel lors de cette étude (méthanol, glycérol, NMP, NCP). Les mêmes conditions ont été retenues pour ces solvants, en les ajoutant pour 50% en volume dans la solution d'excès oxalique C initialement présente dans le réacteur, avant toute injection des solutions A et B. Dans chaque cas, l'acidité nitrique (2 mol.L^{-1}) et la concentration de l'excès oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sont conservées. Une fois les solutions A et B injectées, ces solvants représentent donc 25% du volume à l'équilibre. Il est à noter que, lors de ce type d'essais, le solvant du milieu de précipitation est modulé, ce qui peut avoir un impact sur la solubilité de l'oxalate d'actinide tétravalent.

2 Modulations morphologiques de l'oxalate de thorium obtenues par addition de composés organiques

A partir des conditions d'utilisation définies, une quarantaine de composés organiques ont été testés soit en tant qu'additif, soit en tant que solvant, lors de la précipitation de l'oxalate de thorium (IV). Plusieurs classes de modulations ont été obtenues et sont référencées dans cette partie.

2.1 Additifs sans influence sur le solide précipité

Il est important de souligner qu'environ $\frac{1}{4}$ des composés testés s'est avéré sans effet sur la structure et la morphologie de l'oxalate de thorium (IV), dans les conditions expérimentales

retenues, attestant de la robustesse de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents déjà reportée dans la littérature [2]. Les molécules ne permettant pas de moduler la morphologie des oxalates de thorium (IV), ainsi que les conditions d'utilisation associées, sont reportées dans l'annexe 5.

2.2 Effet ténu, difficile à caractériser

Pour certaines molécules, appartenant toutes à la famille des acides carboxyliques (mis à part l'hydrazide formique), il serait incorrect de dire que leur présence dans le milieu de précipitation n'influe pas la morphologie des oxalates de thorium précipités. Cependant, **ces modulations sont tellement limitées qu'elles sont difficiles à caractériser**. Elles se traduisent par un renforcement de la présence des plaquettes les plus petites, de 2 à 3 μm d'arête, dont la section carrée est bien définie, tandis que les plaquettes les plus grandes, de 5 à 8 μm environ, restent époinées. Selon l'acide utilisé l'effet est plus ou moins marqué, celui-ci l'étant davantage lors de l'utilisation de l'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA) et de l'acide picolinique (Fig 33).

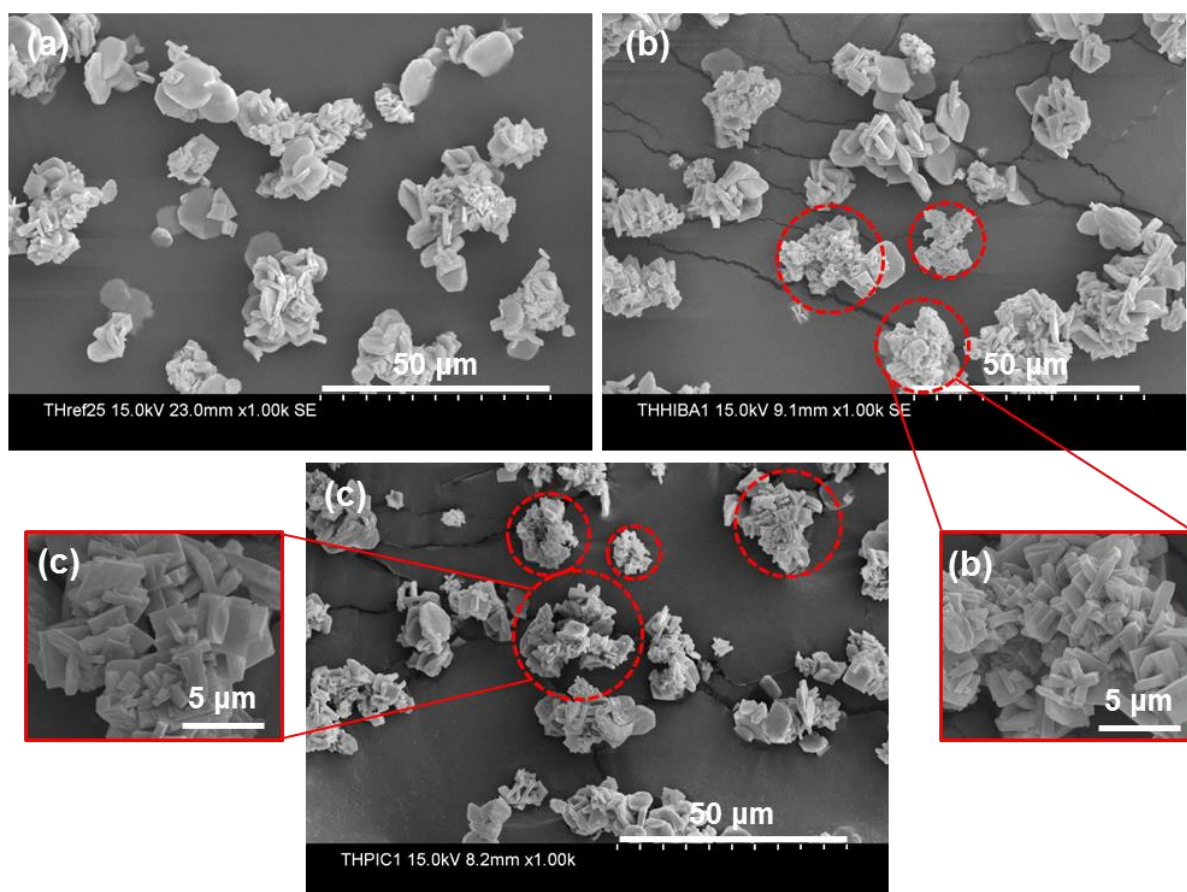


Fig 33 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, et (c) En présence d'acide picolinique, méthode A + C, ratio 6.

Plusieurs explications sont envisagées pour cet effet, comme par exemple une complexation de la surface du solide par l'acide carboxylique, inhibant la croissance cristalline. Cependant, il faut souligner que l'effet n'est pas uniquement d'ordre morphologique. En effet, bien que les spectres IR des solides précipités ne soient pas impactés par l'ajout d'acides carboxyliques dans le milieu de précipitation, et que la phase cristalline reste toujours l'oxalate de thorium hexahydraté, des différences sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre sont observées lors de l'utilisation de certaines molécules comme l'HIBA, l'acide picolinique et l'acide nicotinique (Fig 34). Ces modulations sont similaires à celle obtenue en diminuant la température à 15°C, avec par exemple **un massif à $2\theta = 17,7^\circ$ se présentant sous la forme de 3 pics.**

L'affinement de ce diffractogramme peut donc être potentiellement réalisé dans une symétrie supérieure à la symétrie triclinique P-1 utilisée pour l'oxalate de référence (4 réflexions sur ce massif). Il ne peut cependant pas être réalisé dans la grande maille de symétrie monoclinique C2/m (2 réflexions sur ce massif). L'affinement a donc été mené dans une maille de symétrie intermédiaire. **La maille proposée est monoclinique, de groupe d'espace de type P, et présente des paramètres et un volume de maille similaires à ceux de la maille triclinique P utilisée pour l'affinement du diffractogramme de l'oxalate de thorium (IV) de référence, hormis les deux angles α et γ strictement égaux à 90° (cf ANNEXE 4).** Seul un affinement de type « pattern matching » est réalisé ici. Les résultats d'affinement sont donc les mêmes quel que soit le groupe d'espace, P2, Pm ou P2/m, considéré. L'affinement est donc réalisé dans le groupe d'espace P2/m, le plus symétrique, et nous nous contenterons d'indiquer que la structure est de symétrie monoclinique P.

L'affinement mis en œuvre dans le cas de l'oxalate de thorium (IV) précipité en présence d'HIBA confirme que **cette maille monoclinique P peut effectivement représenter le diffractogramme expérimental du solide (cf ANNEXE 4).** Pour cet échantillon, les paramètres de maille affinés sont suivants : $a = 6,474 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,455 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,880 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 92,20 (2)^\circ$ (cf ANNEXE 4). Les paramètres de maille obtenus témoignent d'une métrique légèrement différente de celle de l'oxalate de thorium (IV) de référence (cf 1.3.1), mais peuvent également traduire **une augmentation de la symétrie de la structure qui passerait d'une symétrie triclinique à une symétrie monoclinique. Par la suite nous garderons le terme de maille monoclinique P pour définir cette maille.**

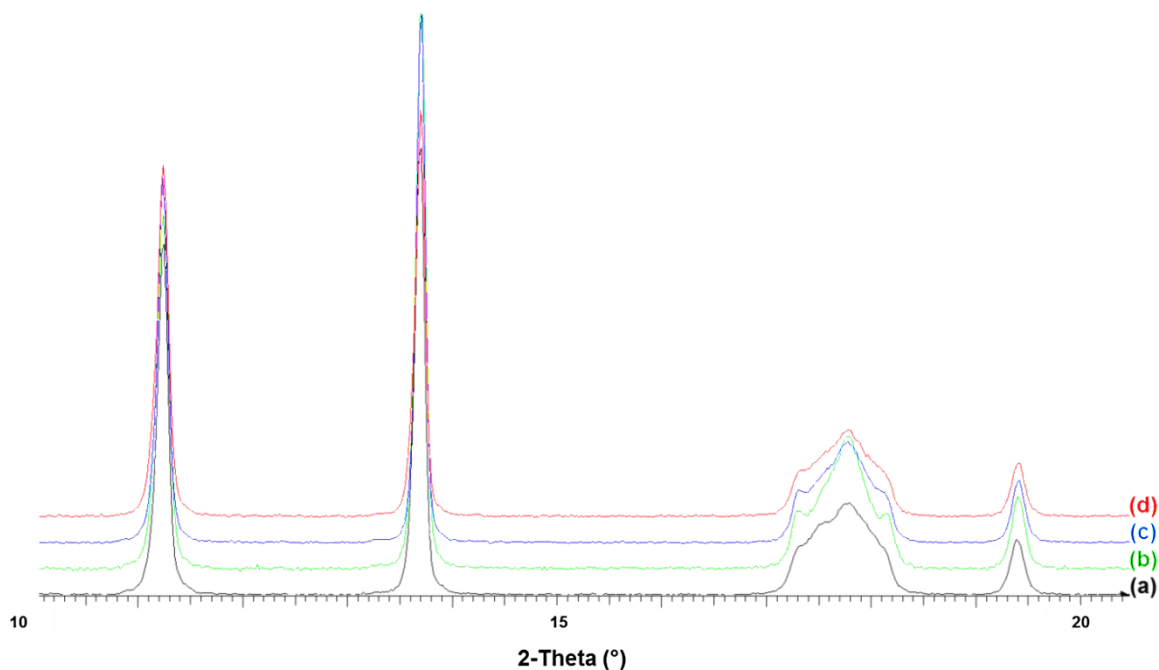


Fig 34 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, (c) En présence d'acide picolinique, méthode A + C, ratio 6, et (d) En présence d'acide nicotinique, méthode A + C, ratio 4.

Les molécules dont la présence induit des modulations difficilement caractérisables sont rassemblées dans l'annexe 6.

2.3 Modification de la composition et de la structure du solide précipité

Le fait de modifier la composition et la phase cristalline du solide précipité induit nécessairement des modulations d'ordre microstructural. En effet, il existe une corrélation forte entre la structure cristalline et la morphologie des particules (cf CHAPITRE I, 3.1). Même si ces modulations structurales de l'oxalate d'actinide ne sont pas particulièrement recherchées dans le cadre de notre étude, elles ne sont pas pour autant un problème, tant qu'à l'issue de la calcination l'oxyde d'actinide (ThO_2 ou PuO_2) est effectivement obtenu. Deux types de modulations structurales ont pu être obtenus : d'une part la précipitation d'un oxalate double hexagonal, comprenant des monocations azotés, d'autre part la formation d'un solvate d'oxalate de thorium comprenant de la N-méthylpyrrolidone (NMP) insérée dans la structure cristalline.

2.3.1 Précipitation de l'oxalate double hexagonal

2.3.1.1 Conditions de formation de l'oxalate double de symétrie hexagonale

Lors de l'utilisation de l'éthylène diamine, ajoutée uniquement dans la solution d'excès oxalique C avec un ratio 10 par rapport au thorium ($0,8 \text{ mol.L}^{-1}$), à 25°C , le précipité formé correspond à un oxalate double de formule $(M)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5, n \text{ H}_2\text{O}$ (ou M est un monocation), comme le confirme l'analyse par DRX sur poudre (Fig 36) [39]. L'éthylène diamine est une base et présente deux fonctions amine en position terminale. Au vu de l'absence de monocations autres que les ions oxonium dans la solution sans additif, et en sachant que la présence de ces cations H_3O^+ ne permet pas la formation d'un oxalate double hexagonal dans les conditions de référence, il est supposé que les monocations inclus dans la structure double formée en présence d'éthylène diamine soient des monocations azotés, dans ce cas de type NH_4^+ . Ceux-ci proviendraient d'une décomposition de l'additif dans le milieu de précipitation. La spectroscopie infrarouge confirme la présence dans le solide de monocations azotés, puisque des bandes d'absorption correspondant aux liaisons N–H sont observées (Fig 35).

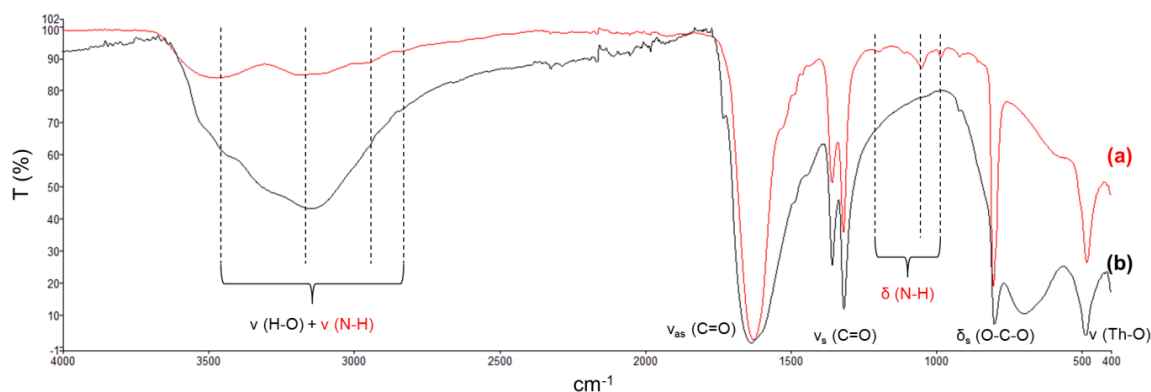


Fig 35 : Spectres IR d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) En présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10, et (b) Sans additif.

L'utilisation, dans les mêmes conditions, de 1,2-diaminocyclohexane (DACH), qui est également une base présentant deux fonctions amine en position terminale, conduit de la même manière à la formation de cet oxalate double hexagonal seul en phase solide. Le mécanisme d'action de cette base est donc supposé similaire, incluant la décomposition du DACH dans le milieu de précipitation.

L'oxalate double hexagonal n'est pas nécessairement obtenu pur à l'état solide. Ainsi, si le DACH est ajouté selon la méthode A + C, avec un ratio diminué à 2,5, l'oxalate double hexagonal est obtenu en mélange avec l'oxalate de thorium hexahydraté, majoritaire. La phase double est alors trop minoritaire pour être observée en IR *via* la signature du monocation azoté. Plusieurs autres composés organiques ont permis d'obtenir cet oxalate double hexagonal en mélange avec l'oxalate de thorium de référence. Ceux-ci sont listés dans le Tableau 10 avec leurs conditions d'utilisation respectives. **Il apparaît que toutes ces molécules sont des bases, et présentent des liaisons C–N terminales, ou instables**

dans le cas de l'hexaméthylène tétramine (HMT), confirmant l'importance de leur décomposition en monocations azotés, dans le milieu de précipitation, pour la formation de l'oxalate double de symétrie hexagonale.

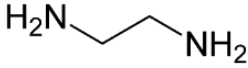
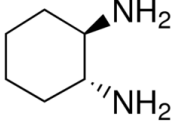
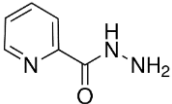
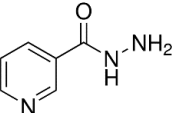
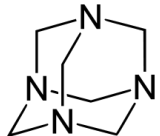
Molécule	Structure moléculaire	Conditions d'utilisation
Ethylène diamine		Uniquement dans la solution C, ratio 10
Diaminocyclohexane (DACH)		Uniquement dans la solution C, ratio 10 ; et méthode A + C, ratio 2,5
Hydrazide picolinique		Méthode A + C Ratio 4
Hydrazide nicotinique		Méthode A + C Ratio 4
Hexaméthylène tétramine (HMT)		Méthode A + C Ratio 8

Tableau 10 : Molécules conduisant à la formation de l'oxalate double hexagonal, et conditions d'utilisation de celles-ci.

Lorsque des mélanges de phases sont obtenus par ajout de ces molécules, la phase oxalate de thorium de référence peut également être impactée. En effet, dans le cas de l'utilisation de l'hydrazide picolinique ou de l'HMT, le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ se présente sous la forme de 3 pics (Fig 36), correspondant à la maille monoclinique P (cf 2.2). Selon les molécules utilisées, le diagramme de diffraction de l'oxalate double de symétrie hexagonale peut également être impacté, un dédoublement des pics à $2\theta = 9,1^\circ$ et $15,8^\circ$ étant, dans certains cas, détecté (Fig 36d). L'oxalate double n'étant pas au centre de ce travail, l'étude de ces modulations n'a pas été approfondie.

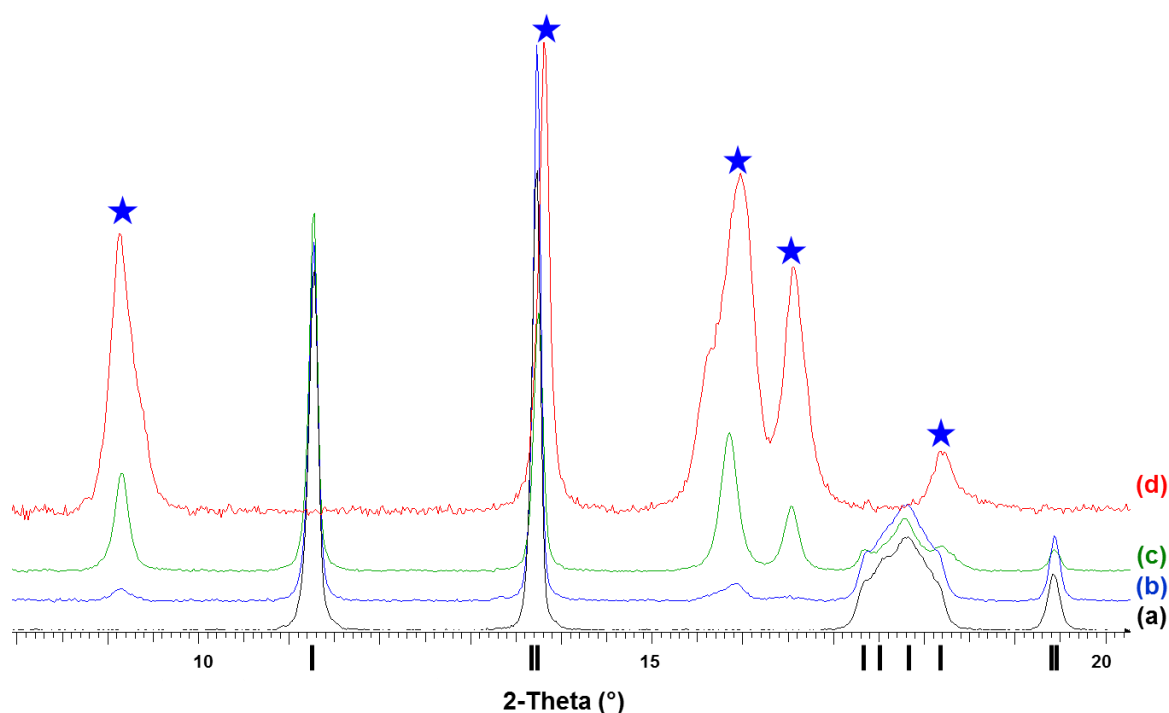


Fig 36 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif – oxalate de thorium de référence, (b) En présence d'hydrazide picolinique, méthode A + C, ratio 4, (c) En présence d'HMT, méthode A + C, ratio 8, et (d) En présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10 – oxalate double hexagonal seul. Les bâtonnets noirs correspondent aux pics de diffraction de l'oxalate de thorium hexahydraté de référence, et les étoiles correspondent aux pics de diffraction de l'oxalate double hexagonal.

2.3.1.2 Influence de l'acidité libre du milieu

Toutes les molécules permettant la formation de l'oxalate double de symétrie hexagonale étant des bases (Tableau 10), il apparaît important de s'intéresser à leur influence sur l'acidité libre du milieu de précipitation. Dans le cas de la synthèse de référence, l'acidité nitrique des 3 solutions A, B et C est fixée à 2,0 mol.L⁻¹. En considérant une réaction de précipitation oxalique totale (cf CHAPITRE I, 1.2) avec la concentration de thorium dans la solution A fixée à 0,16 mol.L⁻¹, l'acidité libre finale attendue est calculée à 2,16 mol.L⁻¹. Dans ces conditions d'acidité, l'utilisation de molécules sans propriétés acido-basiques ou d'acides carboxyliques ne modifie pas l'acidité libre finale. Par contre les bases faibles dans l'eau sont entièrement protonées dans ces conditions, ce qui a pour effet de diminuer l'acidité libre du milieu. Les acidités libres initiale et finale ont donc été évaluées par calcul lors de l'utilisation de ces bases et sont reportées dans le Tableau 11, dans lequel les synthèses sont classées par ordre d'acidité initiale, dans le réacteur, décroissante. Pour ces calculs les diamines sont considérées comme des dibases, et l'hexaméthylène tétramine comme une monobase [112]. Les calculs ne sont pas réalisés pour les hydrazides pour lesquelles les pKa sont peu connus et les propriétés acido-basiques ainsi que la décomposition sont plus complexes.

Molécules	Conditions d'utilisation (concentration dans le mélange final)	Acidité initiale du vortex (mol.L ⁻¹)	Acidité libre dans le mélange final (mol.L ⁻¹)	Structure finale
Sans additif	Référence	2,0	2,16	Oxalate simple de référence
DACH	Méthode A + C Ratio 2,5 (0,1 mol.L ⁻¹)	1,8	1,96	Oxalate double hexagonal minoritaire + oxalate simple de référence
HMT	Méthode A + C Ratio 8 (0,32 mol.L ⁻¹)	1,68	1,84	Oxalate double hexagonal minoritaire + oxalate simple de référence
DACH	Méthode A + C Ratio 2,5 (0,1 mol.L ⁻¹) et milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹	0,8	0,96	Oxalate double hexagonal majoritaire + oxalate simple de référence
DACH	Uniquement dans la solution C Ratio 10 (0,4 mol.L ⁻¹)	0,35	1,3	Oxalate double hexagonal seul
Ethylène diamine	Uniquement dans la solution C Ratio 10 (0,4 mol.L ⁻¹)	0,27	1,3	Oxalate double hexagonal seul
Sans additif	Milieu acide nitrique 1 mol.L ⁻¹	1,0	1,16	Oxalate simple de référence

Tableau 11 : Acidité libre calculée dans le vortex initial (solution C) ainsi que dans le mélange final lors de l'ajout de molécules basiques dans le milieu, et structure finale du solide précipité.

A partir de ces résultats il apparaît que **la diminution de l'acidité libre dans le vortex favorise la formation de l'oxalate double hexagonal au détriment de l'oxalate de thorium de référence**. La présence d'un additif apte à se décomposer en monocations azotés est tout de même nécessaire, une simple diminution de l'acidité à 1 mol.L⁻¹ ne permettant pas la formation de cet oxalate double. Ce résultat s'explique par les différences de solubilité des phases en fonction de l'acidité, l'oxalate double hexagonal étant moins

soluble en solution lorsque l'acidité diminue [51], alors que l'oxalate simple de référence est lui plus soluble en solution pour des acidités plus faibles (cf CHAPITRE I, 3.2). **La formation de l'oxalate double hexagonal provient donc d'un double effet induit par la présence de ces additifs : la diminution de l'acidité libre du milieu (caractère basique), et la présence en solution de monocations azotés (décomposition en milieu acide nitrique).**

2.3.1.3 Morphologie associée

La formation de l'oxalate double hexagonal est associée à l'apparition d'une morphologie caractéristique de cette phase, constituée de **particules submicroniques, qui se présentent généralement sous la forme de baguettes de quelques centaines de nanomètres de longueur**. Leur section, non résolue par MEB dans le cas présent, est supposée hexagonale (cf CHAPITRE I, 3.1.3). Ces baguettes sont agglomérées entre elles, comme il est observé dans le cas de l'utilisation de l'éthylène diamine (dans la solution C, ratio 10, Fig 37a), et lors de l'utilisation du DACH dans les mêmes conditions. La formation de ces particules submicroniques impacte d'ailleurs fortement la filtration, le temps d'essorage passant de quelques secondes pour la précipitation de référence à 3 minutes en présence d'éthylène diamine.

Lorsqu'un mélange de phases entre l'oxalate double hexagonal et l'oxalate de référence est obtenu, les morphologies caractéristiques des 2 phases sont conservées, avec l'observation des plaquettes carrées (correspondant à l'oxalate de thorium de référence) et des particules submicroniques (correspondant à l'oxalate double hexagonal), déposées sur ces plaquettes (Fig 37c et Fig 37d). Cependant, il est à remarquer que dans ces conditions les plaquettes carrées présentent une section non époincée et qu'elles sont plus petites que pour la référence, les plus grandes plaquettes présentant une arête de 5 μm , contre 11 μm pour l'oxalate de référence (cf 1.3.1). **Il est donc possible qu'en dehors de la formation de l'oxalate double, les molécules utilisées aient un impact sur la croissance cristalline de l'oxalate de thorium simple.**

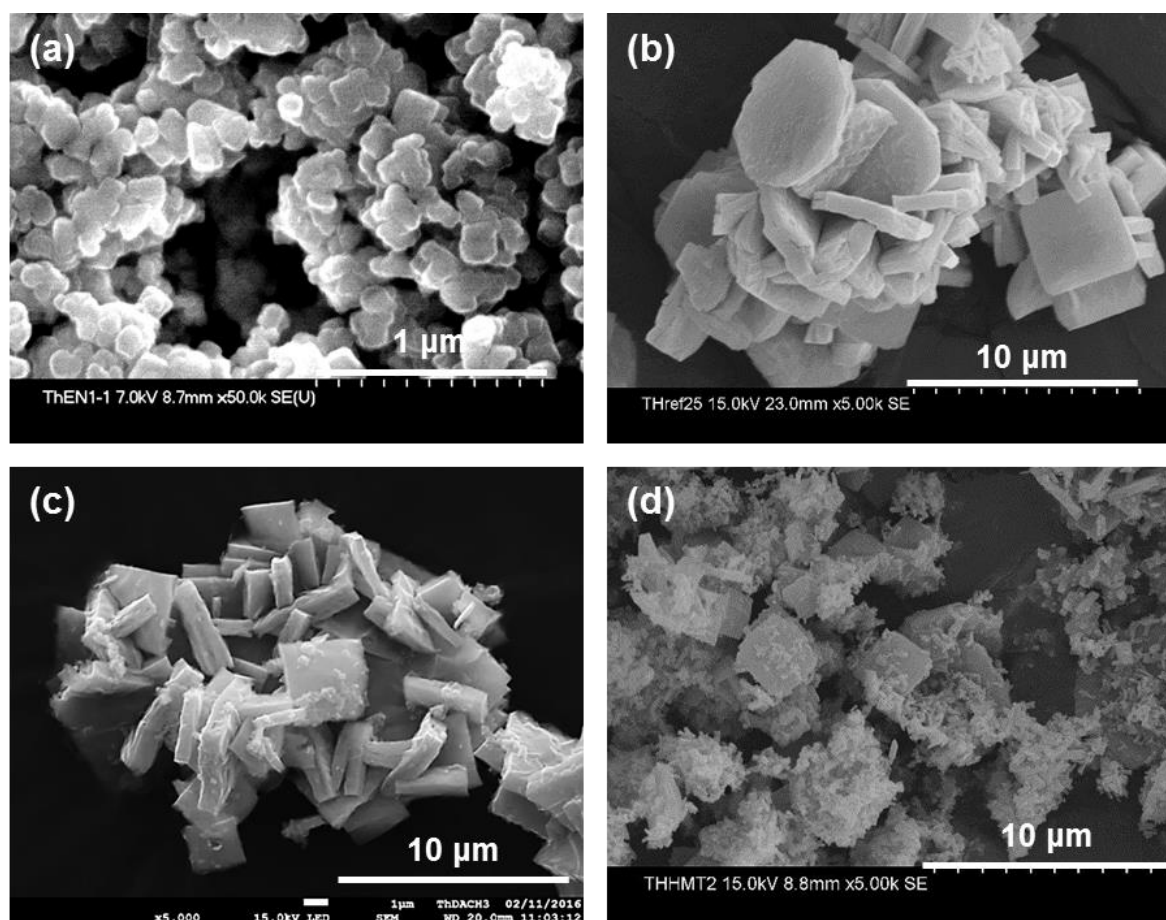


Fig 37 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) En présence d'éthylène diamine, dans la solution C, ratio 10, (b) Sans additif, (c) En présence de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, et (d) En présence d'HMT, méthode A + C, ratio 8.

2.3.1.4 Décomposition thermique

La décomposition thermique de l'oxalate double hexagonal conduit, comme attendu, à l'oxyde de thorium ThO_2 . Lors du suivi de la décomposition thermique des oxalates doubles, obtenus purs, par ATG couplée à la spectrométrie de masse, la masse restante, correspondant à l'oxyde final ThO_2 , est de 49% de la masse initiale (Fig 38). Ceci correspond à une masse molaire de l'oxalate double hexagonal $(\text{M})_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5, n \text{ H}_2\text{O}$ de $1078 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ou $539 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en reportant à un atome de thorium). Dans le cas où le monocation est de type ammonium NH_4^+ , cette masse molaire correspond à un nombre de molécules d'eau $n = 7$ à 8. Le suivi par spectrométrie de masse permet de mettre en évidence que les étapes de décomposition thermique et les gaz émis, lors de la calcination de l'oxalate double hexagonal, sont différents de ceux de la calcination de l'oxalate de référence. Comme il est déjà référencé [7] [8], en plus des gaz habituels de décomposition des oxalates, sont émis des gaz azotés de type diazote N_2 , oxydes d'azote NO et NO_2 , ammoniac NH_3 et cyanhydride d'hydrogène HCN . Ces gaz sont émis entre 300 et 350°C, en même temps que la première étape de libération des oxydes de carbone provenant des oxalates (cf ANNEXE 8). La présence de ces composants azotés augmente d'ailleurs la température de fin de calcination, qui est dans ce cas d'environ 600°C.

Il est à noter que lorsque le solide précipité est un mélange entre l'oxalate de référence et l'oxalate double hexagonal, et que ce dernier est minoritaire dans le solide, les pertes de masse et les températures associées lors de la calcination ne sont pas impactées. Des gaz azotés sont tout de même détectés entre 300 et 350°C par spectrométrie de masse, indiquant la présence de monocations azotés dans le solide, mais en proportion trop faible pour impacter la décomposition thermique.

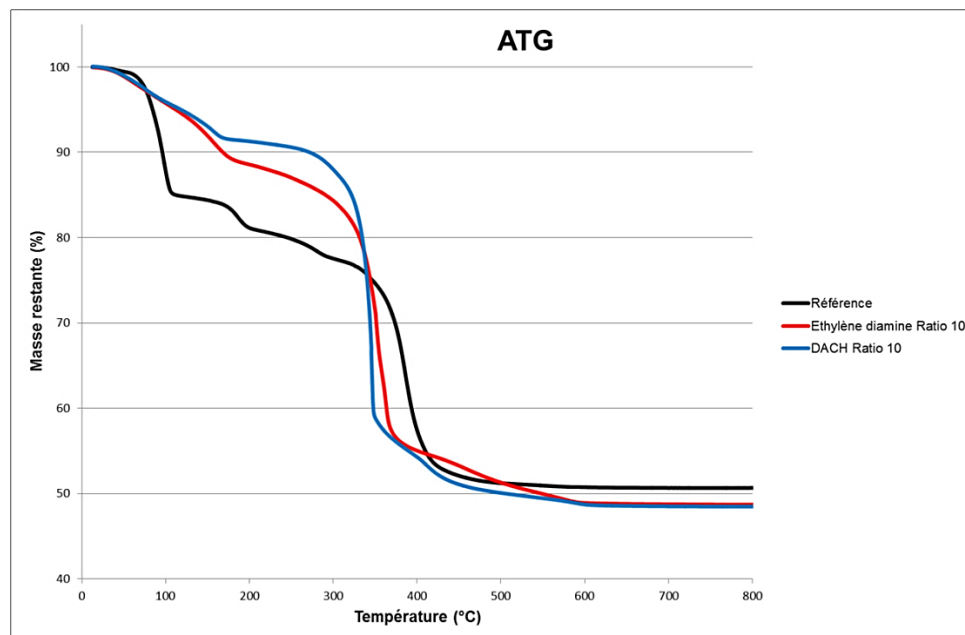


Fig 38 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde de thorium : (noir) de l'oxalate simple de référence, (rouge) de l'oxalate double hexagonal précipité en présence d'éthylène diamine dans la solution C, ratio 10, et (bleu) de l'oxalate double hexagonal précipité en présence de DACH dans la solution C, ratio 10.

2.3.2 Solvation par la N-méthylpyrrolidone

La N-méthylpyrrolidone (NMP) est un solvant d'autant plus intéressant qu'il est aprotique et ne possède donc pas de propriétés acido-basiques. Il est également miscible à l'eau et surtout référencé comme étant apte à solvater les structures, notamment obtenues par synthèses solvothermales [113]. Pour utiliser au mieux ces propriétés, la NMP a été testée lors de précipitations oxaliques en tant que solvant partiel, à 25°C, dans les conditions définies précédemment (cf 1.5), à hauteur de 50% en volume de la solution C (donc du volume du vortex initial), ce qui fait par extension 25% du volume final. L'acidité de cette solution C est conservée. Dans ce protocole le ratio (NMP/Thorium) est de 65.

2.3.2.1 *Caractéristiques du solide précipité*

Le solide précipité lors de cet essai se compose d'un mélange entre l'oxalate de thorium hexahydraté et une phase inconnue, minoritaire (Fig 39). L'analyse par IR montre que des molécules de NMP sont intégrées au solide (Fig 40). **Une insertion de NMP dans la**

structure, *a minima* dans celle de la phase inconnue, est donc obtenue lors de l'utilisation de ce composé en conditions de solvant partiel.

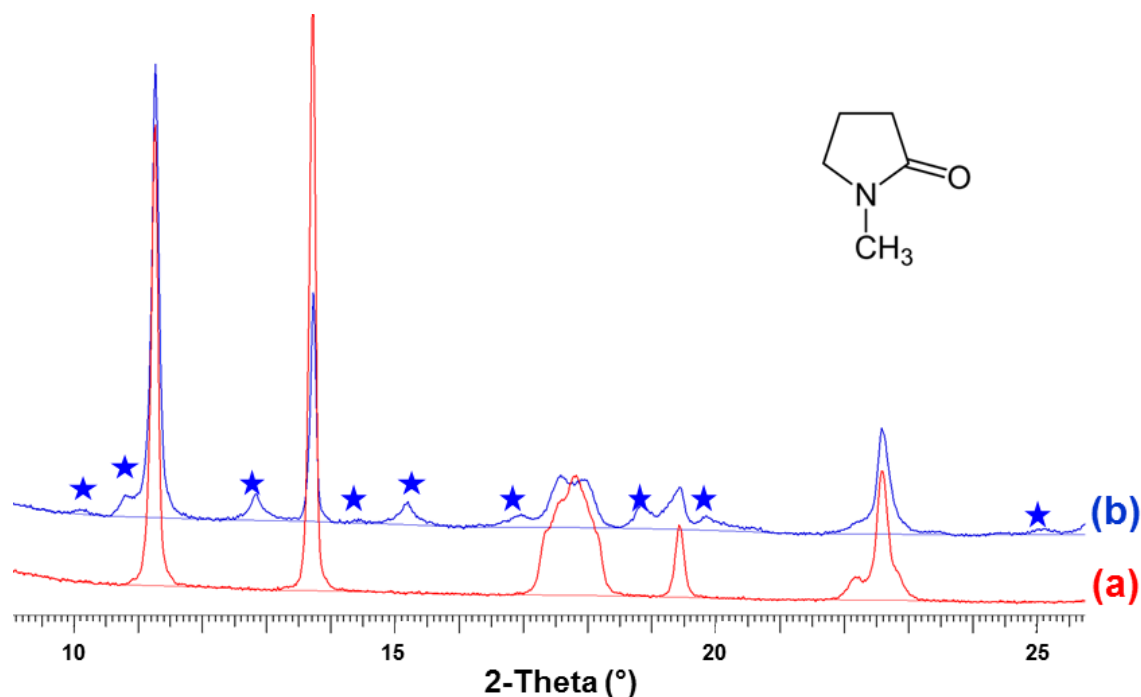


Fig 39 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et (b) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final). Les étoiles correspondent à la phase inconnue. En insert : structure moléculaire de la NMP.

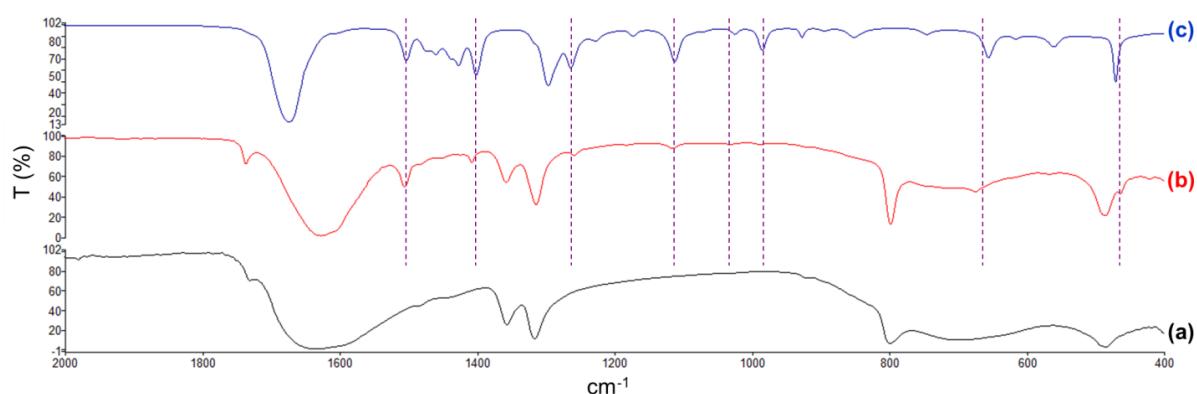


Fig 40 : Spectres IR (a) De l'oxalate de thorium de référence, (b) De l'oxalate de thorium précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final) et (c) De la molécule de NMP. Les lignes en pointillés correspondent aux bandes d'absorption de la NMP.

Cette modulation de composition et de structure induit une morphologie différente, composée de plaquettes et de baguettes de dimensions submicroniques agglomérées sous la forme de sphérules d'environ 1 μm de diamètre. Ces sphérules s'agglomèrent entre-elles conduisant à des agglomérats d'une dizaine de micromètres (Fig 41). Cette diminution de taille impacte nécessairement la filtration du solide, cependant moins que lors de la formation

de l'oxalate double hexagonal, avec un temps d'essorage de 30 secondes lors de la filtration (quelques secondes pour un oxalate de thorium de référence).

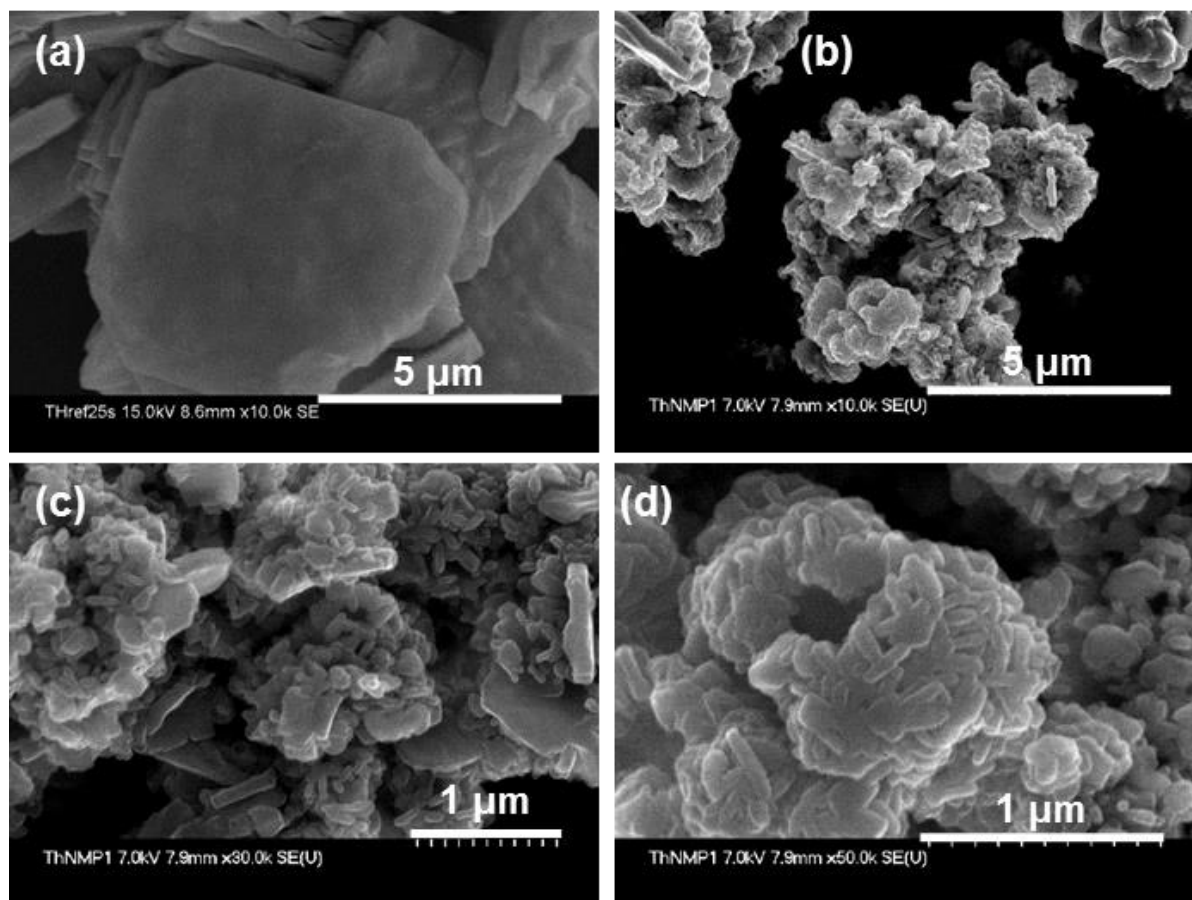


Fig 41 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et (b,c,d) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).

Lorsque la NMP est utilisée, toujours à 25°C et dans la solution d'excès oxalique C, mais avec des quantités plus faibles pour ne plus être en conditions de solvant partiel (ratios de 4 et de 16), ces effets ne sont pas reproduits, que ce soit l'insertion de NMP dans la structure ou les modulations morphologiques. Cette observation confirme que **ce sont bien les propriétés de solvation de la NMP qui permettent les modulations structurales et morphologiques obtenues.**

2.3.2.2 Décomposition thermique

La calcination du précipité obtenu en présence de NMP en tant que solvant partiel conduit, là encore, à l'oxyde de thorium ThO_2 . Le suivi de la décomposition thermique de ce solide par ATG couplée à la spectrométrie de masse permet d'observer que celui-ci est moins hydraté que l'oxalate de référence, certaines molécules d'eau étant probablement remplacées par une ou des molécules de NMP (Fig 42). Par contre, le précipité se présentant sous la forme d'un mélange de phases, il n'est pas possible de proposer une

masse molaire pour la phase inconnue à partir de ce suivi. La NMP se décompose en même temps que la première étape de décomposition des oxalates, en émettant les mêmes gaz que lors de la calcination de l'oxalate double (N_2 , NO , NO_2 , NH_3 et HCN), ainsi que probablement du méthane (masse molaire de 15 g.mol^{-1} détectée – ANNEXE 8). Malgré le fait que le mécanisme de décomposition soit différent, la présence de NMP dans le solide ne modifie pas la température de fin de transformation en oxyde.

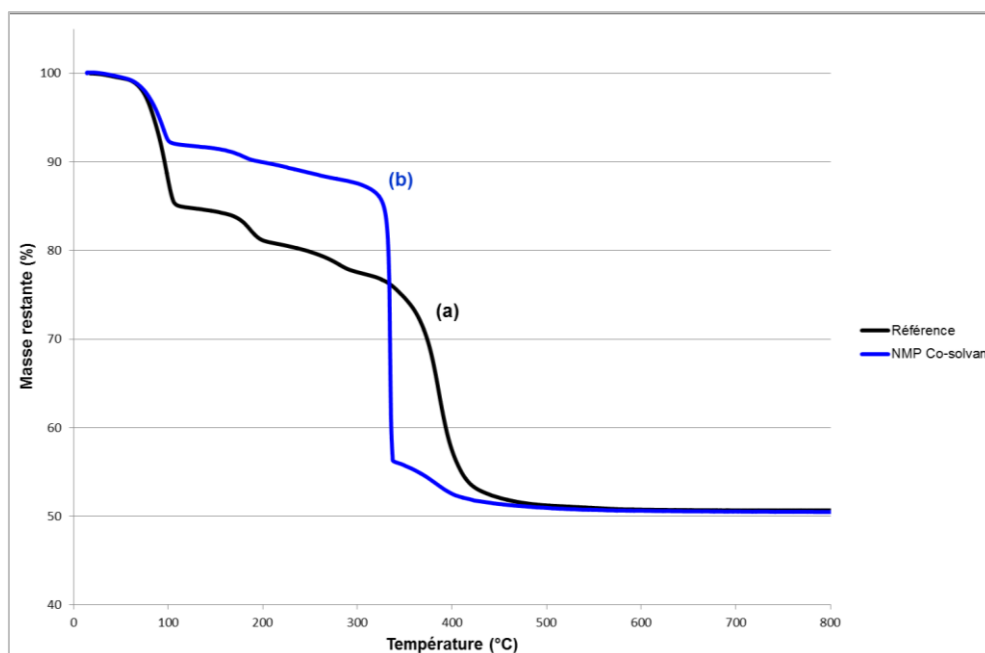


Fig 42 : Suivi par ATG de la décomposition thermique en oxyde de thorium : (a, noir) De l'oxalate de thorium de référence, et (b, bleu) Du précipité (mélange de phases) obtenu en présence de NMP en tant que co-solvant.

La température de fin de calcination n'étant pas modifiée par rapport à la référence, il n'est pas nécessaire de calciner à plus haute température pour atteindre le même taux de conversion que lors de la calcination de l'oxalate de référence. Une calcination dans les mêmes conditions que pour l'oxalate de référence, à 650°C (cf 1.3.2), a donc été réalisée sur l'oxalate précipité en présence de NMP, afin de pouvoir mesurer la surface spécifique de l'oxyde de thorium associé par la méthode BET. Celle-ci est évaluée à $44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 5 fois supérieure à la surface spécifique de l'oxyde de référence ($9,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). **La solvation de l'oxalate de thorium par la NMP, permettant la formation de particules submicroniques, induit donc une augmentation significative de la surface spécifique de l'oxyde de thorium final.** Il est à souligner que, dans ce cas, l'obtention de particules plus petites est associée à une augmentation de la surface spécifique. Or, il a été précédemment montré que la précipitation de plaquettes de dimensions plus importantes conduisait également à une augmentation de la surface spécifique de l'oxyde final (cf 1.4). **La taille des particules n'est donc pas le seul facteur permettant d'impacter la surface spécifique de l'oxyde final.**

2.4 Modulation de la taille, de la section et de l'agglomération des plaquettes

2.4.1 Diminution de la taille et renforcement de l'agglomération des plaquettes

Lors d'un processus de précipitation, l'agglomération des particules est liée à leur taille, celle-ci étant plus favorable pour les particules les plus petites [44]. Une diminution de taille des particules s'accompagne donc, généralement, d'un renforcement de l'agglomération.

2.4.1.1 *Trialcools : triéthanolamine et glycérol*

Une diminution de la taille des plaquettes carrées, sans transformation ni de la composition ni de la structure, a pu être obtenue grâce à l'utilisation de trialcools, particulièrement la triéthanolamine (TEA – Fig 43). Cette molécule est un trialcool ainsi qu'une amine tertiaire et possède de ce fait 4 sites de complexation potentiels. La présence de la fonction amine fait également de cette molécule une monobase. Du fait de sa température de solidification (21°C), la TEA a été utilisée à 25°C uniquement dans la solution d'excès oxalique C initialement présente dans le réacteur. Deux ratios (TEA/Th) = 10 (Fig 43b) et (TEA/Th) = 2 (Fig 43c) ont été testés. Dans les deux cas, les analyses IR et DRX confirment la précipitation de l'oxalate de thorium de référence $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. L'analyse ICP des eaux-mères indique quant à elle une augmentation des fuites en thorium avec une teneur en thorium de 8 mg.L^{-1} ($\pm 10\%$). Bien que ces fuites restent très faibles ($R = 99,91\%$), elles sont 40 fois supérieures aux fuites obtenues lors de la précipitation oxalique de référence ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$). La microscopie électronique à balayage révèle que le solide précipite sous la forme de plaquettes carrées, présentant une section carrée non épointée, d'arête plus petite d'un facteur 4 environ par rapport aux plaquettes carrées épointées de référence. L'étude d'images par le logiciel IMAGE-J indique une longueur d'arête de ces plaquettes comprise entre 0,5 et 2 μm , avec une moyenne autour de 1,35 μm , pour le ratio 10, et une longueur d'arête des plaquettes comprise entre 0,8 et 2 μm , avec une moyenne autour de cette même valeur de 1,35 μm , pour le ratio 2 (cf ANNEXE 7). Cette diminution de taille conduit à un temps d'essorage plus long lors de la filtration, d'environ 2 minutes pour le ratio 10. Elle s'accompagne également d'un renforcement de l'agglomération particulièrement marqué avec le ratio (TEA/Th) = 10. Avec un ratio (TEA/Th) = 2, l'effet est reproduit lorsque l'acidité du milieu est corrigée (*i.e.* en rajoutant la même quantité d'acide que de triéthanolamine – Fig 43d). Ceci permet de vérifier que **l'influence de la triéthanolamine ne provient pas de son caractère basique.**

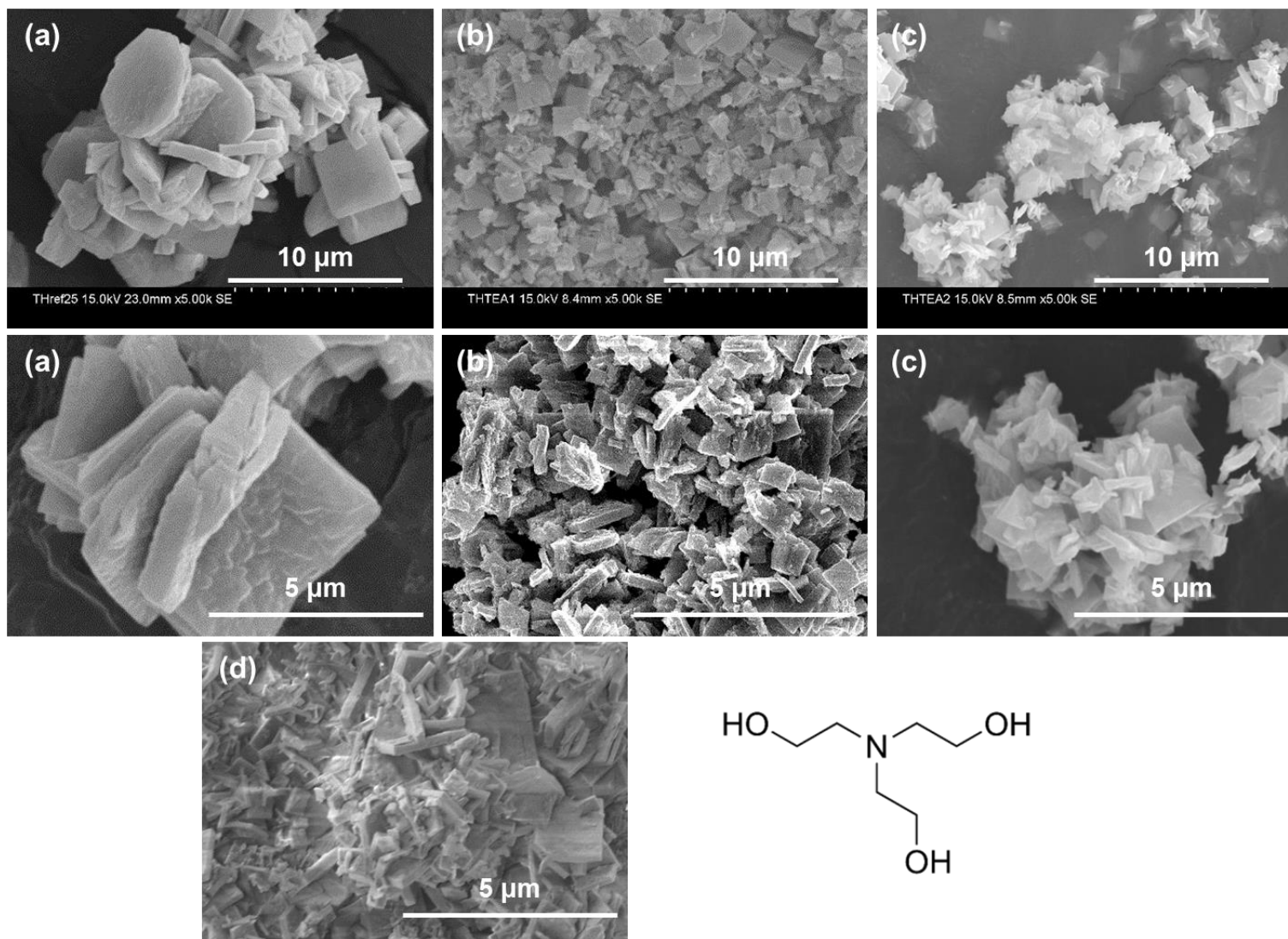


Fig 43 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 10, (c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2, et (d) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée ; et structure moléculaire de la TEA.

Les diffractogrammes de poudre des oxalates précipités en présence de TEA présentent un massif à $2\theta = 17,7^\circ$ sous forme de 3 pics (Fig 44b,c) et peuvent donc être affinés dans la maille monoclinique P. L'affinement des paramètres de maille de l'oxalate de thorium précipité en présence de TEA dans la solution C, avec un ratio 10, conduit aux paramètres suivants : $a = 6,481 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,894 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 92,29 (2)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, cf ANNEXE 4).

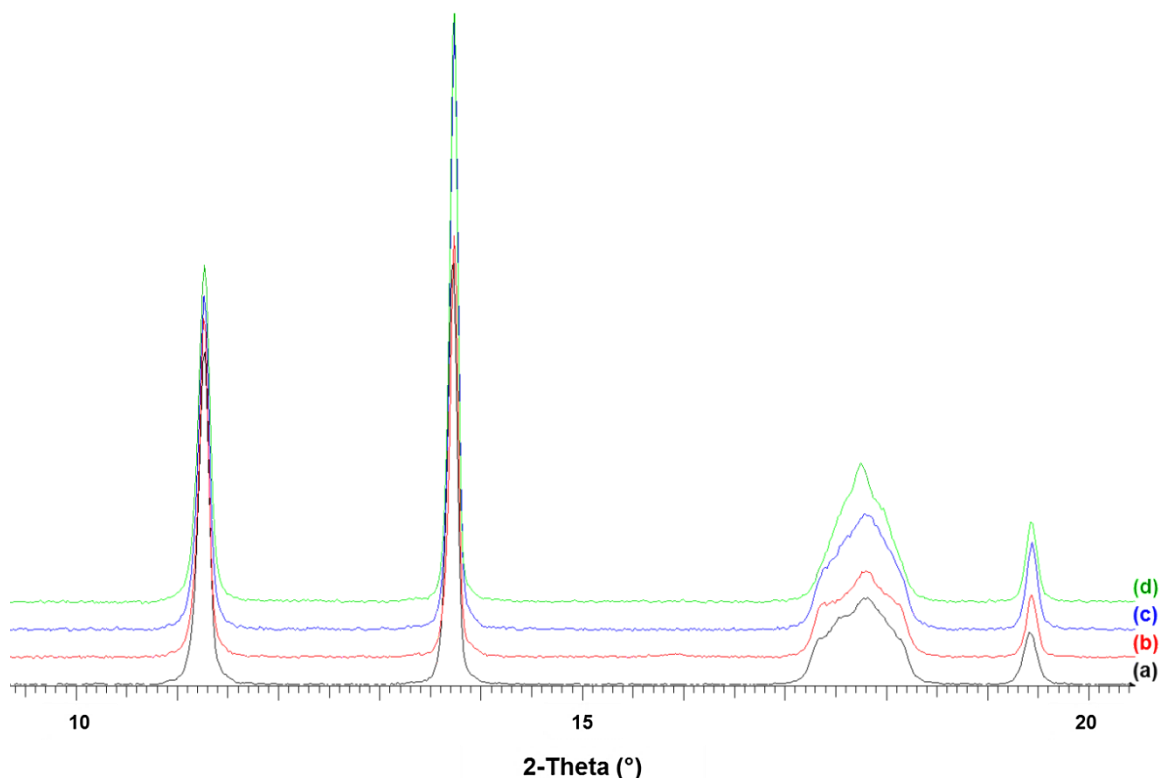


Fig 44 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 10, (c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2, et (d) En présence de glycérol en tant que co-solvant (25% du volume final).

La décomposition thermique en oxyde n'est pas impactée pour les oxalates précipités en présence de TEA. Après calcination à 650°C , un oxyde de thorium est obtenu et sa surface spécifique est de $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Celle-ci est du même ordre de grandeur que pour l'oxyde de référence ($9,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), malgré les dimensions des plaquettes moins importantes. **Ceci permet de montrer que la morphologie et la microstructure sont certes liées mais pas de manière directe et proportionnelle.**

Des modulations similaires d'un point de vue structural et morphologique, quoique de moindre importance, sont obtenues avec un autre trialcool : le glycérol. Celui-ci possède 3 fonctions alcool, comme la triéthanolamine mais ne possède pas de fonction amine ce qui induit un site complexant de moins. Cette molécule, utilisée à 25°C en conditions de solvant partiel (50% en volume de la solution C initialement dans le réacteur – 25% du volume final,

acidité conservée), permet également une diminution de la taille des particules, avec la formation de plaquettes carrées, de section carrée bien définie, présentant des longueurs d'arête de l'ordre de 2 μm (entre 2 et 11 μm pour l'oxalate de référence – Fig 45). D'un point de vue structural, cet effet s'accompagne du même type de modulations métriques que celles obtenues en présence de la triéthanolamine (massif à $2\theta = 17,7^\circ$ à 3 pics, Fig 44d). Comme dans le cas de la triéthanolamine, la modulation morphologique n'entraîne pas d'évolution marquée de la surface spécifique de l'oxyde associé (obtenu dans les mêmes conditions de calcination). En effet, celle-ci est mesurée à $10,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde de référence.

Le glycérol étant ici utilisé en conditions de solvant partiel, la solubilité de l'oxalate de thorium est nécessairement impactée, et avec elle les différentes étapes de cristallisation. Il n'est donc pas simple de réaliser un parallèle entre les effets du glycérol et ceux de la triéthanolamine. Le mécanisme d'action du glycérol n'a pas été exploré davantage.

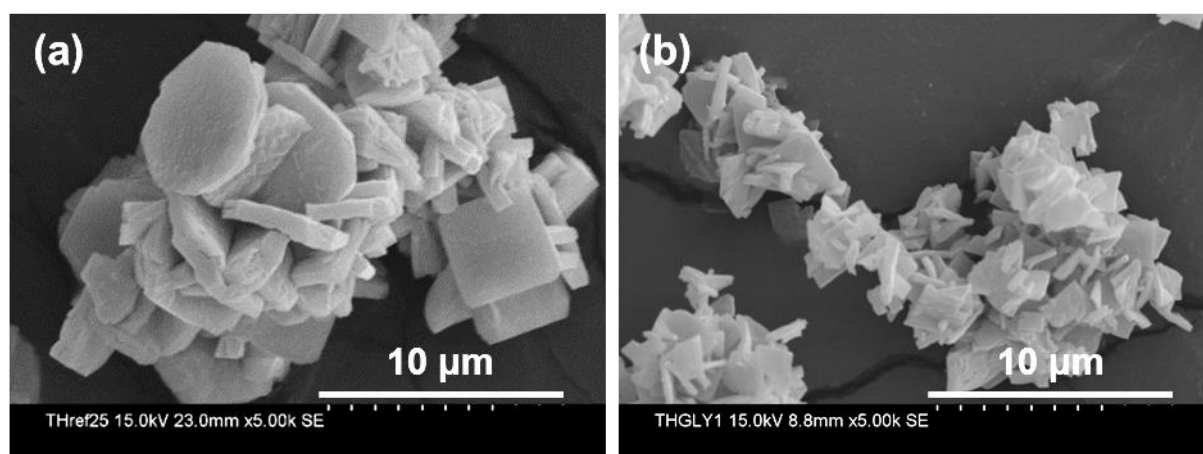


Fig 45 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de glycérol en tant que co-solvant (25% du volume final).

2.4.1.2 Co-solvant méthanol

Le méthanol est connu comme étant un solvant particulièrement desséchant. En conditions de solvant partiel (50% en volume de la solution C initialement dans le réacteur – 25% du volume final, acidité conservée, 25°C), le méthanol produit également un effet de diminution de taille qui diffère cependant des précédents par la section des plaquettes. En effet, en présence de méthanol, les plaquettes d'oxalate de thorium ne sont pas de section carrée mais de section arrondie (Fig 46b). De plus, elles sont légèrement plus petites que les plaquettes carrées épointées de référence puisque leur diamètre est de 2 à 6 μm , et que leur épaisseur est comprise entre 400 et 900 nm (cf ANNEXE 7. Longueur d'arête comprise entre 2 et 11 μm , et épaisseur entre 500 nm et 1,8 μm pour l'oxalate de référence, cf 1.3.1). Ces modulations conduisent à un renforcement de l'agglomération se traduisant par des tailles d'agglomérats comprises entre 20 et 55 μm (entre 10 et 30 μm pour l'oxalate de référence – Fig 46b).

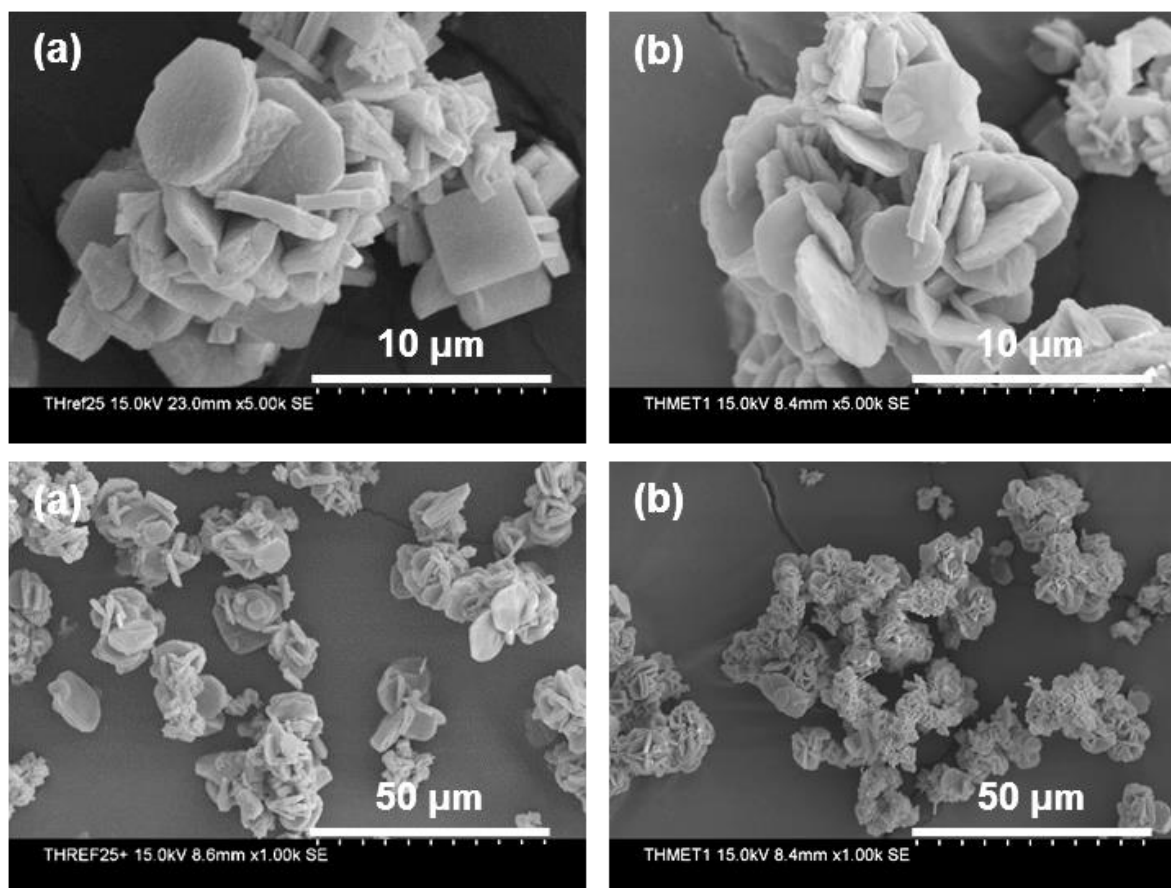


Fig 46 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).

Les analyses IR et DRX confirment que la poudre obtenue est l'oxalate de thorium hexahydraté. Des modulations métriques sont également remarquables sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre, avec un massif à $2\theta = 17,7^\circ$ se présentant, cette fois, sous la forme de 2 pics (Fig 47). Il est alors possible d'affiner le diagramme de diffraction des rayons X à l'aide de la grande maille monoclinique, dans un groupe d'espace plus symétrique, $C2/m$, correspondant à ce qui a été référencé pour l'oxalate d'uranium (cf CHAPITRE I, 3.1.1) [9]. Les paramètres de maille ainsi affinés sont : $a = 9,161 (2) \text{ \AA}$, $b = 9,120 (2) \text{ \AA}$, $c = 7,881 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 91,83 (3)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, cf ANNEXE 4). Une transformée de la maille monoclinique C vers la maille triclinique P, de volume similaire à celle de la référence, à l'aide d'une matrice de transfert ($\vec{a}_t = \frac{\vec{a}_m - \vec{b}_m}{2}$; $\vec{b}_t = \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2}$; $\vec{c}_t = \vec{c}_m$) conduit aux paramètres $a = b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,881 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 91,30 (4)^\circ$ et $\gamma = 89,74 (2)^\circ$, qu'il est possible de comparer, à volume constant, à ceux de l'oxalate de thorium (IV) de référence ($a = 6,481 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,887 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,70 (2)^\circ$, $\beta = 92,36 (2)^\circ$, $\gamma = 90,09 (2)^\circ$). **Les paramètres de maille de l'oxalate de thorium (IV) précipité, en présence de méthanol en tant que solvant partiel, sont donc proches de ceux de l'oxalate de thorium (IV) de référence, mais avec $a = b$ et $\alpha = \beta$.**

L'explication de ces modulations en présence de méthanol pourrait provenir de son caractère desséchant, qui impacterait la croissance cristalline en faisant varier la disponibilité des molécules d'eau.

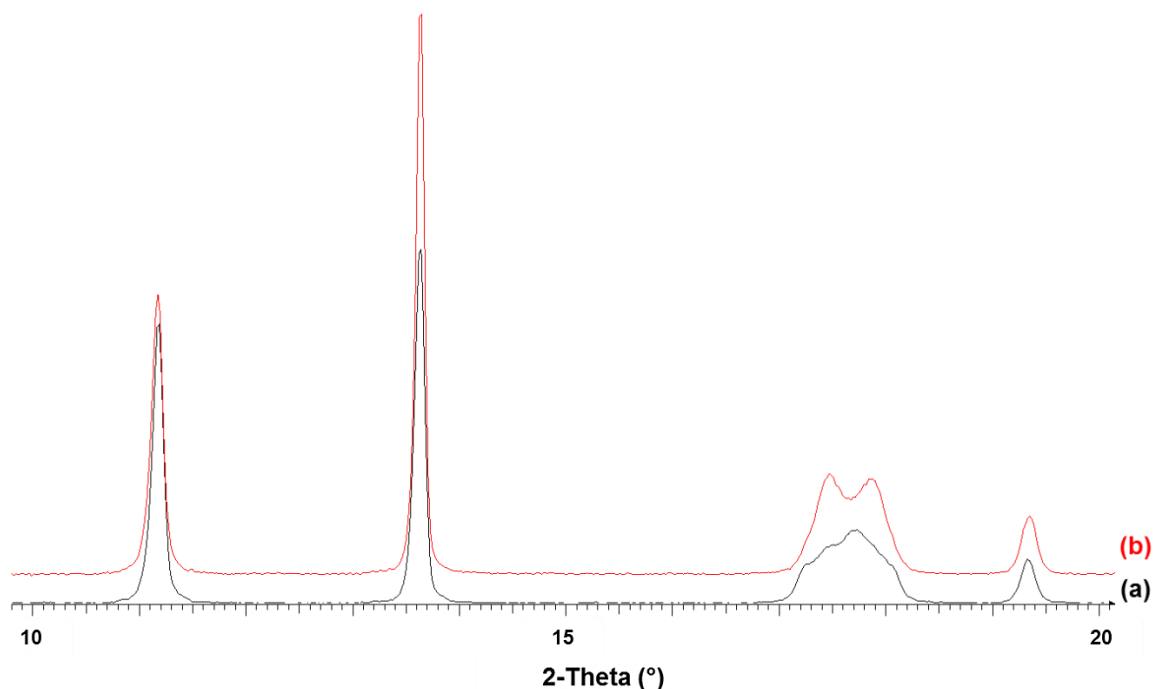


Fig 47 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).

2.4.1.3 Section des plaquettes et symétrie de la structure

A la suite de ces premiers résultats, il apparaît une corrélation entre la section des plaquettes d'oxalate de thorium (IV) précipitées en présence d'additifs et la symétrie de la structure cristalline associée (Fig 48).

En effet, il a été démontré que l'oxalate de thorium de référence précipite sous la forme de **plaquettes carrées épointées, de symétrie triclinique**, avec $a \neq b \neq c$, et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (Fig 48). La maille triclinique P est repérable sur les diffractogrammes de rayons X par la présence de **4 maxima sur le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$** . Dans cette structure bidimensionnelle, les feuillets sont inclus dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , et l'empilement de ces feuillets est réalisé suivant l'axe \vec{c} [9] (Fig 48).

Jusqu'à présent, à chaque fois que **la section carrée des plaquettes précipitées est bien définie**, avec des angles droits marqués, **le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ se présente sous la forme de 3 pics**. Il est alors possible d'affiner les paramètres de maille dans **la maille monoclinique P**, de volume similaire à celui de la maille triclinique de référence, avec **les deux angles α et γ strictement droits (Fig 48)**. La formation de **plaquettes carrées de section bien définie se traduit donc par la présence d'angles droits au niveau de la structure, notamment par un angle droit γ dans le plan des feuillets**. Cette corrélation ne fonctionne que dans ce sens. En effet, l'observation d'un massif à $2\theta = 17,7^\circ$ sous la

forme de 3 pics ne correspond pas nécessairement à la formation de plaquettes de section carrée bien définie, comme il est mis en évidence, par exemple, pour la précipitation à 15°C sans additif, pour laquelle il est possible d'affiner les paramètres de maille du solide précipité dans une maille monoclinique P alors que la morphologie est constituée d'agglomérats de plaquettes légèrement arrondis (cf 1.4.2).

Lors de l'utilisation du méthanol en tant que solvant partiel (cf 2.4.1.2), **des plaquettes de section disque** sont précipitées. Dans ce cas, le diffractogramme de rayons X peut être affiné à l'aide de la grande **maille monoclinique C**, possédant un volume plus important que la maille triclinique P relative à l'oxalate de thorium (IV) de référence. **La transformation de cette maille monoclinique C en maille triclinique P conduit à des paramètres et un volume de maille proches de ceux de l'oxalate de thorium (IV) de référence, mais avec $a = b$ (et $\alpha = \beta$), c'est-à-dire à une maille présentant des dimensions isotropes dans le plan des feuilletts. Ce caractère isotrope est retrouvé au niveau de la section disque des plaquettes (Fig 48).**

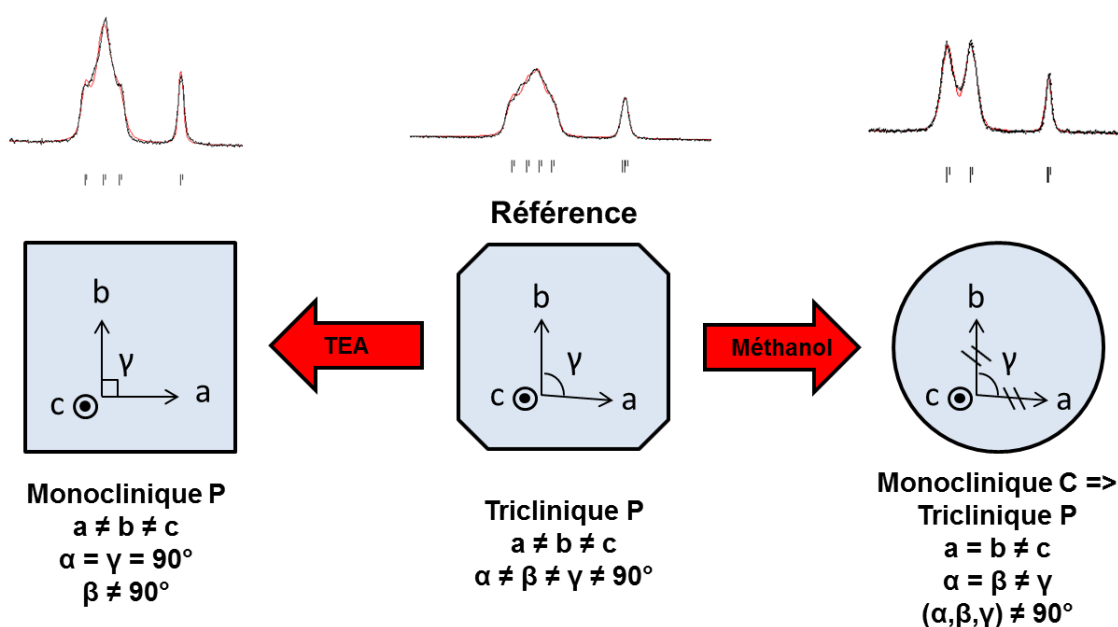


Fig 48 : Corrélation entre la section des plaquettes d'oxalate de thorium (IV) et la symétrie de la structure associée.

Il semble donc possible d'associer les aspects morphologiques (section des plaquettes) avec la symétrie et les paramètres de maille de la structure de l'oxalate de thorium (IV) précipité. L'étude seule des modulations métriques reste tout de même limitée. En effet, les variations apparentes sur le diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate précipité à 15°C sans additif (massif à 3 pics) ne sont pas liées à la même modulation de la section des plaquettes que dans le cas de l'utilisation de la TEA. De même, lorsque la précipitation, sans additif, est menée à 50°C, le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ présente 5 maxima (cf 1.4.2), qu'il n'est pas possible d'affiner, même en symétrie triclinique. Une étude fine permettant d'identifier les effets de taille et de microcontraintes reste à réaliser dans l'objectif de comprendre ces différences.

2.4.2 Désagglomération des plaquettes

Dans le cadre de l'étude sur la 1,2-diaminocyclohexane (DACH, cf 2.3.1), un sel de DACH, le citrate de DACH (Fig 49), a été testé dans les mêmes conditions que l'un des essais avec le DACH sous sa forme moléculaire, c'est-à-dire à 25°C, avec la méthode A + C et un ratio de 2,5. Le sel étant composé en partie de cette diamine, il possède exactement les mêmes propriétés basiques que le DACH moléculaire, et sa décomposition est également possible dans le milieu de synthèse. De ce fait, comme pour le DACH moléculaire, l'ajout de citrate de DACH conduit à la formation, en mélange avec l'oxalate de thorium de référence, de l'oxalate double hexagonal. Ce dernier étant minoritaire, sa signature n'apparaît pas sur le spectre IR et les pertes de masse lors de la décomposition thermique en oxyde ne sont pas impactées. Comme avec le DACH, la formation de l'oxalate double hexagonal est associée à l'apparition de particules de dimension submicronique (Fig 49 b et c). Par contre la morphologie associée à l'oxalate de thorium hexahydraté de référence est différente dans le cas de l'utilisation du sel de citrate de DACH, **les plaquettes carrées obtenues, de même dimension et de même section carrée épointée que la référence, apparaissant totalement désagglomérées (Fig 49b)**. Ce phénomène de désagglomération n'était pas observé lors de l'utilisation du DACH moléculaire, alors que la section et la dimension des plaquettes étaient modulées par rapport à la référence (Fig 49c).

L'oxalate obtenu en présence du citrate de DACH a été calciné à 650°C, au même taux de conversion que l'oxalate de référence. La surface spécifique de l'oxyde associé est alors évaluée à 28 m².g⁻¹. **La surface spécifique de l'oxyde final est donc significativement augmentée lorsque la précipitation oxalique est menée en présence de citrate de DACH. Le précipité calciné correspondant à un mélange de phases et de morphologies, il n'est pas possible, a priori, d'attribuer la raison de cette augmentation de surface spécifique.**

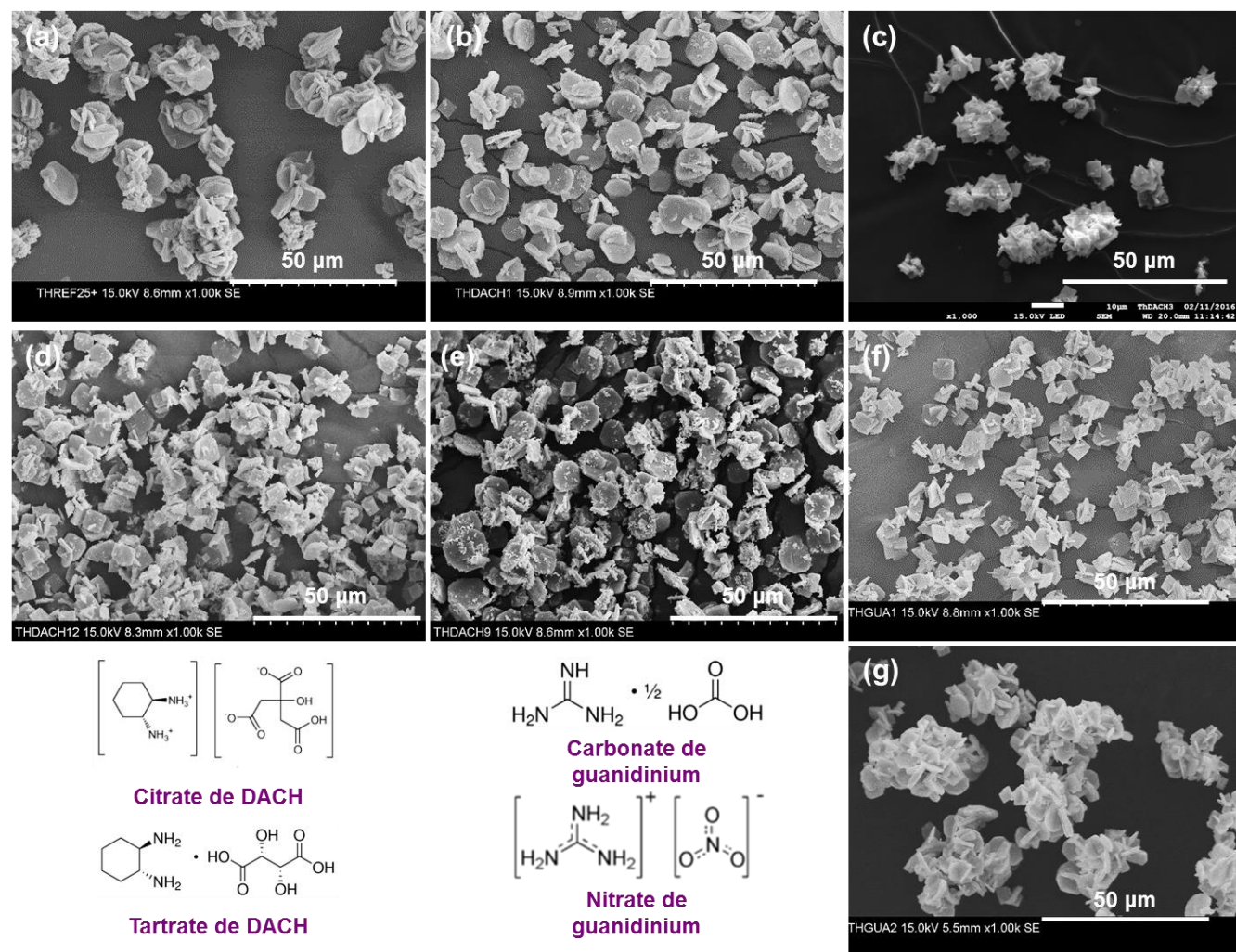


Fig 49 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de citrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (c) En présence de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (d) En présence de citrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, avec ajout d'acide, (e) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, (f) En présence de carbonate de guanidinium uniquement dans la solution C, ratio 4, et (g) En présence de nitrate de guanidinium, méthode A + C, ratio 4 ; et structures moléculaires du citrate de DACH, du tartrate de DACH, du carbonate de guanidinium et du nitrate de guanidinium.

Afin de comprendre l'effet de désagglomération, plusieurs essais ont été menés en présence de molécules proches du citrate de diaminocyclohexane, utilisées dans les mêmes conditions. L'effet n'est pas reproduit par utilisation de nitrate d'ammonium, d'acide citrique, de DACH, d'un mélange d'acide citrique et de DACH moléculaires ou de citrate d'ammonium dibasique. Par contre, il est conservé quelle que soit l'énantiométrie du sel de citrate de DACH. De plus, les essais montrent que :

- **L'effet est dépendant de l'acidité**, l'ajout d'acide dans le milieu de synthèse rendant la désagglomération moins importante (Fig 49b,d – pour rappel la présence de citrate de DACH, sans correction d'acidité, diminue l'acidité libre du milieu final, calculée à $1,96 \text{ mol.L}^{-1}$).
- **L'effet provient de la présence d'un sel de DACH, celui-ci étant reproduit lorsque le citrate de DACH est remplacé par du tartrate de DACH (Fig 49e).**

En fait, la désagglomération est probablement associée à un **effet de sel**, qui perturberait les liaisons faibles entre les particules lors de l'étape d'association. Les interactions entre particules sont étudiées par la théorie DLVO [114] [115], qui évalue le potentiel d'interaction entre deux particules à travers un cumul de l'attraction de Van der Waals et de la répulsion électrostatique. Cette dernière est dépendante de la charge de surface des particules et des ions l'entourant (modèle de la double couche), et est donc nécessairement modulée par l'acidité du milieu. Dans le cadre de l'application théorique stricte de ce modèle, l'ajout de sels ioniques en solution écrante le potentiel électrostatique apparent de la surface des particules, ce qui tend à diminuer la répulsion électrostatique entre celles-ci. Cet effet est ainsi mis à profit, par exemple, pour renforcer l'agglomération et donc la décantation dans les suspensions [116]. Cependant, d'un point de vue expérimental, les effets sur l'agglomération des particules de la présence de sels ioniques peuvent différer suivant la nature et la concentration des ions considérés, et particulièrement suivant leur caractère chaotropique ou kosmotropique [117].

Ce concept provient à la base de l'étude des protéines, les sels chaotropiques étant des agents dénaturant la structure tridimensionnelle des protéines, par rupture des liaisons faibles mises en jeu. A l'inverse, les agents kosmotropiques stabilisent ces structures tridimensionnelles. Le caractère associé à un sel dépend de sa nature mais également de sa concentration et du milieu considéré. Celui-ci est relié à l'hydratation plus ou moins importante des ions composant le sel, un sel étant d'autant plus chaotropique que le nuage électronique de ses ions est diffus et polarisable, et donc que les liaisons de ces ions avec les molécules d'eau d'hydratation sont peu localisées et peu intenses. Globalement, les sels chaotropiques sont donc composés d'ions mous suivant la théorie HSAB. Les sels composés d'ions de type alkyle d'ammonium, comme les sels de diaminocyclohexane, sont donc généralement chaotropiques. Ce nuage électronique diffus et cette hydratation peu intense permettent aux sels chaotropiques de s'adsorber à la surface de protéines ou de particules solides plus facilement que leurs homologues kosmotropiques. Ainsi adsorbés, ils induisent une répulsion électrostatique plus importante entre les particules, ce qui implique une limitation de l'agglomération. Des études récentes tentent donc d'utiliser cette propriété pour stabiliser des suspensions, par exemple de nanoparticules d'or [118]. **Il nous est donc**

possible de supposer ici que l'action présentée des sels de diaminocyclohexane provient de ce caractère chaotropique.

Dans le cas des sels de diaminocyclohexane, nous attribuons le caractère chaotropique de ceux-ci à la présence du cation azoté, sans s'intéresser au contreanion. Cependant, la nature globale du sel, contreanion compris, influe sur le caractère chaotropique de celui-ci. L'influence du contreanion n'est pas mise en évidence dans le cas présent car les anions citrate et tartrate ont des propriétés proches du point de vue de la théorie HSAB, et influent donc sur le caractère du sel de manière similaire. Afin de mettre en évidence l'influence du contreanion, des essais ont été réalisés en présence de sels de guanidinium [117]. Le carbonate de guanidinium a été ajouté lors d'une précipitation oxalique, à 25°C, dans la solution d'excès oxalique C, avec un ratio 4 par rapport au thorium. Celui-ci produit également un effet désagglomérant sur les particules d'oxalate de thorium (IV) (Fig 49f), à nouveau par effet supposé de sel chaotropique. Par contre, le sel de nitrate de guanidinium, utilisé à 25°C avec la méthode A + C et ce même ratio de 4, ne produit pas de désagglomération des particules (Fig 49g). Or, le caractère chaotropique des sels de guanidinium est référencé plus important dans le cas du sel carbonate que dans le cas du sel nitrate [117]. **Ces essais permettent donc de souligner l'importance du contreanion sur le caractère chaotropique du sel, et de renforcer l'hypothèse d'une désagglomération induite par un effet de sel chaotropique.** Il convient toutefois de nuancer ce dernier résultat, car l'acidité n'est pas la même pour les deux précipitations réalisées en présence de sels de guanidinium, le sel nitrate étant neutre alors que le sel carbonate est basique.

2.5 Modulation de la morphologie apparente

2.5.1 Modulation de la section des plaquettes et de leur agglomération : DOTA

La présence de DOTA (1,4,7,10-tétraazacyclododécane-N,N',N'',N'''-tétraacétique) permet de moduler la section et l'agglomération des plaquettes. Cette dernière est une molécule séquestrante des actinides, pour laquelle un ratio 1 par rapport à l'ion Th^{4+} a donc été choisi. Cependant, au vu de la faible disponibilité et du coût élevé de la DOTA, ainsi que du risque de précipitation entre la DOTA et l'actinide, le protocole de précipitation a été adapté pour cet essai, avec une concentration de thorium dans la solution A fixée à $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, soit 75% de la concentration habituellement retenue. La concentration d'acide oxalique dans la solution B est donc adaptée en fonction et fixée à $0,34 \text{ mol.L}^{-1}$. La précipitation sans additif suivant ce protocole a déjà été référencée dans ce manuscrit (cf 1.4.1), et le précipité obtenu ne présente pas de modulation structurale ou morphologique par rapport à la référence. Dans le cadre de la précipitation en présence de DOTA, celle-ci est ajoutée à la solution d'excès oxalique C, avec le ratio souhaité de 1 par rapport au thorium ($0,06 \text{ mol.L}^{-1}$). Les analyses par IR et par DRX sur le solide confirment la précipitation d'un oxalate de thorium hexahydraté, sans modulation métrique majeure par

rapport à la référence. Par contre, les plaquettes obtenues présentent une section en losange et sont enchevêtrées de manière particulière dans les agglomérats (Fig 50).

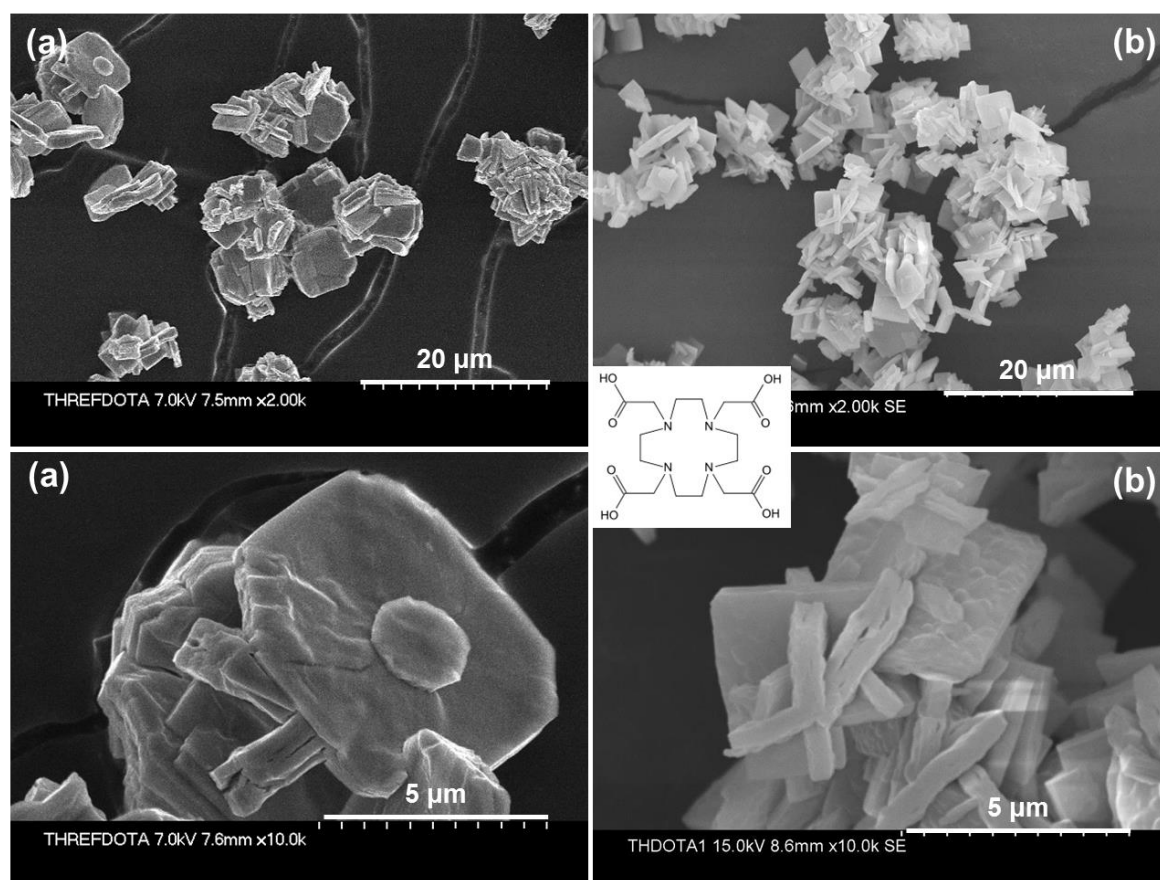


Fig 50 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C avec une concentration de thorium dans la solution A de 0,12 mol.L⁻¹ (a) Sans additif, et (b) En présence de DOTA dans la solution C, ratio 1 ; et structure moléculaire de la DOTA.

2.5.2 Modulation de la section et de l'épaisseur des plaquettes : TEDGA

La N,N,N',N'-tétraéthylidiglycolamide (TEDGA, Fig 52) fait partie de la famille des diglycolamides. Dans ce cas c'est l'utilisation du caractère complexant de l'additif vis-à-vis des actinides qui est recherchée. La TEDGA est donc ajoutée *via* la méthode A, avec un ratio de 2 par rapport au thorium, à 5°C et 25°C. **Le rendement de précipitation oxalique est fortement impacté par la présence de TEDGA, celui-ci étant de moins de 10% à 25°C, et de moins de 25% à 5°C.** Au vu des propriétés de ce composé, il apparaît que la complexation de l'ion Th⁴⁺ par la TEDGA est supérieure à celle par l'acide oxalique.

Les analyses IR et DRX montrent que le solide précipité est l'oxalate de thorium hexahydraté, et le suivi par ATG permet de retrouver les étapes correspondant à la calcination de l'oxalate de référence. Cependant, à 25°C, le diffractogramme de rayons X sur poudre met en évidence une évolution de la symétrie de la structure de l'oxalate précipité en présence de TEDGA par rapport à l'oxalate de thorium (IV) de référence (Fig 51, massif à

$2\theta = 17,7^\circ$ sous la forme de 2 pics). **Comme dans le cas de l'utilisation du méthanol, l'ajout de TEDGA dans le milieu de précipitation conduit, à 25°C , à un diffractogramme qu'il est possible d'affiner à l'aide de la grande maille monoclinique C.** Les paramètres de maille ainsi affinés de l'oxalate de thorium précipité à 25°C en présence de TEDGA (méthode A, ratio 2) sont : $a = 9,149 (1) \text{ \AA}$, $b = 9,140 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,884 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 92,00 (2)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, cf ANNEXE 4).

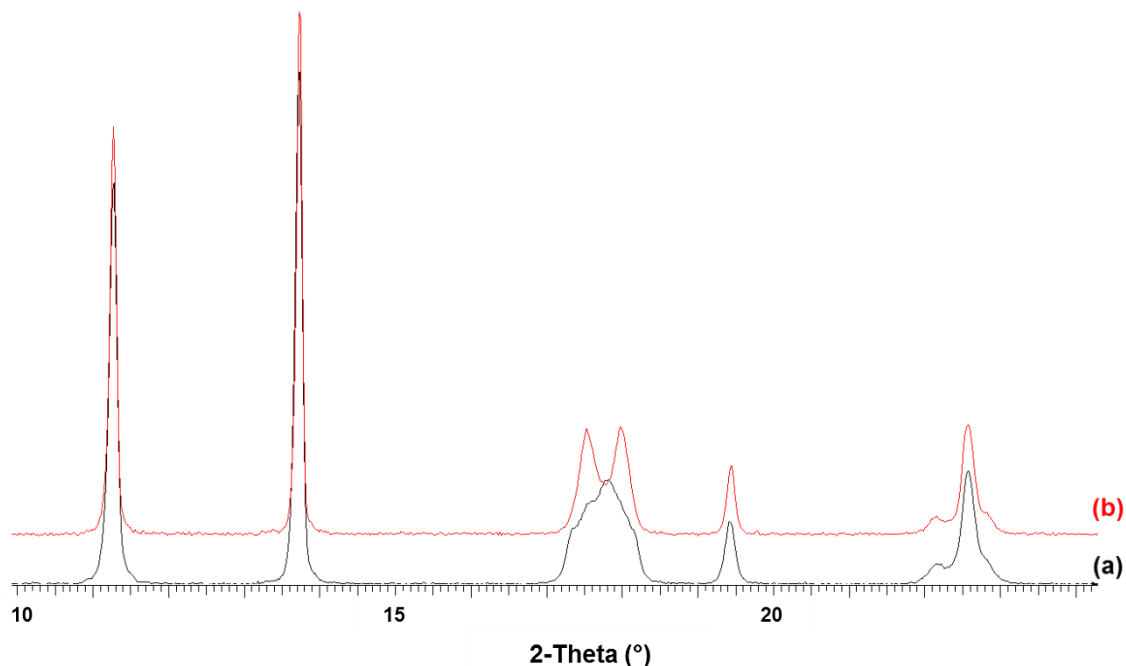


Fig 51 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.

Les particules d'oxalate de thorium (IV) précipitées en présence de TEDGA à 25°C présentent un arrondissement de la section des plaquettes ainsi qu'une augmentation de leur épaisseur, conduisant à la formation des cylindres (Fig 52b). A nouveau, une corrélation est à souligner entre la métrique de la maille monoclinique C et l'arrondissement de la section des plaquettes. L'étude d'images par le logiciel IMAGE-J permet d'évaluer que la section des particules a un diamètre compris entre $2,5$ et $8 \mu\text{m}$, avec une moyenne d'environ $6 \mu\text{m}$. Les diamètres de ces cylindres paraissent moins dispersés que les longueurs des arêtes des particules obtenues sans additif, la plupart des cylindres ayant un diamètre compris entre 4 et $7 \mu\text{m}$ (entre 2 et $8 \mu\text{m}$ pour les arêtes de l'oxalate de thorium de référence – cf ANNEXE 7). Les épaisseurs des cylindres sont elles comprises entre 600 nm et $2,5 \mu\text{m}$, avec une moyenne de $1,5 \mu\text{m}$, évaluée à partir de 35 particules dont l'épaisseur est visible sur les micrographies (cf ANNEXE 7). **Une augmentation de cette épaisseur d'un facteur 1,5 à 2 par rapport à la référence est donc mise en évidence lors de l'utilisation de la TEDGA.**

Lorsque la précipitation est réalisée à 5°C en présence de TEDGA, toujours ajoutée par la méthode A avec ce même ratio 2, la morphologie sous forme de cylindres est conservée

(Fig 52e), bien que sans additif la morphologie soit très différente à 5°C (Fig 52d) par rapport à 25°C (Fig 52a).

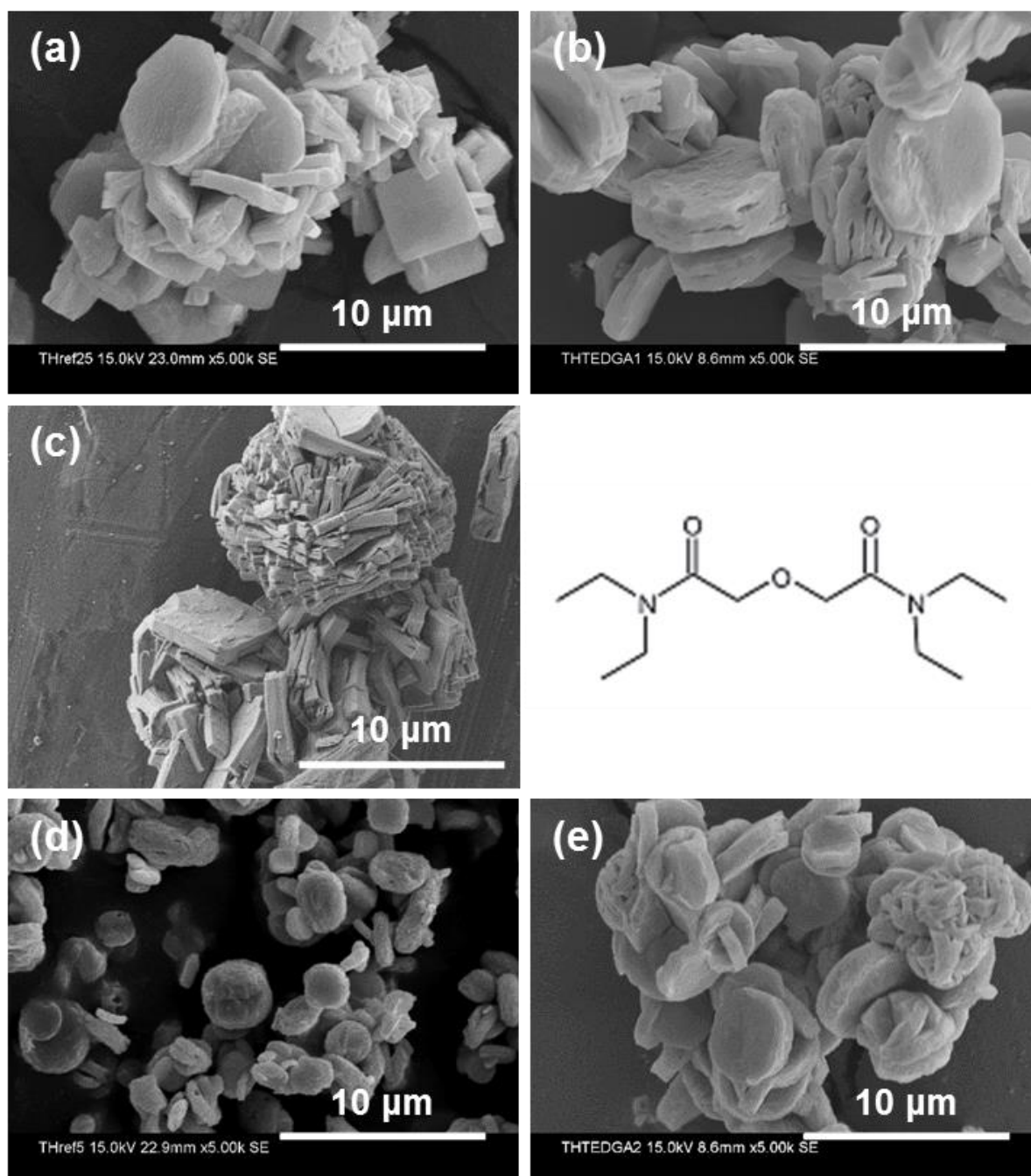


Fig 52 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, (c) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 0,5 ; ainsi que d'oxalates de thorium précipités à 5°C (d) Sans additif, et (e) En présence de TEDGA, méthode A, ratio 2 ; et structure moléculaire de la TEDGA.

Si lors d'une précipitation à 25°C le ratio de TEDGA par rapport au thorium est diminué à 0,5, toujours avec la méthode A, ni la formation de cylindres ni les modulations métriques de la structure ne sont retrouvées (Fig 52c, le rendement de précipitation oxalique est alors

d'environ 40%), ce qui indique **l'importance de la concentration de TEDGA par rapport à celle du thorium pour utiliser au mieux les propriétés complexantes de ce composé.**

2.5.3 Formation d'agglomérats fermés : NCP

L'ajout de N-Cyclohexylpyrrolidone (NCP, Fig 53) lors de la précipitation oxalique permet de s'affranchir de la formation de plaquettes, des particules tridimensionnelles sous la forme d'agglomérats fermés étant obtenues. La NCP est une pyrrolidone précipitante des actinides tétravalents et hexavalents [72]. Ce caractère précipitant empêche son utilisation dans la solution A de nitrate de thorium. La molécule est donc ajoutée uniquement dans la solution C d'excès oxalique initialement présente dans le réacteur. Pour utiliser au mieux ses propriétés précipitantes, un fort excès est ajouté, avec un ratio de NCP par rapport au thorium de 16 ($1,28 \text{ mol.L}^{-1}$). La précipitation oxalique ainsi réalisée conduit à un oxalate de thorium hexahydraté, ce qui est confirmé par les analyses IR et DRX sur poudre, sans perte de rendement et sans modulation métrique de la structure par rapport à la référence. La morphologie de cet oxalate est quant à elle impactée par la présence de NCP, **avec la formation, en mélange avec des plaquettes carrées épointées, d'agglomérats quasi-sphériques**, ces sphères étant plus ou moins fermées (Fig 53b). Un zoom sur ces agglomérats permet de mettre en évidence qu'**ils sont liés par le centre, et formés de l'assemblage de plaquettes de section carrée épointée.** La présence de NCP semble donc imposer une association des plaquettes par un point central, ou une croissance de celles-ci à partir de ce point central. La création d'agglomérats fermés et tridimensionnels pourrait avoir une influence positive sur la coulabilité des poudres d'oxalate ainsi que d'oxyde final.

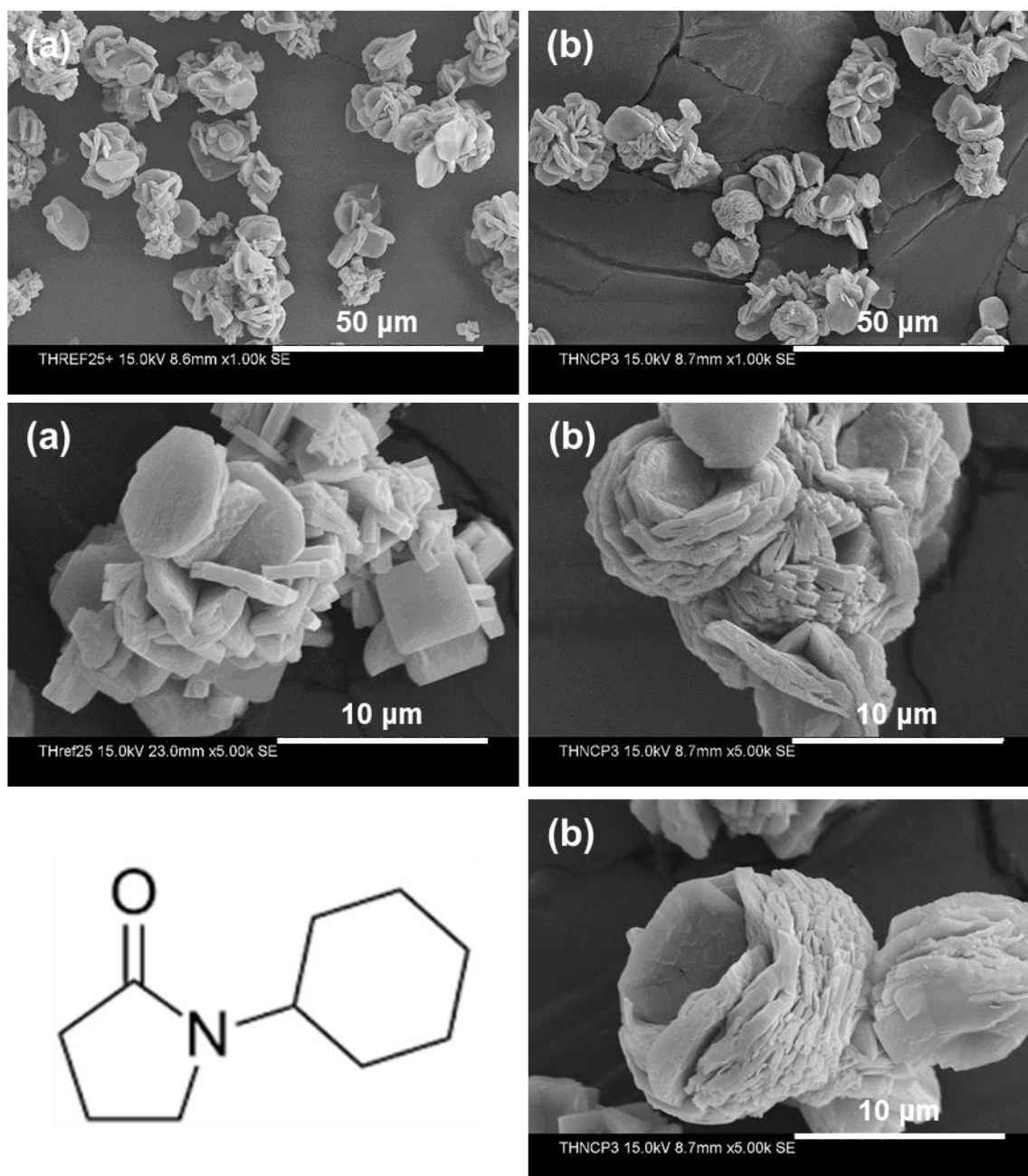


Fig 53 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, et (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16 ; et structure moléculaire de la NCP.

Cette modulation n'est pas reproduite avec le même ratio à 5°C. Elle n'est pas non plus obtenue à 25°C avec un ratio plus faible de NCP (Ratio 2 – 0,16 mol.L⁻¹ dans la solution C), ou en utilisant la NCP en conditions de solvant partiel (50% du volume de la solution C initiale, ratio 40). **L'effet de la NCP sur la précipitation oxalique du thorium est donc fortement lié au ratio (NCP/Th⁴⁺), donc à l'importance de l'interaction Th–NCP par rapport à la force motrice de la précipitation oxalique. Nous reviendrons sur ce mécanisme dans le chapitre IV du manuscrit.**

2.5.4 Formation à la fois de disques et d'agglomérats fermés : acide diglycolique

L'acide diglycolique (Fig 54) est un diacide carboxylique couplé à un éther-oxyde. Les diglycolamides comme la TEDGA sont des dérivés de cet acide. Cette molécule est référencée à la fois complexante des actinides tétravalents [119] et hexavalents [120]. L'influence de cette molécule sur la précipitation oxalique du thorium (IV) a été étudiée, en utilisant la méthode d'ajout A + C, et les deux ratios 8 (0,64 mol.L⁻¹ dans la solution A et 0,32 mol.L⁻¹ dans la solution C) et 16 (1,28 mol.L⁻¹ dans la solution A et 0,64 mol.L⁻¹ dans la solution C). Avec le ratio de 8 une précipitation a également été réalisée en milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹ dans l'objectif de renforcer l'effet de cet additif. En effet, la baisse de l'acidité du milieu augmente la solubilité de l'oxalate de thorium, et il est supposé qu'une baisse de l'acidité favorise la complexation entre le diglycolate et l'actinide.

A la fin de la précipitation, la concentration de thorium dans les eaux-mères oxaliques a été évaluée pour les trois synthèses. La présence d'acide diglycolique avec un ratio 8, quelle que soit l'acidité, ne modifie pas le rendement de précipitation avec une concentration de thorium dans les eaux-mères de l'ordre de 0,2 mg.L⁻¹, comme pour la précipitation de référence. **Par contre une rétention de thorium dans les eaux-mères oxaliques 100 fois plus importante apparaît lors de la précipitation en présence d'un ratio 16 d'acide diglycolique, avec une concentration de thorium dans les eaux-mères de 30 mg.L⁻¹ (R = 99,7%, rendement restant acceptable dans le cadre d'un procédé). Cette rétention pourrait provenir d'une complexation du thorium par l'acide diglycolique.**

Dans les trois cas les analyses IR, DRX et ATG sur le solide précipité confirment l'obtention d'un oxalate de thorium hexahydraté, dont la calcination en oxyde est identique à celle de l'oxalate de référence. Cependant, chacun des diffractogrammes de rayons X sur poudre correspondant aux oxalates de thorium (IV) précipités en présence d'acide diglycolique peut être affiné dans la maille monoclinique P (Fig 54, massif à $2\theta = 17,7^\circ$ sous la forme de 3 pics). Les paramètres de maille de la structure correspondante ont été affinés pour l'oxalate précipité en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹, en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, et sont les suivants : $a = 6,475 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,456 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,879 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 92,40 (2)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, cf ANNEXE 4).

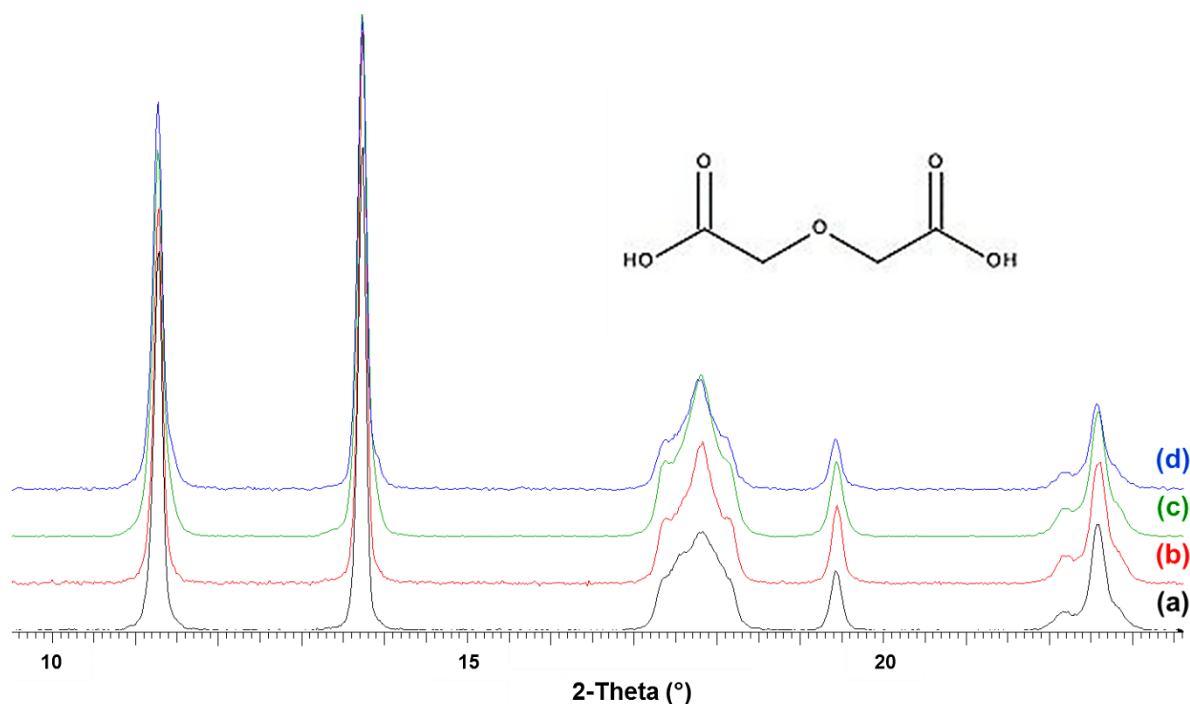


Fig 54 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de thorium précipités à 25°C en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹ (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 16, et (d) En milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹ en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 ; et structure moléculaire de l'acide diglycolique.

Lors d'une précipitation en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹, à 25°C, les modulations de morphologie induites par la présence d'un ratio 8 d'acide diglycolique sont un mélange entre les deux modulations précédemment décrites, avec **d'une part l'apparition de plaquettes de section disque, et d'autre part la formation d'agglomérats fermés (moins fermés qu'avec la NCP) et quasi-sphériques (Fig 55b,c)**. L'acide diglycolique semble donc capable d'agir suivant un mode d'action similaire à la fois à celui de la TEDGA et à celui de la NCP. Contrairement à l'effet de la TEDGA, les plaquettes ne sont pas plus épaisses en présence de cet additif. De même, il est surprenant que, dans ce cas, la formation de plaquettes de section disque ne soit pas associée à la maille monoclinique C. Cependant, vu qu'avec l'acide diglycolique un mélange d'effets est observé sur la morphologie, la corrélation avec les modulations structurales n'est sans doute pas aussi directe que dans le cas de l'utilisation de la TEDGA (cf 2.5.2) ou du méthanol (cf 2.4.1.2).

Le fait de doubler la concentration d'acide diglycolique (ratio 16) en solution renforce son influence (Fig 55d). De même, **la diminution d'acidité du milieu à [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹ permet, comme supposé, de renforcer l'effet de l'acide diglycolique**, et d'améliorer la mise en évidence du mélange de modulations morphologiques entre la formation de disques et d'agglomérats fermés (Fig 55e,f). Ceci permet de confirmer l'augmentation de l'effet de l'additif lorsque l'acidité diminue.

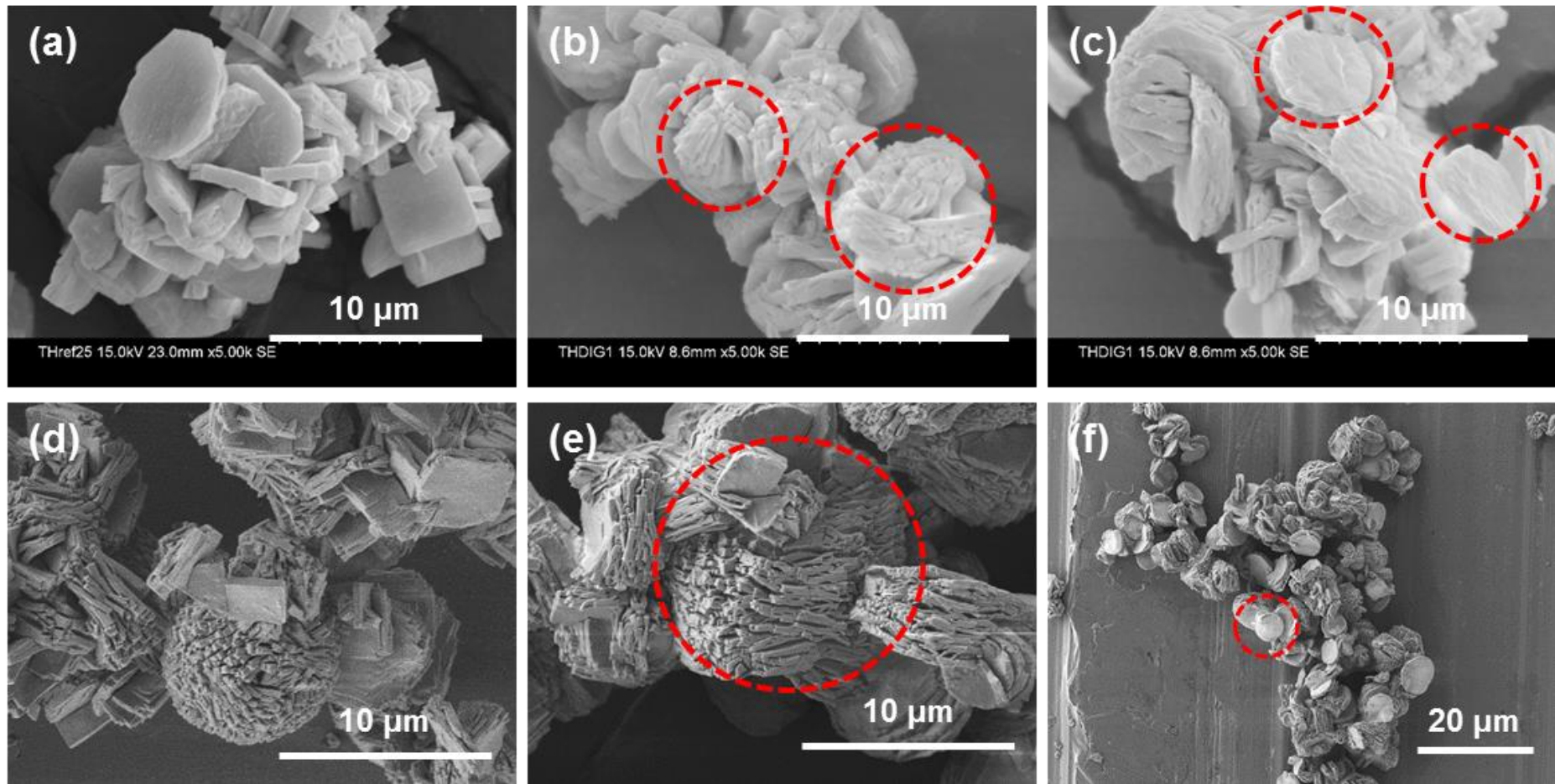


Fig 55 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹ (a) Sans additif, (b,c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (d) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 16, et (e,f) En milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹, en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8.

3 Conclusions

3.1 De nombreuses modulations référencées sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV)

La réalisation de ces études préliminaires sur l'oxalate de thorium (IV) a permis de tester l'influence sur la morphologie de l'oxalate précipité d'un grand nombre d'additifs issus des recherches bibliographiques. Si de nombreux additifs se sont avérés sans effet sur la structure ou la morphologie de l'oxalate de thorium (IV), attestant de la robustesse des propriétés des oxalates d'actinides tétravalents, de nombreux effets ont également pu être mis en évidence. Ces différentes classes d'impacts sont les suivantes :

- Effet difficile à caractériser : ces effets faiblement marqués, obtenus majoritairement avec des acides carboxyliques, n'ont pas pu être correctement caractérisés par observation au MEB. Cependant leur obtention atteste de la possibilité d'influer la structure et/ou la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents et sont importants à considérer dans un objectif de compréhension des mécanismes mis en jeu.
- Modification de la composition et de la structure du solide précipité : L'utilisation de bases azotées permet de favoriser la formation d'un oxalate double de symétrie hexagonale, associé à une morphologie sous forme de baguettes de longueur submicronique. La NMP entraîne la formation d'une phase inconnue par effet supposé de solvatation. Ces modulations structurales induisent des modulations morphologiques et ne sont pas des voies à exclure, tant qu'à l'issue de la calcination un oxyde d'actinide AnO_2 est obtenu, et que les gaz émis lors de cette calcination ne créent pas une difficulté de gestion supplémentaire. Par contre, les morphologies associées à ces modulations structurales étant de dimensions inférieures à celle de l'oxalate de référence, un effet négatif sur la filtration est mis en évidence lors de ces précipitations.
- Modulation de la section, de la taille et de l'agglomération des plaquettes : Certains additifs ne modulent ni la structure cristalline de la phase solide obtenue ni sa morphologie (plaquettes). Cependant, leur présence influe sur les étapes de la cristallisation ce qui conduit à des plaquettes plus petites et plus agglomérées. La section des plaquettes est également affectée lors de l'utilisation de ces molécules, de manière corrélée à une transformation de la métrique de la structure : section carrée bien définie associée à une petite maille monoclinique P (TEA, glycérol), ou section disque associée à une grande maille monoclinique C, laquelle, ramenée à une petite maille triclinique P, présente des paramètres a et b égaux dans le plan des feuillettes (méthanol). D'autre part, l'ajout de sels à caractère chaotropique (sels de DACH, carbonate de guanidinium) produit une désagglomération des plaquettes.

- Modulation de la morphologie des particules : Enfin, l'ajout de certains additifs permet de jouer directement sur la morphologie apparente du solide obtenu. Ainsi des plaquettes de section losange et agglomérées perpendiculairement les unes par rapport aux autres ont pu être obtenues en présence de DOTA, des cylindres ont été observés en présence de TEDGA, et des agglomérats fermés quasi-sphériques sont obtenus en présence de NCP. Un mélange entre la formation de plaquettes de section disque et la formation d'agglomérats fermés est obtenu par ajout d'acide diglycolique dans le milieu de précipitation.

Bien évidemment les modulations obtenues correspondent à des mécanismes d'action différents, qu'il convient de comprendre. Si les mécanismes de modulation de la structure (décomposition de composés basiques présentant des liaisons C–N terminales ou instables, solvatation par le solvant NMP) et de désagglomération (effet de sel chaotropique) sont déjà partiellement proposés, **des études supplémentaires ont été menées afin de comprendre les différents mécanismes conduisant aux modulations morphologiques.** Ces études font l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit.

3.2 Additifs sélectionnés pour la transposition à l'oxalate de plutonium (IV)

Ces études menées sur le système oxalate de thorium (IV) nous permettent également d'avoir le recul nécessaire pour choisir les additifs dont l'étude sera transposée au système oxalate de plutonium (IV). Deux critères sont retenus pour cibler ces additifs : la nature et l'importance de l'effet qu'ils produisent sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV). En effet, le premier objectif est de transposer à l'oxalate de plutonium (IV) tous les types d'effets des additifs référencés sur l'oxalate de thorium (IV), à l'exception de la formation de l'oxalate double de symétrie hexagonale, car son obtention a une influence trop négative sur la filtration. **Le nombre de précipitations oxaliques du plutonium (IV) qu'il est possible de réaliser étant fortement limité, seules les molécules présentant les impacts les plus marqués sur la morphologie et la structure de l'oxalate de thorium (IV) seront considérées.** Six composés organiques ont donc été sélectionnés pour cette transposition et sont listés dans le Tableau 12.

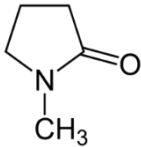
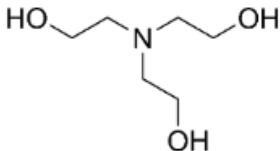
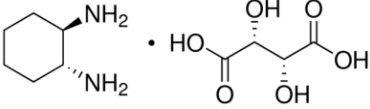
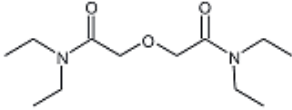
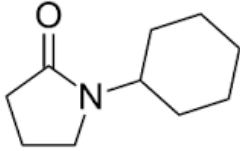
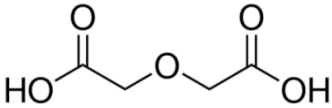
Additif sélectionné	Structure moléculaire	Effet attendu
N-méthylpyrrolidone (NMP)		Insertion de NMP dans la structure. Formation de particules submicroniques.
Triéthanolamine (TEA)		Diminution de la taille des plaquettes carrées.
Tartrate de diaminocyclohexane (DACH)		Désagglomération des plaquettes carrées. Formation d'un oxalate double de symétrie hexagonale.
N,N,N',N'-tétraéthylglycolamide (TEDGA)		Formation de cylindres. Diminution du rendement de précipitation oxalique.
N-cyclohexylpyrrolidone (NCP)		Formation d'agglomérats fermés.
Acide diglycolique		Formation de particules sous forme de disques et d'agglomérats fermés.

Tableau 12 : Additifs retenus pour une transposition de leur étude sur le système oxalate de plutonium (IV).

CHAPITRE III :
Transposition de
l'utilisation des
additifs au système
oxalate de
plutonium (IV)

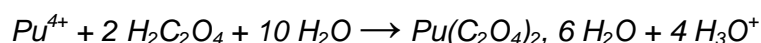
Ce chapitre porte sur la transposition de l'utilisation des additifs à la précipitation oxalique du plutonium (IV). A partir des études réalisées et décrites dans le chapitre précédent, six additifs ont été sélectionnés : la triéthanolamine, le sel tartrate de diaminocyclohexane, l'acide diglycolique et trois amides dont deux pyrrolidones, qui se distinguent par le groupement substituant l'atome d'azote, la NMP (solvant) et la NCP et une diglycolamide, la TEDGA. Pour cette étude sur le plutonium (IV), le protocole de précipitation oxalique a été adapté, notamment en termes de volume et d'acidité nitrique. Ces adaptations sont présentées dans une première partie. Les résultats obtenus, décrits par la suite, permettent de montrer les effets de ces additifs sur les propriétés de l'oxalate de plutonium (IV) et de les comparer aux modulations observées sur le système oxalate de thorium (IV).

1 Précipitation oxalique de référence

1.1 Adaptations du protocole de précipitation de référence

Le protocole expérimental retenu pour l'étude de la précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence des additifs sélectionnés est similaire à celui mis en œuvre pour la précipitation de l'oxalate de thorium (IV).

Pour rappel (cf CHAPITRE I, 1.2), l'équation de la réaction de précipitation oxalique du plutonium (IV) s'écrit :



Les paramètres conservés du thorium (IV) au plutonium (IV) sont les suivants :

- Précipitation en réacteur à effet vortex agité par un barreau magnétique. Le volume du réacteur est de 50 mL.
- Concentration de plutonium dans la solution A : 0,16 mol.L⁻¹.
- Concentration de l'excès oxalique (solution C) : 0,05 mol.L⁻¹. Par extension est donc conservée la concentration d'acide oxalique dans la solution B : 0,42 mol.L⁻¹.
- Temps caractéristiques de la synthèse : 10' de temps de précipitation et 10' de temps de mûrissement.

Cependant, certains paramètres sont adaptés lors de la transposition au système oxalate de plutonium (IV), dans le but, d'une part, de limiter les quantités de matière utilisées (pour des raisons de radioprotection et de gestion du stock de plutonium disponible), et d'autre part de se rapprocher des conditions du procédé industriel. Les adaptations réalisées sont les suivantes :

- Les volumes des solutions A, B et C sont divisés par 2, afin de limiter les quantités de plutonium utilisées. Le volume des solutions A et B est donc de 5 mL, et celui de la solution C est fixé à 10 mL. Le temps de précipitation, correspondant à la durée pendant laquelle les solutions A et B sont injectées dans le réacteur, étant conservé à 10 minutes, il est nécessaire que le débit d'injection des solutions A et B soit divisé

par deux par rapport à celui utilisé pour la précipitation oxalique du thorium (IV). Les solutions A, de nitrate de plutonium (IV), et B, d'acide oxalique, sont donc dans ce cas injectées simultanément dans le vortex avec un débit d'injection de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

- L'acidité est également modifiée pour les précipitations d'oxalates de plutonium (IV), dans le but de se rapprocher des conditions d'acidité du procédé industriel et de contrôler cette dernière à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le réacteur tout au long de la synthèse, en tenant compte de l'augmentation d'acidité due à la précipitation. Dans ce cadre, la solution B d'acide oxalique est préparée sans acide et la solution C, préalablement dans le réacteur, a une acidité nitrique fixée à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour s'assurer de la conservation de cette acidité dans le réacteur tout au long de la synthèse l'acidité nitrique de la solution A est fixée à $3,36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Les précipitations sont réalisées à température ambiante, sans contrôle de la température par un bain thermostaté, car l'utilisation d'un tel système en boîte à gants n'est pas aisée. Cependant, il est à noter que les précipitations oxaliques du plutonium (IV) sont réalisées au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE du CEA de Marcoule, et que cette installation est constamment climatisée. La température ambiante dans laquelle sont réalisées les précipitations est donc toujours comprise entre 20°C et 22°C .

Le protocole de précipitation oxalique mis en œuvre dans le cas du plutonium (IV) est représenté sur la Figure 56. Sur ce schéma, les adaptations par rapport au protocole correspondant à la précipitation oxalique du thorium (IV) sont indiquées en rouge.

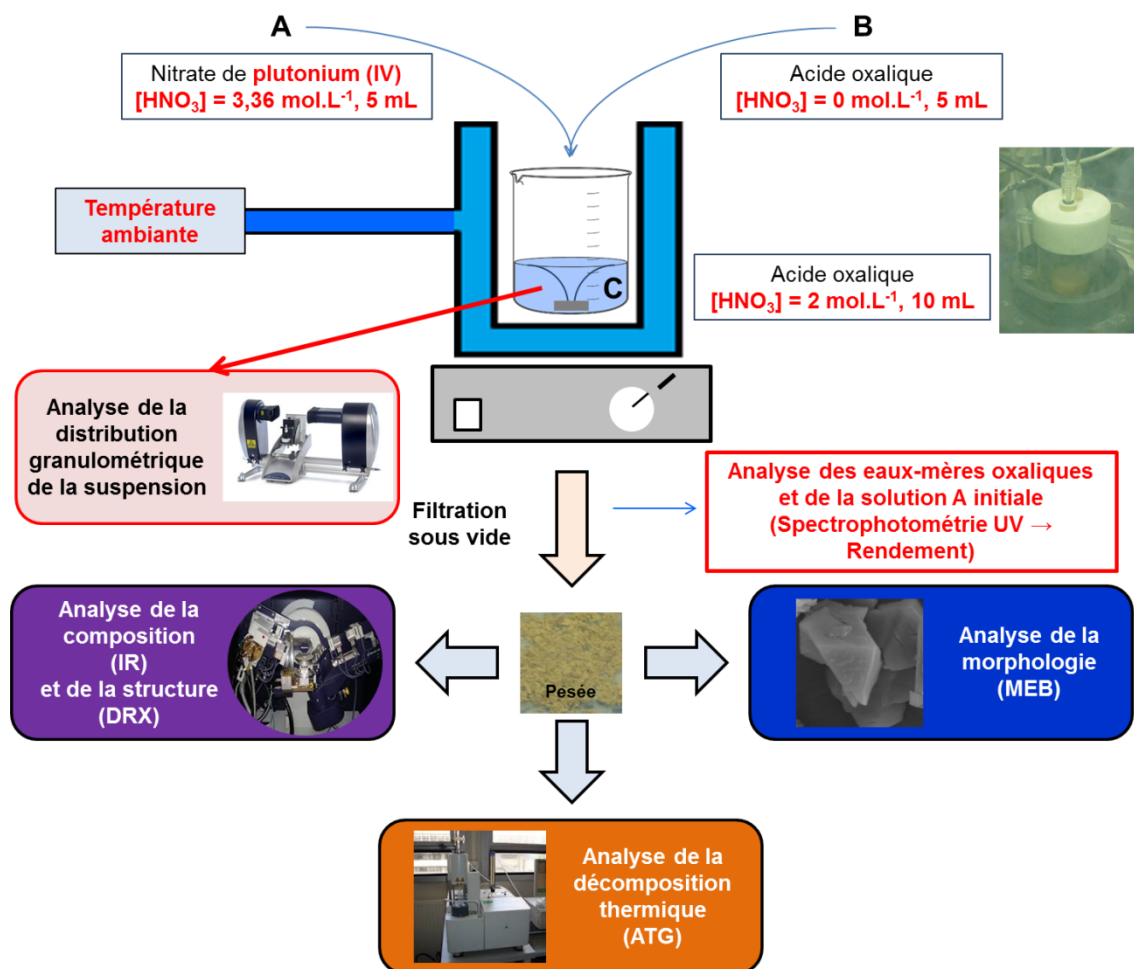


Fig 56 : Protocole mis en œuvre lors de la précipitation d'oxalates de plutonium (IV). Les différences par rapport au protocole utilisé pour la précipitation d'oxalates de thorium (IV) sont indiquées en rouge.

1.2 Méthodes de caractérisation

De la même façon que pour le protocole de précipitation, le mode de préparation des échantillons à base de plutonium a parfois été modifié en vue de les caractériser. Les modifications apportées à ces protocoles, comparativement aux conditions utilisées pour les oxalates de thorium, sont spécifiées ci-dessous.

- La radioactivité du plutonium (IV) impose une préparation d'échantillon très particulière pour la diffraction des rayons X sur poudre (cf ANNEXE 3), préparation qui ne permet pas d'optimiser la hauteur et la planéité de la surface de l'échantillon. Un étalon de silicium (NIST SRM 640c) est donc ajouté, dans le cas des oxalates, à la préparation, afin de pouvoir calibrer la position des pics sur les diffractogrammes. Dans le cas des oxydes, c'est une poudre d'or (Alfa Aesar) qui est ajoutée à la préparation, dans le même objectif.
- Faute de temps, et du fait des faibles quantités de plutonium manipulées, l'étude de la décomposition thermique des oxalates de plutonium (IV) s'est limitée aux ATG, et

aux analyses DRX et MEB des oxydes formés lors de l'ATG. Les mesures de surfaces spécifiques n'ont pas pu être effectuées.

- L'action de radiolyse α due à la radioactivité du plutonium dégrade sur des temps de plusieurs semaines la structure des oxalates de plutonium (IV) précipités. Les analyses sont donc généralement réalisées dans les jours suivant la précipitation. Cependant, les délais d'analyse par microscope électronique à balayage pour des échantillons de plutonium sont de plusieurs mois. Pour des raisons de conservation des échantillons, les micrographies sont donc réalisées sur les oxydes obtenus par calcination des oxalates lors de l'analyse thermogravimétrique (à 1000°C sous air). En effet, la structure des oxydes de plutonium est plus résistante à la radiolyse, et la morphologie est conservée lors de la calcination de l'oxalate à l'oxyde, la réaction de calcination étant pseudomorphique (cf CHAPITRE I, 1.3).

Deux méthodes d'analyse supplémentaires ont été utilisées lors des précipitations oxaliques du plutonium (IV) :

- **La granulométrie laser** : Cette technique permet d'atteindre la distribution granulométrique, en volume, de la poudre précipitée. L'analyse est réalisée, en cellule liquide et sous agitation mécanique, sur un prélèvement de suspension réalisé directement dans le vortex (2 à 3 mL), juste avant la filtration, et dilué dans environ 100 mL d'eaux-mères oxaliques de synthèse. L'accès à la distribution granulométrique est particulièrement intéressant dans le cas des oxalates de plutonium (IV), afin d'avoir une idée *a minima* de la dimension moyenne en volume des particules, dans l'attente de l'analyse par microscopie électronique à balayage.
- **La spectrophotométrie UV-Visible** : Le plutonium (IV) est coloré et absorbe dans le visible. Il est donc possible d'évaluer sa concentration en solution par spectrophotométrie UV-Visible. Cette technique est donc utilisée pour contrôler la concentration de plutonium (IV) dans la solution A initiale, ainsi que pour mesurer la concentration de plutonium (IV) dans les eaux-mères oxaliques, après la précipitation. Ces mesures permettent donc d'accéder directement au rendement de précipitation oxalique (de ce fait les analyses élémentaires par ICP ne sont pas utilisées pour le plutonium).

1.3 Précipitation oxalique de référence du plutonium (IV)

Dans le même objectif évoqué préalablement de limiter les quantités de plutonium utilisées, la synthèse de référence de l'oxalate de plutonium (IV) n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Nous considérerons dans ce chapitre une synthèse de référence déjà réalisée *via* ce protocole expérimental, à température ambiante, au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE.

1.3.1 Concentration de plutonium (IV) dans la solution A et dans les eaux-mères oxaliques – rendement de précipitation

Lors des synthèses d'oxalates de plutonium (IV), les propriétés d'absorption de l'ion Pu^{4+} permettent de mesurer la concentration de plutonium (IV) dans les différentes solutions par spectrophotométrie UV-Visible. Ceci permet de contrôler que la concentration visée de plutonium (IV) dans la solution d'entrée A est respectée, ainsi que de mesurer les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques, en fin de précipitation. Le rendement de précipitation peut alors être calculé. Les spectres UV-visibles mesurés permettent d'évaluer la concentration de plutonium dans ces solutions, par déconvolution des spectres expérimentaux, à partir de spectres de référence. L'incertitude sur la concentration ainsi évaluée est considérée de 10%. Les spectres étalons utiles pour la déconvolution ont été enregistrés dans un milieu contenant 1 mol.L^{-1} d'acide nitrique. Les acquisitions expérimentales de spectres UV sont donc réalisées avec cette même acidité nitrique. Pour cela, les conditions de mesure sont les suivantes :

- **Solution A** : La solution A est diluée 20 fois, dans une solution d'acide nitrique à 1 mol.L^{-1} , puis analysée dans une cuve dont le trajet optique est de 1 cm. Le traitement factoriel du spectre expérimental entre 380 et 750 nm, à partir de spectres étalons du plutonium (IV) et du plutonium (III) (Fig 57a), permet de déterminer la concentration totale de plutonium dans la solution analysée. Dans ce cas celle-ci est de $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En appliquant le facteur de dilution, de 20, la concentration de plutonium (IV) dans la solution A est calculée à $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$, ou 38 g.L^{-1} ($\pm 10\%$). La concentration visée est donc effectivement atteinte.
- **Eaux-mères oxaliques** : Les eaux-mères oxaliques sont, elles, diluées 2 fois avec de l'eau distillée, puis analysées dans une cuve dont le trajet optique est de 5 cm. Le traitement factoriel entre 380 et 800 nm du spectre expérimental, à partir de spectres étalons des différents complexes de plutonium (IV), $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$ et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}(\text{aq})$ (Fig 57b), permet la détermination de la concentration de plutonium (IV) dans le filtrat. Les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques de cette précipitation de référence sont évaluées à 12 mg.L^{-1} , ou $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 10\%$). Cette valeur mesurée correspond à la solubilité référencée de l'oxalate de plutonium (IV), dans un milieu contenant 2 mol.L^{-1} d'acide nitrique et un excès oxalique de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, à température ambiante [49] [3].

A partir de ces mesures de concentration de plutonium (IV), le rendement de la précipitation oxalique peut être calculé. Pour cette référence, ce rendement est égal à $R = 99,9\%$.

La même méthode de déconvolution, en considérant les mêmes complexes, est utilisée pour l'analyse des eaux-mères oxaliques des différentes précipitations réalisées. Ces déconvolutions sont regroupées dans l'annexe 9.

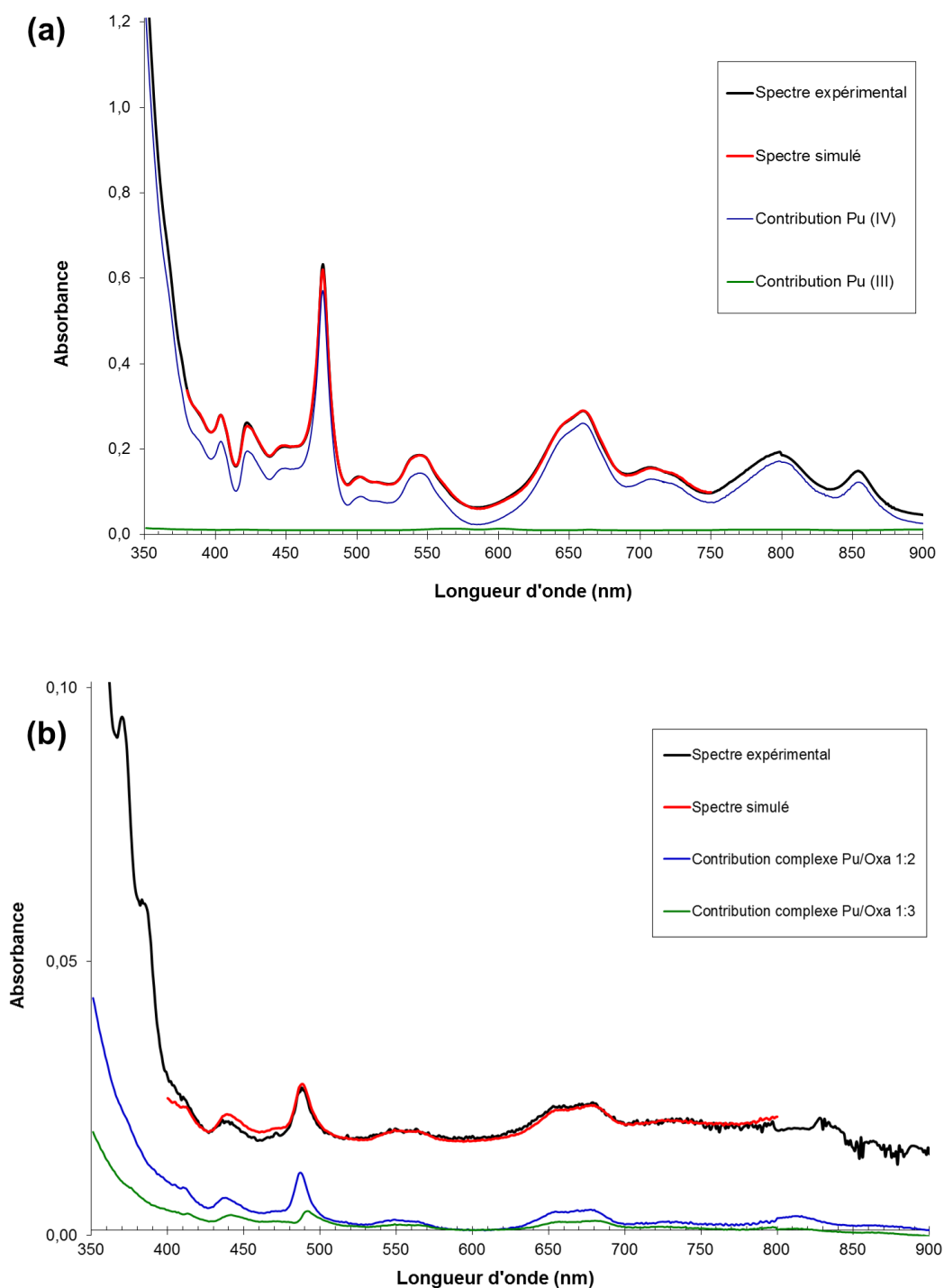


Fig 57 : Spectres UV mesurés (noir), et déconvolutions réalisées (rouge), lors de la précipitation oxalique de référence, correspondant : (a) A la solution A, diluée 20 fois dans de l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹, et (b) Aux eaux-mères oxaliques, diluées 2 fois dans de l'eau.

1.3.2 Composition et structure du solide précipité

La composition de l'oxalate de référence, déterminée par spectroscopie IR, correspond effectivement à un oxalate de plutonium (IV) hydraté, les bandes de vibration correspondant à l'eau et aux oxalates étant détectées (Fig 58). La diffraction des rayons X sur poudre confirme également **qu'il s'agit de l'oxalate de plutonium hexahydraté, de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$** , comme attendu lors d'une précipitation oxalique (Fig 59). Sur ce diffractogramme il apparaît que le massif centré autour de $2\theta = 18^\circ$ se présente sous la forme de 2 pics. L'affinement de type Le Bail de ce diffractogramme, réalisé à l'aide du logiciel JANA 2006 avec un modèle d'élargissement anisotrope de Stephens (cf ANNEXE 4), peut donc être réalisé en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (Fig 59). Les paramètres de maille ainsi affinés pour la structure de cet oxalate de plutonium (IV) de référence sont : $a = 8,980 (4) \text{ \AA}$, $b = 8,913 (4) \text{ \AA}$, $c = 7,877 (2) \text{ \AA}$, et $\beta = 91,48 (5)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$). Ces paramètres de maille sont proches de ceux affinés pour l'oxalate de thorium (IV), pour une même symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m ($a = 9,149 (1) \text{ \AA}$, $b = 9,140 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,884 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 92,00 (2)^\circ$, cf CHAPITRE II, 1.3.1). Les paramètres a et b sont plus petits dans le cas de plutonium (IV), ce qui est cohérent avec le rayon ionique de l'ion Pu^{4+} (0,96 Å pour une coordinence de 8), plus petit que celui de l'ion Th^{4+} (1,05 Å). Les affinements de paramètres de maille des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs sont rassemblés dans l'annexe 4.

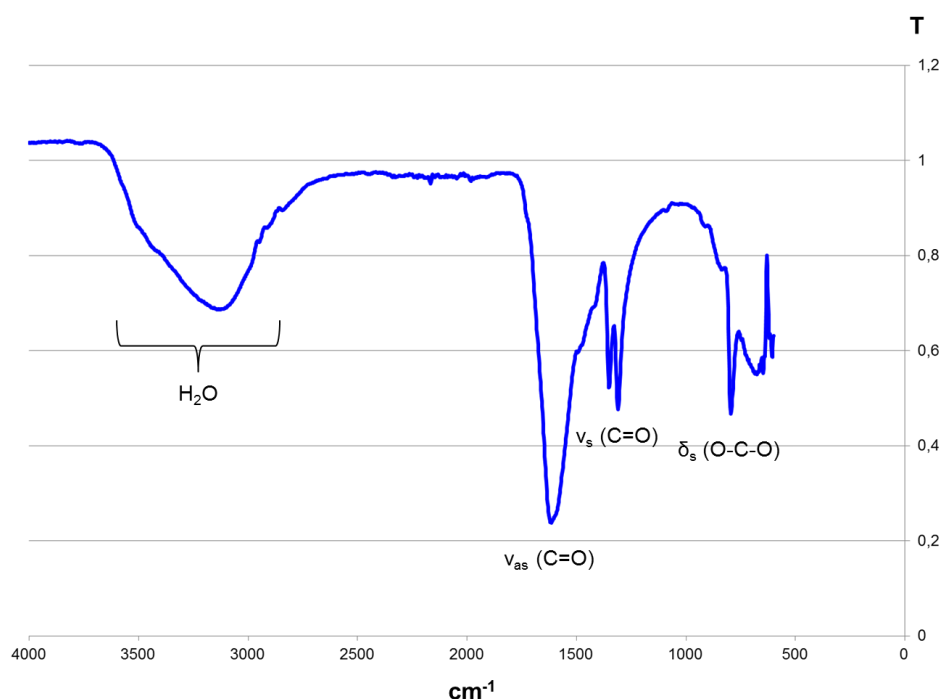


Fig 58 : Spectre infrarouge de l'oxalate de plutonium (IV) de référence.

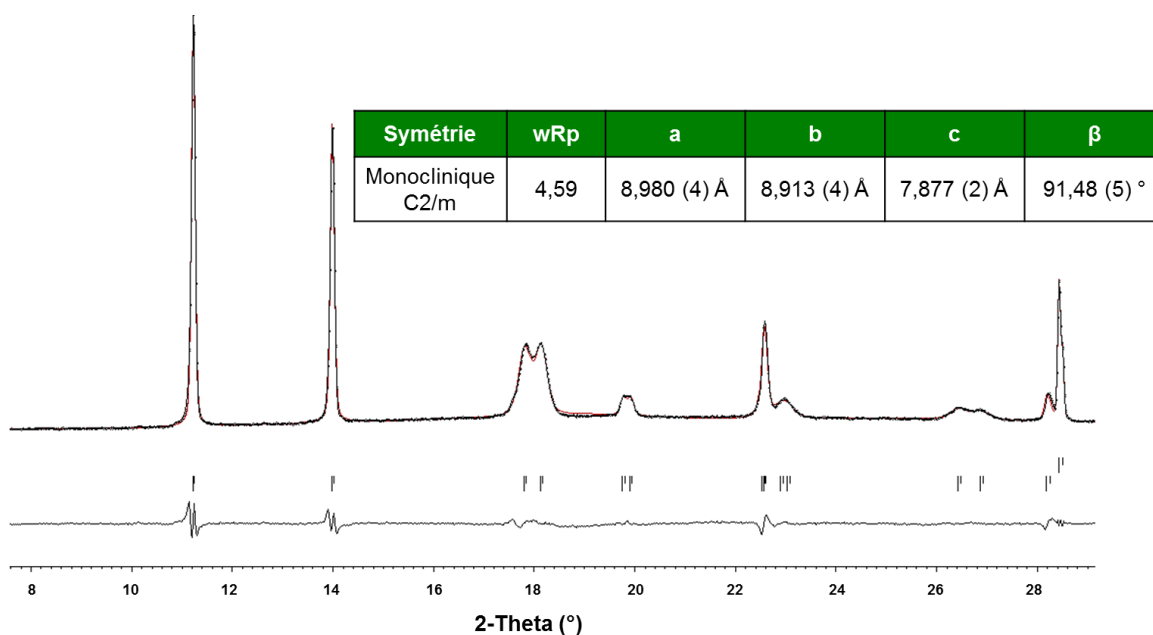


Fig 59 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de plutonium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m, et paramètres de maille affinés. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée en dessous de ceux-ci. Le pic à $2\theta = 28,5^\circ$ correspond à l'étalon de silicium (Fm-3m, $a = 5,4309 \text{ \AA}$).

1.3.3 Morphologie de référence de l'oxalate de plutonium (IV)

La distribution granulométrique de l'oxalate de plutonium (IV) de référence permet de distinguer **3 types de population** (Fig 60a) :

- Les « particules fines », de dimension inférieure au micromètre.
- Les particules, dont les dimensions sont centrées sur $5 \mu\text{m}$.
- Les agglomérats, dont les dimensions sont centrées sur $40 \mu\text{m}$.

La taille moyenne de l'ensemble, en volume, est mesurée à $D_{43} = 37 \mu\text{m}$. Les observations réalisées sur la distribution granulométrique sont retrouvées lors de l'étude par microscopie électronique à balayage (Fig 60b – réalisée sur l'oxyde de référence). En effet, des agglomérats de quelques dizaines de micromètres sont observés. Ceux-ci sont composés de plaquettes carrées de quelques micromètres d'arête, présentant une section carrée bien définie (non épointée). Il est à noter qu'il n'est pas possible de comparer précisément les dimensions obtenues par granulométrie laser et celles observées au MEB. En effet, la granulométrie est réalisée sur l'oxalate de plutonium (IV), tandis que, comme il a été précédemment expliqué (cf 1.2), l'analyse par MEB est réalisée sur les oxydes formés par calcination lors de l'ATG, à 1000°C . Expérimentalement, il est considéré que la perte de volume des particules lors de la calcination est du même ordre que la perte de masse associée. Une réduction des dimensions d'un facteur 2 environ est donc envisagée lors de la calcination de l'oxalate à l'oxyde (cf 1.3.4).

Contrairement à ce qui avait été observé avec le thorium (IV), l'oxalate de plutonium (IV) précipite, à température ambiante, sous la forme de plaquettes carrées de section bien définie.

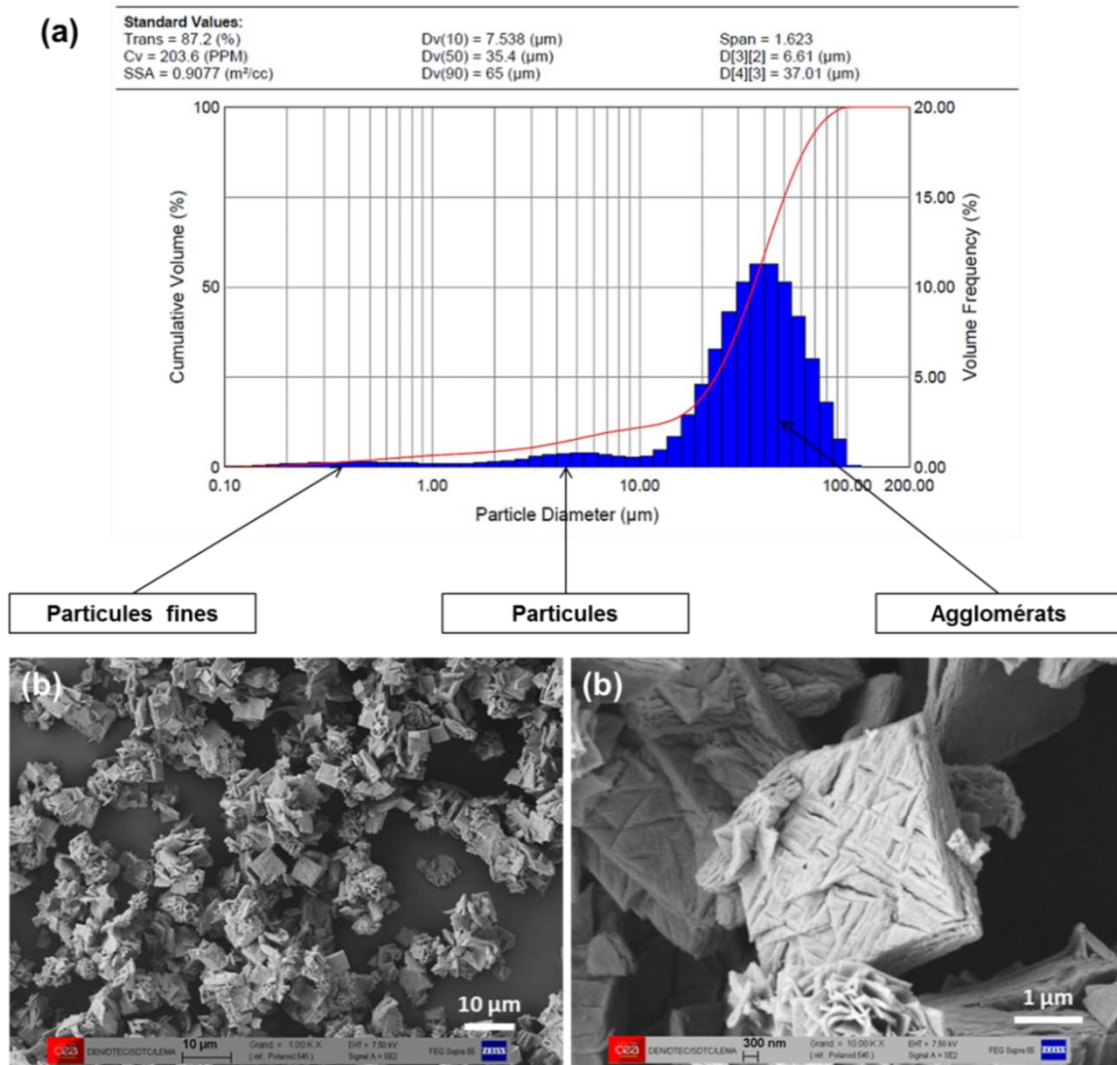


Fig 60 : (a) Distribution granulométrique de l'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b) Micrographies en mode électrons secondaires de l'oxyde de plutonium (IV) de référence.

Dès la précipitation de référence, plusieurs différences apparaissent donc entre les deux systèmes étudiés, au niveau de la métrique de la structure (monoclinique C dans le cas du plutonium, triclinique P dans le cas du thorium) et de la section des plaquettes (section carrée bien définie dans le cas du plutonium, section carrée époincée dans le cas du thorium). De plus, une corrélation entre une maille monoclinique C et un arrondissement de la section des plaquettes avait été relevée dans le cas de l'oxalate de thorium (IV) (cf CHAPITRE II, 2.4.1.3). Cette corrélation n'est pas effective dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV). Les étapes de cristallisation de ces deux solides dans leurs conditions de référence sont donc nécessairement différentes. Ces différences de mécanisme de

crystallisation sont plus largement commentées dans le dernier chapitre du manuscrit (cf CHAPITRE IV, 5).

1.3.4 Décomposition thermique de l'oxalate de référence

La décomposition thermique en oxyde, sous air ambiant, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité dans des conditions de référence a été suivie par Vigier *et al.*, sur la base d'une analyse thermogravimétrique, réalisée avec une rampe de température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Fig 61) [4]. Dans le cadre de cette étude, les différents intermédiaires réactionnels ont été caractérisés grâce à des analyses par IR et DRX. La décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) se traduit par des réactions d'oxydoréduction, qui génèrent la formation de 2 intermédiaires réactionnels contenant le plutonium au degré d'oxydation III. Cette réduction n'est pas présente dans le cas du thorium, qui ne possède que le degré d'oxydation +IV. Comme dans le cas du thorium, la réaction de calcination est totale à partir d'environ 400°C . La masse finale résiduelle, relevée à 52%, correspond au rapport entre la masse molaire de l'oxalate de plutonium (IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($523\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour du plutonium 239), et celle de l'oxyde de plutonium PuO_2 ($271\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'oxyde de plutonium ainsi formé cristallise dans une symétrie cubique à faces centrées, de groupe d'espace Fm-3m, dont le paramètre de maille est évalué à $a = 5,396(4)\text{ \AA}$ [121].

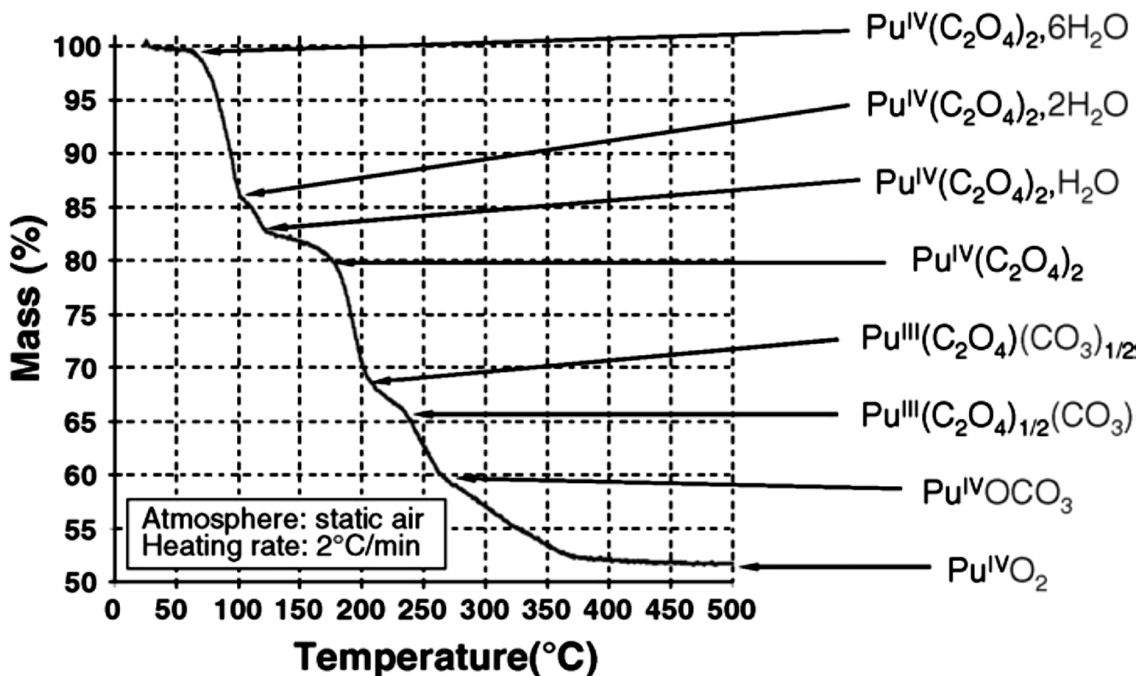


Fig 61 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la calcination, sous air, d'un oxalate de plutonium (IV) en oxyde, avec une montée en température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les différents intermédiaires réactionnels sont indiqués en fonction de la température [4].

2 Transposition de l'influence des additifs au système oxalate de plutonium (IV)

Cette partie recense les essais ayant été réalisés en présence d'additifs lors de la précipitation d'oxalates de plutonium (IV). L'objectif étant de transposer les effets observés sur le système oxalate de thorium (IV) au système oxalate de plutonium (IV), les additifs sont ici présentés dans le même ordre que dans le chapitre précédent.

2.1 Solvatation par la N-méthylpyrrolidone

2.1.1 Conditions de précipitation en présence de NMP

La NMP, solvant aprotique polaire, a été utilisée en conditions de solvant partiel lors de la précipitation d'un oxalate de plutonium (IV). L'essai réalisé correspond, aux adaptations de protocole de référence près, à celui mis en œuvre pour la précipitation de l'oxalate de thorium (IV) en présence de NMP. La solution d'excès oxalique C consiste donc pour 50% en volume de NMP, les conditions d'acidité et d'excès oxalique étant conservées par rapport à la référence. Par extension, la NMP représente 25% du volume final de la solution, après injection des solutions A et B. La précipitation est réalisée à température ambiante.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible des eaux-mères oxaliques de cette précipitation est difficilement exploitable. En effet, le spectre enregistré présente une très faible intensité et sa ligne de base semble déviée (Fig 62). Bien qu'un blanc, sans plutonium mais avec 25% en volume de NMP, ait été fait en amont de cette analyse, il est possible que cette déviation provienne de la présence de NMP en mélange avec le plutonium. Une déconvolution de ce spectre, bien que de faible qualité (Fig 62), a tout de même pu être réalisée et indique une concentration de plutonium (IV) de l'ordre de 6 mg.L^{-1} dans ces eaux-mères (l'incertitude associée est alors plus forte que les 10% généralement considérés). Les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques ne semblent donc pas plus importantes lorsque la précipitation est menée en présence de NMP en tant que solvant partiel que lors de la précipitation de référence (fuites de plutonium (IV) mesurées à 12 mg.L^{-1}).

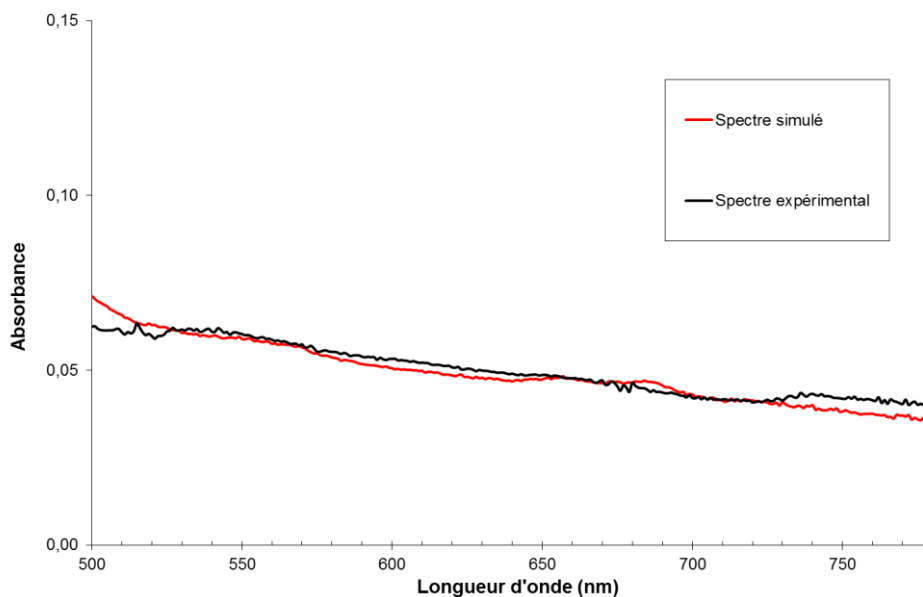


Fig 62 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères oxaliques, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).

2.1.2 Composition et structure du solide précipité

Comme dans le cas du thorium, l'analyse par spectroscopie IR met en évidence **une insertion de NMP dans la structure du solide précipité (Fig 63)**. Les bandes correspondant aux oxalates et à l'eau sont également présentes sur ce spectre IR. Par contre, dans le cas du plutonium (IV), l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre souligne **l'absence de correspondance entre la structure précipitée en présence de NMP et l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté de référence (Fig 64)**. Une phase inconnue, composée de plutonium (IV), de NMP, d'oxalates, et d'eau est donc précipitée pure en phase solide. Cette dernière correspond à la phase inconnue précipitée dans les mêmes conditions en système oxalate de thorium (IV). Avec le thorium cette phase inconnue avait été obtenue en mélange avec l'oxalate de thorium hexahydraté. Dans le cas du plutonium, il a été possible d'indexer cette phase, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1. L'affinement des paramètres de maille, réalisé sans fonction d'élargissement anisotrope, a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants : $a = 9,098 (5) \text{ \AA}$, $b = 9,303 (5) \text{ \AA}$, $c = 9,375 (5) \text{ \AA}$, $\alpha = 60,10 (3)^\circ$, $\beta = 106,38 (5)^\circ$, et $\gamma = 101,71 (3)^\circ$ (Fig 64).

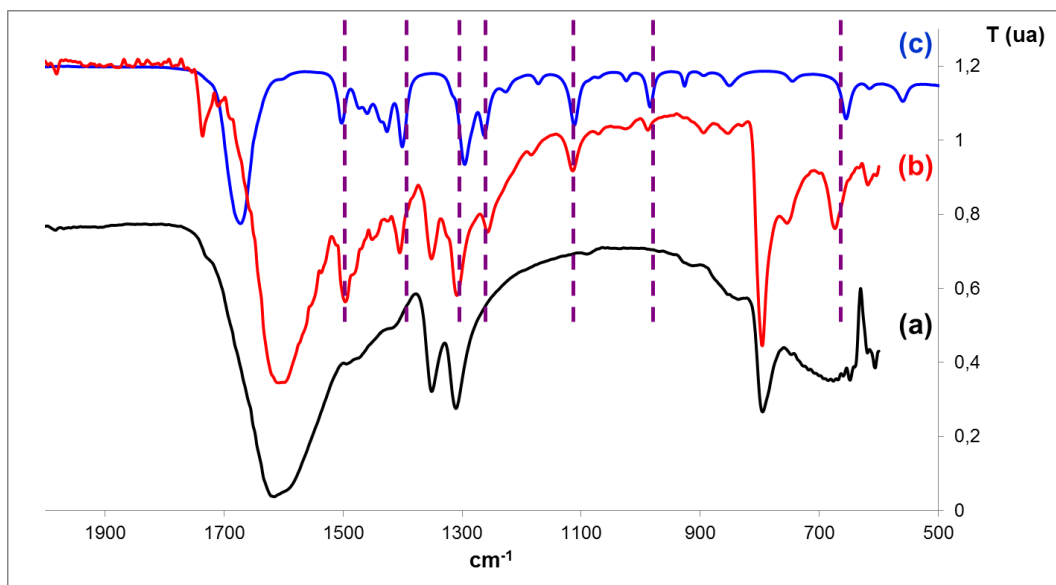


Fig 63 : Spectres IR de (a) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final), et (c) De la molécule de NMP.

Symétrie	wRp	a	b	c	α	β	γ
Triclinique P-1	2,20	9,098 (5) Å	9,303 (5) Å	9,375 (5) Å	60,10 (3)°	106,38 (5)°	101,71 (3)°

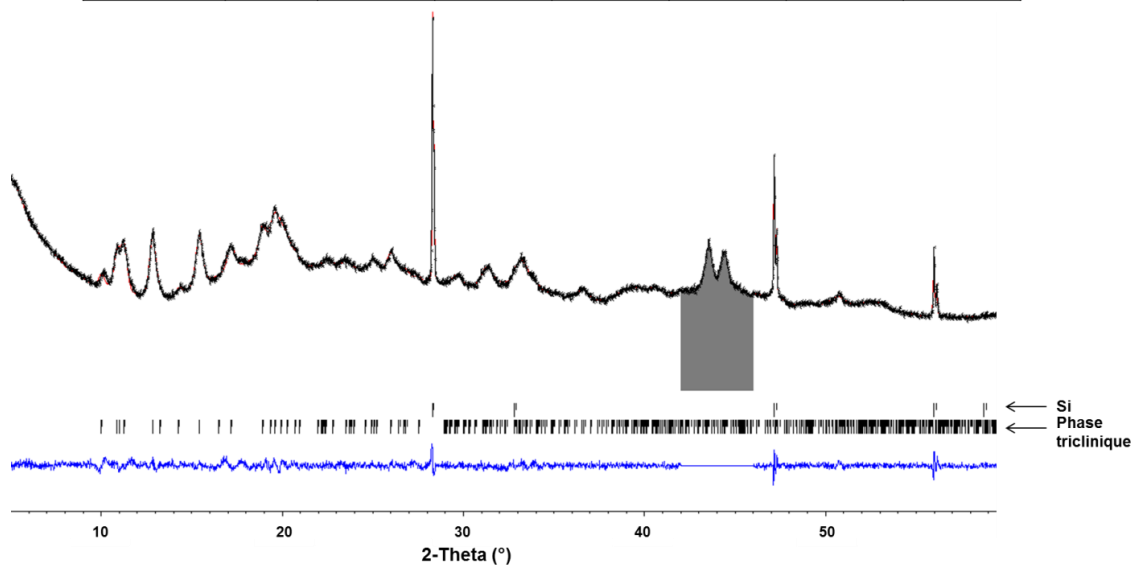


Fig 64 : Affinement des paramètres de maille du solide précipité en présence de NMP en tant que solvant partiel (25% du volume final) par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, et paramètres de maille affinés. Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée en dessous de ceux-ci. Les pics fins correspondent à l'étalon de silicium (Fm-3m, a = 5,4309 Å). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

2.1.3 Morphologie du composé précipité en présence de NMP

La distribution granulométrique correspondant à l'oxalate précipité en présence de NMP en tant que solvant partiel indique une distribution bimodale, et un diamètre moyen D_{43} , en volume, de 7,5 μm (Fig 65). Celui-ci est plus petit d'un facteur 5 par rapport au diamètre moyen mesuré par granulométrie laser dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV) de référence.

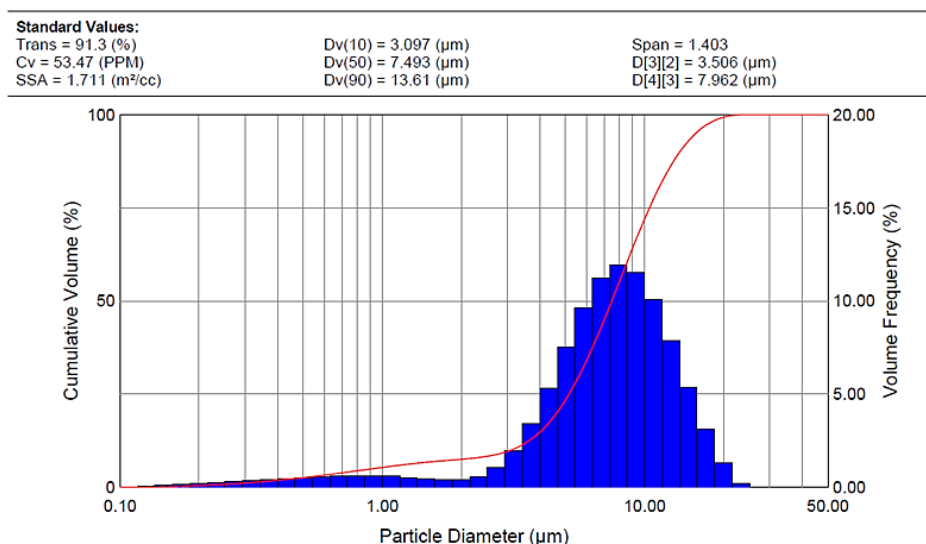


Fig 65 : Distribution granulométrique du composé précipité en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).

Cette diminution de taille globale est retrouvée sur les micrographies de l'oxyde correspondant. En effet, la poudre est, comme dans le cas de thorium (IV), constituée d'agglomérats de sphérules (Fig 66). Cependant, le diamètre de ces sphérules est compris entre 100 et 200 nm, et les éléments les composant ne sont pas résolus par MEB. **Ainsi il apparaît que dans le cas du plutonium (IV) les sphérules formées lors de l'utilisation de NMP en conditions de solvant partiel sont plus petites d'un facteur 10 par rapport à celles formées dans le cas du thorium (IV), dont le diamètre était de l'ordre de 1 μm (cf CHAPITRE II, 2.3.2).**

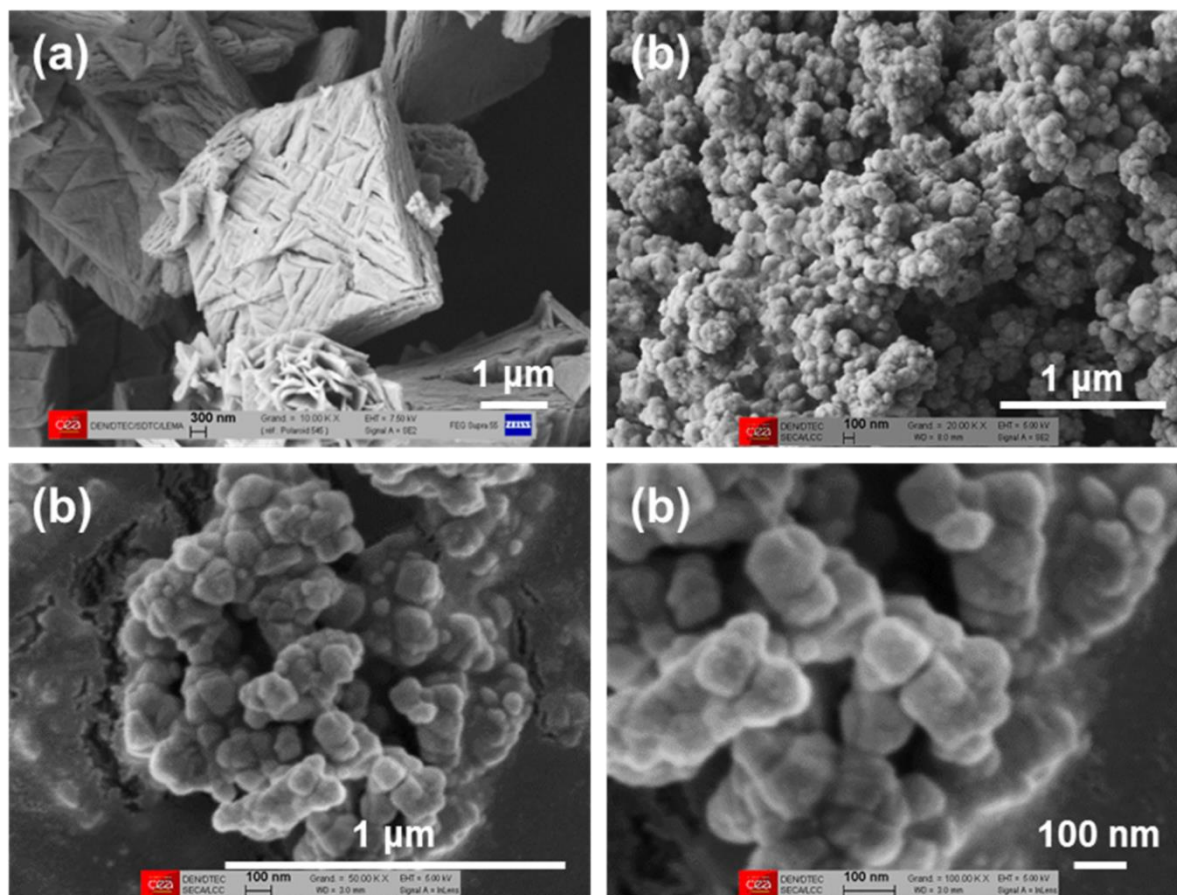


Fig 66 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final).

2.1.4 Décomposition thermique du solide précipité

La décomposition thermique de cette phase a été suivie par ATG, couplée à la DSC, sous air, de la température ambiante à 1000°C, avec une montée en température de 5°C par minute (Fig 67). Une analyse par DRX sur poudre du résidu calciné a permis de confirmer qu'un oxyde de plutonium PuO_2 est formé lors de cette calcination (Fig 68). Le paramètre de maille de cet oxyde a été affiné, en symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m, à $a = 5,395 (1) \text{ \AA}$, correspondant au paramètre de maille de l'oxyde de plutonium de référence (cf 1.3.4).

La masse restante finale, à 1000°C, est de 49,4% de la masse initiale et correspond à l'oxyde dont la masse molaire est de 271 g.mol^{-1} . La masse molaire du composé inconnu initial peut donc être évaluée à 549 g.mol^{-1} . **Cette masse molaire correspond à la formule brute suivante : $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NMP}), 2 \text{ H}_2\text{O}$, ce qui suppose qu'une molécule de NMP s'insère dans le composé précipité, et remplace probablement une part des molécules d'eau d'hydratation de l'oxalate de plutonium (IV) de référence.** Cette molécule de NMP se décompose dans le même intervalle de température que les oxalates lors de la calcination, entre 200°C et 300°C, et n'augmente pas la température de fin de conversion en

oxyde (Fig 67a). Cependant, l'analyse DSC met en évidence que cette décomposition des oxalates et de la NMP est réalisée en 3 étapes (Fig 67b), étapes qui ne sont pas résolues sur l'ATG, lorsque la rampe de température est de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

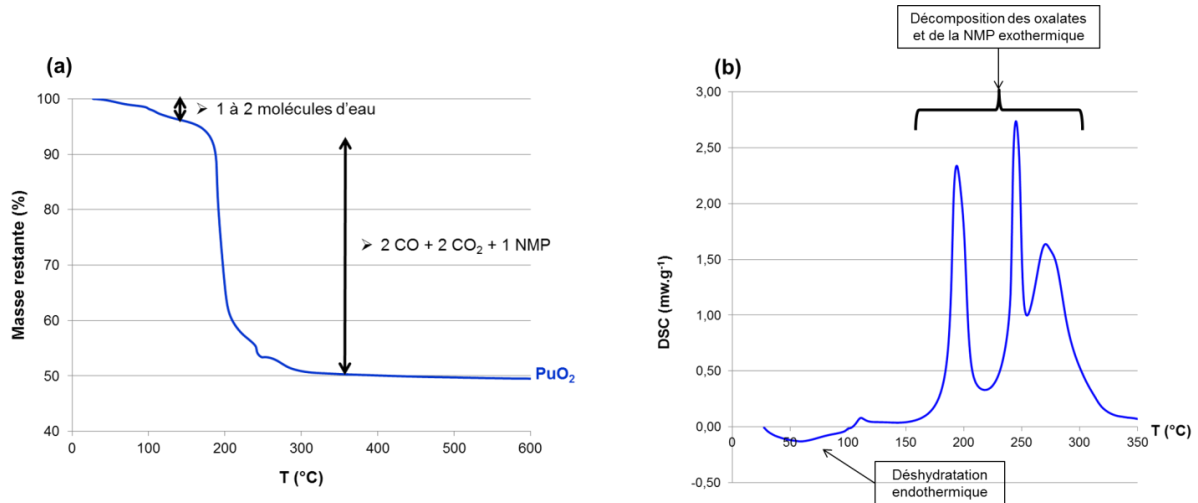


Fig 67 : Suivi de la décomposition thermique en oxyde de plutonium du précipité obtenu, à température ambiante, en présence de NMP en tant que co-solvant (25% du volume final) : (a) ATG, et (b) DSC.

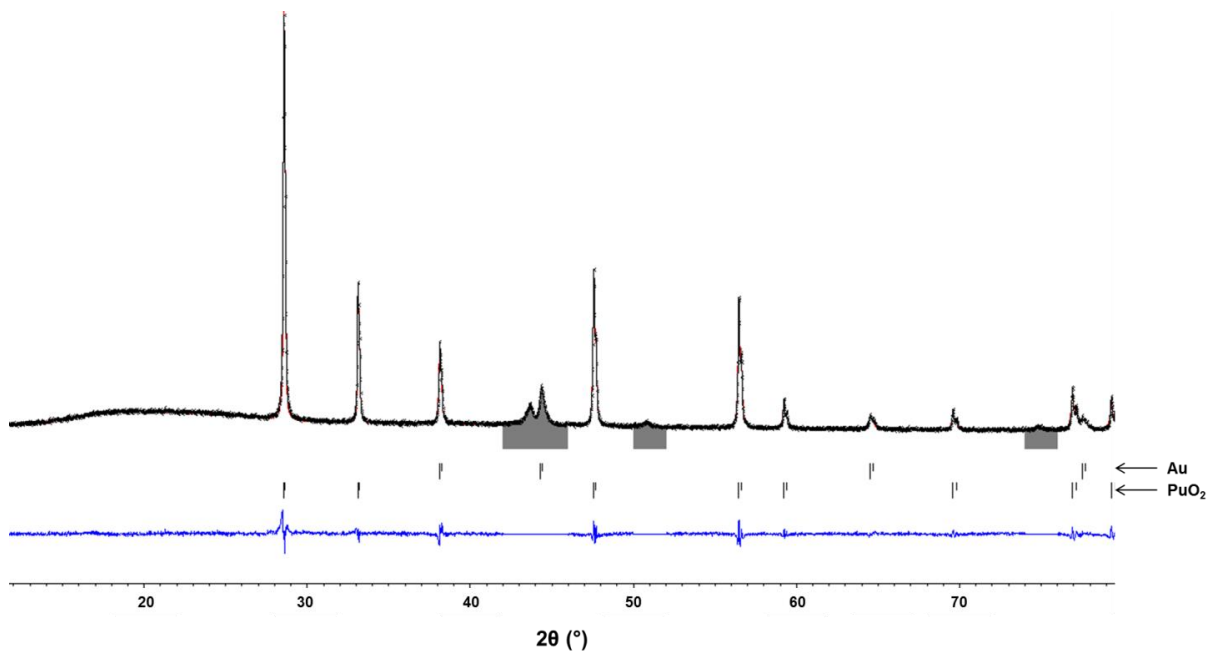


Fig 68 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde de plutonium obtenu par calcination du précipité formé en présence de NMP en tant que co-solvant, par le logiciel JANA 2006, en symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m, avec un étalon interne d'or (Fm-3m, $a = 4,0786 \text{ \AA}$). Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci. Les zones grises correspondent aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

La transposition du thorium (IV) au plutonium (IV) de l'effet de solvant de la NMP est donc démontrée. Notamment, l'insertion de NMP dans le solide a été confirmée, ainsi que la précipitation d'une phase cristalline inconnue et la formation d'agglomérats de sphérules. Cependant, quelques différences apparaissent, la phase cristalline inconnue étant obtenue seule en phase solide et les sphérules formées étant 10 fois plus petites dans le cas du plutonium (IV).

2.2 Influence d'un trialcool : la triéthanolamine

2.2.1 Conditions de précipitation en présence de TEA

La triéthanolamine, qui est à la fois un trialcool et une amine, a permis une diminution de la taille des plaquettes d'oxalate de thorium (IV) précipitées d'un facteur 4 environ par rapport à la référence (cf CHAPITRE II, 2.4.1.1). Parmi les conditions testées pour la précipitation de l'oxalate de thorium (IV) en présence de TEA, une seule a été retenue pour la transposition au plutonium (IV), correspondant à l'utilisation d'un ratio (TEA/Th) = 2 uniquement dans la solution d'excès oxalique C, couplée à une correction d'acidité (ajout de la même quantité d'acide nitrique que de TEA pour compenser le caractère basique de cette molécule). En effet, ce ratio correspond à la quantité minimale de TEA utilisée lors des essais sur le système oxalate de thorium (IV), et la correction d'acidité permet de s'affranchir des possibles modulations liées à la variation de celle-ci.

Une précipitation oxalique du plutonium (IV) a donc été menée, à température ambiante, avec la TEA uniquement dans la solution C, un ratio (TEA/Pu) de 2 (0,16 mol.L⁻¹) et une correction de l'acidité. En amont de cette précipitation, des pré-tests ont été réalisés, en suivant différents mélanges, en solution nitrique, de plutonium (IV) et de TEA par spectrophotométrie UV-Visible, afin de s'assurer du comportement du plutonium (IV) en présence de cette molécule. Ces tests n'ont mis en évidence ni une complexation de l'ion Pu⁴⁺ par la TEA (pas de décalage des bandes d'absorption de l'ion Pu⁴⁺), ni une réduction du plutonium (IV) par cette molécule (pas d'apparition, sur une durée de 40 jours, des bandes d'absorption de l'ion Pu³⁺ sur les spectres UV-Visible).

Malgré cette absence de complexation de l'ion Pu⁴⁺ par la TEA, **l'analyse UV-Visible des eaux-mères oxaliques à la suite de la précipitation réalisée (cf ANNEXE 9) révèle des fuites de plutonium plus importantes que lors de la synthèse de référence**, de l'ordre de 89 mg.L⁻¹ ou 3,7.10⁻⁴ mol.L⁻¹ (R = 99,1%, 12 mg.L⁻¹ lors de la précipitation de référence). Cette rétention d'actinide en solution lors de la précipitation avait déjà été mise en évidence dans le cas du thorium (IV) et ne peut donc être expliquée par une complexation en solution. Elle pourrait par contre être expliquée par une réduction de la vitesse de croissance cristalline des particules.

2.2.2 Composition et structure du solide précipité

Le solide précipité en présence de TEA correspond, en terme de composition, à l'oxalate de plutonium (IV) de référence (cf ANNEXE 10). En terme de structure (Fig 69), il apparaît que le solide précipité correspond globalement à l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté de référence, de maille monoclinique C (massif centré sur $2\theta = 18^\circ$ à 2 pics). Cependant, un pic supplémentaire d'intensité très limitée est observé pour $2\theta = 14,4^\circ$, semblant indiquer la précipitation d'une phase secondaire non identifiée. Cette phase secondaire a déjà été observée, au laboratoire L15, lors de la précipitation de l'oxalate de plutonium (IV) dans des conditions de référence, mais son identification et l'interprétation de sa formation sont toujours en cours d'étude.

L'affinement des paramètres de maille de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA a tout de même pu être réalisé, en ignorant cette phase secondaire (cf ANNEXE 4). Les paramètres de maille affinés sont les suivants : $a = 8,919 (3) \text{ \AA}$, $b = 8,988 (5) \text{ \AA}$, $c = 7,883 (2) \text{ \AA}$, et $\beta = 91,89 (4)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$). Ces paramètres de maille sont très proches, mais non totalement concordants, de ceux de l'oxalate de plutonium (IV) de référence (Fig 69). Cependant, au vu notamment des incertitudes liées à la préparation des échantillons pour l'analyse en DRX sur poudre, ces différences ne sont pas assez significatives pour être considérées.

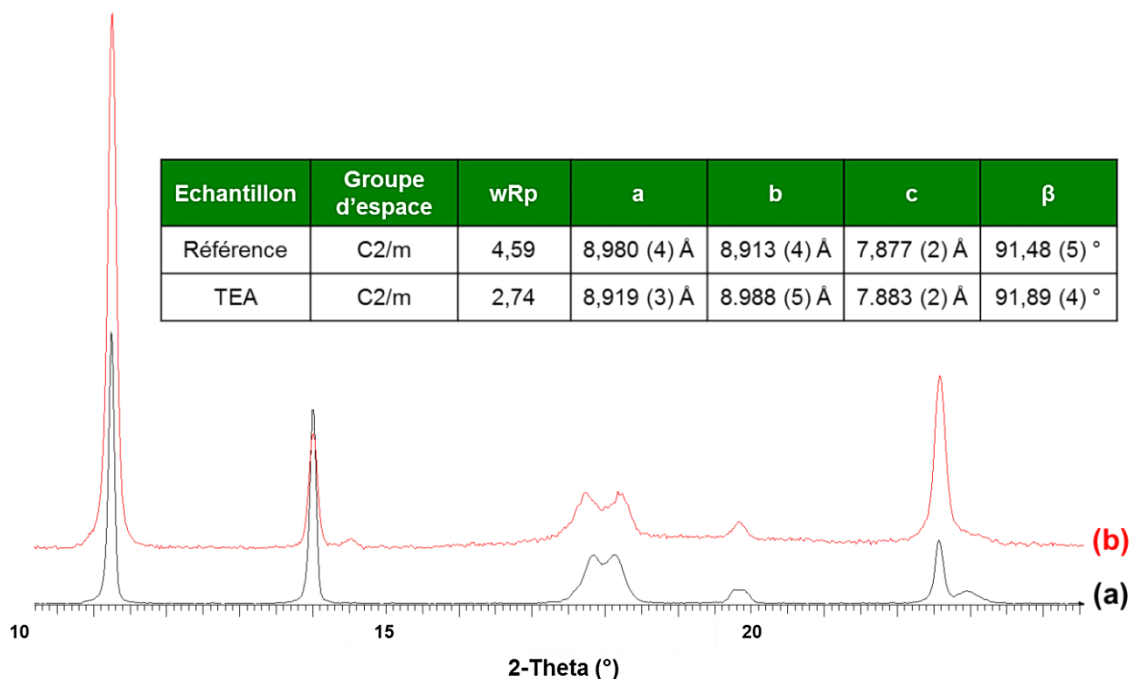


Fig 69 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée ; et paramètres de maille affinés pour ces deux précipités.

2.2.3 Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA

La distribution granulométrique correspondant à l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA ne présente que 2 populations, centrées sur les dimensions de 0,3 μm et de 6 μm (Fig 70). La troisième population, correspondant aux agglomérats dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV) de référence, n'apparaît donc pas dans le cas d'une précipitation en présence de triéthanolamine. Deux explications sont envisagées pour expliquer ce phénomène : soit l'ensemble des éléments solides (particules et agglomérats) est de dimension inférieure par rapport à la précipitation de référence, soit les particules sont de dimensions similaires à celles de la référence, mais ne sont pas agglomérées.

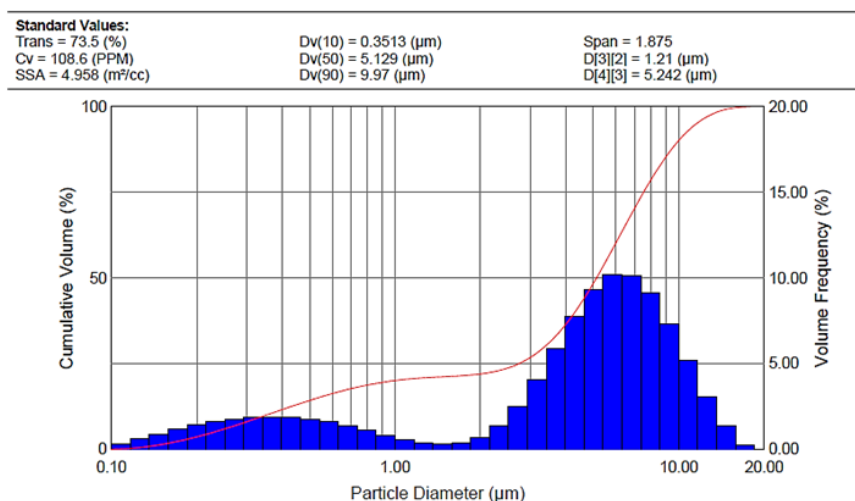


Fig 70 : Distribution granulométrique, en volume, correspondant à l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.

L'analyse par microscopie électronique à balayage, réalisée sur l'oxyde formé après calcination de cet oxalate à 1000°C, met en lumière que **la morphologie des particules n'est pas affectée par la présence de TEA**, des plaquettes carrées, de section bien définie et de dimension micrométrique, étant obtenues (Fig 71b). Cependant, comme il a été supposé à partir de la distribution granulométrique, **celles-ci sont fortement désagglomérées sous l'action de l'additif (Fig 71b)**. Quelques agglomérats, minoritaires, sont tout de même observés (Fig 71c). Ceux-ci sont composés de plaquettes, plus petites que celles de l'oxyde de référence, et sont similaires aux agglomérats formés dans les mêmes conditions pour l'oxalate de thorium (IV) (cf CHAPITRE II, 2.4.1.1).

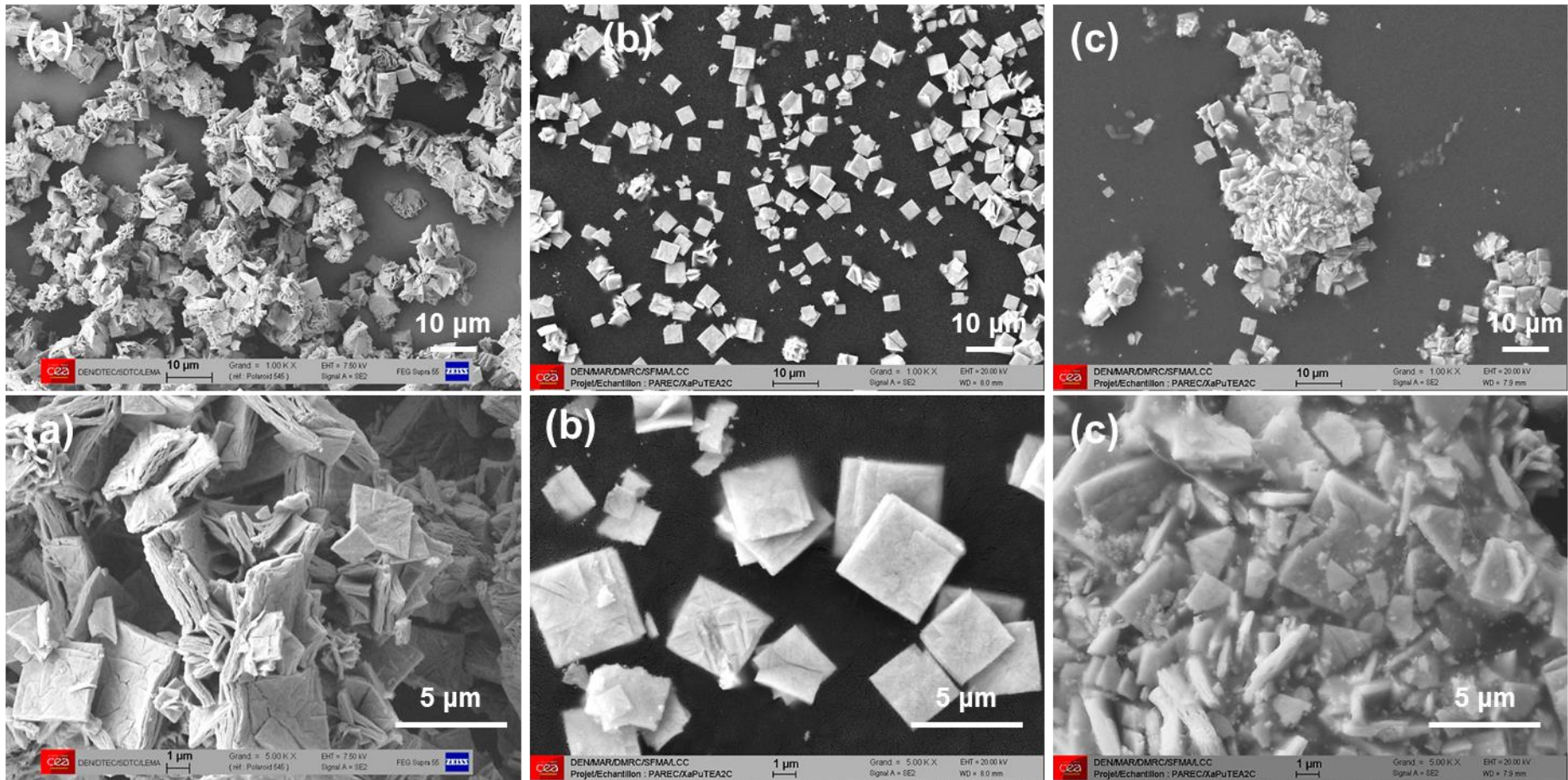


Fig 71 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b,c) En présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.

2.2.4 Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA

L'analyse thermogravimétrique, couplée à la calorimétrie différentielle programmée (DSC), a permis de suivre la calcination de cet oxalate en oxyde de plutonium PuO_2 , avec une rampe de température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Fig 72). L'obtention d'un oxyde de plutonium (Fm-3m, $a = 5,393 (1) \text{ \AA}$) a été confirmée par analyse en DRX sur poudre en fin de calcination. La masse finale résiduelle, en fin de conversion, est de 51,9%, ce qui correspond à l'oxyde de plutonium de masse molaire égale à $271 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire du composé initial, calculée à $522 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est en adéquation avec la masse molaire de l'oxalate de plutonium de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($523 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). **Les étapes de décomposition de cet oxalate correspondent à celles de l'oxalate de plutonium (IV) de référence [4],** bien que celles-ci soient moins résolues et que la température de fin de réaction soit plus faible. Ceci provient de la rampe de température plus forte dans ce cas ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) que lors du suivi de la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) de référence ($2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – cf 1.3.4). La première étape correspond à une déshydratation, entre 100°C et 150°C , avec la libération de 5 molécules d'eau. La DSC permet d'observer que cette étape de déshydratation est endothermique. Ensuite, lors d'une deuxième étape, entre 190°C et 210°C , sont libérées une molécule d'eau et une de monoxyde de carbone. Enfin les oxydes de carbone restant (2 molécules de CO_2 et une de CO) sont évacués entre 260°C et 300°C , cette dernière température correspondant à la température de fin de la calcination. Cette étape de décomposition en oxydes de carbone est exothermique.

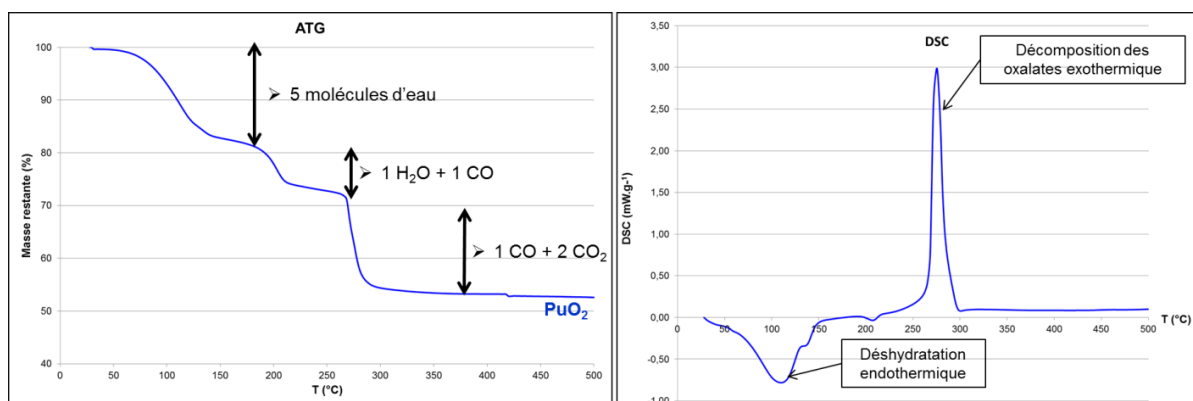


Fig 72 : Suivi par ATG (à gauche) couplée à la DSC (à droite) de la décomposition thermique en oxyde de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.

L'effet majoritaire de la triéthanolamine est donc différent sur l'oxalate de plutonium (IV) (désagglomération des plaquettes), que sur l'oxalate de thorium (IV) (diminution de la taille). Malgré cela, il apparaît que la présence de TEA renforce les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques, comme il avait déjà été souligné dans le cas du thorium. De plus des agglomérats constitués de plaquettes d'oxalate

de plutonium (IV) de dimensions réduites, similaires à ceux observés lors de la précipitation oxalique du thorium (IV), sont également formés. Cependant, contrairement au thorium, ceux-ci sont très peu présents dans le cas du plutonium (IV). Une transposition de certains effets de la TEA est donc obtenue d'un système à l'autre, mais l'influence prépondérante de cet additif, sur la morphologie, diffère selon l'actinide considéré.

2.3 Influence d'un sel à caractère chaotropique : le tartrate de diaminocyclohexane

2.3.1 Conditions de précipitation en présence de tartrate de DACH

Les sels à caractère chaotropique permettent la désagglomération des plaquettes carrées époutées de l'oxalate de thorium (IV) lors d'une précipitation à 25°C (cf CHAPITRE II, 2.4.2). Pour la transposition de cet effet à l'oxalate de plutonium (IV), c'est le tartrate de diaminocyclohexane (DACH), molécule commerciale, et non le citrate de DACH, qui a été sélectionné. Le carbonate de guanidinium, moins efficace que les sels de DACH, n'a pas été retenu. Les conditions utilisées lors de la précipitation oxalique du thorium (IV) sont reproduites, avec l'ajout de tartrate de DACH *via* la méthode A + C, avec un ratio de 2,5 (0,2 mol.L⁻¹ dans la solution A et 0,1 mol.L⁻¹ dans la solution C). Comme il a été développé dans le chapitre précédent, l'effet sur l'agglomération des particules de la présence de sels, quelle que soit leur nature, est dépendant de l'acidité du milieu (cf CHAPITRE II, 2.4.2). **Les essais en plutonium (IV) étant limités, et l'objectif étant de reproduire l'effet de sel à caractère chaotropique observé sur l'oxalate de thorium (IV), les conditions d'acidité de la précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de tartrate de DACH sont donc exceptionnellement reproduites identiques à celle de la précipitation oxalique du thorium (IV).** L'acidité nitrique des trois solutions A, B et C est donc fixée à 2 mol.L⁻¹. Ni le caractère dibasique du tartrate de DACH, ni l'augmentation d'acidité libre du milieu du fait de la précipitation oxalique, ne sont donc corrigés.

Lors de la préparation de la solution A, contenant 0,16 mol.L⁻¹ de plutonium et 0,2 mol.L⁻¹ de tartrate de DACH, **un précipité brun est formé entre le sel et le plutonium (IV) (Fig 73a)**. La suspension ainsi formée apparaît stable et homogène, et le précipité est dissous après une dilution par un facteur 20 dans l'acide nitrique (Fig 73b). L'analyse UV-Visible de cette solution diluée ne présente pas de décalage des bandes d'absorption de l'ion Pu⁴⁺ : aucune complexation en solution du plutonium (IV) par les composants du sel n'est donc mise en évidence. La suspension semblant suffisamment homogène et fluide, il a été décidé de réaliser tout de même la précipitation, avec la solution A de plutonium sous cette forme de suspension contenant le précipité formé entre le tartrate de DACH et le plutonium (IV) (Fig 73c). Aucun comportement particulier n'a été remarqué au cours de la précipitation ainsi réalisée. Cependant, la présence de tartrate de DACH crée une rétention de plutonium, dont les fuites dans les eaux-mères oxaliques sont évaluées à 43 mg.L⁻¹, contre 12 mg.L⁻¹ pour la

précipitation de référence (cf ANNEXE 9). Cette rétention n'est à l'heure actuelle pas expliquée.

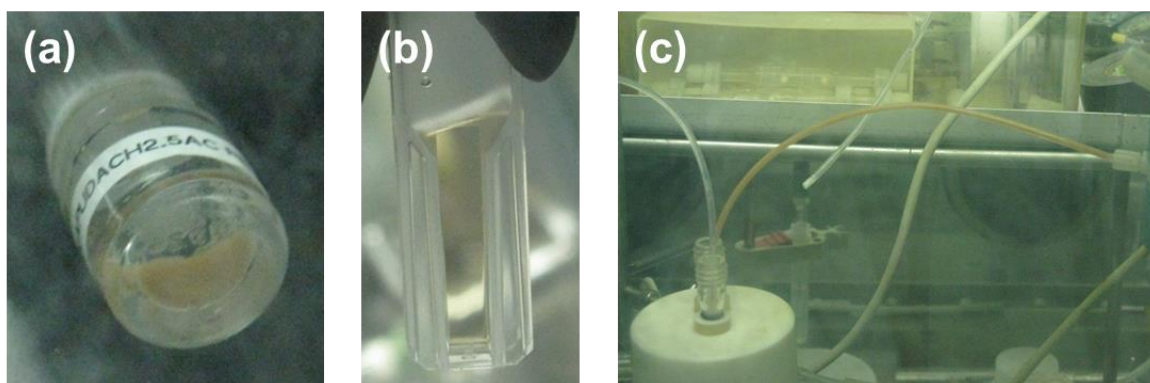


Fig 73 : Précipitation oxalique du plutonium (IV), à température ambiante, en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5 : (a) Précipité formé dans la solution A entre le plutonium et le sel, (b) Même solution diluée 20 fois, et (c) Injection de la suspension correspondante lors de la précipitation.

2.3.2 Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité

Le solide formé lors de cette précipitation oxalique particulière a été analysé par spectroscopie IR (cf ANNEXE 10) et par DRX sur poudre (Fig 74). Il correspond à l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté de référence, en dehors, comme dans le cas de la TEA, de la présence d'un pic supplémentaire pour $2\theta = 14,4^\circ$ (Fig 74). **Surtout, il est à remarquer qu'il n'y a pas de formation d'oxalate double de symétrie hexagonale en présence de tartrate de DACH dans le cas du plutonium (IV).**

En ignorant le pic supplémentaire, les paramètres de maille de l'oxalate formé ont pu être affinés, dans une maille monoclinique C : $a = 8,942(3) \text{ \AA}$, $b = 8,985(3) \text{ \AA}$, $c = 7,874(1) \text{ \AA}$, et $\beta = 91,46(3)^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, cf Fig 74 et ANNEXE 4). Au vu des incertitudes liées à la préparation de l'échantillon, ces paramètres de maille correspondent à ceux de l'oxalate de référence (cf 1.3.2). Cependant, les diffractogrammes de rayons X sur poudre indiquent, dans le cas de l'utilisation du tartrate de DACH, une augmentation significative de la largeur des pics de diffraction par rapport à l'oxalate de plutonium (IV) de référence (Fig 74). Cette augmentation de largeur correspond à une modulation d'ordre microstructural lorsque la précipitation est réalisée en présence de tartrate de DACH, c'est-à-dire soit à une diminution de la taille des cristallites, soit à une augmentation du taux de microcontrainte.

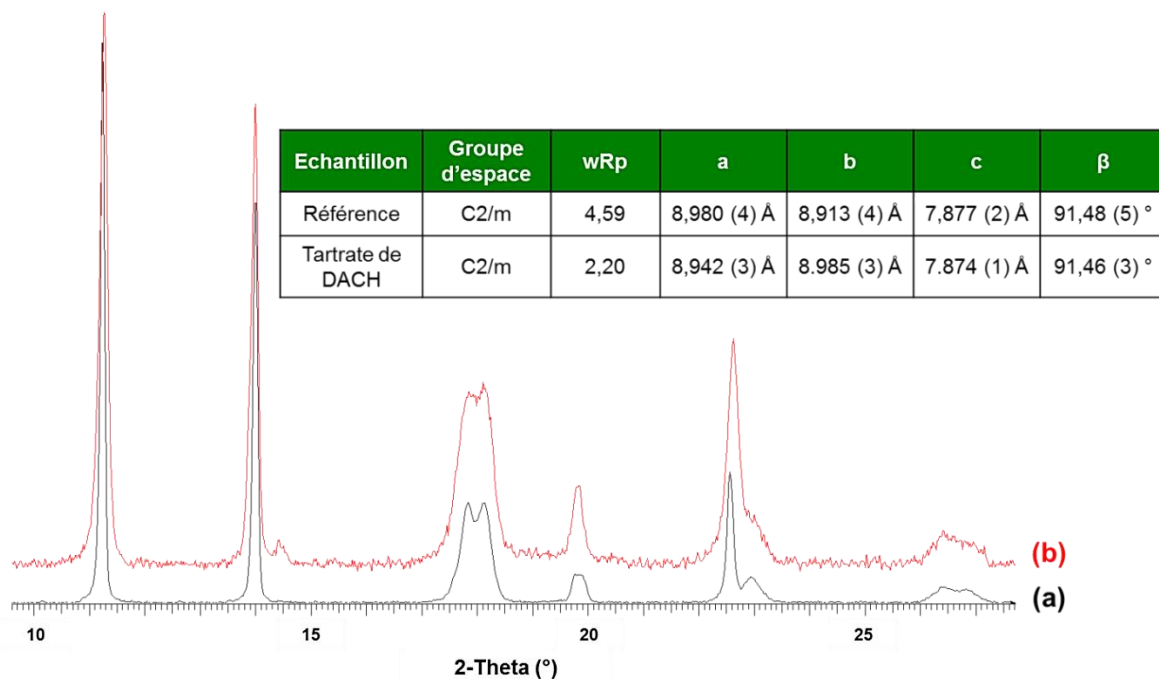


Fig 74 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5 ; et paramètres de maille affinés pour ces deux précipités.

L'oxalate formé se décompose thermiquement en oxyde de plutonium (Fm-3m, $a = 5,395 (1) \text{ \AA}$) de la même manière que l'oxalate précipité en présence de triéthanolamine (cf ANNEXE 11). Seules 4 molécules d'eau sont cependant détectées (6 pour l'oxalate de plutonium (IV) de référence). Cette différence de deux molécules d'eau peut provenir d'un début de décomposition du composé, sous l'action de radiolyse du plutonium (IV), durant le temps d'attente entre la précipitation et le suivi par ATG.

2.3.3 Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de tartrate de DACH

La distribution granulométrique de l'oxalate de plutonium (IV) formé lors de cette précipitation correspond à celle de l'oxalate de plutonium (IV) de référence, avec une taille moyenne, en volume, de $34 \mu\text{m}$, et la présence de 3 types de population (Fig 75). Comme pour la précipitation de référence, la première population est de dimension submicronique, la deuxième est centrée sur $6 \mu\text{m}$, et la troisième sur $37 \mu\text{m}$: il est donc possible d'attribuer ces populations de la même manière que pour l'oxalate de référence : respectivement « particules fines », particules et agglomérats. **Il peut donc déjà être affirmé que l'effet de désagglomération dû au tartrate de diaminocyclohexane n'est pas transposé à l'oxalate de plutonium (IV), la population correspondant aux agglomérats étant détectée par granulométrie.**

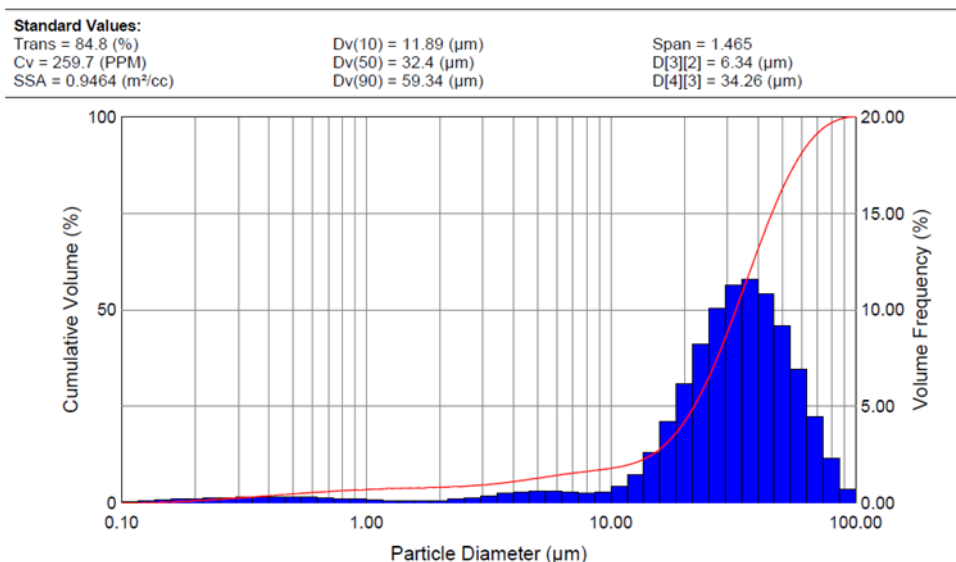


Fig 75 : Distribution granulométrique, en volume, correspondant à l'oxalate de plutonium (IV) précipité, à température ambiante, en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5.

L'analyse au MEB permet de confirmer, au niveau de l'oxyde de plutonium, cette absence d'effet de désagglomération sous l'action du tartrate de DACH (Fig 76). La section des plaquettes n'est également pas affectée par la présence du sel dans le milieu de précipitation, cette section étant carrée (bien définie) et de dimension micrométrique. Par contre, les plaquettes présentent une dégradation plus importante de leur surface, par rapport à l'oxyde de référence, avec notamment l'apparition de marches. De plus, l'enchevêtrement de celles-ci au sein des agglomérats apparaît différent dans le cas de la précipitation en présence de tartrate de DACH, par rapport à la précipitation de référence (Fig 76).

Les effets du tartrate de DACH observés sur le système oxalate de thorium (IV) (formation d'oxalate double de symétrie hexagonale et désagglomération des plaquettes carrées épointées) ne sont donc pas transposés à l'oxalate de plutonium (IV). De plus, dans le cas du plutonium, un précipité est formé lors du mélange entre l'ion Pu⁴⁺ et le sel, forçant la réalisation de la précipitation oxalique à partir de plutonium déjà sous forme solide. Il est envisageable que ce précipité entre le plutonium (IV) et l'additif joue un rôle sur l'absence de désagglomération des plaquettes de l'oxalate de plutonium (IV) ainsi précipitées, ainsi que potentiellement sur l'enchevêtrement particulier de ces plaquettes pour former les agglomérats.

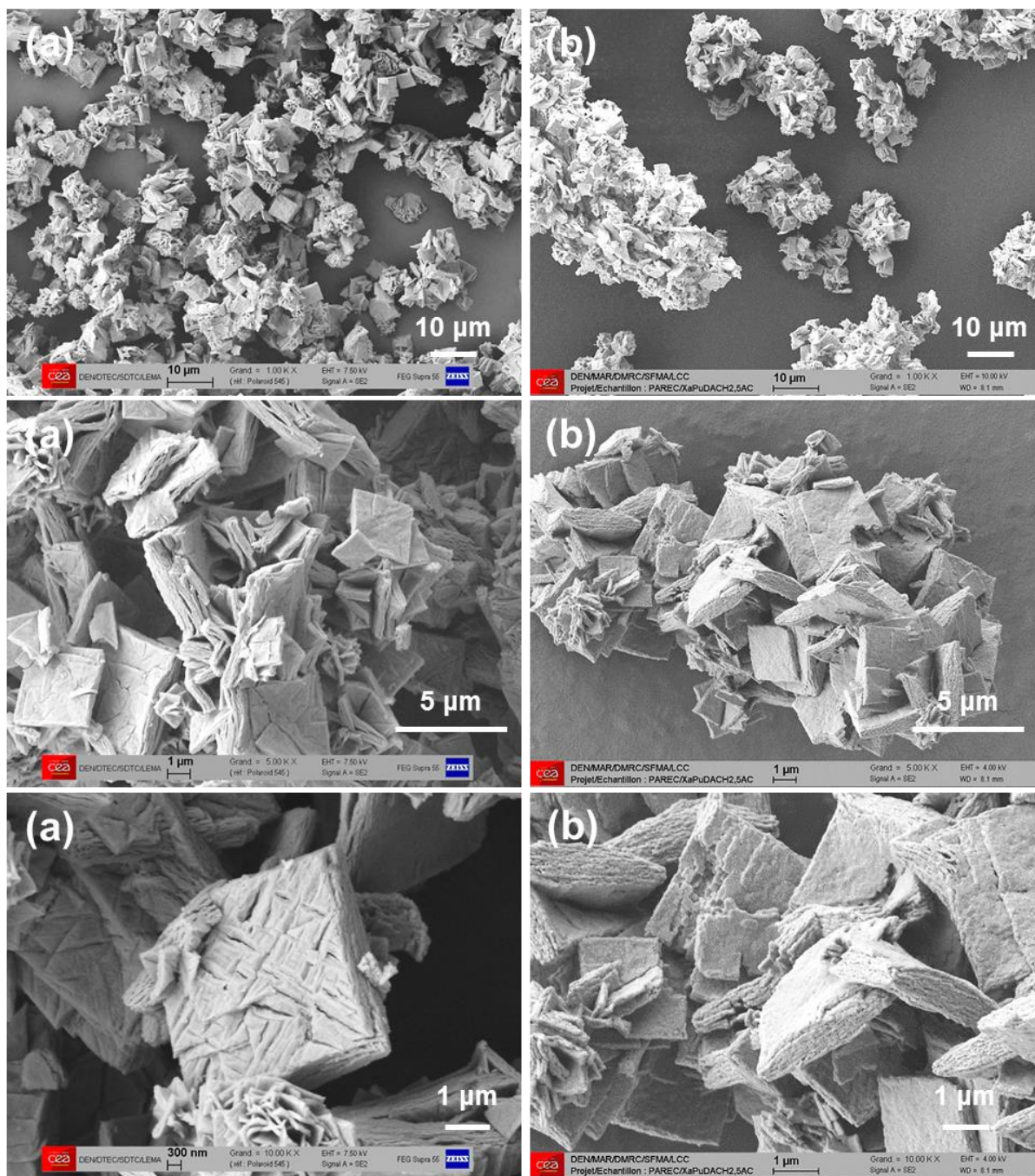


Fig 76 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence de tartrate de DACH, méthode A + C, Ratio 2,5.

2.4 Complexation par la N,N,N',N'-Tétraéthylidiglycolamide

L'utilisation de TEDGA lors de la précipitation d'un oxalate de thorium (IV) a permis d'obtenir des cylindres, par augmentation de l'épaisseur et arrondissement de la section des plaquettes précipitées. Cet effet s'accompagnait d'une forte diminution du rendement de précipitation oxalique, inférieur à 10% à 25°C (cf CHAPITRE II, 2.5.2). Du fait de cette diminution de rendement, l'utilisation de TEDGA ne peut présenter d'intérêt d'un point de vue industriel. Cependant, dans un intérêt de compréhension, la précipitation réalisée sur le système oxalate de thorium (IV) a été reproduite sur le plutonium (IV), avec le protocole de précipitation adapté au plutonium (IV), à température ambiante (cf 1.1). La TEDGA est donc ajoutée *via* la méthode A, avec un ratio 2 de TEDGA par rapport à l'ion Pu⁴⁺. Cependant la précipitation n'a pas pu être réalisée comme prévu.

En effet, comme dans le cas précédent avec le tartrate de DACH, **lors de la préparation de la solution A contenant, en milieu acide nitrique 3,36 mol.L⁻¹, 0,16 mol.L⁻¹ d'ions Pu⁴⁺ et 0,32 mol.L⁻¹ de TEDGA, un précipité brun a été formé (Fig 77a)**. Cependant, dans ce cas, la suspension n'est pas assez homogène pour envisager son injection dans le vortex par utilisation d'une pompe, comme il a été fait pour la précipitation précédente. Le protocole a donc dû être modifié. Ainsi, après le prélèvement d'une part de suspension formée lors de la préparation de la solution A, afin de caractériser le précipité par spectroscopie IR (Fig 78), l'ensemble de la solution A a été mélangé directement, dans le réacteur, à la solution C d'excès oxalique. Dès ce mélange le précipité est dissous, et la solution prend une teinte rouge brique, différente de la teinte brune habituelle des solutions de plutonium (IV), ce qui indique un environnement de l'ion Pu⁴⁺ différent de celui habituellement rencontré en solution aqueuse d'acide nitrique (Fig 77b), lié sans doute à une complexation de l'actinide par la TEDGA. A la suite de ce mélange, l'injection de la solution B d'acide oxalique (5 mL) a été réalisée, avec le débit d'injection prévu de 0,5 mL.min⁻¹, dans l'objectif de précipiter l'oxalate de plutonium (IV). Cependant, au cours de cette injection, aucun solide n'a été précipité, l'ensemble du plutonium restant en solution (Fig 77c). **Il apparaît donc que la TEDGA inhibe la précipitation de l'oxalate de plutonium (IV).**

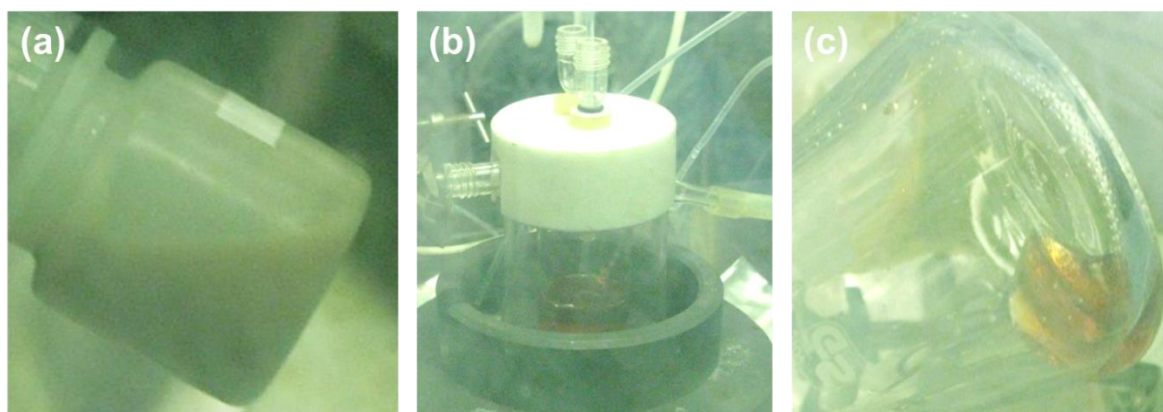


Fig 77 : Précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2 : (a) Précipité formé dans la solution A, (b) Mélange entre la solution A et la solution C, et (c) Milieu final après mélange des 3 solutions A, B, et C.

Le reliquat conservé du solide formé lors de la préparation de la solution A a été analysé par spectroscopie IR (Fig 78). Une comparaison avec le spectre IR de la TEDGA, réalisé dans de l'eau lourde D₂O, permet de confirmer la présence de TEDGA dans le solide précipité. Des ions nitrate sont également probablement impliqués, *a minima* en tant que compensateurs de charge.

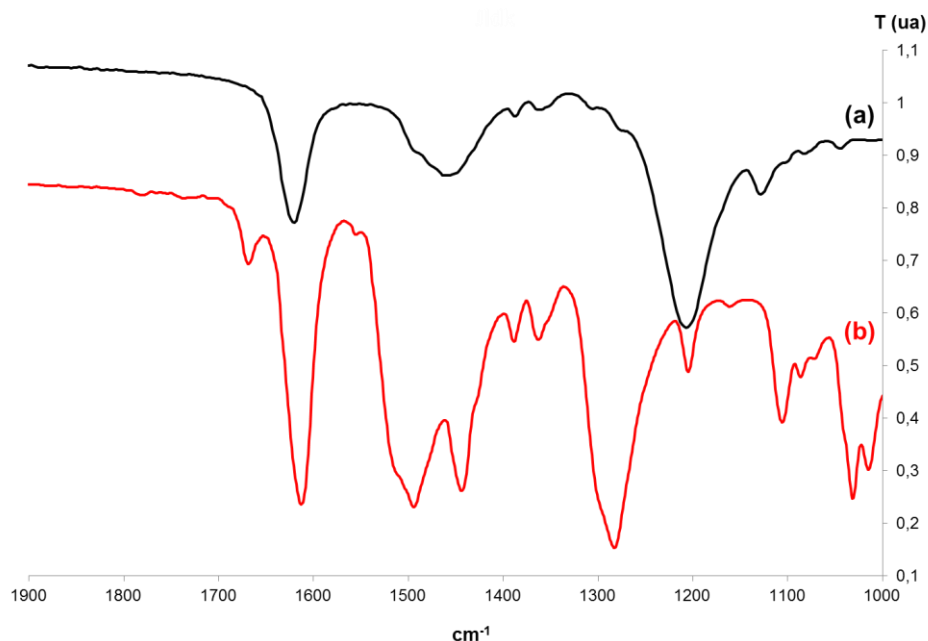


Fig 78 : Spectres IR (a, noir) De la TEDGA diluée dans D₂O, et (b, rouge) Du solide formé lors de la préparation de la solution A contenant le plutonium (IV) et la TEDGA.

A la fin de l'injection de la solution B dans le vortex, les 3 solutions A, B et C ont été mélangées sans précipitation d'aucun solide. Le milieu est donc composé de 0,04 mol.L⁻¹ de plutonium (IV), 0,08 mol.L⁻¹ de TEDGA et 0,13 mol.L⁻¹ d'acide oxalique. Cette solution a été analysée, après une dilution d'un facteur 20 dans l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹, par spectrophotométrie UV-Visible, et comparée au spectre UV-Visible d'une solution de plutonium (IV) seul à 0,16 mol.L⁻¹ (solution A de référence), diluée également 20 fois (Fig 79). Des décalages importants des bandes d'absorption de l'ion Pu⁴⁺, vers les grandes longueurs d'onde, sont révélés sur le spectre de ce mélange par rapport au spectre d'absorption de référence de l'ion Pu⁴⁺. **Ceci permet de confirmer l'existence d'une complexation du plutonium (IV) par la TEDGA.** Cette complexation de l'ion Pu⁴⁺ par la TEDGA est étudiée dans le dernier chapitre de ce manuscrit (cf CHAPITRE IV, 3.1).

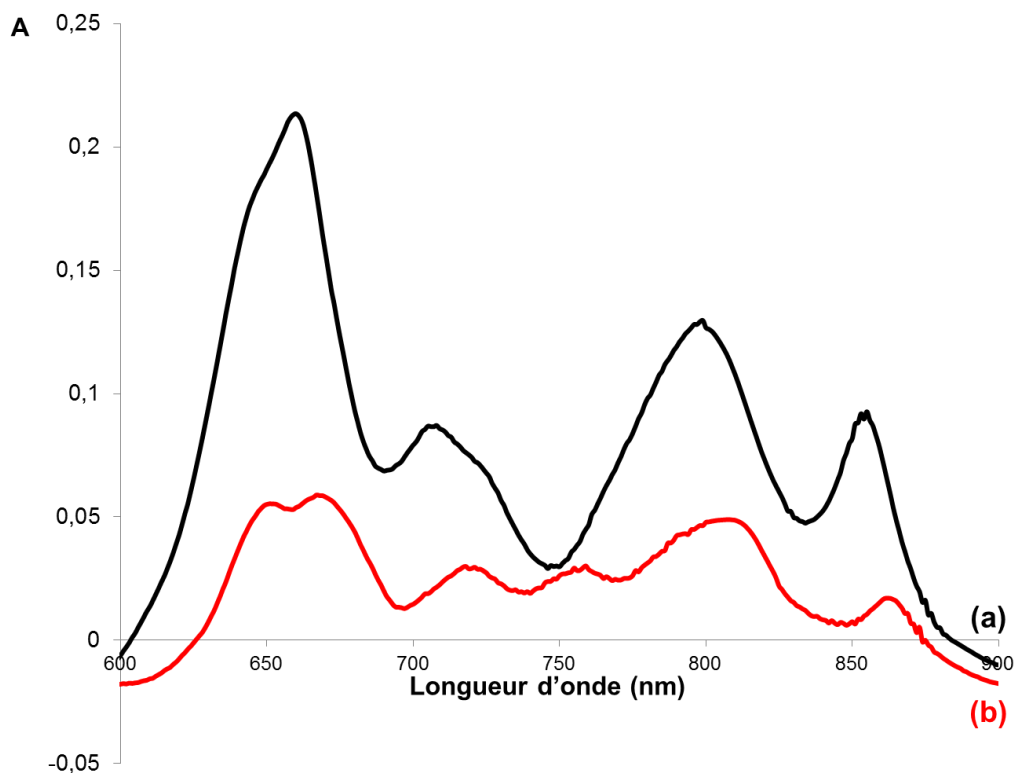


Fig 79 : Spectres d'absorption UV-Visible (a, noir) D'une solution A de référence contenant $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ de plutonium (IV), diluée 20 fois, en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , et (b, rouge) Du mélange final des solutions A, B et C lors de la tentative de précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, dilué 20 fois en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} .

Contrairement à la précipitation oxalique du thorium (IV), pour lequel un oxalate a été précipité avec un rendement très faible, la complexation de l'ion Pu^{4+} par la TEDGA inhibe donc complètement la précipitation oxalique du plutonium (IV).

2.5 Influence d'un agent précipitant des actinides tétravalents : la N-cyclohexylpyrrolidone

2.5.1 Conditions de précipitation en présence de NCP

La NCP, ajoutée en large excès (ratio 16), dans le réacteur, lors de la précipitation d'un oxalate de thorium (IV), a permis la formation de particules tridimensionnelles sous la forme d'agglomérats fermés, composés de plaquettes carrées époinées liées par le centre (cf CHAPITRE II, 2.5.3). Ce protocole a donc été reproduit lors de la précipitation d'un oxalate de plutonium (IV). Dans ce cadre, la NCP est utilisée, à température ambiante, dans la solution C d'excès oxalique uniquement, avec un ratio 16 par rapport au plutonium (IV) ($1,28 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans le but d'étudier l'influence du ratio, un deuxième essai est réalisé avec un ratio 8 de NCP par rapport au plutonium ($0,64 \text{ mol.L}^{-1}$). Les deux essais ont donné des résultats identiques.

Dans les deux cas, la présence de NCP n'impacte pas, à l'issue de la précipitation, les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques, mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à 11 mg.L^{-1} pour le ratio 16, et 12 mg.L^{-1} pour le ratio 8 (cf ANNEXE 9). Le rendement de précipitation est donc le même pour la précipitation en présence de NCP que pour la précipitation de référence ($R = 99,9\%$).

2.5.2 Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité

Les solides précipités correspondent, en composition (cf ANNEXE 10) et en structure (Fig 80), à l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté de référence. Les paramètres de maille affinés sont, pour ces deux solides, correspondant à ceux de la référence (cf Fig 80 et ANNEXE 4). De même, leur calcination en oxyde, suivie par ATG, présente les mêmes étapes que celles précédemment décrites dans ce chapitre (cf ANNEXE 11, et cf 2.2.4). L'analyse par DRX sur poudre permet de confirmer l'obtention d'un oxyde de plutonium PuO_2 en fin de calcination (paramètre de maille affiné, en symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace $Fm-3m$: $a = 5,393 (1) \text{ \AA}$ pour le ratio 16, et $a = 5,394 (1) \text{ \AA}$ pour le ratio 8).

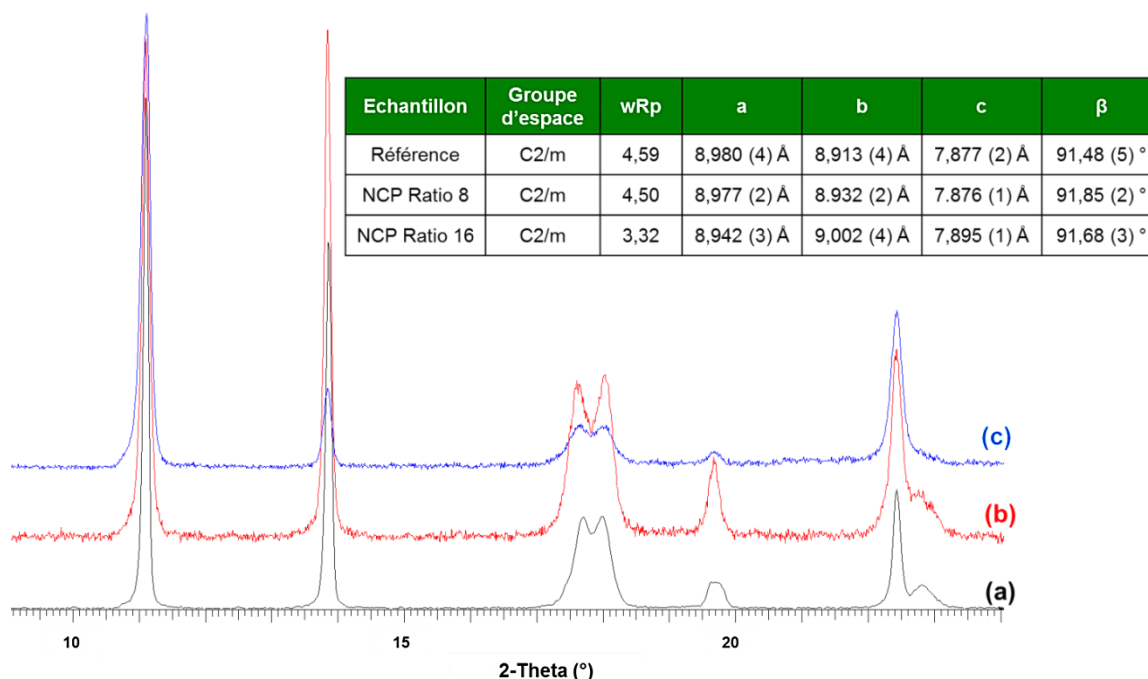


Fig 80 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8, et (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16 ; et paramètres de maille affinés pour ces trois précipités.

2.5.3 Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP

Les distributions granulométriques correspondant aux deux oxalates de plutonium (IV) précipités en présence de NCP ne présentent que deux types de population : une de dimension submicronique et une centrée sur 6 μm (Fig 81). Les mêmes explications que celles avancées dans le cas de l'utilisation de la triéthanolamine sont envisageables : soit un ensemble d'éléments solides de dimensions inférieures par rapport à la précipitation de référence est formé, soit les particules ne sont pas agglomérées.

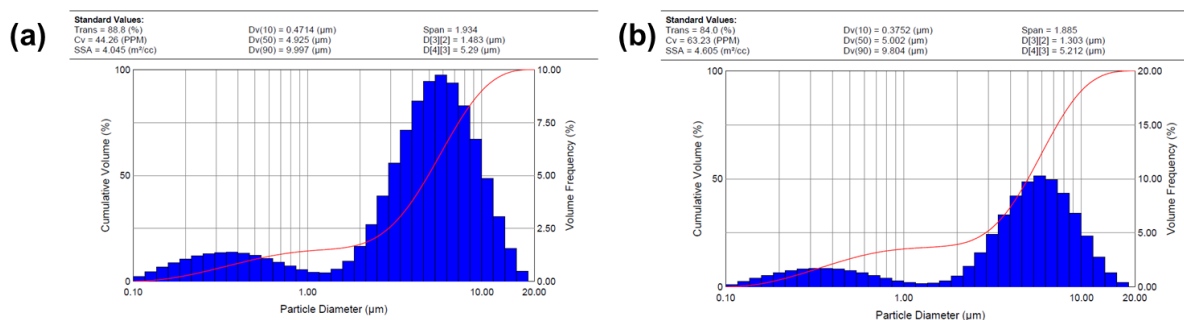


Fig 81 : Distributions granulométriques, en volume, correspondant aux oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, et (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8.

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de statuer sur l'effet de la NCP et de mettre en évidence que, **quel que soit le ratio de NCP utilisé, des plaquettes carrées de section bien définie et de dimension micrométrique (longueurs d'arête de 1 à 5 μm) sont précipitées. Par contre, comme dans le cas de la TEA, celles-ci sont complètement désagglomérées sous l'action de la NCP (Fig 82).**

L'effet de la NCP sur l'oxalate de plutonium (IV), pour lequel une désagglomération des particules est réalisée, diffère donc totalement de celui observé sur l'oxalate de thorium (IV), pour lequel des agglomérats fermés étaient précipités. Il est donc à supposer que le mécanisme d'action de la NCP n'est pas le même selon l'actinide tétravalent considéré. Il est également possible que ces deux phénomènes répondent au même mécanisme, mais à des degrés d'évolution différents.

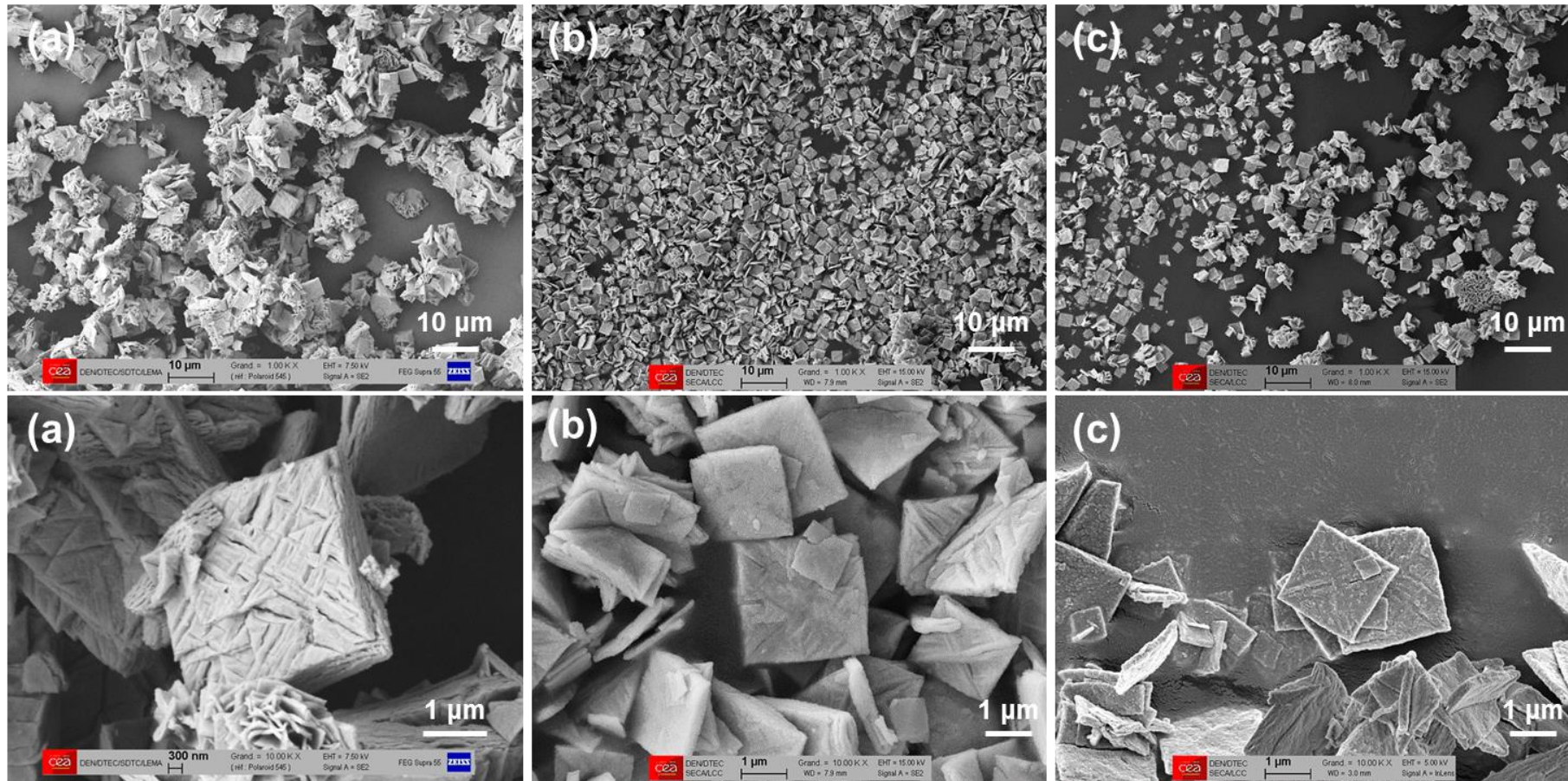


Fig 82 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, et (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 8.

2.6 Cumul d'effets : l'acide diglycolique

2.6.1 Conditions de précipitation en présence d'acide diglycolique

L'acide diglycolique avait permis de réaliser, sur l'oxalate de thorium (IV), un mélange des effets de la TEDGA et de la NCP, avec à la fois un arrondissement de la section des plaquettes et la formation d'agglomérats fermés (cf CHAPITRE II, 2.5.4). Son utilisation par la méthode A + C a donc été transposée lors de la précipitation oxalique du plutonium (IV). Dans le cas du thorium, l'effet de cette molécule n'a été que légèrement plus important avec un ratio 16, par rapport à un ratio 8, et en présence du ratio 16, les fuites de thorium dans les eaux-mères oxaliques ont été 100 fois plus importantes. **Le ratio 8, correspondant à la quantité d'additif minimale testée sur la précipitation oxalique du thorium, est donc retenu pour cette transposition au plutonium (IV)** ($0,64 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution A, et $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution C), à température ambiante. Par contre, sur le système oxalate de thorium (IV), il a été mis en évidence qu'une diminution de l'acidité du milieu permettait de renforcer l'influence de la molécule, par double effet d'augmentation de la solubilité de l'oxalate d'actinide tétravalent et d'augmentation du pouvoir complexant de l'additif. **Deux essais ont donc été réalisés en fixant deux acidités nitriques différentes**, dans les conditions du protocole de précipitation adapté au plutonium (IV), avec les mêmes quantités d'acide diglycolique. Ces deux acidités nitriques sont de 2 mol.L^{-1} (correspondant à la précipitation de référence) et de 1 mol.L^{-1} (dans le but de renforcer l'influence de l'additif).

Les solutions A préparées, contenant $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ de plutonium (IV) et $0,64 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide diglycolique, présentent une couleur particulière, rouge, pour une solution de plutonium (IV), quelle que soit l'acidité nitrique considérée ($3,36 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $1,36 \text{ mol.L}^{-1}$ – Fig 83). Celles-ci ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible, après une dilution d'un facteur 20 dans l'acide nitrique 1 mol.L^{-1} , et comparées au spectre d'absorption UV-Visible d'une solution nitrique contenant du plutonium seul, à la même concentration et au même facteur de dilution (Fig 83). Pour les deux solutions A préparées en présence d'acide diglycolique, il apparaît le même décalage des bandes d'absorption de l'ion Pu^{4+} vers les grandes longueurs d'onde. **Cette observation permet de confirmer que l'acide diglycolique complexe le plutonium (IV).**

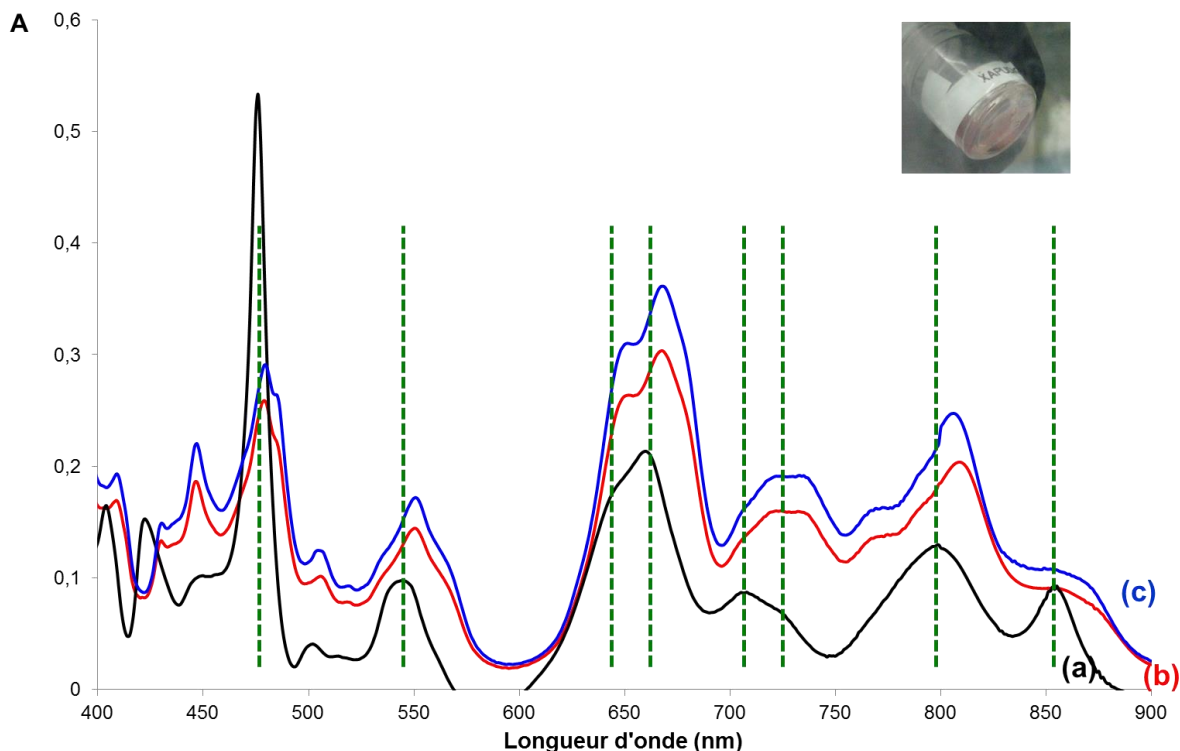


Fig 83 : Spectres UV de solutions diluées 20 fois dans l'acide nitrique 1 mol.L^{-1} , contenant $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ de plutonium (IV) en milieu (a, noir) Sans additif, $[\text{HNO}_3] = 3,36 \text{ mol.L}^{-1}$, (b, rouge) Acide diglycolique $0,64 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 3,36 \text{ mol.L}^{-1}$, et (c, bleu) Acide diglycolique $0,64 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1,36 \text{ mol.L}^{-1}$. En insert : solution A préparée pour la précipitation (c).

L'influence de la complexation du plutonium (IV) par l'acide diglycolique impacte également le système lors de ces deux précipitations. En effet, au début de l'injection, le temps d'induction (correspondant au temps entre le début de l'injection et l'apparition du solide) est supérieur à $1'30''$, 6 fois plus important que pour les autres synthèses. De plus, à l'issue de ces précipitations, les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques sont légèrement plus importantes en présence d'acide diglycolique que pour la précipitation de référence (cf ANNEXE 9 – Tableau 13). **Comme attendu, les fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques sont plus importantes, en présence d'acide diglycolique, lorsque l'acidité nitrique est fixée à 1 mol.L^{-1} par rapport à l'acidité de référence de 2 mol.L^{-1} .** En effet, à cette acidité nitrique plus faible, d'une part la solubilité de l'oxalate de plutonium (IV) est plus importante, et, d'autre part, la complexation entre le diglycolate et l'actinide tétravalent est considérée comme étant renforcée.

Additif	Acidité nitrique	[Pu ⁴⁺] (fuites, mg.L ⁻¹)	[Pu ⁴⁺] (fuites, mol.L ⁻¹)	Rendement de précipitation
Sans additif	2 mol.L ⁻¹	12	5.10 ⁻⁵	99,9%
Acide diglycolique, Ratio 8	2 mol.L ⁻¹	16	7.10 ⁻⁵	99,8%
Acide diglycolique, Ratio 8	1 mol.L ⁻¹	33	13.10 ⁻⁵	99,7%

Tableau 13 : Fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques, exprimées en mg.L⁻¹ et en mol.L⁻¹, et rendements de précipitation correspondant, lors de précipitations oxaliques du plutonium (IV), à température ambiante, sans additif ou en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, selon l'acidité nitrique fixée du milieu de précipitation.

2.6.2 Composition, structure, et décomposition thermique du solide précipité

Pour les deux acidités nitriques fixées, la composition (cf ANNEXE 10) et la structure (Fig 84) du solide précipité correspondent à l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté de référence. Cependant, à nouveau, un pic supplémentaire inexplicé apparaît pour $2\theta = 14,4^\circ$, dans les deux cas (Fig 84). En ignorant ce pic supplémentaire, les paramètres de maille affinés, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m, sont comparables à ceux de l'oxalate de plutonium (IV) de référence (Fig 84 et ANNEXE 4).

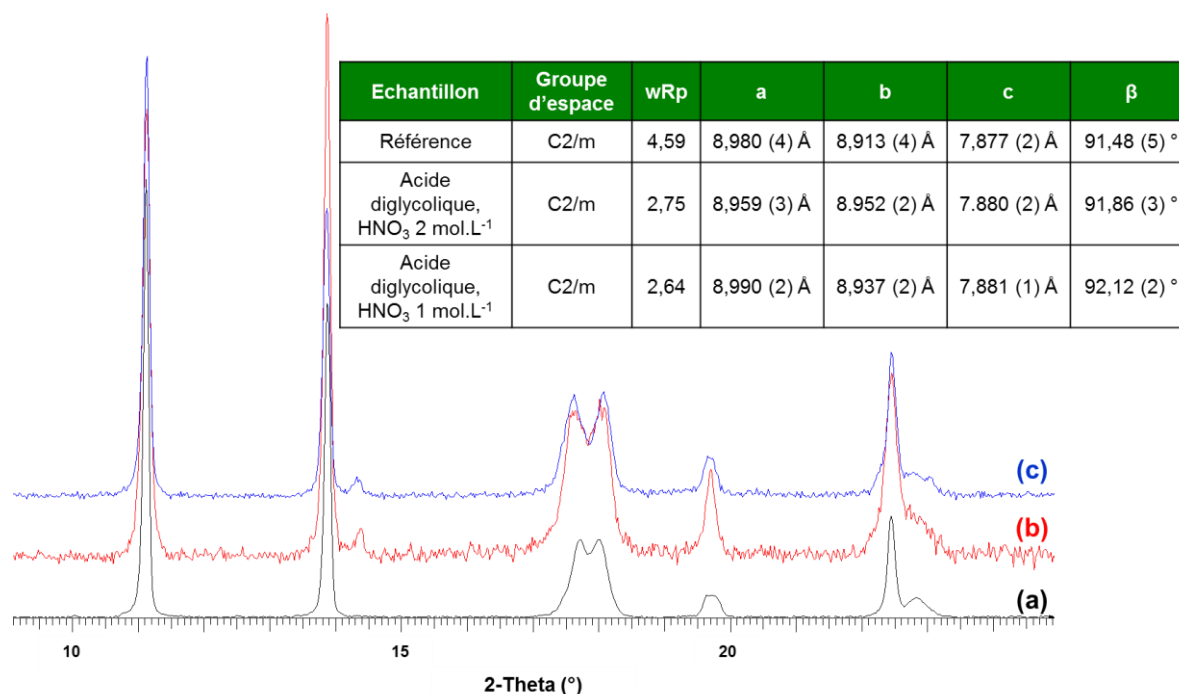


Fig 84 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, et (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹; et paramètres de maille affinés pour ces trois précipités.

La décomposition thermique en oxyde de plutonium de ces oxalates suit également les mêmes étapes que celles précédemment décrites, mis à part que seules 4 molécules d'eau d'hydratation sont détectées pour l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique et milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} (cf ANNEXE 11, différence de deux molécules d'eau supposément liée à une décomposition du précipité, sous l'effet de radiolyse du plutonium (IV), entre la précipitation et l'ATG). L'analyse du résidu d'ATG par DRX sur poudre permet de confirmer l'obtention d'un oxyde PuO_2 (paramètre de maille affiné, en symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m : $a = 5,396 (1) \text{ \AA}$ si la précipitation est menée en milieu acide nitrique 2 mol.L^{-1} , et $a = 5,399 (1) \text{ \AA}$ pour une précipitation menée en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1}).

2.6.3 Morphologie de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique

La distribution granulométrique correspondant à ces oxalates est affectée par la présence d'acide diglycolique. Ces distributions granulométriques diffèrent également selon l'acidité nitrique considérée (Fig 85) :

- En présence d'acide diglycolique, avec une acidité nitrique fixée à 2 mol.L^{-1} dans le réacteur, une diminution de taille globale est notable par rapport à l'oxalate de référence, avec une taille moyenne, en volume, de $27 \mu\text{m}$ en présence d'acide diglycolique (Fig 85a), contre $37 \mu\text{m}$ pour la référence. 3 populations sont distinguées : les « particules fines » (dimensions submicroniques), les particules, et les agglomérats (dimensions centrées sur $30 \mu\text{m}$). Les populations de particules et d'agglomérats sont très rapprochées ce qui empêche de déterminer la dimension médiane des particules.
- En présence d'acide diglycolique, avec une acidité nitrique fixée à 1 mol.L^{-1} dans le réacteur, il n'y a plus de diminution de taille globale, la taille moyenne, en volume, étant égale à $37 \mu\text{m}$ (Fig 85b). Les 3 mêmes populations sont distinguées : les « particules fines » (dimensions submicroniques), les particules (centrées sur $4 \mu\text{m}$), et les agglomérats (dimensions centrées sur $40 \mu\text{m}$). La solubilité de l'oxalate de plutonium (IV) étant plus importante en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , il est tout à fait cohérent d'obtenir, en présence d'acide diglycolique, des dimensions plus importantes dans ce milieu par rapport au milieu acide nitrique 2 mol.L^{-1} . Il n'est par contre pas aisé de comparer la distribution granulométrique de l'oxalate obtenu en présence d'acide diglycolique, en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , avec celle de l'oxalate de référence, les acidités de ces deux précipitations n'étant pas égales. Il est tout de même possible de remarquer que lors de la précipitation en présence d'acide diglycolique, en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , 90% des éléments solides sont plus grands que $D_v(10) = 17 \mu\text{m}$, contre $D_v(10) = 7,5 \mu\text{m}$ pour l'oxalate de plutonium (IV) de référence. Cette valeur pourrait souligner une importance prépondérante de l'agglomération lors de la précipitation en présence d'acide diglycolique et en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} .

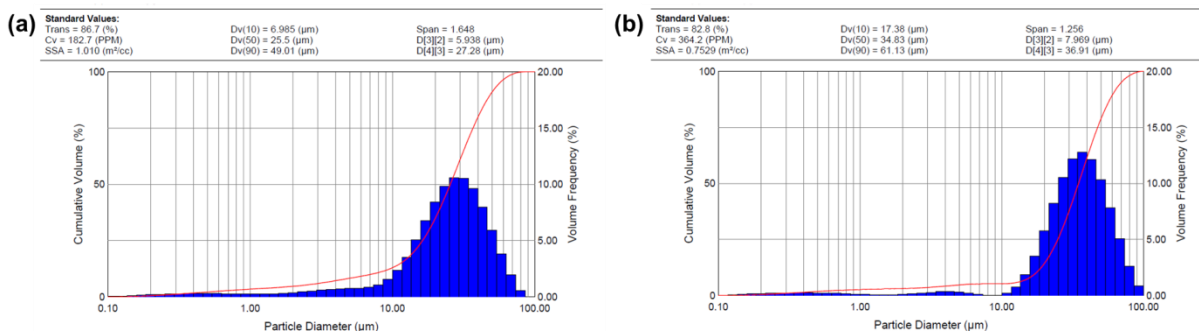


Fig 85 : Distributions granulométriques, en volume, correspondant aux oxalates de plutonium (IV) précipités à température ambiante (a) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, et (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹.

La microscopie électronique à balayage réalisée sur les oxydes correspondant permet de souligner que, de manière générale et dans les deux cas, la morphologie des particules n'est pas affectée par la présence d'acide diglycolique (Fig 86). En effet, quelle que soit l'acidité de la précipitation en présence d'acide diglycolique, des plaquettes de section carrée et de dimension micrométrique sont majoritairement obtenues. Celles-ci sont agglomérées de manière similaire par rapport à l'agglomération des plaquettes de l'oxyde de référence. Il est tout de même possible de supposer, sur la base des analyses par MEB (Fig 86b) et par granulométrie laser (Fig 85a), **qu'en présence d'acide diglycolique et en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹, l'agglomération soit moins importante que dans le cas de la précipitation de référence.**

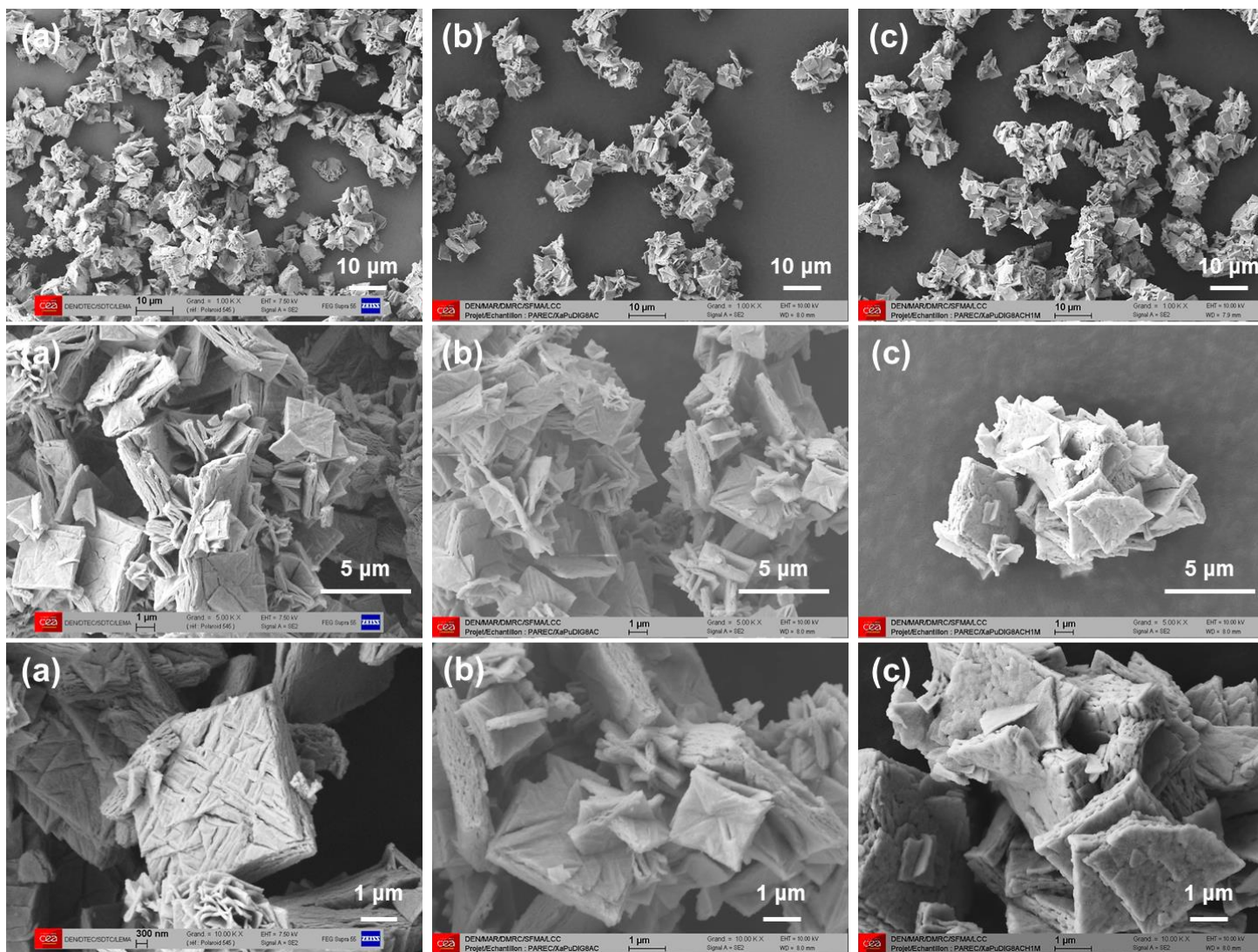


Fig 86 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, et (c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹.

Même si dans les deux conditions d'acidité des plaquettes carrées, similaires à celles de l'oxyde de référence, sont majoritairement formées en présence d'acide diglycolique, des modulations sont tout de même à remarquer lorsque la précipitation est réalisée dans l'acide nitrique 1 mol.L^{-1} . En effet, pour cette acidité (pour laquelle un renforcement de l'effet de l'additif est attendu), et en présence d'acide diglycolique (méthode A + C, ratio 8), certains éléments solides différents, minoritaires par rapport aux plaquettes carrées, sont observés sur les micrographies (Fig 87b). Ceux-ci tendent à se rapprocher des agglomérats fermés observés dans le cas de l'oxalate de thorium (IV) (cf CHAPITRE II, 2.5.4), laissant supposer l'existence de cet effet de l'acide diglycolique sur le système oxalate de plutonium (IV), mais de moindre importance par rapport à l'oxalate de thorium (IV).

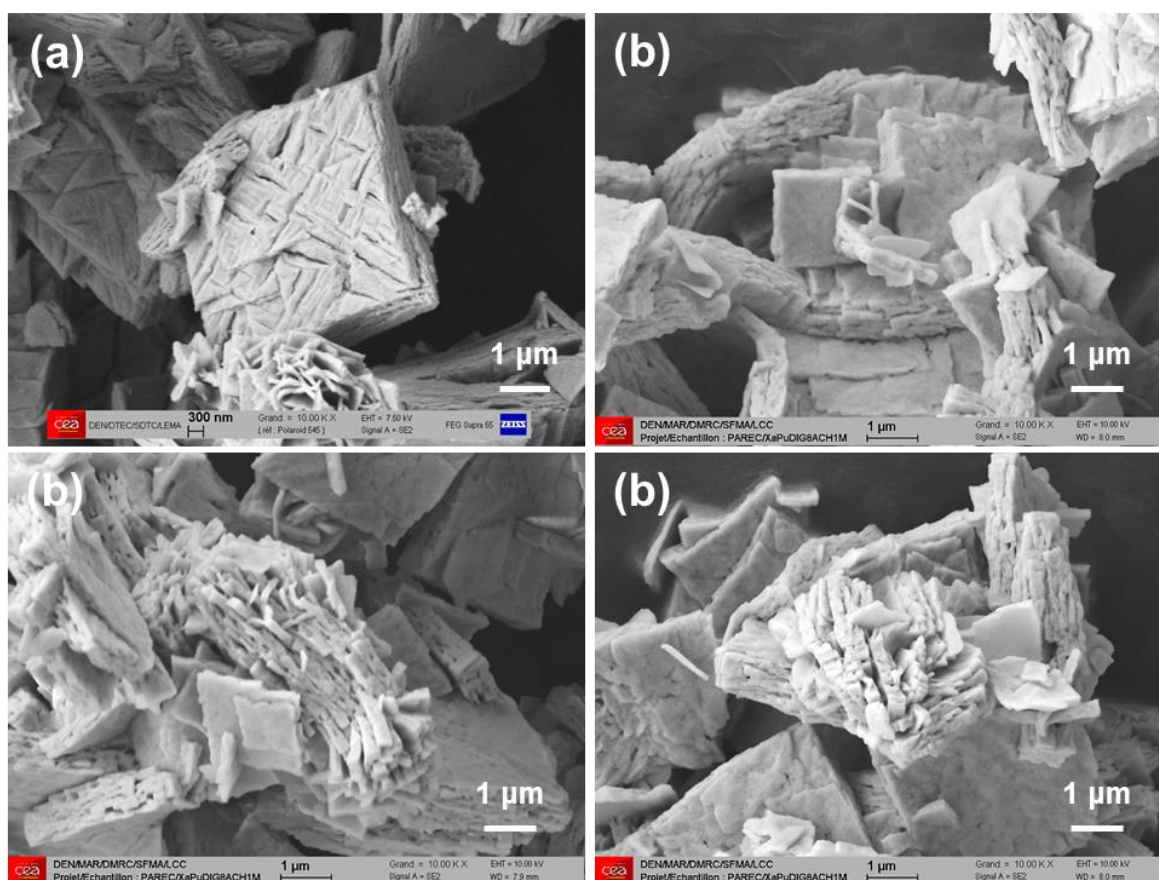


Fig 87 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxydes de plutonium issus d'une calcination à 1000°C d'oxalates de plutonium précipités à température ambiante (a) Sans additif, et (b) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L^{-1} .

Sur la base de ces résultats, il est possible de conclure que l'effet de l'acide diglycolique n'est globalement pas transposé du thorium (IV) au plutonium (IV). Notamment, les sections des plaquettes de l'oxalate de plutonium (IV) ne sont pas arrondies, contrairement à ce qui a été observé sur l'oxalate de thorium (IV). Cependant, dans le cas de l'acidité nitrique 1 mol.L^{-1} , des éléments solides, dont l'observation reste minoritaire, sont mis en évidence sur les micrographies d'oxyde de plutonium. Ceux-ci sont comparables aux agglomérats fermés d'oxalate de

thorium (IV) obtenus en présence d'acide diglycolique, laissant supposer que cette influence est transposée du thorium (IV) au plutonium (IV), mais avec une intensité moindre dans le cas du plutonium. Ces observations n'ont pu être faites qu'en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , confirmant l'augmentation de l'effet de cet additif lors d'une diminution de l'acidité du milieu. Enfin, cette étude a également permis de confirmer la complexation de l'ion Pu^{4+} par l'acide diglycolique.

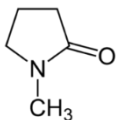
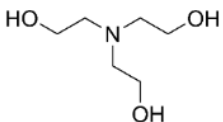
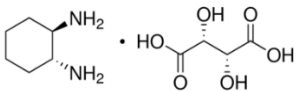
3 Conclusions

Les précipitations oxaliques du plutonium (IV) en présence des additifs sélectionnés, présentées dans ce chapitre, ont permis d'évaluer l'influence de ces additifs sur l'oxalate de plutonium (IV) précipité ainsi que sur l'oxyde correspondant. La comparaison de l'influence des additifs pour ces deux systèmes est reportée dans le Tableau 14. Ces études ont permis de mettre en lumière **la transposition de l'effet de la NMP**, utilisée en conditions de solvant partiel, du thorium (IV) au plutonium (IV), puisque la NMP est intégrée à la structure de l'oxalate de plutonium (IV) et permet la formation d'agglomérats de sphérules. La possibilité de suivre le plutonium (IV) par spectrophotométrie UV-Visible a également permis de **confirmer la complexation de l'actinide par la TEDGA et l'acide diglycolique**. L'augmentation des fuites de plutonium dans les eaux-mères oxaliques en présence de triéthanolamine est également confirmée, malgré **l'absence de complexation de l'ion Pu^{4+} par la TEA**. Cependant, de nombreuses différences ont été relevées entre les précipitations oxaliques du thorium (IV) et du plutonium (IV) :

- Le diagramme de diffraction X de l'oxalate hexahydraté de référence peut être affiné, dans le cas du plutonium (IV), en symétrie monoclinique, dans le groupe d'espace C2/m. En dehors de la précipitation d'une phase inconnue en présence de NMP, cet oxalate est formé pour chaque précipitation menée en présence d'additif, sans présenter de modulation métrique notable d'un précipité à l'autre.
- Contrairement au thorium (IV), **des précipités sont formés entre l'ion Pu^{4+} et certains additifs** (le sel tartrate de DACH, ainsi que la TEDGA).
- **Aucun arrondissement de la section des plaquettes n'est réalisé, quel que soit l'additif utilisé, dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV)**.
- Dans le cadre de l'utilisation de la NMP, la phase inconnue, **de formule supposée $\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NMP}), 2 \text{ H}_2\text{O}$** , est obtenue pure en phase solide dans le cas du plutonium (IV). Les sphérules sont également plus petites d'un facteur 10 pour le plutonium (IV) par rapport à celles obtenues dans le cas du thorium (IV).
- **La TEA permet la désagglomération des plaquettes carrées de l'oxalate de plutonium (IV)**, alors que dans le cas du thorium (IV) cette molécule produisait une réduction des dimensions de ces plaquettes.
- **L'effet de désagglomération des particules**, obtenu sur l'oxalate de thorium (IV) sous l'influence des sels de DACH, **n'est pas reproduit sur les particules d'oxalate de plutonium (IV)**. En présence de tartrate de DACH, l'oxalate double de symétrie

hexagonale n'est également pas formé dans le cas du plutonium (IV). Il est supposé que la formation d'un solide entre le plutonium et l'additif lors de la préparation de la solution A, non observée dans le cas du thorium, soit à l'origine de cette absence de transposition de l'influence de ce sel. Le tartrate de DACH n'est pas pour autant sans effet sur la morphologie de l'oxyde de plutonium formé, puisque la section des plaquettes apparaît dégradée, avec l'observation de marches, et que l'enchevêtrement de celles-ci dans les agglomérats diffère de ce qui est observé pour l'oxyde de référence. Là encore, un lien entre ces modulations et le précipité initial formé entre le plutonium (IV) et le tartrate de DACH est envisageable.

- **La complexation de l'actinide par la TEDGA inhibe complètement la précipitation oxalique du plutonium (IV)**, contrairement à celle du thorium (IV).
- **L'effet de la NCP sur la précipitation est complètement différent pour les deux systèmes** : formation d'agglomérats fermés quasi-sphériques dans le cas du thorium (IV), désagglomération des plaquettes carrées dans le cas du plutonium (IV).
- **L'effet de l'acide diglycolique est de moindre importance sur l'oxalate de plutonium (IV) que sur l'oxalate de thorium (IV).**

Additif sélectionné	Effet observé sur l'oxalate de thorium (IV)	Effet observé sur l'oxalate de plutonium (IV)
<p>N-méthylpyrrolidone (NMP)</p> 	<p>Insertion de NMP dans la structure.</p> <p>Formation de particules submicroniques.</p>	<p>Insertion de NMP dans la structure.</p> <p>Phase inconnue obtenue seule à l'état solide.</p> <p>Formation de particules submicroniques.</p>
<p>Triéthanolamine (TEA)</p> 	<p>Diminution de la taille des plaquettes carrées.</p> <p>Rétention de thorium dans les eaux-mères.</p>	<p>Désagglomération des plaquettes carrées.</p> <p>Rétention de plutonium dans les eaux-mères.</p>
<p>Tartrate de diaminocyclohexane (DACH)</p> 	<p>Désagglomération des plaquettes carrées.</p> <p>Formation d'un oxalate double de symétrie hexagonale.</p>	<p>Formation d'un solide entre le plutonium (IV) et le sel.</p> <p>Plaquettes carrées agglomérées.</p> <p>Pas de formation d'oxalate double de symétrie hexagonale.</p>

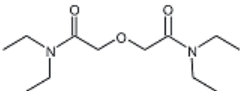
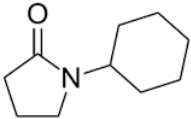
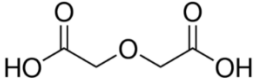
<p>N,N,N',N'- tétraéthylidiglycolamide (TEDGA)</p> 	<p>Formation de cylindres. Diminution du rendement de précipitation oxalique.</p>	<p>Inhibition de la précipitation oxalique du plutonium (IV).</p>
<p>N-cyclohexylpyrrolidone (NCP)</p> 	<p>Formation d'agglomérats fermés.</p>	<p>Désagglomération des plaquettes carrées.</p>
<p>Acide diglycolique</p> 	<p>Formation de particules sous forme de disques et d'agglomérats fermés.</p>	<p>Plaquettes carrées similaires à la référence. Pas d'arrondissement de leur section. Observation de quelques éléments solides, minoritaires, de type agglomérats fermés (pour [HNO₃] = 1 mol.L⁻¹).</p>

Tableau 14 : Comparaison de l'influence des additifs entre le système oxalate de thorium (IV) et le système oxalate de plutonium (IV).

Afin de comprendre les différences de comportement de ces deux systèmes, il est nécessaire à la fois de s'intéresser à ce qui les diffère (solubilité de l'oxalate, rayon ionique des ions An⁴⁺, protocole opératoire, ...), mais également aux mécanismes de modulation de la morphologie liés à chaque additif. Le dernier chapitre de ce manuscrit s'inscrira donc dans cette démarche de compréhension.

Malgré l'absence d'une transposition totale de l'effet des additifs du système oxalate de thorium (IV) au système oxalate de plutonium (IV), il apparaît certain, au vu des résultats obtenus, qu'aucun des six additifs sélectionnés grâce à l'étude sur le thorium (IV) n'est sans effet sur l'oxalate de plutonium (IV) précipité.

CHAPITRE IV :
Etude des
mécanismes de
modulation de la
morphologie liés à
l'utilisation des
additifs

L'ajout d'additifs, lors de la précipitation de l'oxalate de thorium (IV) ou de l'oxalate de plutonium (IV), permet de moduler les propriétés du solide précipité en modifiant sa structure cristalline, la morphologie et la taille des particules, et/ou leur agglomération. Certains mécanismes ont pu être proposés sur la base des premières expériences : ceux concernant les modulations structurales (influence de molécules azotées basiques, solvatation par la NMP), et celui concernant la désagglomération des plaquettes par effet de sels à caractère chaotropique (dans le cas du thorium (IV)). Par contre, les mécanismes d'action de la triéthanolamine (TEA), de la N,N,N',N'-tétraéthylidiglycolamide (TEDGA), de la N-cyclohexylpyrrolidone (NCP), et de l'acide diglycolique ne sont pas encore expliqués. **La connaissance de ces mécanismes est nécessaire dans la perspective de disposer des conditions opératoires appropriées au renforcement des impacts sur la morphologie.** Dans cet objectif, des études complémentaires ont été réalisées et sont détaillées dans ce chapitre.

1 Précipitations complémentaires d'oxalates de thorium (IV)

1.1 Influence du protocole expérimental sur l'effet de l'acide diglycolique

Lors de l'étude sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) (cf CHAPITRE II, 2.5.4), il est apparu que l'acide diglycolique, utilisé avec la méthode A + C et un ratio d'acide diglycolique par rapport au thorium de 8, permettait un cumul des effets de la TEDGA (arrondissement de la section des plaquettes) et de la NCP (formation d'agglomérats fermés - Fig 88b,c). Or, la TEDGA a été utilisée selon la méthode A et la NCP uniquement dans la solution C. En effet, son caractère précipitant des actinides tétravalents rend son utilisation dans la solution A impossible. Afin d'évaluer l'influence de la méthode d'ajout de l'acide diglycolique, deux précipitations supplémentaires ont été réalisées en présence d'acide diglycolique, à 25°C, avec le même ratio de 8 que celui précédemment testé : l'une selon la méthode A (1,28 mol.L⁻¹), et l'autre suivant la méthode C (0,64 mol.L⁻¹). **Le milieu final est donc le même pour ces deux précipitations que pour celle déjà référencée**, mais l'évolution de la concentration d'acide diglycolique dans le réacteur au cours de la précipitation se trouve modifiée. Les conditions d'acidité nitrique de ces deux précipitations correspondent aux conditions de référence : 2 mol.L⁻¹ dans les 3 solutions A, B, et C. Quelle que soit la méthode d'ajout, seul l'oxalate de thorium (IV) hexahydraté précipite. Ses paramètres de maille s'affinent dans la maille monoclinique P, comme dans le cas des précipitations déjà référencées de l'oxalate de thorium en présence d'acide diglycolique (cf CHAPITRE II, 2.5.4).

En revanche, les modulations morphologiques diffèrent selon la solution d'ajout de l'acide diglycolique. En effet, **lorsque l'additif est apporté uniquement dans la solution A, seul**

un arrondissement de la section des plaquettes, sans formation d'agglomérats fermés, est obtenu (Fig 88d). Utilisé suivant la méthode A, comme la TEDGA, l'acide diglycolique ne produit donc que l'effet apparenté à celui de la TEDGA, soit une augmentation de l'isotropie de la morphologie des particules. **Lorsque l'acide est apporté uniquement par la solution C, les plaquettes obtenues présentent une section carrée (non arrondie), et il se forme des agglomérats fermés, constitués de ces plaquettes carrées (Fig 88e,f).** Ainsi, lorsque l'acide diglycolique est utilisé de la même manière que la NCP (dans la solution C), seule une modulation proche de celle liée à la NCP est obtenue. **Deux effets différents de l'acide diglycolique sont donc mis en évidence, selon que la molécule est ajoutée à la solution A ou C.** De ce fait, il se comprend que cette molécule, utilisée par la méthode A + C, permette un cumul de ces deux impacts (Fig 88b,c).

Ces remarques permettent de relier les effets observés de la TEDGA, de l'acide diglycolique, et de la NCP, et de supposer l'existence de deux mécanismes de modulation de la morphologie liés à ces trois additifs :

- **Le mécanisme « A »** se rapporte à l'ajout de TEDGA ou d'acide diglycolique, à la solution A contenant l'actinide, préalablement à la précipitation. Ce mécanisme se traduit par un arrondissement de la section des plaquettes, auquel s'ajoute, dans le cas de la TEDGA, une augmentation de leur épaisseur. Globalement, il s'agit donc d'une augmentation de l'isotropie de la morphologie. Dans la mesure où ces deux molécules complexent les actinides tétravalents, ce mécanisme pourrait être **lié à la complexation de l'actinide tétravalent par l'additif.**
- **Le mécanisme « C »** s'applique à l'utilisation de la NCP et de l'acide diglycolique, en large excès dans le réacteur, préalablement à la précipitation. Ce mécanisme correspond, dans le cas de l'oxalate de thorium (IV), à la formation d'agglomérats fermés, constitués de plaquettes carrées, liées entre elles par le centre de ces agglomérats quasi-sphériques.

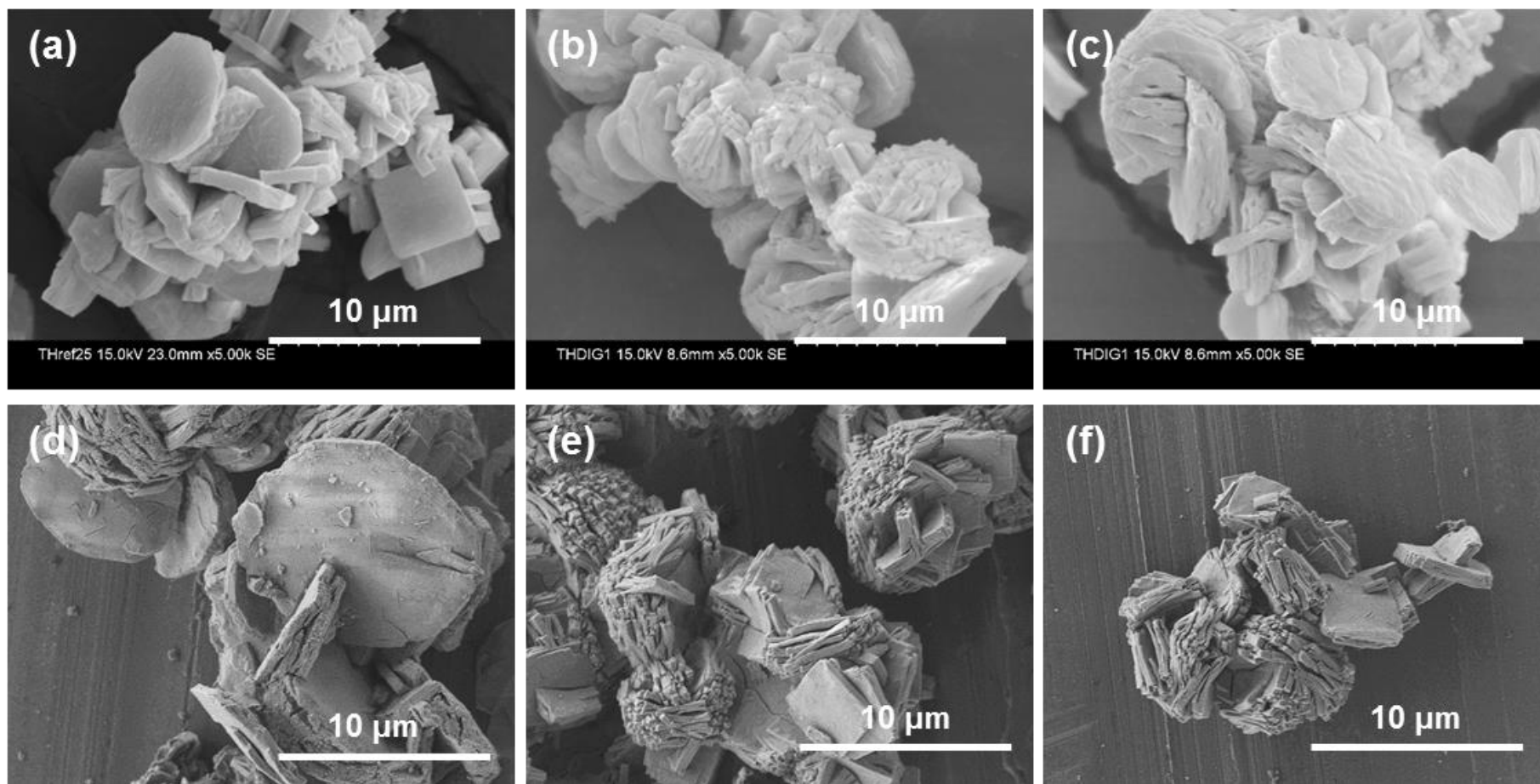


Fig 88 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif, (b,c) En présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, (d) En présence d'acide diglycolique, méthode A, ratio 8, et (e,f) En présence d'acide diglycolique dans la solution C, ratio 8.

1.2 Renforcement du mécanisme « C »

Le mécanisme C concerne à la fois une molécule complexante des actinides tétravalents (l'acide diglycolique), et une molécule précipitante de ces actinides (la NCP). Il permet la formation d'agglomérats fermés quasi-sphériques, ces agglomérats étant plus ou moins fermés sans que le degré de fermeture ne soit expliqué. Un essai complémentaire de précipitation oxalique du thorium (IV) a donc été ciblé dans le but de renforcer l'interaction thorium (IV) – NCP, et d'évaluer son influence sur la fermeture des agglomérats. Pour cette précipitation, réalisée à 25°C en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹, la NCP est donc ajoutée à la solution C d'excès oxalique, préalablement à la précipitation, avec un ratio 16 par rapport au thorium (1,28 mol.L⁻¹). Pour renforcer l'interaction Th-NCP, la solution A, contenant l'actinide, est dans un premier temps injectée seule dans le réacteur, en 10 minutes (1 mL.min⁻¹). Au cours de cette première étape un précipité apparaît déjà dans le réacteur. A la fin de l'injection de la solution A est démarrée l'injection de la solution B, contenant l'acide oxalique. Cette dernière est également injectée en 10 minutes (1 mL.min⁻¹), à la suite de quoi 10 minutes de mûrissement sont appliquées. Cette **modulation de protocole de précipitation** est non envisageable dans le cadre d'un procédé en continu car l'excès oxalique n'est pas constant au cours de la précipitation. Elle permet cependant **une interaction entre toute la quantité de thorium (IV) et toute la quantité de NCP, avant l'ajout d'acide oxalique en excès**. Un essai de référence a également été réalisé avec ce protocole modifié, sans additif. Dans les deux cas un solide correspondant, en composition et en structure, à l'oxalate de thorium hexahydraté de référence a été précipité.

En terme de morphologie, il est à remarquer que la modulation de protocole, sans additif, se traduit par un arrondissement de la section des plaquettes (Fig 89b). Cette modulation liée au protocole ne concerne toutefois pas la formation d'agglomérats fermés. En présence de NCP et avec le protocole renforcé, des agglomérats fermés, constitués de plaquettes carrées liées par le centre de l'agglomérat, sont obtenus (Fig 89d). **Dans ce cas, la fermeture des agglomérats est plus complète que lorsque la NCP est utilisée avec le même ratio mais sans modulation de protocole (Fig 89c). Les agglomérats formés avec le protocole renforcé, en présence de NCP, se présentent majoritairement sous forme de sphères complètement fermées (Fig 89d).**

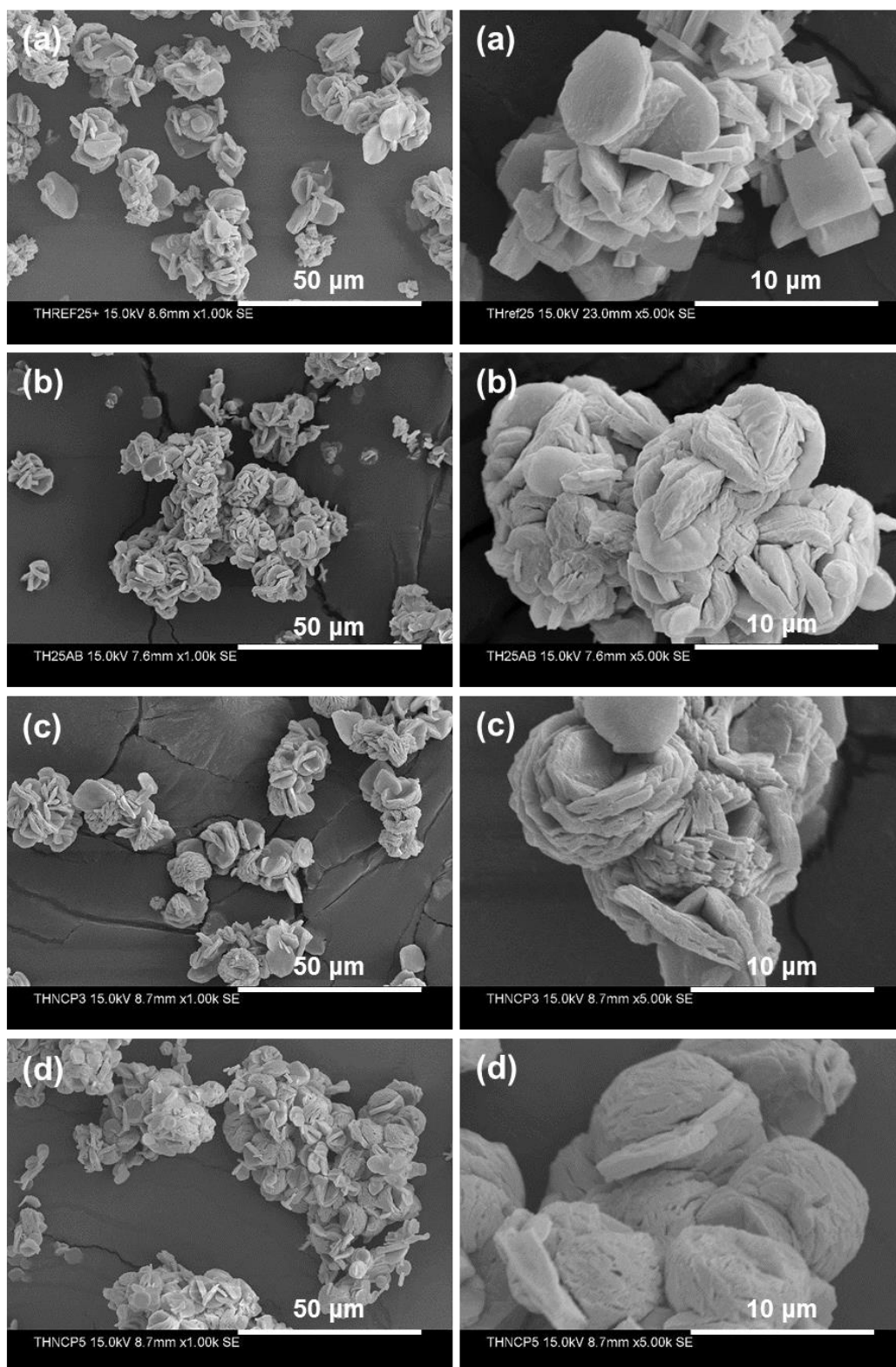


Fig 89 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de thorium précipités à 25°C (a) Sans additif et **sans** modulation de protocole, (b) Sans additif et **avec** modulation de protocole, (c) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, **sans** modulation de protocole, et (d) En présence de NCP dans la solution C, ratio 16, **avec** modulation de protocole.

Dans le cadre du mécanisme « C », il semblerait donc qu'un renforcement de l'interaction entre l'additif et l'actinide tétravalent se traduise par un degré de fermeture plus important des agglomérats, constitués de plaquettes carrées liées par le centre.

A ce stade, deux mécanismes supplémentaires de modulation de la morphologie ont donc été mis en évidence et des premiers éléments d'explication sont proposés. Cependant, la compréhension de ces mécanismes reste très incomplète. De plus, aucun mécanisme lié à l'utilisation de la triéthanolamine n'a encore été proposé. **Des études complémentaires ont donc été mises en œuvre, dans le but d'identifier plus précisément le rôle de la TEA ainsi que le mode d'action des additifs, selon qu'ils interviennent selon un mécanisme de type « A » ou de type « C ».** Les apports à la compréhension de ces mécanismes sont présentés dans la suite de ce chapitre.

2 Etude des paramètres de précipitation : application à la précipitation oxalique en présence de triéthanolamine

La TEA présente un effet de diminution de la taille des plaquettes carrées d'oxalate de thorium (IV), accompagné d'une augmentation des fuites de thorium dans les eaux-mères oxaliques (cf CHAPITRE II, 2.4.1.1). Le diagramme de diffraction s'affine dans la maille monoclinique P. Dans le but de comprendre le mode d'action lié à cette molécule, il a été entrepris de mesurer les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la précipitation oxalique du thorium (IV) en présence de TEA, et de les comparer à ceux mesurés pour une précipitation de référence. Dans un premier temps seront donc décrits les moyens à mettre en œuvre pour accéder à ces paramètres : solubilité de l'oxalate de thorium (IV) (propriété thermodynamique), cinétique de nucléation, de croissance cristalline, et d'agglomération (lois cinétiques, cf ANNEXE 1). Les résultats de ces mesures seront ensuite décrits pour la précipitation de référence, puis pour une précipitation en présence de triéthanolamine. Pour ce travail, les conditions retenues pour l'utilisation de la TEA correspondent au ratio minimal déjà utilisé, de 2 par rapport au thorium, avec une correction du caractère basique de la TEA par ajout d'un équivalent d'acide nitrique par équivalent de TEA.

2.1 Méthode d'étude des paramètres de précipitation

2.1.1 Mesures de solubilité

Les mesures de solubilité sont réalisées **par dissolution d'un oxalate de thorium dans le milieu considéré**. Le protocole opératoire est représenté sur la Figure 90.

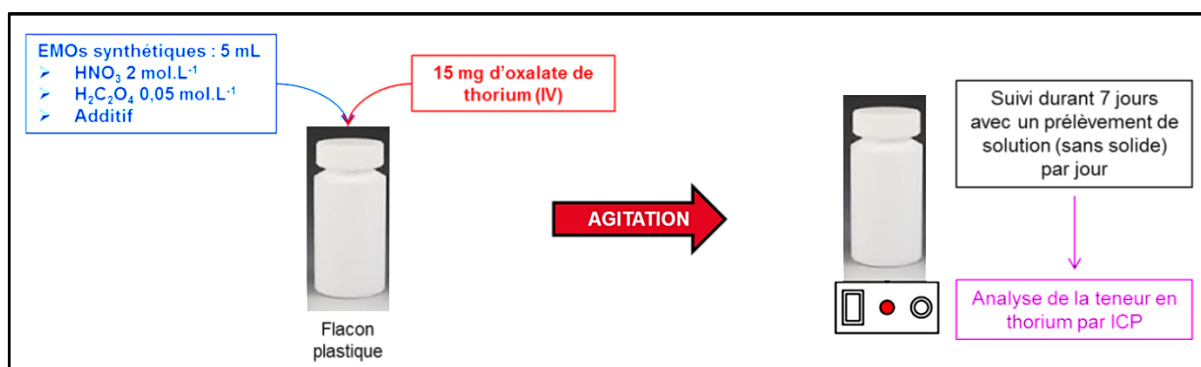


Fig 90 : Schéma du protocole de mesure de la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) par dissolution.

L'objectif ici est de **mesurer ce paramètre thermodynamique dans les milieux finaux des précipitations oxaliques associées**, c'est-à-dire dans les eaux-mères oxaliques, après injection des 3 solutions A, B, et C, et précipitation totale de l'oxalate. Un volume de 5 mL d'eaux-mères de synthèse, sans thorium, est donc préparé pour chaque mesure, contenant 2 mol.L^{-1} d'acide nitrique, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide oxalique, ainsi que **l'additif s'il y a lieu, à sa concentration finale dans le réacteur lors de la précipitation oxalique considérée**. A ces eaux-mères synthétiques sont ajoutés 15 mg de poudre d'oxalate de thorium (IV). La dissolution totale et instantanée du thorium ainsi apporté correspondrait à une concentration de thorium dissous de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $1,3 \text{ g.L}^{-1}$, ce qui est 1000 fois supérieur à la solubilité référencée de l'oxalate de thorium, à 25°C , dans ces conditions d'acidité et d'excès oxalique [3]. Le mélange est placé sous agitation durant 7 jours. Un premier prélèvement d'environ $300 \mu\text{L}$ de solution est réalisé au bout de 2 heures, puis les prélèvements (environ $300 \mu\text{L}$) sont réalisés tous les jours pendant les 7 jours de suivi. Ces prélèvements sont effectués au filtre-seringue, afin de s'assurer que seule la solution soit prélevée, sans aucune particule solide. En effet, si des particules solides étaient entraînées, leur dissolution dans le milieu pourrait se poursuivre. La teneur en thorium dans chacun de ces prélèvements est ensuite évaluée par ICP, afin de pouvoir suivre l'avancement de la dissolution du solide au cours du temps. L'objectif de ce suivi est de confirmer qu'un état d'équilibre de la dissolution, correspondant à la solubilité de l'oxalate dans le milieu, est atteint au bout de 7 jours. Si tel est le cas, **la teneur en thorium dans la solution, après 7 jours d'agitation au contact de la poudre d'oxalate de thorium (IV), correspond à la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) dans le milieu considéré.**

2.1.2 Mesures des paramètres cinétiques : précipitations en continu et méthode des moments

2.1.2.1 Principe théorique de la méthode des moments

La méthode des moments permet, pour des conditions expérimentales précises, de mesurer les paramètres cinétiques correspondant à une précipitation (cinétique de nucléation, croissance, et noyau d'agglomération) [122]. Cette méthode découle, en premier lieu, de

l'écriture d'un bilan de la population pour les particules solides de dimension L , dans un élément de volume, noté dV , du réacteur de précipitation. Ce bilan correspond aux variations, dans cet élément de volume dV , du nombre d'éléments solides présentant une taille L (sans s'intéresser dans notre cas au type d'élément solide, qui peut être une particule ou un agglomérat). Dans cet élément de volume, il est donc possible d'écrire :

$$\text{Entrée (taille } L) - \text{sortie (taille } L) = \text{accumulation (taille } L)$$

Parmi les entrées et sorties sont à considérer :

- Les entrées et sorties d'éléments de taille L , dans l'élément de volume dV , par déplacement des particules dans le milieu (diffusion ou agitation),
- Les cristaux de taille L apparaissant par nucléation,
- Les cristaux de taille L apparaissant, ou disparaissant, par croissance cristalline,
- Les éléments solides de taille L apparaissant, ou disparaissant, par agglomération ou par brisure.

La résolution du bilan de population, pour identifier les paramètres cinétiques, lors d'une précipitation mettant en jeu nucléation, croissance et agglomération, est relativement complexe et n'admet généralement pas de solution analytique. L'utilisation de méthodes numériques est donc nécessaire à cette résolution. De plus, il est possible de choisir les systèmes expérimentaux permettant de simplifier l'écriture de ce bilan. Les termes d'entrée et de sortie par déplacement, ainsi que le terme d'accumulation, sont notamment les plus difficiles à définir. Il est donc intéressant de se placer dans des conditions expérimentales permettant de s'en affranchir. **Pour cela, il est approprié de considérer le cas d'une précipitation réalisée en continu. Si un régime stationnaire est atteint, les entrées et sorties par déplacement sont équivalentes, et il n'y a pas d'accumulation d'éléments solides de dimension L , la distribution granulométrique restant constante au cours du temps. Expérimentalement, c'est donc à partir de précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV) que les paramètres cinétiques recherchés seront mesurés. Bien que ces précipitations en continu ne correspondent pas aux précipitations réalisées lors des études précédentes (précipitations en mode batch, cf CHAPITRES II & III), la comparaison d'une précipitation en continu de référence, sans additif, avec les précipitations réalisées en continu en présence d'additifs, permet d'évaluer l'influence des additifs sur les paramètres cinétiques de la précipitation.** De plus, mettre en œuvre des précipitations en continu est également intéressant dans le cadre d'une transposition industrielle de l'utilisation des additifs, la précipitation oxalique étant réalisée en continu dans le procédé de conversion du plutonium actuellement mis en œuvre à La Hague.

Dans le cas du régime stationnaire d'une précipitation en continu, en faisant l'approximation d'une absence de brisure, le bilan de population s'écrit alors [123] :

$$\frac{n(L)}{\tau} + \frac{d}{dL}(G \cdot n(L)) = R_N \cdot \delta(L - L^*) + B(L) - D(L) \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec :

$n(L)$: La densité de population de la taille L (m^{-3}),

τ : Temps de séjour (s), correspondant à la durée nécessaire au renouvellement total du volume du réacteur. Avec V le volume du réacteur, et Q le débit d'injection de solutions en entrée, il vient : $\tau = \frac{V}{Q}$,

G : La vitesse de croissance cristalline ($m.s^{-1}$),

R_N : La vitesse de nucléation ($m^{-3}.s^{-1}$),

δ : La fonction de Dirac, ou symbole de Kronecker,

L^* : La taille critique des nucléi (m), correspondant à la taille minimale des premiers cristaux thermodynamiquement stables (cf ANNEXE 1),

$B(L)$: La vitesse d'apparition de particules de taille L par agglomération ($m^{-3}.s^{-1}$),

$D(L)$: La vitesse de disparition de particules de taille L par agglomération ($m^{-3}.s^{-1}$).

L'application de **la méthode standard des moments** permet de résoudre cette équation. Pour l'utilisation de cette méthode, il est nécessaire de définir les moments. Chaque moment possède un ordre, noté k , et s'écrit de la manière suivante (unité m^{k-3}) [124] :

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L) dL \quad (\text{Eq. 2})$$

L'ordre k correspond au nombre de dimensions considérées. Par exemple, le moment m_0 est proportionnel au nombre de particules, et le moment m_3 proportionnel au volume additionné de toutes les particules. Pour les ordres $k > 3$, il n'est pas possible de relier les moments à des paramètres physiques. **Il apparaît que les moments, pour chaque ordre, peuvent être calculés à partir de la distribution granulométrique du solide précipité.**

La croissance cristalline est considérée indépendante de la taille des particules (hypothèse de McCabe vérifiée sur les oxalates de néodyme (III), d'uranium (IV) et de plutonium (IV) [125]). En multipliant le bilan de population précédemment défini (Eq. 1) par $L^k.dL$, et en réalisant l'intégration pour des tailles L comprises entre 0 et $+\infty$, il est possible d'écrire l'équation suivante, pour chaque ordre k (il est considéré ici que $0^k = 1$ pour $k = 0$, et $0^k = 0$ pour toute autre valeur de k) [126] :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N \cdot 0^k + kGm_{k-1} + \overline{B}_k - \overline{D}_k \quad (\text{Eq. 3})$$

Les paramètres \overline{B}_k et \overline{D}_k sont les termes d'apparition et de disparition des éléments de taille L , par agglomération avec des éléments de taille quelconque λ . Ceux-ci s'écrivent, avec β_{agg} le noyau d'agglomération ($m^3.s^{-1}$) [126] :

$$\overline{B}_k = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} \cdot \beta_{agg}(L, \lambda) \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda$$

$$\overline{D}_k = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} L^k \cdot \beta_{agg}(L, \lambda) \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda$$

En faisant l'approximation d'un noyau d'agglomération indépendant de la taille des particules, alors $\beta_{agg}(L,\lambda) = \beta_{agg}(L,L) = \beta_{agg}$. La partie du bilan de population liée à l'agglomération devient donc :

$$\overline{B}_k - \overline{D}_k = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \left[\frac{1}{2} (2L^3)^{\frac{k}{3}} - L^k \right] \cdot \beta_{agg}(L,L) \cdot n(L)^2 \cdot d^2L \quad (\text{Eq. 4})$$

A partir de cette dernière expression, il est possible d'écrire l'équation 3 pour les ordres $k = 0, 3, \text{ et } 6$, afin d'obtenir le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_0}{\tau} = R_N - \frac{\beta_{agg}}{2} \cdot m_0^2 \\ \frac{m_3}{\tau} = 3Gm_2 \\ \frac{m_6}{\tau} = 6Gm_5 + \beta_{agg} m_3^2 \end{array} \right.$$

Grâce à la mesure de la distribution granulométrique réalisée sur la suspension, contenant la poudre, récupérée en sortie d'un réacteur en continu, les moments nécessaires peuvent être évalués par une somme discrétisée sur l'ensemble des tailles de particules détectées [122]. La résolution de ce système de 3 équations à 3 inconnues permet alors directement d'évaluer à la fois la cinétique de nucléation R_N , la cinétique de croissance G , ainsi que le noyau d'agglomération β_{agg} . Ces équations ne sont valides que si les trois approximations réalisées sont vérifiées : absence de brisure, cinétique de croissance cristalline indépendante de la taille des particules, et noyau d'agglomération également indépendant de la taille des particules.

Pour pouvoir utiliser cette méthode et les équations qui ont été définies, il est nécessaire que la précipitation soit réalisée en continu, et qu'un régime stationnaire soit atteint. Toute autre condition opératoire invaliderait les valeurs des paramètres.

2.1.2.2 Protocole opératoire

Le schéma du protocole opératoire est représenté en Figure 91, associé à une photographie du dispositif expérimental. Normalement, pour ce type d'études, l'utilisation d'un Réacteur Parfaitement Agité (RPA) est le dispositif le plus adapté, afin d'éviter la séparation d'une zone de vortex forcé (au centre du réacteur, lieu de l'agitation) et d'une zone de vortex libre (à l'extérieur du réacteur), qui apparaît dans le cas d'un Réacteur à Effet Vortex (REV) [127]. Cependant, des études hydrodynamiques, à la fois expérimentales et numériques par CFD (mécanique des fluides numérique), ont démontré que, lorsque les alimentations d'entrée des solutions sont réalisées au sein du « vortex libre », le comportement hydrodynamique du réacteur à effet vortex est très proche de celui d'un RPA [128] [129]. Il est également à noter que, lors du procédé industriel de conversion oxalique mis en œuvre dans les usines AREVA de La Hague, la précipitation est réalisée en régime continu dans un réacteur à effet vortex.

Dans le but de se rapprocher de ces conditions industrielles, **il a donc été décidé de réaliser ces précipitations en Réacteur à Effet Vortex (REV), de 50 mL, avec injection des solutions A et B dans la zone de vortex libre.** Dans une volonté de comparaison, la synthèse de référence a également été réalisée en RPA. Cependant les résultats n'ont pas pu être exploités car le régime stationnaire n'a pas été atteint (accumulation de matière en fond de réacteur).

Ces précipitations en continu sont fortement consommatrices en thorium, et génératrices d'un grand volume de déchets et d'effluents. Il est donc nécessaire de limiter les essais réalisés, tout comme les quantités de matière mises en œuvre. La concentration de thorium en entrée (solution A) est donc ajustée à $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, soit 75% de la concentration utilisée jusqu'à présent. Cette diminution de concentration de thorium (IV) ne modifie pas la morphologie des oxalates de thorium (IV) précipités en batch (cf CHAPITRE II, 1.4.1). L'excès oxalique étant toujours de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution C, 25 mL), la concentration d'acide oxalique pour la deuxième entrée (solution B) est adaptée et égale à $0,34 \text{ mol.L}^{-1}$. Afin de maîtriser l'acidité nitrique à 2 mol.L^{-1} dans le réacteur tout au long de la précipitation, quelle que soit sa durée et en considérant la libération d'acide due à la précipitation oxalique, l'acidité nitrique de la solution A, de thorium, est fixée à $3,52 \text{ mol.L}^{-1}$, tandis que la solution B d'acide oxalique, est préparée sans acide nitrique. Nécessairement, l'acidité nitrique dans le vortex initial (solution C) est fixée dès le début de la précipitation à 2 mol.L^{-1} . Afin de s'assurer de l'absence de sédimentation, **le barreau magnétique utilisé pour l'agitation possède une longueur quasiment égale au diamètre du réacteur (Fig 91).** D'autre part, afin de se rapprocher des conditions d'un RPA, **les injections des solutions A et B sont réalisées sur les côtés du réacteur, dans la zone de « vortex libre » (Fig 91).** Le temps de séjour fixé, noté τ , ne doit pas être trop faible, pour ne pas s'éloigner trop fortement des essais de précipitation réalisés en batch. Il doit également être adapté pour des raisons pratiques (réalisation des analyses granulométriques au fur et à mesure et durée totale de la précipitation). **Ce temps de séjour est donc fixé à $\tau = 10$ minutes.** Le REV utilisé ayant un volume de 50 mL, le débit d'injection des deux solutions A et B est fixé pour chacune d'entre elles à $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ (1 mL.min^{-1} pour les essais réalisés en batch). Le volume total injecté de chacune de ces deux solutions dépendra du nombre de renouvellements pendant lesquels est suivie la précipitation. L'annexe 12 rassemble les conditions opératoires décrites.

Les volumes des solutions A et B dépendent du nombre de renouvellements. Ils ne sont donc pas nécessairement les mêmes suivant les précipitations mises en œuvre, au contraire de la solution C, dont le volume est fixé à 25 mL quelle que soit la précipitation réalisée. Au vu de cette considération, l'utilisation des additifs, s'il y a lieu, ne peut être réalisée que par la méthode A + C (Fig 91). Dans tous les cas, les volumes injectés des solutions A et B sont largement supérieurs au volume de la solution C, afin d'atteindre un régime permanent. Ce régime permanent sera donc dominé par les concentrations de ces deux solutions d'entrée (la solution C permettant d'assurer l'excès oxalique et l'excès d'additif au lancement de la précipitation). Dans le cas de l'acide diglycolique (cf 3.2.2), c'est donc uniquement le mécanisme de type « A » qui pourra être étudié par cette méthode.

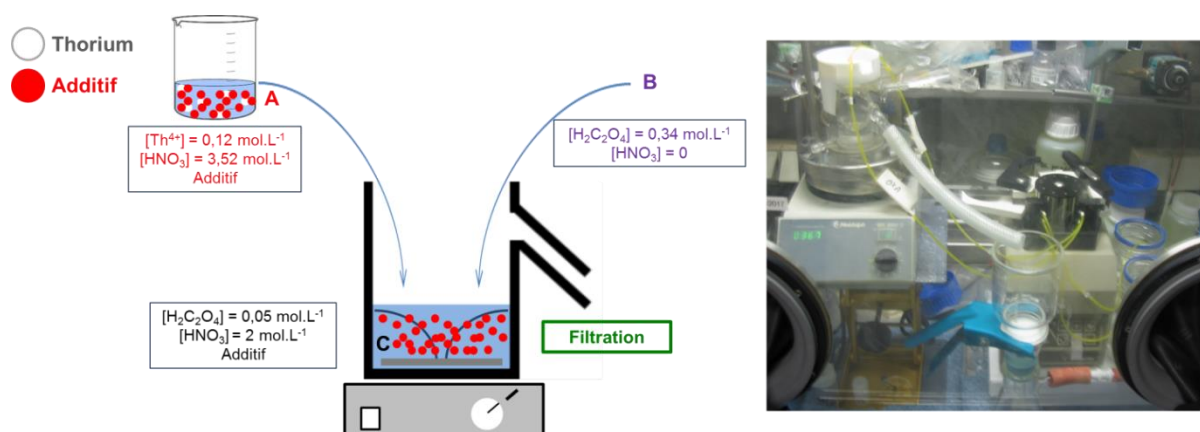


Fig 91 : Schéma, à l'état initial, du protocole de précipitation en continu pour la mesure des paramètres cinétiques de la précipitation ; et photographie du montage expérimental.

2.2 Données de la précipitation oxalique de référence

2.2.1 Solubilité de l'oxalate de thorium (IV)

La précipitation de référence a lieu en milieu acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). La solubilité a été mesurée comme présenté précédemment (cf 2.1.1), avec un suivi de la concentration de thorium dissous sur une durée de 7 jours. Ce suivi indique que l'équilibre de dissolution est rapidement atteint, dès le premier prélèvement réalisé après 2 heures d'agitation. En effet, la concentration de thorium apparaît relativement stable, aux incertitudes près de 10% liées à l'analyse ICP, tout au long du suivi de la dissolution (Fig 92).

La solubilité de l'oxalate de thorium (IV) dans ce milieu de référence est donc évaluée ici à $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui, rapporté en teneur en thorium, équivaut $0,25 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec les fuites de thorium (IV) mesurées, également par ICP, dans les eaux-mères oxaliques lors de la précipitation de référence de l'oxalate de thorium (IV) (cf CHAPITRE II, 1.3.1). Elle est par contre inférieure, bien que du même ordre de grandeur, à la solubilité tabulée de l'oxalate de thorium (IV), qui est de $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,88 \text{ mg.L}^{-1}$ rapporté en thorium dissous), à 25°C et dans ces conditions d'acidité et d'excès oxalique [3]. Cette différence peut s'expliquer par la méthode mise en œuvre. En effet, si dans le cas de cette référence la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) est également évaluée par dissolution, la concentration de thorium dissous est mesurée par colorimétrie, avec la méthode Arsénazo III. Cette méthode peut induire des surévaluations de la concentration de thorium (IV) si des impuretés métalliques sont présentes en faible quantité dans le milieu.

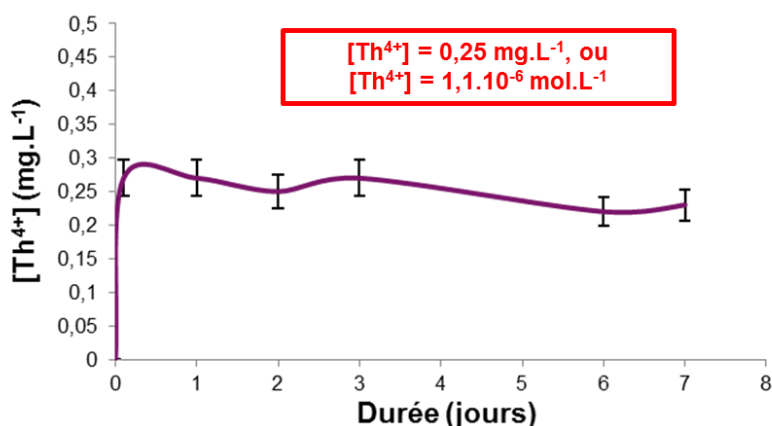


Fig 92 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium en milieu acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse ICP.

2.2.2 Paramètres cinétiques de la précipitation

Pour mesurer les cinétiques de nucléation, de croissance cristalline et le noyau d'agglomération, la précipitation de référence a été menée en REV et en continu, suivant le protocole venant d'être défini (cf 2.1.2.2). Pour s'assurer de l'obtention effective d'un régime stationnaire, le suivi a été réalisé sur une durée totale de 10 temps de séjour. Pour obtenir ces 10 renouvellements, un volume de 250 mL de chaque solution A et B est donc nécessaire. Leur injection simultanée dans la zone de vortex libre est réalisée avec le débit prévu de $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ pour chaque solution. Un prélèvement de la suspension évacuée du réacteur au niveau de la surverse a été réalisé pour chaque renouvellement, c'est-à-dire toutes les 10 minutes, du début à la fin de l'injection. Une fois l'injection terminée (100 minutes), un dernier prélèvement, appelé τ final, est réalisé à la pipette directement dans le réacteur, juste avant la filtration de la suspension restante dans le REV (expérimentalement celui-ci a été réalisé dans la zone de vortex libre, environ à mi-hauteur du réacteur, 3 minutes après la fin de l'injection). Chacun de ces prélèvements est analysé par granulométrie laser. **Le suivi des paramètres représentatifs de la distribution granulométrique de l'oxalate, au fur et à mesure de la précipitation, indique qu'un régime stationnaire est rapidement atteint, dès 3 à 4 temps de séjour (Fig 93).** En effet, après 30 à 40 minutes, ces paramètres sont constants, notamment le diamètre moyen en volume D_{43} (aux incertitudes de mesure près).

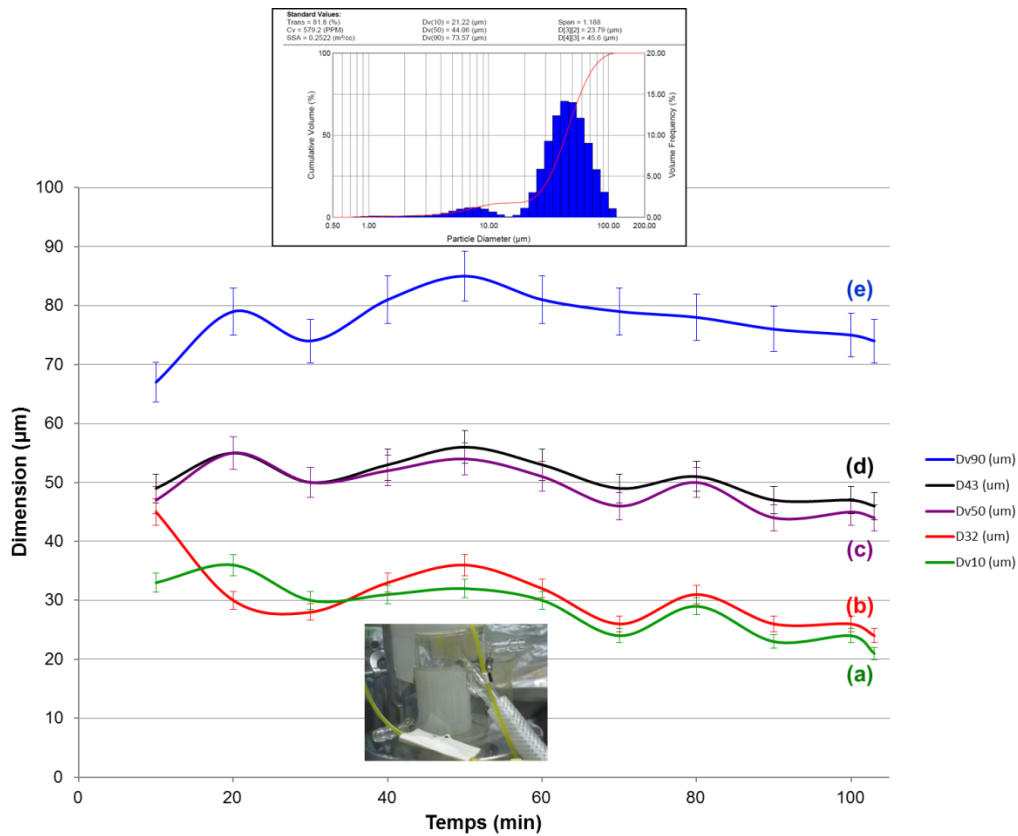


Fig 93 : Suivi, en fonction du temps, des paramètres représentatifs de la distribution granulométrique lors d'une précipitation en continu d'un oxalate de thorium, sans additif, avec un temps de séjour de 10 minutes. Les paramètres représentés sont (a, vert) $D_v(10)$, (b, rouge) D_{32} , (c, violet) $D_v(50)$, (d, noir) D_{43} , et (e, bleu) $D_v(90)$. Le point au temps de 103 minutes correspond au prélèvement τ final. En insert : distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final, et photographie du réacteur au cours de la précipitation.

Le régime stationnaire étant atteint, **il est possible d'utiliser la distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final pour calculer les moments d'ordre 0, 2, 3, 4, 5 et 6 relatifs à la précipitation.** La résolution des équations précédemment citées (cf 2.1.2.1) permet alors d'accéder aux paramètres cinétiques recherchés, ainsi qu'au diamètre moyen en volume, ($D_{43} = \frac{m_4}{m_3}$) :

- **Cinétique de nucléation** : $R_N = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- **Cinétique de croissance** : $G = 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- **Noyau d'agglomération** : $\beta_{agg} = 2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- **Diamètre moyen en volume** : $D_{43} = 46 \text{ } \mu\text{m}$.

Les valeurs calculées de ces paramètres présentent un ordre de grandeur cohérent avec des valeurs déjà référencées dans la littérature pour ce type de précipitation [125] [122]. Pour comparer ces valeurs de référence avec celles qui seront mesurées pour des précipitations en présence d'additifs, il est nécessaire d'avoir une évaluation de leur incertitude. Pour cela, les moments, puis les paramètres cinétiques associés, ont également été calculés à partir des distributions granulométriques correspondant aux prélèvements effectués aux temps de 9τ (90 minutes), et de 10τ (100 minutes). En effet, un régime

permanent étant atteint, les paramètres cinétiques sont les mêmes quel que soit le temps considéré du prélèvement de suspension. Les résultats de ces calculs sont référencés dans le Tableau 15.

	R_N ($m^{-3}.s^{-1}$)	G ($m.s^{-1}$)	β_{agg} ($m^3.s^{-1}$)	D_{43} (μm)
τ final (103 minutes)	$3,2.10^{13}$	$1,24.10^{-8}$	$2,7.10^{-15}$	46
τ 10 (100 minutes)	$1,8.10^{13}$	$1,37.10^{-8}$	$2,1.10^{-15}$	47
τ 9 (90 minutes)	$2,6.10^{13}$	$1,33.10^{-8}$	$2,6.10^{-15}$	47
Valeurs et incertitudes retenues	$(2,5 \pm 0,7).10^{13}$	$(1,31 \pm 0,07).10^{-8}$	$(2,5 \pm 0,4).10^{-15}$	47 ± 1

Tableau 15 : Cinétiques de nucléation R_N , de croissance G , noyaux d'agglomération β_{agg} , et diamètres moyens en volume D_{43} calculés par la méthode standard des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant aux prélèvements τ final, τ 10, et τ 9, lors d'une précipitation en continu d'un oxalate de thorium, sans additif, avec un temps de séjour de 10 minutes ; Valeurs et incertitudes retenues pour la suite de l'étude.

La valeur et l'incertitude retenues pour chaque paramètre sont les suivantes :

- Cinétique de nucléation : $R_N = (2,5 \pm 0,7).10^{13} m^{-3}.s^{-1}$.
- Cinétique de croissance : $G = (1,31 \pm 0,07).10^{-8} m.s^{-1}$.
- Noyau d'agglomération : $\beta_{agg} = (2,5 \pm 0,4).10^{-15} m^3.s^{-1}$.
- Diamètre moyen en volume : $D_{43} = 47 \pm 1 \mu m$.

2.3 Précipitation oxalique du thorium (IV) en présence de triéthanolamine

2.3.1 Solubilité de l'oxalate de thorium en présence de triéthanolamine

Pour la mesure de la solubilité de l'oxalate de thorium dans un milieu contenant la triéthanolamine, l'objectif a été de reproduire les eaux-mères oxaliques, mais sans thorium dissous, de la précipitation réalisée dans les conditions expérimentales suivantes : ajout de TEA dans la solution C, avec un ratio 2 par rapport au thorium ($0,16 mol.L^{-1}$), et en corrigeant l'acidité. Le milieu de dissolution considéré contient donc $0,08 mol.L^{-1}$ de TEA, ainsi que,

comme pour la référence, de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). La mesure de solubilité a été mise en œuvre par dissolution, selon le protocole précédemment défini (cf 2.1.1).

Comme dans le cas de la référence, le suivi de dissolution, réalisé sur une durée de 7 jours, indique que l'équilibre est atteint dès le premier prélèvement réalisé 2 heures après le mélange (Fig 94). Les solubilités de l'oxalate de thorium dans le milieu contenant la TEA, et dans le milieu de référence, sont reportées dans le Tableau 16. **La triéthanolamine, à cette concentration de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$, n'influe pas sur la solubilité de l'oxalate de thorium (IV), évaluée en présence de TEA à $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,23 \text{ mg.L}^{-1}$ de thorium dissous).** En effet, la concentration de thorium dissous dans le milieu en présence de TEA est toujours égale, aux incertitudes de mesure près, à celle mesurée dans le cas de la référence. **Ce résultat est en accord avec l'absence de complexation de l'actinide (IV) par la TEA, confirmée dans le cas du plutonium (IV).** L'augmentation des fuites d'actinides dans les eaux-mères oxaliques obtenues lors des précipitations réalisées en présence de TEA n'est donc pas expliquée par une solubilité différente de l'oxalate de thorium (IV) dans le milieu.

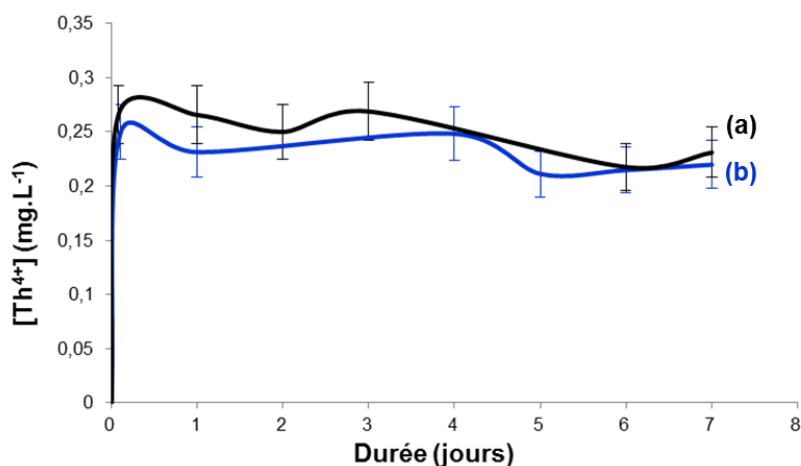


Fig 94 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) (a, noir) Sans additif, et (b, bleu) En présence de triéthanolamine, ratio 2 ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse par ICP.

Milieu considéré	$[\text{Th}^{4+}] \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ($\pm 10\%$)	Solubilité de l'oxalate (mol.L^{-1})
Référence $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,25 \pm 0,03$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
$[\text{TEA}] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ (Ratio 2, acidité corrigée) $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,23 \pm 0,02$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$

Tableau 16 : Solubilité de l'oxalate de thorium, en mg.L^{-1} de thorium dissous et en mol.L^{-1} , dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), avec et sans additif.

2.3.2 Paramètres cinétiques de la précipitation en présence de triéthanolamine

Il a été observé, lors de la précipitation de référence en continu, qu'un régime permanent est rapidement atteint. Dans le but de limiter les quantités de thorium utilisées, la précipitation en présence de TEA n'a donc été réalisée que sur une durée de 5 temps de séjour, toutes autres conditions expérimentales égales par ailleurs (mis à part la présence de TEA). Le volume nécessaire de chaque solution A et B est donc de 125 mL.

Dans le cas d'une précipitation en continu, la concentration finale d'additif dans le réacteur (TEA pour cette étude) est imposée par les concentrations introduites dans les solutions d'entrées A et B, car le volume de la solution C est largement inférieur (cf 2.1.2.2). La concentration de TEA dans la solution A, contenant le thorium, doit donc permettre d'obtenir le ratio fixé. Dans la solution C, la concentration d'additif, deux fois plus faible que dans la solution A, ne sert qu'à assurer l'excès d'additif au lancement de la précipitation. Pour l'étude de l'influence de la TEA sur la précipitation oxalique du thorium (IV), **le ratio (TEA/Th) fixé est de 2**, avec une concentration de thorium dans cette solution A de $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf 2.1.2.2). La concentration de TEA à imposer est donc de $0,24 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution A, et de $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution C. Pour chacune de ces solutions, la correction d'acidité est assurée en ajoutant, en quantité de matière, autant d'acide nitrique que de TEA.

En présence de TEA, le régime stationnaire a été atteint aussi rapidement que pour la précipitation en continu de référence. Les moments, puis les paramètres cinétiques, ont donc pu être calculés à partir de la distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final. Leurs incertitudes sont évaluées de la même manière que dans le cas de la précipitation de référence (cf 2.2.2). Les résultats, reportés dans le Tableau 17, indiquent tout d'abord, que la présence de TEA n'influe pas de manière significative sur la cinétique de nucléation, notée R_N . En effet, la différence de ce paramètre entre la précipitation de référence et celle en présence de TEA est du même ordre de grandeur que son incertitude. Par contre la cinétique de croissance, G , est significativement diminuée par la présence de TEA (environ 20%). Cette diminution de la cinétique de croissance est accompagnée d'une diminution du noyau d'agglomération β_{agg} (d'un facteur 2 environ), ce qui est cohérent avec la description des phénomènes d'agglomération proposée dans la littérature : l'agglomération correspond à la collision de deux cristaux qui restent en contact suffisamment longtemps pour permettre aux ponts cristallins de croître. Ainsi il est fréquent d'écrire le noyau d'agglomération comme une fonction de la cinétique de croissance cristalline [130]. La combinaison de ces deux impacts induit la diminution observée du diamètre moyen en volume D_{43} .

	R_N (m^{-3})	G ($m.s^{-1}$)	β_{agg} ($m^3.s^{-1}$)	D_{43} (μm)
Référence	$(2,5 \pm 0,7).10^{13}$	$(1,31 \pm 0,07).10^{-8}$	$(2,5 \pm 0,4).10^{-15}$	47 ± 1
TEA, acidité corrigée, Ratio 2	$(3,3 \pm 0,9).10^{13}$	$(1,06 \pm 0,06).10^{-8}$	$(1,3 \pm 0,4).10^{-15}$	36 ± 1

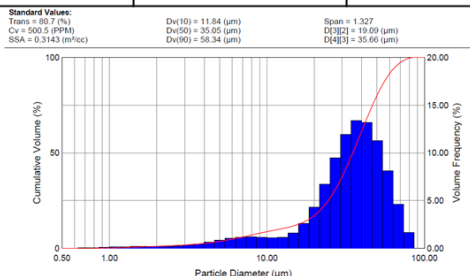


Tableau 17 : Paramètres cinétiques calculés par la méthode des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant au prélèvement τ final, lors de la précipitation en continu d'un oxalate de thorium (temps de séjour : 10 minutes), sans additif, ou en présence de TEA (ratio 2 et acidité corrigée) ; et distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final pour la précipitation en présence de TEA.

2.4 Conclusion concernant le mode d'action de la triéthanolamine

La mesure des paramètres de la cristallisation en présence de triéthanolamine permet, par comparaison avec les paramètres de référence, de proposer un mode d'action de cette molécule sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) précipité. En effet, pour cet additif, il est possible de faire les commentaires suivant :

- La TEA ne complexe pas les actinides tétravalents.
- La TEA n'influe ni sur la solubilité de l'oxalate de thorium (IV), ni sur la cinétique de nucléation de cet oxalate lors de la précipitation.
- La présence de TEA dans le milieu de précipitation diminue de manière significative la cinétique de croissance cristalline. Cette diminution de la cinétique de croissance s'accompagne d'une diminution du noyau d'agglomération.

La triéthanolamine influe donc sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) par une limitation de la cinétique de croissance des particules lors de la précipitation, conduisant à une diminution de la taille des plaquettes carrées. Cette diminution de cinétique de croissance permet également une augmentation de la symétrie de la structure, décrite alors dans une maille monoclinique P. L'association de ces deux phénomènes conduit à une section carrée non époutée des plaquettes d'oxalate de thorium (IV) précipitées (cf CHAPITRE II, 2.4.1.1).

Par analogie avec l'influence que présente la TEA lors de la production de ciments [100], il est possible de supposer que cette limitation de la cinétique de croissance des particules

d'oxalate de thorium (IV) provienne d'une adsorption de la TEA à la surface de ces particules, qui bloquerait les sites de croissance.

Cette diminution de la cinétique de croissance par rapport à la précipitation de référence, alors que la cinétique de nucléation reste constante, impose une cinétique globale de précipitation, et donc de consommation de la matière en solution, ralentie par rapport à une précipitation sans additif. Cette diminution de la vitesse de consommation de la matière en solution pourrait expliquer le renforcement des fuites d'actinides lors des précipitations précédemment réalisées en présence de TEA, sur des temps caractéristiques limités à 10 minutes de temps de précipitation et 10 minutes de temps de mûrissement.

L'origine de l'impact de la TEA sur les particules d'oxalate du thorium (IV), dont les dimensions sont réduites en présence de cet additif, est donc ici expliquée. **Cependant, un mécanisme de diminution de la cinétique de croissance des particules ne peut rendre compte, seul, de la désagglomération observée des plaquettes dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV). Le mécanisme d'action de la TEA sur ce dernier système est donc au moins en partie différent.** Le même type d'étude des paramètres de la précipitation pourrait donc être étendu à la précipitation oxalique du plutonium (IV), afin de mettre en évidence les différences de comportement des deux systèmes étudiés vis-à-vis de la triéthanolamine.

3 Mécanisme « A » et complexation

Le mécanisme « A » correspond à l'ajout de TEDGA ou d'acide diglycolique à la solution A contenant l'actinide, préalablement à la précipitation. Ce mécanisme se traduit globalement, dans le cas de l'oxalate de thorium (IV), par une augmentation de l'isotropie de la morphologie, plus marquée dans le cas de la TEDGA (augmentation de l'épaisseur et symétrie monoclinique C, présentant des feuillets isotropes, cf CHAPITRE II, 2.5.2) que dans le cas de l'acide diglycolique. Le rendement de précipitation oxalique est également diminué par la présence de ces molécules, de manière plus importante lorsque la TEDGA est utilisée (rendement très faible de la précipitation oxalique du thorium (IV), inhibition de la précipitation oxalique du plutonium (IV) (cf CHAPITRE III, 2.4)). Dans la mesure où il a été démontré que ces deux molécules complexent l'ion Pu^{4+} , ce mécanisme est probablement lié à la complexation de l'actinide tétravalent par l'additif.

3.1 Etude de la complexation de l'ion Pu^{4+} par la TEDGA et l'acide diglycolique

Le mécanisme « A » étant supposément lié à la formation de complexes en solution, la complexation de l'ion plutonium (IV) par les deux molécules considérées, TEDGA et acide

diglycolique, a tout d'abord été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, en utilisant les propriétés d'absorption de l'ion Pu^{4+} .

Pour réaliser cette étude, 16 solutions de 1 mL ont été préparées pour chaque molécule complexante, en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} . Chacune de ces solutions contient une concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de Pu(IV) , ainsi que la molécule complexante (TEDGA ou acide diglycolique), à des concentrations croissantes, correspondantes à des ratios de complexant par rapport au plutonium compris entre 0 et 10 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de molécule complexante). Le spectre d'absorption de chacune des solutions ainsi préparées est mesuré par spectrophotométrie UV-Visible (Fig 95).

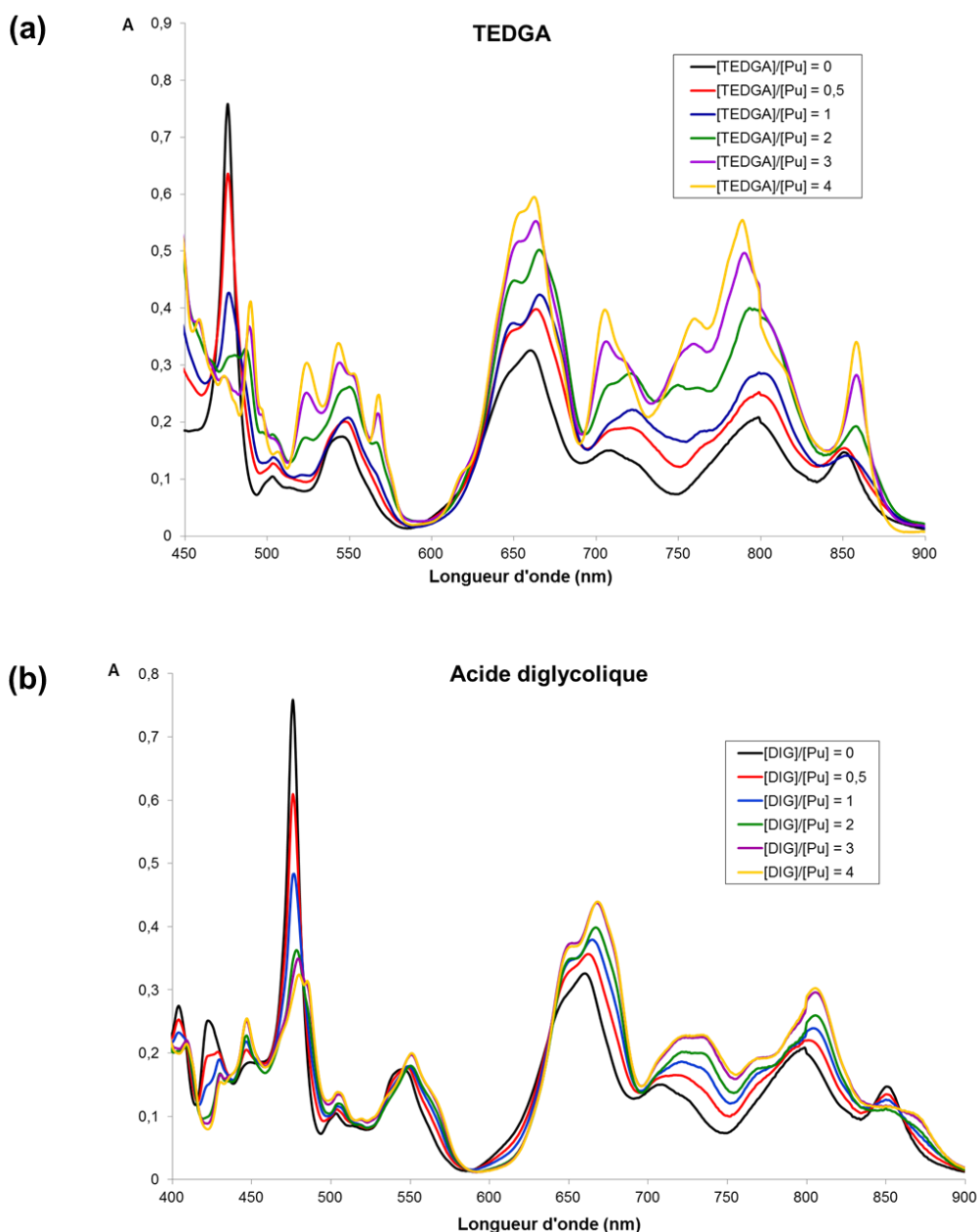


Fig 95 : Spectres d'absorption UV-visible de solutions contenant $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Pu^{4+} , et un ratio croissant de molécule complexante, en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , selon la molécule complexante étudiée : (a) TEDGA, et (b) Acide diglycolique.

Une fois cette acquisition réalisée pour chaque molécule complexante considérée, **l'analyse chimiométrique des spectres d'absorption UV-Visible permet de caractériser les complexes**. Ces méthodes chimiométriques reposent sur le traitement matriciel des spectres UV-Visible expérimentaux à partir de la loi de Beer-Lambert. La méthodologie associée à cette analyse se compose de deux étapes [131] :

- **L'analyse en composantes principales (ACP)**, qui permet de déterminer le nombre d'espèces présentant une absorption dans le domaine de longueurs d'ondes étudié.
- **L'analyse factorielle, basée sur le modèle appelé « Modeling Factor Analysis » (MFA)**, permettant de déterminer les stœchiométries des complexes ainsi que les constantes de complexation associées, et de simuler les spectres d'absorption pour chaque complexe considéré. Cette méthode a été développée par Malinowski [132].

Deux logiciels ont été utilisés pour cette analyse chimiométrique : d'une part le logiciel dédié, HypSpec, développé par Protonic Software, d'autre part une retranscription de la méthode MFA réalisée sous le logiciel de calcul Maple V, version 3.0 [131]. Ces deux logiciels se distinguent par leur mise en œuvre. Le logiciel HypSpec impose de disposer, en plus des spectres expérimentaux mesurés, d'un spectre d'absorption du plutonium libre comme donnée d'entrée afin de simuler les spectres UV-Visible des complexes proposés et de calculer les constantes de complexation associées. Le logiciel Maple simule pour sa part, en plus des spectres d'absorption des différents complexes, le spectre d'absorption du plutonium libre. La correspondance de ce spectre simulé avec un spectre d'absorption du plutonium libre mesuré expérimentalement peut donc être vérifiée. L'utilisation croisée de ces deux logiciels a permis l'obtention de résultats cohérents.

L'analyse en composantes principales a premièrement été réalisée pour les deux systèmes Pu^{4+} -Acide diglycolique et Pu^{4+} -TEDGA. Dans le cas de l'acide diglycolique, celle-ci révèle l'existence de 3 espèces absorbantes : l'ion Pu^{4+} libre et deux complexes. Dans le cas de la TEDGA, l'ACP indique plutôt l'existence de 4 espèces absorbantes (l'ion Pu^{4+} libre et 3 complexes). Cependant, l'existence de la quatrième espèce, d'après l'ACP, est sujette à caution car proche du bruit de fond. Les simulations réalisées à la suite de l'ACP conduisent aux remarques suivantes :

- Trois systèmes sont possibles avec l'acide diglycolique, noté L : $(\text{Pu}^{4+}/\text{LPu}^{4+}/\text{L}_2\text{Pu}^{4+})$, $(\text{Pu}^{4+}/\text{LPu}^{4+}/\text{L}_3\text{Pu}^{4+})$, et $(\text{Pu}^{4+}/\text{L}_2\text{Pu}^{4+}/\text{L}_3\text{Pu}^{4+})$. Les affinements convergeant pour chacun de ces trois systèmes, le logiciel HypSpec ne permet pas de discriminer le système correspondant à la réalité de la solution. Le système $(\text{Pu}^{4+}/\text{L}_2\text{Pu}^{4+}/\text{L}_3\text{Pu}^{4+})$ a toutefois pu être écarté grâce à l'utilisation de Maple, le spectre du plutonium (IV) libre calculé pour ce système n'étant pas concordant avec son spectre expérimental.
- **Dans le cas de l'acide diglycolique, ce sont uniquement des constantes de complexation qualifiées « d'apparentes », en milieu acide nitrique, qui sont calculées.** En effet, l'acide diglycolique est un diacide et peut donc, en tant que tel, complexer le plutonium par l'espèce acide, l'espèce amphotère ou l'espèce basique, même si la complexation par l'espèce basique, le diglycolate, est la plus probable. Cependant, pour cette étude, c'est la concentration totale d'acide diglycolique qui est considérée dans les calculs, sans tenir compte des constantes d'acidité de cette

espèce. L'espèce sous laquelle l'acide diglycolique complexe le plutonium (IV) et la concentration réelle de cette espèce en solution ne sont donc pas prises en compte. Les constantes de complexation, reportées dans le Tableau 18, sont donc uniquement représentatives de la complexation du plutonium (IV) par l'acide diglycolique dans les conditions d'acidité nitrique de l'étude.

- **Dans le cas de la complexation par la TEDGA, l'analyse factorielle révèle un système à 3 complexes ($\text{Pu}^{4+}/\text{LPu}^{4+}/\text{L}_2\text{Pu}^{4+}/\text{L}_3\text{Pu}^{4+}$)**, cohérent avec les études référencées sur la complexation du plutonium (IV) par la TMDGA, qui supposaient la formation d'un complexe de formule $[\text{Pu}(\text{TMDGA})_3](\text{NO}_3)_4$ [68] [69]. Comme dans le cas de ces études, il sera supposé l'implication de 4 ions nitrate, en tant que compensateurs de charge, dans les complexes mis en évidence entre l'ion Pu^{4+} et la TEDGA.
- Quel que soit le ratio (TEDGA/Pu) dans les solutions préparées, les simulations des spectres UV-Visible indiquent que le complexe (1:1) entre le plutonium (IV) et la TEDGA n'est en aucun cas l'espèce prédominante. Cette observation explique le doute, lors de l'ACP, sur l'existence du troisième complexe et **l'incertitude importante de la constante de complexation calculée pour ce composé (Tableau 18)**. Pour pouvoir étudier ce complexe de manière plus précise, il faudrait préparer et analyser par spectrophotométrie UV-Visible un plus grand nombre de solutions pour lesquelles le ratio (TEDGA/Pu) serait compris entre 0 et 1 (les seuls ratios analysés dans cet intervalle ont été les ratios 0 ; 0,5 ; et 1).

	Log(β_1)	Log(β_2)	Log(β_3)
Acide diglycolique si ML/ML ₂	1,9 ± 0,2	3,3 ± 0,4	-
Acide diglycolique si ML/ML ₃	2,0 ± 0,2	-	5,0 ± 0,4
TEDGA ML/ML ₂ /ML ₃	3 ± 1	7,4 ± 0,4	10,2 ± 0,2

Tableau 18 : Constantes de complexation simulées par chimiométrie entre l'ion Pu^{4+} et l'acide diglycolique ou la TEDGA.

Les constantes de complexation ainsi calculées entre le plutonium (IV) et la TEDGA ou l'acide diglycolique (Tableau 18) sont plus faibles que celles référencées entre le plutonium (IV) et les ions oxalate ($\log(\beta_1) = 9,1$, $\log(\beta_2) = 16,4$, $\log(\beta_3) = 23,4$ et $\log(\beta_4) = 27,5$ [119]). Cette considération n'indique pas pour autant que, lors des précipitations oxaliques réalisées, la complexation par l'acide diglycolique ou la TEDGA soit

insuffisante pour affecter le système Pu^{4+} -Oxalate. En effet, lors de précipitations oxaliques menées en milieu acide nitrique, l'acide oxalique est présent majoritairement sous forme protonée. La concentration d'ions oxalate dans le réacteur est donc limitée. De plus, la complexation entre le plutonium (IV) et les ions oxalate est perturbée par la précipitation de l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté ($pK_s = 21,5$ [3]).

Certaines incertitudes, sur le système à considérer dans le cas de l'acide diglycolique, ou sur la constante de complexation du complexe (1:1) entre le plutonium (IV) et la TEDGA, persistent à la suite de ces simulations chimométriques. Cependant, les stœchiométries des complexes entre le plutonium (IV) et la TEDGA ont pu être déterminées. **Cette étude permet également de démontrer, en terme de constantes de complexation, qu'en milieu acide nitrique la TEDGA permet une complexation plus importante de l'ion Pu^{4+} que l'acide diglycolique.**

3.2 Paramètres thermodynamique et cinétiques de la précipitation oxalique du thorium (IV)

3.2.1 Solubilité de l'oxalate de thorium (IV) en présence d'acide diglycolique ou de TEDGA

La solubilité de l'oxalate de thorium (IV) dans les milieux correspondant aux eaux-mères oxaliques, sans thorium, de précipitations réalisées en présence d'acide diglycolique ou de TEDGA, a été également mesurée par dissolution (cf 2.1.1). Les milieux reproduits correspondent aux précipitations suivantes :

- **Acide diglycolique** : La précipitation servant de base de travail est réalisée avec un ratio 8 d'acide diglycolique, ajouté par la méthode A + C, en milieu acide nitrique 2 mol.L^{-1} . Les eaux-mères oxaliques correspondantes contiennent donc $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide diglycolique.
- **TEDGA** : Dans la précipitation oxalique correspondante, la TEDGA est ajoutée selon la méthode A, avec un ratio 2 de TEDGA par rapport au thorium (IV). La concentration de TEDGA dans les eaux-mères oxaliques de cette précipitation est donc de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$. Au vu du rendement de cette précipitation, évalué à environ 10% (cf CHAPITRE II, 2.5.2), il est supposé que la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) est ici nettement plus importante que dans les conditions de référence. Le protocole est donc adapté, avec un volume de solution de 10 mL, dans lequel est ajouté 1g d'oxalate de thorium (IV). La dissolution totale de la poudre ajoutée correspondrait à une teneur en thorium dissous de 45 g.L^{-1} ($0,19 \text{ mol.L}^{-1}$).

Dans les deux cas, de la même manière que pour la référence, l'équilibre de dissolution est effectivement atteint à la fin du suivi, ce qui permet de déterminer la solubilité de l'oxalate de

thorium (IV) dans ces milieux contenant de l'acide nitrique, de l'acide oxalique, ainsi que de l'acide diglycolique ou de la TEDGA (Tableau 19) :

- Aux incertitudes de mesure près, la concentration de thorium dissous dans le milieu en présence d'acide diglycolique concorde avec la valeur de référence. Cependant, la concentration de thorium est systématiquement légèrement supérieure en présence d'acide diglycolique (Fig 96). **Il est donc possible de supposer une influence limitée, et non entièrement confirmée par le protocole utilisé, de l'acide diglycolique sur la solubilité de l'oxalate de thorium (IV). Cette influence est cohérente avec une complexation de l'actinide par l'acide diglycolique, étudiée dans le cas du plutonium (IV).** La solubilité de l'oxalate de thorium, en présence d'acide diglycolique à $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$, est ici évaluée à $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,29 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ de thorium dissous).

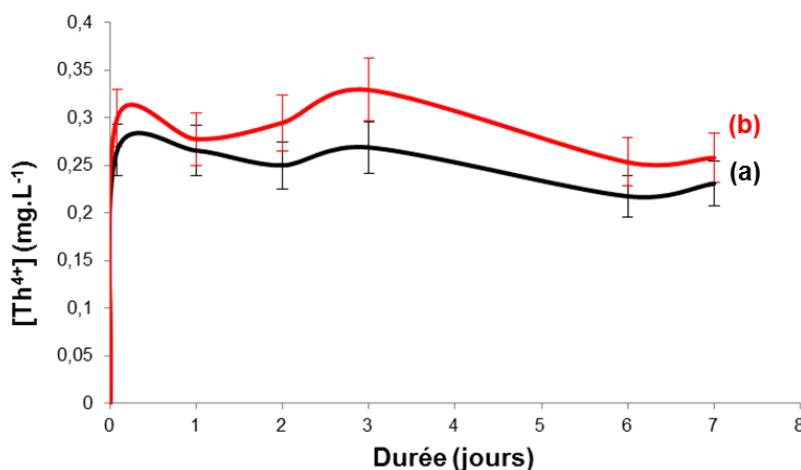


Fig 96 : Suivi de la concentration de thorium au cours de la dissolution de l'oxalate de thorium dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) (a, noir) Sans additif, et (b, rouge) En présence d'acide diglycolique, ratio 8 ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$). L'erreur considérée est l'incertitude de 10% liée à l'analyse par ICP.

- En présence de TEDGA dans le milieu, la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) est plus importante de 4 ordres de grandeur par rapport à la solubilité de ce composé dans le milieu de référence, expliquant la perte de rendement mise en évidence lors de la précipitation associée. Celle-ci est mesurée à $0,021 \pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$, ou $4,9 \pm 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, rapporté en thorium dissous. Là encore l'influence de la complexation est prépondérante pour expliquer cette augmentation de la solubilité.

Milieu considéré	[Th ⁴⁺] (mg.L ⁻¹) (± 10%)	Solubilité de l'oxalate (mol.L ⁻¹)
Référence [HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹	0,25 ± 0,03	(1,1 ± 0,1).10 ⁻⁶
[DIG] = 0,32 mol.L ⁻¹ (Ratio 8) [HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹	0,29 ± 0,03	(1,2 ± 0,1).10 ⁻⁶
[TEDGA] = 0,08 mol.L ⁻¹ (Ratio 2) [HNO ₃] = 2 mol.L ⁻¹ [H ₂ C ₂ O ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹	(4,9 ± 0,5).10 ³	0,021 ± 0,002

Tableau 19 : Solubilité de l'oxalate de thorium, en mg.L⁻¹ de thorium dissous et en mol.L⁻¹, dans un milieu contenant de l'acide nitrique (2 mol.L⁻¹) et de l'acide oxalique (0,05 mol.L⁻¹), sans additif ou en présence d'acide diglycolique (ratio 8, 0,32 mol.L⁻¹) ou de TEDGA (ratio 2, 0,08 mol.L⁻¹).

3.2.2 Paramètres cinétiques de la précipitation en présence d'acide diglycolique

Les paramètres cinétiques de la précipitation (cinétique de nucléation, cinétique de croissance et noyau d'agglomération), ont été mesurés lors d'une précipitation en continu d'un oxalate de thorium (IV), en présence d'acide diglycolique. Le protocole de précipitation correspond à celui précédemment décrit (cf 2.1.2.2) et mis en œuvre pour la précipitation oxalique de référence et pour la précipitation oxalique en présence de TEA. **Pour cette étude, seul l'acide diglycolique a été retenu, car le rendement de précipitation oxalique en présence de TEDGA est trop fortement impacté (cf CHAPITRE II, 2.5.2) pour s'assurer de l'obtention d'un régime stationnaire. Dans une nécessité de limiter et de cibler les essais à réaliser, l'acide diglycolique représente donc le meilleur compromis pour la réalisation d'une précipitation en continu.** Il a été mis en évidence que l'acide diglycolique présente deux modes d'action correspondant aux mécanismes de type « A » et de type « C » (cf 1.1). Cependant, le régime permanent étant, dans le cas d'une précipitation en continu, dominé par les solutions d'entrée A et B, c'est uniquement le mécanisme « A », qui peut être étudié à travers cette méthode.

Comme pour les mesures de solubilité, le ratio (Acide diglycolique/Th) est fixé à 8. La concentration d'acide diglycolique dans la solution A est donc de 0,96 mol.L⁻¹, et par extension celle-ci est de 0,48 mol.L⁻¹ dans la solution C. Le suivi est réalisé sur 5 temps de séjour.

Il apparaît que le régime stationnaire est atteint aussi rapidement que pour la précipitation en continu de référence. Les moments, puis les paramètres cinétiques, peuvent donc être calculés à partir de la distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final (incertitudes évaluées de la même manière que précédemment). Les résultats associés sont reportés dans le Tableau 20, avec, pour comparaison, les paramètres cinétiques de la précipitation oxalique de référence.

	R_N (m^{-3})	G ($m.s^{-1}$)	β_{agg} ($m^3.s^{-1}$)	D_{43} (μm)
Référence	$(2,5 \pm 0,7).10^{13}$	$(1,31 \pm 0,07).10^{-8}$	$(2,5 \pm 0,4).10^{-15}$	47 ± 1
Acide diglycolique, Ratio 8	$(5 \pm 1).10^{12}$	$(1,50 \pm 0,09).10^{-8}$	$(0,9 \pm 0,4).10^{-15}$	46 ± 3

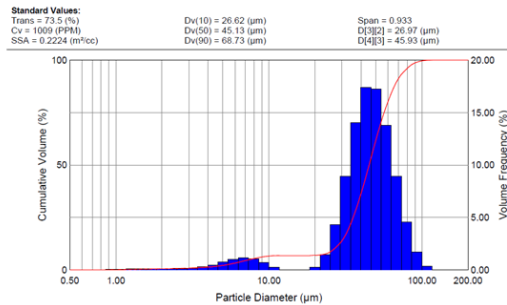


Tableau 20 : Paramètres cinétiques calculés par la méthode des moments, à partir des distributions granulométriques correspondant au prélèvement τ final, lors de la précipitation en continu d'un oxalate de thorium (temps de séjour : 10 minutes), sans additif, ou en présence d'acide diglycolique, ratio 8, et distribution granulométrique correspondant au prélèvement τ final pour la précipitation en présence d'acide diglycolique.

L'influence de l'acide diglycolique sur la précipitation oxalique du thorium (IV) apparaît dès la nucléation, la cinétique de nucléation R_N étant diminuée d'un ordre de grandeur lorsque cet acide est ajouté dans le milieu (Tableau 20). L'influence de cette molécule sur la cinétique de nucléation est cohérente avec la complexation des actinides tétravalents par l'acide diglycolique. **En effet, cette complexation a pour effet de diminuer la concentration d'actinide libre en solution, ce qui peut expliquer une diminution de la sursaturation et donc de la cinétique de nucléation.** Cette diminution de R_N est également cohérente avec l'augmentation de solubilité supposée de l'oxalate de thorium (IV) en présence d'acide diglycolique.

Il apparaît également que la cinétique de croissance des particules est renforcée par la présence d'acide diglycolique (Tableau 20). Ce renforcement de la cinétique de croissance s'accompagne d'une diminution du noyau d'agglomération. L'ensemble de ces variations conduit à un diamètre moyen en volume des éléments solides, D_{43} , égal aux incertitudes près à celui correspondant à la précipitation en continu de référence.

Ces observations, cohérentes avec la relation préalablement supposée entre le mécanisme « A » et la complexation des actinides tétravalents, sont interprétées dans le paragraphe suivant sur la base d'un changement de régime de croissance.

3.3 Proposition du mécanisme type « A » : Mécanisme de complexation préalable

Le mécanisme « A » concerne l'influence de molécules complexantes des actinides tétravalents, lorsque celles-ci sont ajoutées suivant la méthode A lors de la précipitation oxalique du thorium (IV). Cet ajout dans la solution A, contenant l'actinide, permet d'assurer la formation d'un équilibre de complexation, entre l'additif et l'actinide, préalablement à l'injection des solutions dans le REV, et donc préalablement à la mise en contact de l'actinide avec l'acide oxalique. Lors des précipitations d'oxalates de thorium (IV) réalisées en présence d'acide diglycolique ou de TEDGA, ajoutés *via* la méthode A, l'effet du complexant se manifeste par un arrondissement de la section des plaquettes, c'est-à-dire une augmentation de l'isotropie de leur section (cf CHAPITRE II, Fig 97). De plus, dans le cas de la TEDGA, une croissance plus importante est mise en évidence dans la direction correspondante à l'épaisseur des plaquettes (Fig 97). La structure associée est représentée dans une maille triclinique P, déduite d'une maille monoclinique C, de paramètres a et b, dans le plan des feuillets, équivalents alors qu'ils sont différents pour la structure de référence. Des deux molécules considérées, la TEDGA possède le pouvoir complexant le plus important vis-à-vis du plutonium (IV) en milieu acide nitrique (cf 3.1). En supposant cette propriété conservée dans le cas du thorium (IV), il apparaît que **plus la molécule ajoutée selon la méthode A possède des propriétés complexantes vis-à-vis de l'actinide, plus les particules d'oxalate de thorium (IV) précipitées présentent une morphologie isotrope (Fig 97).**

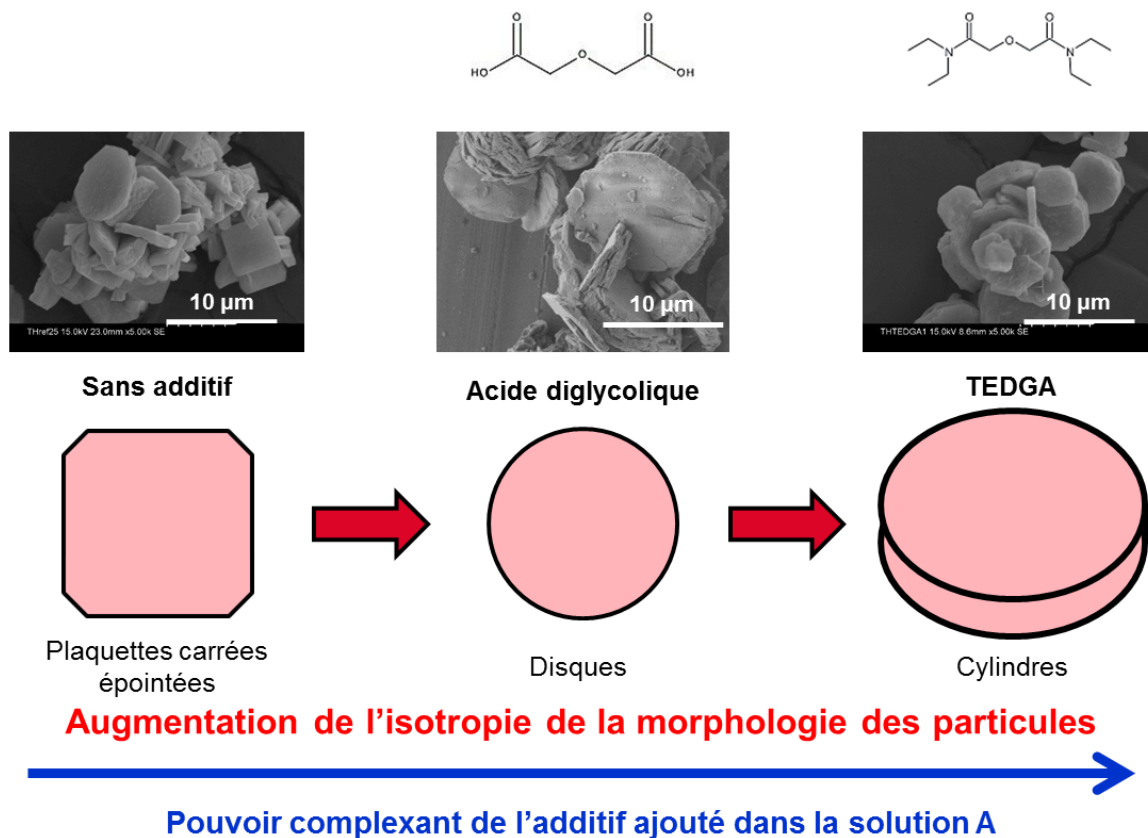


Fig 97 : Schéma de l'influence sur la morphologie des particules de la complexation du thorium (IV) par un additif ajouté suivant la méthode A.

Cette augmentation de l'isotropie de la morphologie des particules en présence d'une molécule complexante pourrait trouver une explication du point de vue du régime de croissance cristalline. En effet, dans des conditions de précipitation de référence, par analogie avec ce qui a été démontré pour la précipitation oxalique du plutonium (IV) dans les usines de la Hague [125], il est supposé que la croissance cristalline des particules d'oxalate de thorium précipitées est contrôlée par un régime chimique. Cela signifie que l'étape la plus lente, cinétiquement déterminante, lors de la croissance cristalline est l'étape d'intégration (cf ANNEXE 1). Or, il a été démontré que la cinétique de croissance cristalline est augmentée lorsque la précipitation est réalisée en présence d'acide diglycolique (cf 3.2.2 et Tableau 20). La vitesse de cette étape d'intégration est donc plus importante en présence de cette molécule complexante.

En s'intéressant à la croissance cristalline, il apparaît que l'ajout de molécules complexantes impacte à la fois l'étape de transfert de matière ainsi que l'étape d'intégration (Fig 98). En effet, la complexation du métal diminue la concentration de métal libre en solution (Fig 98 – C (add)). La concentration de métal à l'interface, C_i (add), est également impactée par la présence de la molécule complexante, sans qu'il soit possible de prédire, *a priori*, le sens de cet impact (augmentation ou diminution). **Les vitesses de l'étape de transfert de matière, proportionnelle de la quantité C (add) – C_i (add), ainsi que de l'étape d'intégration, sont donc modulées par la complexation en solution (Fig 98).** De plus, il est également

possible que le transfert de matière soit réalisé à partir de l'actinide complexé. Dans ce cas, d'une part, la vitesse de cette étape est relative au coefficient de diffusion du complexe plutôt qu'au coefficient de diffusion de l'actinide libre, d'autre part, une étape de dissociation du complexe est ajoutée au processus d'intégration.

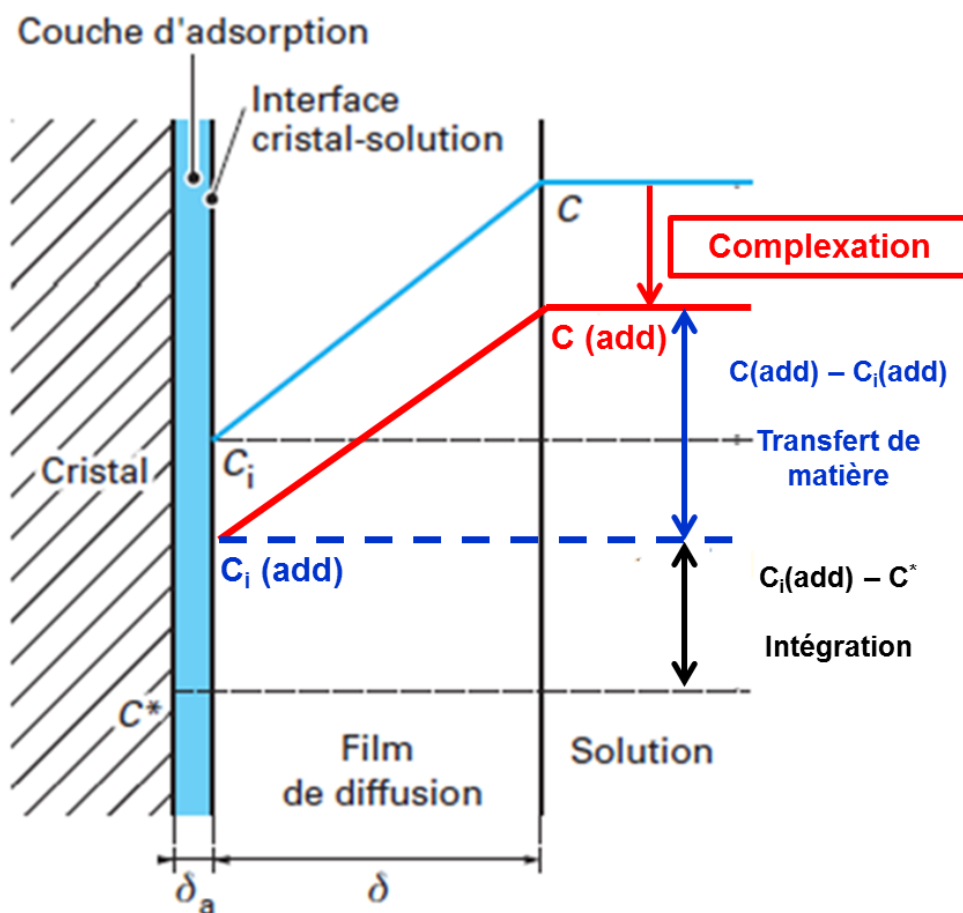


Fig 98 : Représentation schématique de l'influence de la complexation sur les deux étapes de croissance cristalline : transfert de matière et intégration (C : concentration de métal dans la solution sans additif, $C(\text{add})$: concentration de métal libre dans la solution en présence d'un complexant, C_i : concentration de métal à l'interface liquide – solide sans additif, $C_i(\text{add})$: concentration de métal à l'interface liquide – solide en présence d'un complexant, et C^* : solubilité du solide, d'après [133]).

Si la vitesse de l'étape d'intégration, augmentée dans le cas de la précipitation en présence d'acide diglycolique par rapport à une précipitation de référence, et la vitesse de l'étape de transfert de matière deviennent suffisamment proches, le régime de croissance cristalline bascule alors en régime intermédiaire, régime dans lequel la cinétique de croissance cristalline est contrôlée à la fois par l'intégration et par le transfert de matière. L'influence du transfert de matière sur la cinétique de croissance des particules peut alors expliquer l'augmentation de l'isotropie de la morphologie des particules précipitées [134]. En effet, il est référencé que lorsque le régime de croissance cristalline est au moins en partie contrôlé par le transfert de matière, des particules présentant des morphologies non facettées sont précipitées, au contraire des

morphologies facettées relevées dans le cas d'une croissance contrôlée par un régime chimique [135] [136]. Cette augmentation d'isotropie de la morphologie est accompagnée d'une augmentation de la symétrie de la structure, qui peut également être liée à ce basculement de régime de croissance cristalline.

Afin de pouvoir vérifier cette hypothèse de basculement de régime, il est nécessaire de prouver que la vitesse de l'étape de transfert de matière influe sur la vitesse globale du processus de croissance, en présence d'une molécule complexante. Dans un réacteur agité, la vitesse d'agitation influe sur la vitesse de cette étape de transfert de matière [133]. Une étude de la cinétique de croissance des particules, en présence d'acide diglycolique ou de TEDGA, en fonction de la vitesse de l'agitation imposée au milieu, pourrait donc permettre de vérifier cette hypothèse. S'il apparaît une dépendance de la cinétique de croissance par rapport à la vitesse d'agitation, le basculement de régime de croissance de l'oxalate de thorium (IV) serait alors confirmé.

Comme dans le cas de la triéthanolamine, **l'effet des molécules complexantes ne permet pas d'augmentation d'isotropie des particules d'oxalate de plutonium (IV) précipitées.** En effet la TEDGA inhibe la précipitation oxalique du plutonium (IV), tandis que l'acide diglycolique n'influe pas sur la section des plaquettes. Afin de vérifier s'il est possible de faire basculer le régime de croissance cristalline de l'oxalate de plutonium (IV) lors d'une précipitation, il faudrait tester **un additif aux propriétés complexantes envers l'ion Pu⁴⁺, en milieu acide nitrique, intermédiaires entre l'acide diglycolique et la TEDGA.** Il serait également envisageable **d'adapter les conditions d'utilisation de l'acide diglycolique,** lors d'une précipitation oxalique du plutonium (IV), afin de renforcer son influence. **Ces approfondissements permettraient de vérifier si ce mécanisme de basculement de régime de croissance cristalline est transposable de l'oxalate de thorium (IV) à l'oxalate de plutonium (IV).**

3.4 Remarques thermodynamiques

3.4.1 Inhibition de la précipitation oxalique du plutonium par la TEDGA

Lors de la tentative de précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, la présence de cette molécule complexante a entièrement inhibé la formation de l'oxalate de plutonium (IV) (cf CHAPITRE III, 2.4). Le milieu final formé, après le mélange total des trois solutions A, B, et C, est donc composé de 0,04 mol.L⁻¹ de plutonium (IV), 0,08 mol.L⁻¹ de TEDGA et 0,13 mol.L⁻¹ d'acide oxalique, en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹. Il est donc possible d'évaluer les concentrations des complexes Pu(TEDGA)_n(NO₃)₄, avec n = 1 à 3, à partir des constantes de complexation calculées par chimométrie (cf 3.1, Tableau 18), en ne considérant que la complexation de l'ion plutonium (IV) par la TEDGA, et en faisant l'approximation que dans ce milieu ces constantes de complexation sont les mêmes que dans le milieu de l'étude chimométrique (milieu acide nitrique 1 mol.L⁻¹).

Le système d'équations à résoudre est donc le suivant :

$$\beta_1 = \frac{[Pu(TEDGA)(NO_3)_4]}{[Pu^{4+}] \cdot [TEDGA] \cdot [NO_3^-]^4} = 10^3$$

$$\beta_2 = \frac{[Pu(TEDGA)_2(NO_3)_4]}{[Pu^{4+}] \cdot [TEDGA]^2 \cdot [NO_3^-]^4} = 10^{7,4}$$

$$\beta_3 = \frac{[Pu(TEDGA)_3(NO_3)_4]}{[Pu^{4+}] \cdot [TEDGA]^3 \cdot [NO_3^-]^4} = 10^{10,2}$$

Avec :

$$[NO_3^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1},$$

$$[Pu^{4+}] = 0,04 - [Pu(TEDGA)(NO_3)_4] - [Pu(TEDGA)_2(NO_3)_4] - [Pu(TEDGA)_3(NO_3)_4],$$

$$[TEDGA] = 0,08 - [Pu(TEDGA)(NO_3)_4] - 2 \cdot [Pu(TEDGA)_2(NO_3)_4] - 3 \cdot [Pu(TEDGA)_3(NO_3)_4].$$

La résolution de ce système d'équations permet de calculer les concentrations de complexes, et d'évaluer la concentration de plutonium libre en solution :

- $[Pu(TEDGA)(NO_3)_4] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $[Pu(TEDGA)_2(NO_3)_4] = 2,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $[Pu(TEDGA)_3(NO_3)_4] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $[Pu^{4+}]_{\text{libre}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ou **0,2 g.L⁻¹**.

La concentration de plutonium libre ainsi calculée reste supérieure d'un ordre de grandeur à la solubilité de l'oxalate de plutonium (IV), dans ces conditions d'acidité et d'excès oxalique, référencée autour de 10 mg.L⁻¹ de plutonium dissous [49]. Thermodynamiquement, l'oxalate de plutonium (IV) devrait tout de même précipiter dans ce milieu. **La seule complexation du plutonium (IV) par la TEDGA n'explique donc pas l'inhibition de la précipitation oxalique du plutonium en présence de cette molécule, utilisée avec un ratio 2 par rapport à l'actinide.**

Deux explications sont possibles pour justifier de l'inhibition de précipitation observée :

- A cette concentration de plutonium libre, la nucléation de l'oxalate de plutonium (IV) est inhibée cinétiquement, c'est-à-dire que le système est situé dans la zone de métastabilité cinétique de la nucléation (cf ANNEXE 1).
- En présence d'acide oxalique d'autres complexes sont formés en solution, contenant l'ion Pu⁴⁺ et/ou de l'acide oxalique, et/ou de la TEDGA. En considérant également les complexes Pu(IV)–Oxalate (cf CHAPITRE III, 1.3.1), l'ensemble de complexes à considérer est alors entièrement modifié. Cette hypothèse est d'autant plus probable que le spectre d'absorption UV-Visible du mélange, contenant à la fois du plutonium, de l'acide oxalique et de la TEDGA (Fig 99b), ne correspond pas au spectre d'absorption d'une solution contenant uniquement du plutonium (IV), en mélange avec un ratio 2 de TEDGA, sans acide oxalique (Fig 99a – Attention les concentrations de plutonium (IV) ne sont pas les mêmes pour ces deux spectres).

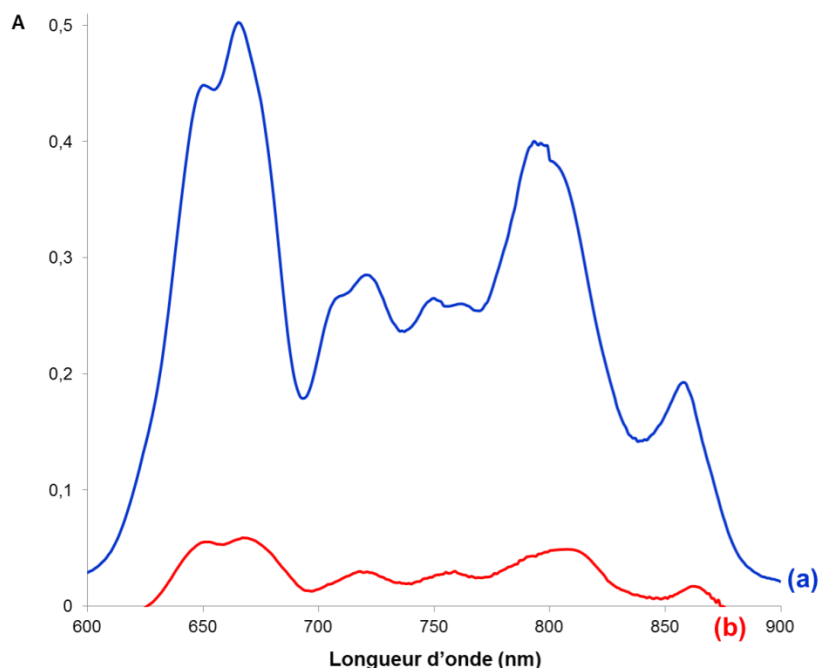


Fig 99 : Spectres d'absorption UV-Visible (a, bleu) D'une solution contenant $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de plutonium (IV), et $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de TEDGA (ratio 2), en milieu acide nitrique 1 mol.L^{-1} , et (b, rouge) Du mélange final des solutions A, B et C lors de la tentative de précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, dilué 20 fois.

3.4.2 Renforcement de l'influence de la complexation

L'utilisation de la méthode A permet d'assurer une complexation préalable entre la molécule ajoutée et l'actinide tétravalent, avant l'injection dans le réacteur. Dans l'idée de proposer des moyens de renforcer cette complexation, et donc l'influence de celle-ci, il est intéressant d'étudier le devenir de ce complexe lors de l'injection de la solution A, contenant l'actinide et le complexant, dans le réacteur. Les calculs suivants, basés sur la thermodynamique, permettent une première approche du sujet.

Soit M l'actinide, L le complexant et β_n la constante de complexation du complexe ML_n . En supposant que l'équilibre de complexation est atteint dans la solution A, il vient l'égalité suivante :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_A}{[M]_A \cdot [L]_A^n} \quad (\text{Eq. 5})$$

L'ajout de la première goutte de solution A dans le vortex correspond, en l'absence de précipitation, à une dilution d'un facteur F de cette solution ($F > 1$). Le quotient de réaction relatif à la complexation devient alors :

$$Q = \frac{\frac{[ML_n]_A}{F}}{\frac{[M]_A}{F} \cdot \frac{[L]_A^n}{F^n}} = F^n \cdot \frac{[ML_n]_A}{[M]_A \cdot [L]_A^n} = F^n \cdot \beta_n \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{Alors : } Q > \beta_n$$

Le quotient de réaction étant supérieur à la constante de complexation, **le système entre l'actinide et le complexant a pour évolution spontanée de réaliser une décomplexation**. Eviter ce phénomène de décomplexation lors de l'injection de la solution A permettrait de renforcer la présence d'actinide sous forme complexée au sein du réacteur, lors de l'injection, et donc de renforcer l'influence de la complexation sur la précipitation oxalique. Pour cela, il faut que le complexant L ne soit pas concerné par le phénomène de dilution, et conserve une concentration constante lors de l'injection d'une goutte de A dans le vortex (dans ce cas, $Q = \beta_n$). La solution la plus adaptée est alors l'utilisation d'une concentration égale d'additif complexant dans les trois solutions A, B, et C, afin d'assurer une concentration constante de complexant dans le réacteur, au cours de la précipitation, et égale à la concentration d'additif dans la solution A.

Il est donc supposé que l'utilisation d'une molécule complexant les actinides tétravalents, ajoutée à concentration égale dans les trois solutions A, B, et C, permettrait d'accentuer l'influence de la complexation sur la morphologie des particules précipitées. Des essais complémentaires pourraient permettre de confirmer cette réflexion et de renforcer l'influence de ce type de molécules sur la morphologie, notamment celle de l'oxalate de plutonium (IV).

4 Mécanisme de type « C »

Le mécanisme de type « C », observé lors de l'utilisation d'acide diglycolique ou de NCP ajoutés en excès dans le réacteur, en amont de l'injection des solutions A et B, se traduit, dans le cas de l'oxalate de thorium (IV), par la formation d'agglomérats fermés quasi-sphériques. Ceux-ci sont constitués de plaquettes carrées époutées, semblables à celles formées lors de la précipitation de référence, liées entre elles par le centre de l'agglomérat (cf 1.2).

Ce phénomène n'est pas sans rappeler les observations réalisées sur la morphologie de l'oxalate de néodyme (III), en présence d'acide nitrilotriméthylphosphonique (NTMP), lors du travail de thèse d'Anne-Lise Vitart [52]. L'oxalate de lanthanide trivalent, de formule $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6, 4 \text{H}_2\text{O}$, se présente généralement sous forme de baguettes (Fig 100a). Lors de l'utilisation de NTMP, des agglomérats fermés, de formule $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6, 12 \text{H}_2\text{O}$, sont obtenus, avec un système de précipitation semblable à celui mis en œuvre lors des précipitations oxaliques d'actinides tétravalents référencées dans ce manuscrit, avec des temps caractéristiques de 10 minutes de précipitation et 10 minutes de mûrissement. Ces agglomérats se présentent sous forme de sphérules, et sont constitués de baguettes liées entre elles par le centre (Fig 100b). La formation de ces agglomérats fermés est associée avec une persistance de phosphore, provenant de l'additif, dans le solide oxalate précipité, ainsi que dans l'oxyde obtenu après calcination (cf CHAPITRE I, 3.4).

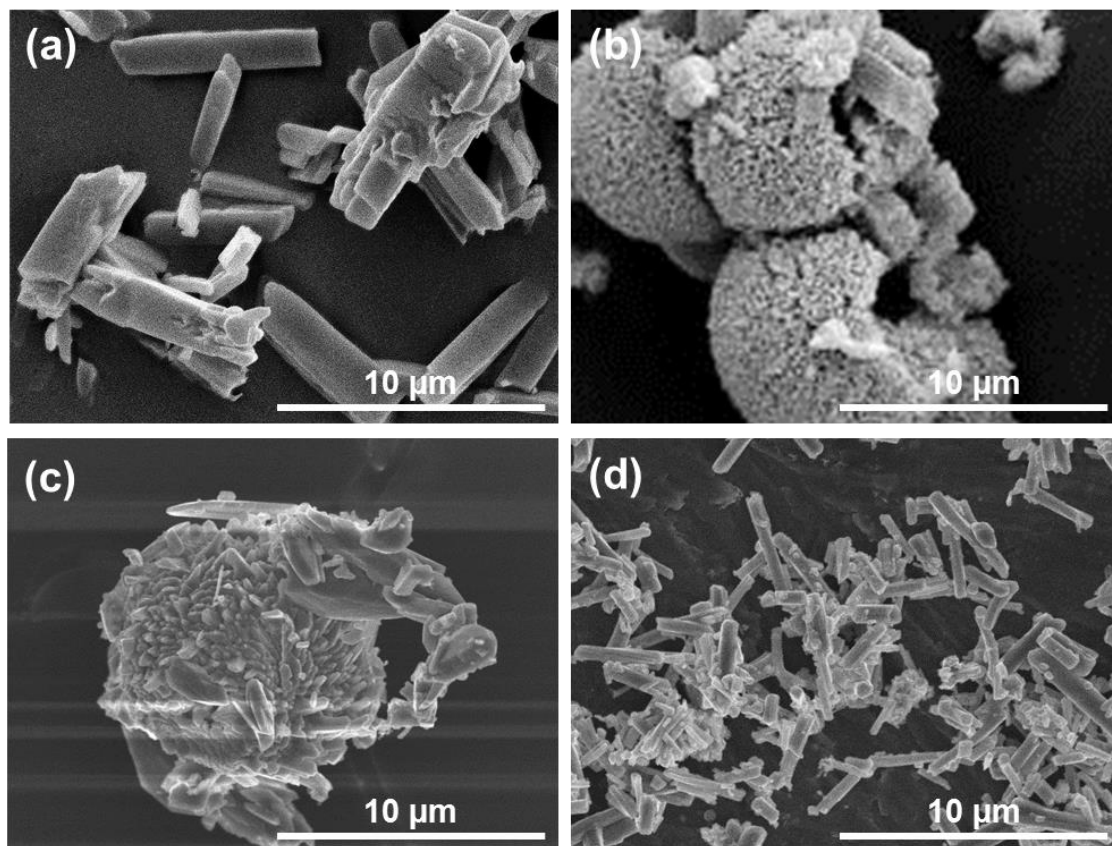


Fig 100 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de néodyme précipités (a) Sans additif, et (b,c,d) En présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), avec un temps de précipitation de 10 minutes et un temps de mûrissement de (b) 10 minutes, (c) 5 heures, et (d) 72 heures.

La similitude entre les modulations de l'oxalate de néodyme (III) et de l'oxalate de thorium (IV) (mécanisme « C ») va dans le sens d'une correspondance entre les modes d'action du NTMP, d'une part, de l'acide diglycolique et de la NCP, d'autre part. C'est pourquoi il a été jugé intéressant de poursuivre quelques investigations autour de ce système Nd(III)/NTMP, en parallèle des études menées sur les actinides tétravalents.

4.1 Mécanisme de modulation de la morphologie de l'oxalate de néodyme (III) par le NTMP

4.1.1 Travaux complémentaires

Afin d'apporter des éléments de compréhension au mécanisme d'évolution de la morphologie de l'oxalate de néodyme (III) en présence de NTMP, des précipitations ont menées en réacteur à effet vortex, avec un protocole reposant sur l'utilisation de 3 solutions. L'acidité nitrique est par contre fixée à 1 mol.L^{-1} , et l'excès oxalique (solution C) est fixé à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le temps de précipitation a été varié de 20 secondes à 10 minutes afin

d'acquérir des informations sur les premiers instants de la précipitation. Le temps de mûrissement a été choisi le plus court possible, à 30 secondes, afin de limiter les évolutions morphologiques pouvant apparaître au cours du mûrissement. Les précipités ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre, spectrométrie de fluorescence des rayons X, spectroscopie infra-rouge, et microscopie électronique à balayage (cf ANNEXE 3).

4.1.2 Résultats d'analyse

Pour les temps de précipitation les plus courts, inférieurs à 5 minutes, le solide précipité est amorphe (Fig 101a,b), et se présente sans morphologie définissable (Fig 102a,b). Pour un temps de précipitation de 5 minutes, les deux phases cristallines de l'oxalate de néodyme, celle « de référence », $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6, 4 \text{H}_2\text{O}$, et l'hydrate supérieur, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6, 12 \text{H}_2\text{O}$, commencent à cristalliser (Fig 101c). La formation de particules de morphologies diverses est associée à cette cristallisation (Fig 102c,d). C'est seulement pour un temps de précipitation de 10 minutes que des agglomérats sous forme de sphérules sont réellement distingués (Fig 102e). Pour ce même temps de précipitation de 10 minutes, l'augmentation du temps de mûrissement jusqu'à 1 minute permet une fermeture plus importante de ces agglomérats (Fig 102f). L'étude de l'évolution de la morphologie en fonction du temps de mûrissement (temps de précipitation constant de 10 minutes) a été réalisée dans le cadre de la thèse d'Anne-Lise Vitart [52], révélant qu'au cours du mûrissement la croissance des baguettes se produit à partir des agglomérats fermés (Fig 100c). Cette croissance continue jusqu'à la perte totale de ces agglomérats et l'obtention de baguettes, observées alors seules et peu agglomérées (Fig 100d).

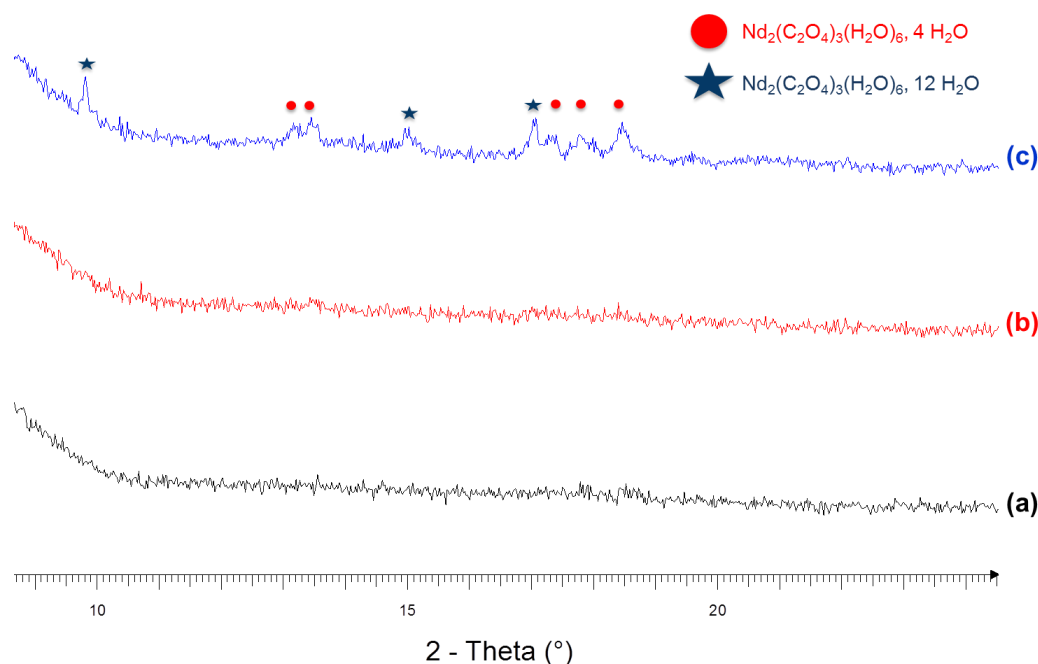


Fig 101 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre d'oxalates de néodyme précipités en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), avec les temps de précipitation de (a, noir) 1 minute, (b, rouge) 3 minutes, et (c, bleu) 5 minutes (temps de mûrissement de 30 secondes).

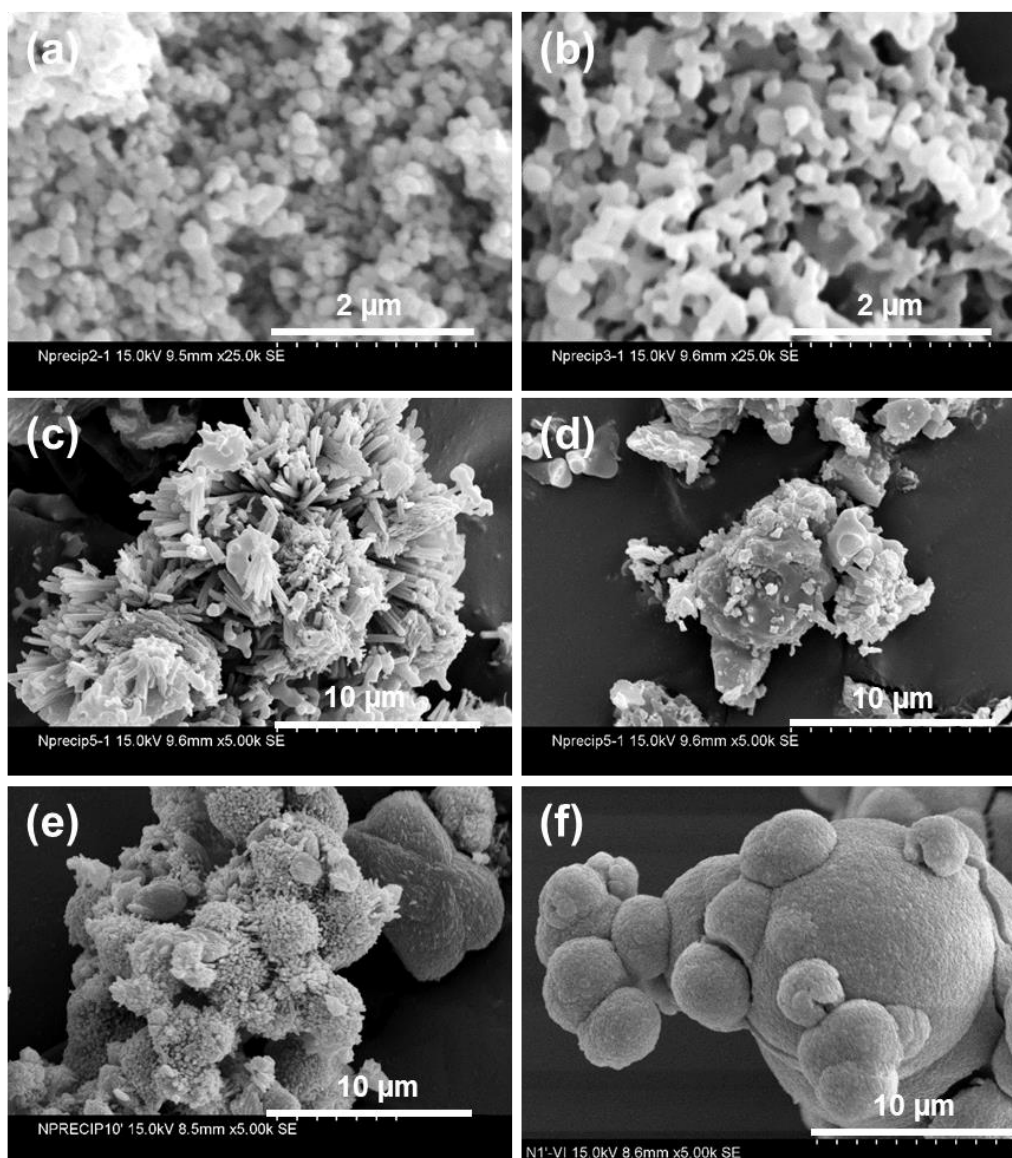


Fig 102 : Micrographies en mode électrons secondaires d'oxalates de néodyme précipités en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), avec un temps de mûrissement de 30 secondes et un temps de précipitation de (a) 2 minutes, (b) 3 minutes, (c,d) 5 minutes, (e) 10 minutes ; et (f) Avec un temps de mûrissement de 1 minute et un temps de précipitation de 10 minutes.

L'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X des précipités obtenus en fonction des temps de précipitation et de mûrissement met en lumière l'existence de 3 paliers (Fig 103). Pour les temps les plus courts, auxquels des morphologies non définies sont observées, la proportion massique de phosphore dans le solide s'élève à 10%, traduisant une persistance importante de l'additif NTMP (*a minima* de fragments) dans le solide précipité. Cette proportion de phosphore tombe à 1% dès lors que les agglomérats sphériques sont formés. Enfin, la disparition de ces agglomérats en faveur de baguettes peu agglomérées correspond à une évacuation quasiment totale du phosphore dans le solide (proportion massique résiduelle de l'ordre de 0,1%).

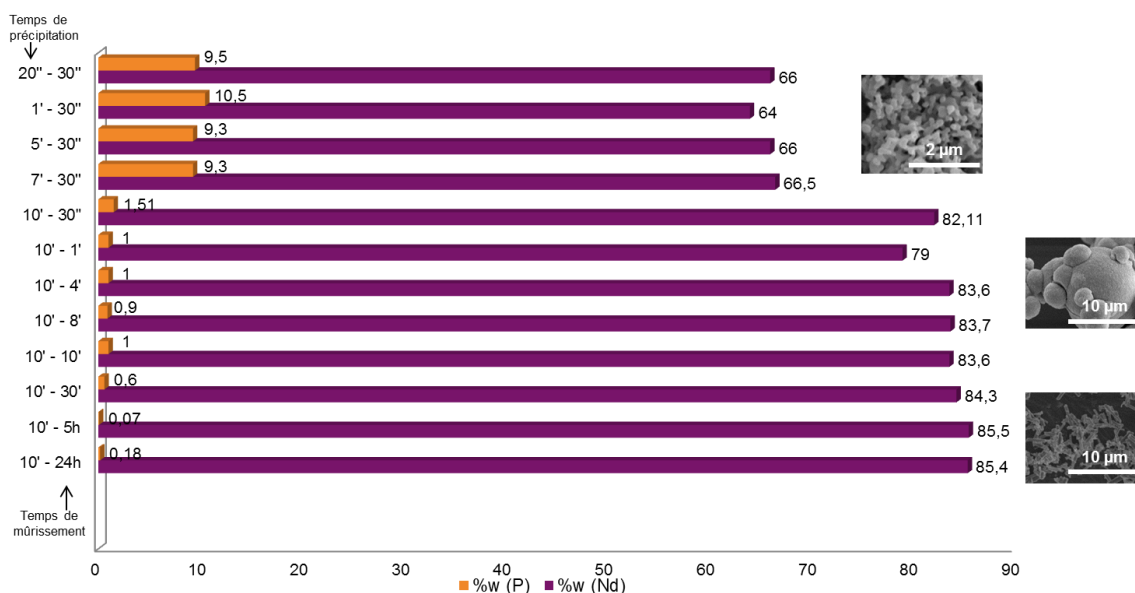


Fig 103 : Proportions massiques en néodyme (%w Nd, violet), et en phosphore (%w P, orange) dans les poudres d'oxalates de néodyme précipitées en présence de NTMP, méthode A, ratio 0,5 ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), en fonction des temps caractéristiques (temps de précipitation et de mûrissement) de la synthèse. En insert : morphologies associées aux différents temps considérés.

4.1.3 Mécanisme postulé

Sur la base de ces résultats, ainsi que des travaux d'Anne-Lise Vitart [52], **il apparaît que la proportion de phosphore dans le solide est directement liée à la morphologie du composé. L'évolution en fonction du temps de la morphologie du solide précipité en présence de NTMP (Fig 104) témoigne de la formation d'un précipité initial composé de néodyme, d'oxalate et de phosphonate, et d'une évolution en trois étapes selon le mécanisme suivant [137] :**

- Formation d'un composé amorphe contenant le néodyme, l'oxalate, et le phosphonate.
- Formation des agglomérats composés de l'hydrate supérieur de l'oxalate de néodyme, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$, $12 \text{ H}_2\text{O}$, autour de ces « cœurs chargés » en néodyme. En effet, il est à rappeler que la nucléation secondaire est plus favorable cinétiquement que la nucléation primaire [133] [138]. La nucléation de l'oxalate de néodyme serait donc réalisée à partir de « cœurs chargés » en néodyme. Même s'il s'agit de nucléation à partir de particules solides, ce mode de nucléation peut-être rapproché des modèles de nucléation dits « en deux étapes » [139].

- Croissance des baguettes à partir de ces agglomérats fermés, et vers l'extérieur. Cette croissance est réalisée vers le milieu liquide libre, où la concentration des éléments nécessaires à la cristallisation (molécules d'oxalate et d'eau) est la plus élevée. Les molécules d'eau représentant à la fois le solvant de précipitation, ainsi qu'un des éléments constitutifs du solide, l'intégration de ces molécules à la structure peut avoir une forte influence sur le mécanisme de croissance associé à la formation de ces baguettes [140] [141]. La croissance de celles-ci est poursuivie jusqu'à épuisement du « cœur chargé » en néodyme. Une fois celui-ci entièrement vidé, les baguettes ne sont plus liées et apparaissent donc désagglomérées.

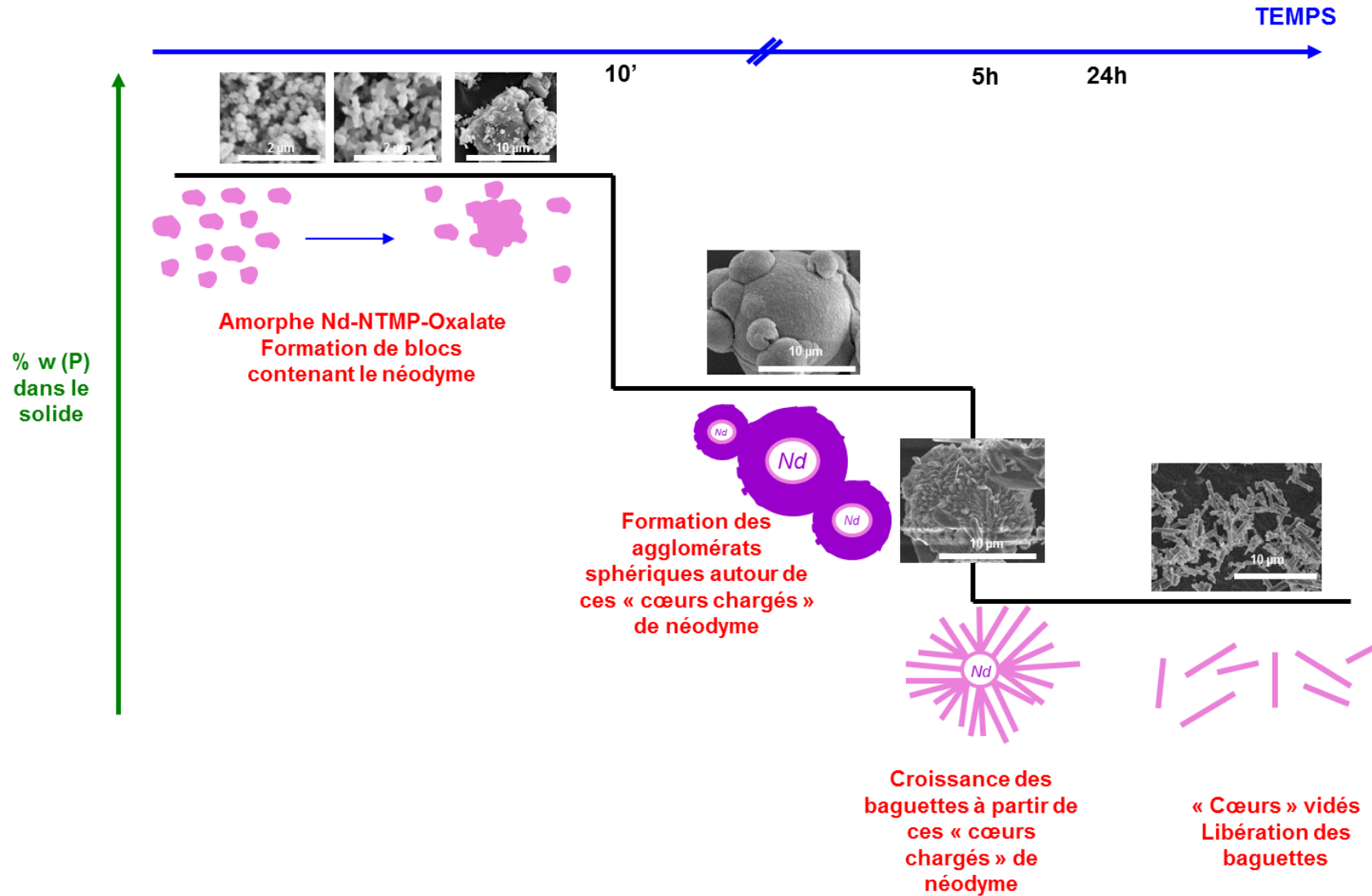


Fig 104 : Représentation schématique de l'évolution de la morphologie de l'oxalate de néodyme lors d'une précipitation en présence de NTMP, en fonction du temps et de la proportion massique de phosphore dans le solide final (%w P).

4.2 Proposition du mécanisme « C » pour les oxalates d'actinides tétravalents : Mécanisme de précipitation combinée

En considérant que l'oxalate de néodyme (III) se présente sous forme de baguettes, tandis que l'oxalate de thorium (IV) se présente sous forme de plaquettes carrées, l'impact de la NCP et de l'acide diglycolique sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) peut sembler comparable à celui du NTMP sur la morphologie de l'oxalate de néodyme (III).

Le mécanisme associé à cet impact repose donc sur la formation, lors de la première étape de la précipitation, d'un solide constitué à la fois de l'additif, de l'actinide et de l'oxalate. Les données de la littérature indiquent que la NCP est une molécule précipitante des actinides tétravalents [72]. Cette molécule possède donc les propriétés précipitantes requises pour cette première étape. L'acide diglycolique possède, pour sa part, des propriétés de complexation combinée des actinides. En effet, la formation possible de complexes d'uranium hexavalent contenant deux ligands carboxylate différents, dont le diglycolate, a été démontrée [120]. De même, la constante de complexation β_{111} d'un complexe combiné entre le plutonium (IV), le diglycolate et l'EDTA, a pu être mesurée à $\log(\beta_{111}) = 35$ [119], révélant la stabilité de ce type de complexes. Pour ces deux molécules il est donc possible de postuler un mécanisme d'action sur la morphologie similaire à celui proposé précédemment pour le système Nd(III)–NTMP–Oxalate (Fig 104) :

- **Précipitation combinée** d'un composé contenant l'additif (NCP ou acide diglycolique), l'actinide, et l'oxalate.
- **Nucléation de l'oxalate d'actinide tétravalent à partir de ce précipité combiné.** Le précipité combiné fait alors office de « cœur chargé » en actinide.
- **Croissance des plaquettes carrées d'oxalate d'actinide tétravalent à partir de ces « cœurs chargés » en actinide.** Les morphologies obtenues lors des précipitations oxaliques de thorium (IV) réalisées en présence de NCP ou d'acide diglycolique correspondraient donc à cette étape.
- **Fin de la consommation du « cœur chargé » en actinide, désagglomération des plaquettes carrées.** La désagglomération observée des plaquettes carrées de l'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP pourrait donc correspondre à cette dernière étape.

Pour confirmer que les effets de la NCP et de l'acide diglycolique répondent effectivement à ce mécanisme, il serait nécessaire de réaliser une étude de l'influence des temps caractéristiques de la précipitation sur les modulations morphologiques référencées.

Ce passage par un composé intermédiaire, appelé ici précipité combiné, dans le mécanisme de précipitation d'un solide d'intérêt, est une voie d'étude développée dans l'industrie pharmaceutique, dans le but de contrôler la morphologie de poudres synthétisées [142].

5 Différences entre les systèmes oxalate de thorium (IV) et oxalate de plutonium (IV)

De nombreuses différences dans l'influence des additifs retenus ont été relevées lors de la transposition du système oxalate de thorium (IV) au système oxalate de plutonium (IV). Cependant, les mesures complémentaires, ainsi que les propositions de mécanismes décrites, permettent de réaliser quelques commentaires supplémentaires sur la différence entre les deux systèmes étudiés :

- Dans les conditions d'acidité et d'excès oxalique mises en œuvre, **la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) et celle de l'oxalate de plutonium (IV) sont différentes.** En effet, rapportée en concentration d'actinide dissous, la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) a été mesurée à $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ (cf 2.2.1), tandis que celle de l'oxalate de plutonium (IV) est référencée à environ 10 mg.L^{-1} [3]. Cette différence de solubilité peut expliquer notamment les écarts de rendement de précipitation oxalique pour ces deux systèmes, avec par exemple une inhibition totale de la précipitation du plutonium (IV) en présence de TEDGA. Dans le cas de l'utilisation de NMP en tant que solvant partiel, la solubilité est nécessairement modulée par la modification du solvant. Cependant cette solubilité plus élevée de l'oxalate de plutonium (IV) peut également expliquer qu'en présence de NMP seule la phase solvatée, de formule $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NMP}), 2 \text{ H}_2\text{O}$, est précipitée (pour rappel un mélange entre cette phase et l'oxalate de thorium hexahydraté est obtenu dans le cas du thorium (IV)).
- La structure de l'oxalate de plutonium (IV) de référence est décrite dans une symétrie monoclinique C, associée à la formation de plaquettes carrées non épointées. Cette maille est donc différente de celle de l'oxalate de thorium (IV) de référence (triclinique P), et la corrélation entre symétrie de la structure et morphologie n'est pas la même entre les deux systèmes, puisque pour l'oxalate de thorium (IV), une maille monoclinique C est associée à un arrondissement de la section des plaquettes. Cette différence est probablement liée à la différence de solubilité de ces deux systèmes. En effet, la précipitation oxalique du plutonium (IV) est réalisée dans des conditions de sursaturation moins fortes que la précipitation de l'oxalate de thorium (IV), facilitant la formation d'une structure plus symétrique. **A partir de ces considérations, il est possible d'envisager que la modulation de la section des plaquettes de l'oxalate de plutonium (IV) nécessite de moduler la métrique de la structure associée.**
- Aucun arrondissement de la section des plaquettes n'a été mis en évidence dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV), lors d'une précipitation en présence d'acide diglycolique. **Il est donc envisageable que les conditions d'utilisation de l'acide diglycolique lors de la précipitation oxalique du plutonium (IV) ne permettent**

pas un basculement du régime de croissance, si ce basculement est réalisable dans le cas du plutonium (IV). D'autres conditions d'utilisation de l'acide diglycolique, ou l'utilisation d'un complexant du plutonium (IV) intermédiaire entre l'acide diglycolique et la TEDGA, pourraient permettre de réaliser ce basculement de régime de croissance de l'oxalate de plutonium (IV). De même, les plaquettes d'oxalate de plutonium (IV) ne présentent pas de dimension réduite sous l'action de la TEA. **L'évolution de la cinétique de croissance liée à la présence de TEA est donc potentiellement différente pour les deux actinides considérés.** Une étude des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la précipitation, en continu, de l'oxalate de plutonium (IV) en présence d'additifs permettrait de rationaliser ces différences entre les deux systèmes, notamment concernant la cinétique de croissance.

- Les protocoles de précipitation oxalique du thorium (IV) et du plutonium (IV) mis en œuvre sont différents, les débits d'injection des solutions d'alimentation étant divisés par deux dans le cas du plutonium (IV). **Cette différence de protocole, associée à la différence de solubilité de ces deux systèmes, induit une évolution différente de la sursaturation de l'oxalate d'actinide au sein du réacteur.** Cette évolution différente de la sursaturation impacte alors les vitesses de toutes les étapes de la cristallisation (nucléation, croissance, agglomération). **Tous les mécanismes d'action proposés des additifs sont donc modulés par cette différence d'évolution de la sursaturation au cours de la précipitation.** Pour exemple, lors de l'utilisation de NCP, agissant suivant le mécanisme supposé de précipitation combinée, il est possible qu'au moment de la filtration l'avancement soit différent dans le cas du thorium (IV) et du plutonium (IV). En effet, dans le cadre de ce mécanisme, la morphologie observée de l'oxalate de thorium (IV) correspondrait à l'étape de croissance des plaquettes à partir des « cœurs chargés » en actinide. Dans le cas du plutonium (IV), la désagglomération observée correspondrait alors à la fin de l'évolution, une fois les « cœurs chargés » épuisés et les plaquettes libérées.
- **Il est à noter également que les propriétés des ions Pu⁴⁺ et Th⁴⁺ sont différentes (cf ANNEXE 2).** En effet, les ions Th⁴⁺ ont, quelle que soit la coordinence, un rayon ionique plus important que leurs homologues Pu⁴⁺ [90], du fait d'une charge du noyau plus importante dans le cas du plutonium. Cette modulation rend l'ion Pu⁴⁺ moins polarisable, et donc plus dur suivant la théorie HSAB, que l'ion Th⁴⁺. Ces différences peuvent induire un comportement différent de ces deux ions vis-à-vis de la complexation, en termes à la fois de stoechiométrie et de stabilité des complexes formés en solution. Ces différences de propriétés peuvent également expliquer la précipitation du plutonium (IV) avec certains additifs (TEDGA, tartrate de DACH), précipitation qui n'était pas réalisée pour le thorium (IV). L'absence de données de complexation comparables entre les deux systèmes ne permet pas, à l'heure actuelle, de développer cette réflexion de manière plus importante.

- **Enfin, le plutonium possède des propriétés d'oxydoréduction que ne présente pas le thorium, dont le seul degré d'oxydation stable est le degré tétravalent.** Pour comprendre les différences liées à la transposition du thorium (IV) au plutonium (IV), l'étude de l'influence de ces propriétés sur les différents modes d'action liés aux additifs est une voie importante à explorer.

Afin d'envisager une possible utilisation d'additifs dans le cadre d'un procédé industriel de traitement–recyclage des actinides, la compréhension des différences relevées lors de la transposition du thorium (IV) au plutonium (IV) est une perspective d'importance. Cette compréhension implique nécessairement une étude plus profonde du mode d'action lié à chaque additif. **En effet, des mécanismes bien compris permettront d'expliquer les différences de comportement vis-à-vis des additifs entre l'oxalate de thorium (IV) et l'oxalate de plutonium (IV) et permettront également de prédire les possibilités de transposition de la méthodologie sur d'autres systèmes d'oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides.**

6 Conclusions

Dans un objectif de compréhension des mécanismes d'action des additifs sur la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents, des études complémentaires ont été réalisées. Celles-ci ont été basées sur des précipitations supplémentaires d'oxalates de thorium (IV), en modifiant les conditions d'ajout des additifs. Des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV) ont également été menées pour permettre le calcul des paramètres cinétiques de la précipitation : cinétique de nucléation, cinétique de croissance et noyau d'agglomération. De plus, le paramètre thermodynamique, correspondant à la solubilité de l'oxalate de thorium (IV) dans les différents milieux en présence d'additif, a été mesuré par dissolution. Parallèlement à ces expériences, la complexation de l'ion Pu^{4+} par la TEDGA et par l'acide diglycolique a été étudiée par analyse chimométrique afin d'apporter des éléments supplémentaires au mécanisme lié à la complexation des actinides par l'additif. Enfin, des études complémentaires ont été réalisées sur la précipitation de l'oxalate de néodyme (III) en présence de NTMP, afin de renforcer la connaissance, déjà importante, du mécanisme de modulation de la morphologie associé. En effet, ce mécanisme de modulation de la morphologie apparaît potentiellement similaire à celui correspondant à l'influence de la NCP et de l'acide diglycolique sur la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents. A partir de toutes les informations déduites des différentes études réalisées, les mécanismes liés à chaque additif ont pu être proposés. Ceux-ci sont les suivants :

- **Décomposition des molécules en monocations azotés et diminution de l'acidité du milieu**, dans le cas de l'utilisation de molécules basiques présentant des liaisons C–N terminales ou instables.

- **Solvatation de la structure**, dans le cas de l'utilisation de NMP en conditions de solvant partiel.
- **Diminution de la cinétique de croissance cristalline**, permettant la réduction de la taille des particules d'oxalate de thorium (IV), dans le cas de l'utilisation de triéthanolamine. Une adsorption de TEA à la surface de la particule est supposée dans ce cadre. Ce mécanisme n'est *pour l'instant* pas reproduit dans le cas du plutonium (IV), la TEA produisant une désagglomération des plaquettes de celui-ci. Le même type d'étude des paramètres de la précipitation que celle réalisée sur le thorium (IV) pourrait être mis en œuvre sur l'oxalate de plutonium (IV) afin d'appréhender les différences de comportement de ces deux systèmes.
- **Effet de sel à caractère chaotropique**, permettant la désagglomération des particules d'oxalate de thorium (IV) lors de l'utilisation de sels de diaminocyclohexane ou de guanidinium. Ce mécanisme n'a pas pu être reproduit, *pour l'instant*, dans le cas du plutonium (IV). L'utilisation d'un sel ne précipitant pas avec l'ion Pu^{4+} permettrait de statuer sur la possible transposition de cet effet au système oxalate de plutonium (IV).
- **Mécanisme lié à la complexation préalable de l'actinide par l'additif, induisant un basculement du régime de croissance cristalline vers un régime intermédiaire** (contrôlé à la fois par le transfert de matière et par l'intégration), permettant la précipitation de particules d'oxalate de thorium (IV) de morphologie plus isotrope, dans le cas de l'utilisation de la TEDGA ou de l'acide diglycolique suivant la méthode A. Ce mécanisme n'est *pour l'instant* pas reproduit dans le cas du plutonium (IV). L'adaptation des conditions d'utilisation de l'acide diglycolique, afin de renforcer son influence, ou l'utilisation d'un complexant intermédiaire entre la TEDGA et l'acide diglycolique, permettrait d'évaluer s'il est possible de produire, par ajout d'un additif complexant lors de la précipitation, un basculement du régime de croissance cristalline de l'oxalate de plutonium (IV).
- **Mécanisme de précipitation combinée, incluant la formation d'un composé intermédiaire aux premiers instants de la précipitation**. Ce composé intermédiaire, le précipité combiné, contiendrait à la fois l'additif (NCP ou acide diglycolique), l'actinide, et l'oxalate. La nucléation et la croissance de l'oxalate d'actinide seraient alors réalisées à partir de ce précipité combiné. Ce mécanisme est proposé par analogie avec le mécanisme démontré d'évolution de la morphologie de l'oxalate de néodyme (III) en présence de NTMP.

Les mécanismes proposés dans ce chapitre n'ont pas vocation à être parfaitement représentatifs des évolutions réelles et complexes se produisant dans le réacteur lors de la précipitation. En effet, ces propositions ont été avancées sur la base de

l'ensemble des études réalisées lors de ce travail de thèse, et manquent à l'heure actuelle d'une étude plus approfondie visant une compréhension plus complète de leur expression.

Cependant, ces propositions de mécanismes représentent une base de travail intéressante, ayant notamment permis une première discussion des différences relevées au niveau de l'influence des additifs lors de la transposition du système oxalate de thorium (IV) au système oxalate de plutonium (IV). **Des études complémentaires pourront donc être menées, à partir des propositions réalisées, pour faire évoluer la connaissance de ces mécanismes, et surtout pour permettre de trouver les conditions opératoires permettant de renforcer l'impact des additifs sur la morphologie des oxalates d'actinides précipités.**

Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour objectif, dans le cadre des recherches sur le traitement – recyclage des combustibles nucléaires du futur, **de réaliser la modulation de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents, obtenus par précipitation en milieu nitrique sous la forme de plaquettes carrées de quelques micromètres d'arête.**

Les recherches bibliographiques concernant les différents moyens de moduler la morphologie, répertoriés dans le cas général, puis dans le cas particulier des actinides, ont permis d'axer ce travail autour d'une méthode encore jamais envisagée dans le cas de la précipitation des oxalates d'actinides tétravalents : **l'ajout d'additifs complexant l'actinide dans le milieu de précipitation.** Du fait des propriétés requises de l'oxyde final, un cahier des charges pour les additifs a été défini. Ainsi, seuls les composés organiques « CHON » ont été considérés afin d'éviter toute persistance d'atomes provenant de l'additif dans l'oxyde final. A partir de ce cahier des charges et des recherches bibliographiques, **différentes familles de molécules organiques ont été sélectionnées pour jouer le rôle d'additif lors de la précipitation oxalique** : les acides carboxyliques, les amides (monoamides, malonamides, diglycolamides, pyrrolidones), les acides aminés, les acides hydroxamiques ainsi que les molécules séquestrantes. Certaines molécules présentant des aptitudes à la modulation de la morphologie mais sans propriétés complexantes envers les actinides tétravalents ont également été retenues. Il s'agit de la guanidine, de l'hexaméthylène tétramine, ainsi que de molécules appartenant à la famille des alcools (méthanol, mannitol, glycérol, triéthanolamine), des diamines 1,2, ou encore des hydrazides.

Les premières études ont été réalisées sur la précipitation de l'oxalate de thorium (IV), cet actinide présentant un degré d'oxydation unique et une radiotoxicité plus faible que celle du plutonium. Environ un quart des additifs testés s'est montré sans effet sur la structure (triclinique) ou la morphologie (plaquettes carrées épointées) de l'oxalate de thorium (IV), et autant ont présenté un effet très limité, attestant de la robustesse de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents. **Les autres additifs présentent un impact qui dépend de la nature de la molécule utilisée. Ainsi, la présence de molécules azotées basiques ou de N-méthylpyrrolidone se traduit par une transformation de la structure de l'oxalate précipité.** Dans le cas des molécules basiques présentant des liaisons C–N terminales ou instables, un oxalate double de formule $(M)_2An^{IV}_2(C_2O_4)_5 \cdot x H_2O$, précipitant sous forme de bâtonnets hexagonaux de 100 à 200 nm de long, est obtenu. La présence de monocations azotés, notés M^+ , dans le solide formé, est issue de la décomposition de l'additif. L'utilisation de N-méthylpyrrolidone en tant que solvant partiel conduit à **une insertion de la molécule dans la structure et à la formation d'une phase cristalline inconnue, de formule supposée $An(C_2O_4)_2(NMP) \cdot 2 H_2O$** , en mélange avec l'oxalate de thorium (IV) de référence. Des agglomérats sphériques, d'environ 1 μm de diamètre et constitués de plaquettes et de baguettes de dimensions submicroniques, sont alors obtenus.

Il a également été montré que la présence de certains alcools (triéthanolamine, glycérol et méthanol) permet d'affecter la section des plaquettes obtenues et de réduire leur taille. Dans le cas de la triéthanolamine et du glycérol, la réduction de taille s'accompagne d'une section carrée bien définie des plaquettes précipitées, associée à une maille monoclinique P de même volume que la maille triclinique P de l'oxalate de thorium de

référence. Il a été démontré, à partir des précipitations en continu, **que les modulations observées en présence de triéthanolamine s'expliquent par une réduction de la cinétique de croissance des particules d'oxalate de thorium (IV) sous l'action de cette molécule.** Dans le cas du méthanol, les plaquettes précipitées se présentent sous forme de disques, mettant en évidence **une augmentation de l'isotropie de leur croissance dans les deux directions de la section.** Cette augmentation de l'isotropie dans la section est aussi observée au niveau de la structure, représentée dans une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m. De manière générale, la réduction des dimensions des plaquettes est associée à un renforcement de l'agglomération.

A l'inverse, **l'utilisation de sels de diaminocyclohexane, ou de carbonate de guanidinium, conduit à une désagglomération des plaquettes carrées époinçonnées de l'oxalate de thorium (IV) précipité. Cette désagglomération est attribuée au caractère chaotropique de ces sels.**

L'ajout de molécules complexantes en solution, acide diglycolique ou N,N,N',N'-tétraéthylidiglycolamide (TEDGA), **a permis une augmentation de l'isotropie de la morphologie des particules, d'autant plus marquée que la complexation entre l'additif et l'actinide est importante :** formation de disques en présence d'acide diglycolique, formation de cylindres en présence de TEDGA (la TEDGA étant, des deux molécules, la plus complexante en milieu acide nitrique). Dans le cas de la TEDGA, la structure de l'oxalate de thorium (IV) précipité s'affine dans une maille monoclinique C. Il a été démontré que la présence d'acide diglycolique induisait une diminution de la cinétique de nucléation, associée à une augmentation de la vitesse de croissance. **Ces impacts ont donc été liés à la complexation de l'actinide par l'additif, et ont pu être attribués à un basculement de régime de croissance cristalline vers un régime intermédiaire, contrôlé à la fois par le transfert de matière et par l'intégration, lorsque le thorium (IV) est injecté dans le réacteur sous une forme complexée par l'additif.**

Enfin des agglomérats fermés quasi-sphériques, composés de plaquettes carrées époinçonnées liées entre elles par le centre, ont été obtenus lorsque de la N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) ou de l'acide diglycolique ont été ajoutés, en excès, dans le réacteur avant l'injection de l'actinide et de l'acide oxalique. La NCP présentant des propriétés de précipitation des actinides tétravalents, et l'acide diglycolique des propriétés de complexation, **un mécanisme de précipitation combinée a été proposé pour expliquer cette influence, basé sur la formation initiale, dans les premiers instants de la réaction, d'un précipité à ligands-mixtes composé de l'actinide, de l'additif et d'ions oxalate.** La nucléation et la croissance de l'oxalate de thorium (IV) seraient alors réalisées à partir de ce précipité initial. La présence d'acide diglycolique peut favoriser l'isotropie de la morphologie de l'oxalate de thorium (IV) et la formation d'agglomérats fermés, **laissant supposer que cette molécule agit suivant les deux mécanismes : précipitation initiale d'un composé à ligands-mixtes et basculement du régime de croissance cristalline.**

Le grand nombre de précipitations réalisées sur le système oxalate de thorium (IV) a permis d'avoir le recul nécessaire pour envisager une transposition à l'oxalate de plutonium (IV). **A partir de la nature et de l'importance de l'impact réalisé sur la morphologie de l'oxalate de thorium (IV), 6 additifs ont été sélectionnés pour cette transposition :** la N-

méthylpyrrolidone (NMP), la triéthanolamine (TEA), le tartrate de diaminocyclohexane (DACH), la N,N,N',N'-tétraéthylglycolamide (TEDGA), la N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) et l'acide diglycolique.

La transposition à l'oxalate de plutonium (IV) a permis d'étudier l'effet de ces composés sur ce système mais également de comparer les influences des molécules sur les deux systèmes étudiés. Ainsi, **l'effet de solvatation de la NMP a été transposé du thorium (IV) au plutonium (IV)**, avec insertion de NMP dans la structure et formation d'agglomérats de sphérules. Par contre, la phase inconnue a été obtenue seule en phase solide. **La solubilité plus importante de l'oxalate de plutonium (IV) en solution, par rapport à celle de l'oxalate de thorium (IV), pourrait être à l'origine de cette différence.** Cette différence de solubilité peut également être à l'origine de **l'inhibition de la précipitation oxalique du plutonium (IV) en présence de TEDGA.**

Dans tous les autres cas, un oxalate de plutonium (IV) a été précipité, sans que la symétrie de la structure ne soit modifiée par l'utilisation des additifs. **La morphologie, la section ou les dimensions des plaquettes d'oxalate de plutonium (IV) obtenues ne sont également pas affectées.** L'influence des additifs sur la cinétique de croissance des particules n'est donc potentiellement pas identique, dans le cas de l'oxalate de plutonium (IV), à ce qui a été démontré dans le cas de l'oxalate de thorium (IV). Par exemple, une désagglomération des particules, sans affecter leur section et leur taille, est réalisée en présence de triéthanolamine. **Le mécanisme d'action de la TEA sur l'oxalate de plutonium (IV) est donc probablement différent du mécanisme de réduction de la cinétique de croissance mis en évidence sur l'oxalate de thorium (IV).** De même, il apparaît qu'en présence d'acide diglycolique le basculement de régime de croissance vers un régime intermédiaire n'est pas réalisé. Une optimisation des conditions d'utilisation de cet additif, ou l'utilisation d'un additif aux capacités complexantes intermédiaires entre l'acide diglycolique et la TEDGA, serait nécessaire afin de conclure sur la faisabilité d'un basculement du régime de croissance cristalline de l'oxalate de plutonium (IV) *via* l'ajout d'additifs complexants.

L'effet de la NCP est également différent sur l'oxalate de plutonium (IV), sur lequel la NCP produit une désagglomération des particules, contrairement à une formation d'agglomérats fermés pour l'oxalate de thorium (IV). **Cet effet de la NCP pourrait correspondre à la dernière étape du mécanisme proposé de précipitation combinée, mais également répondre à un mécanisme différent.**

Il est à noter également que **le plutonium (IV) précipite directement avec la TEDGA et le tartrate de DACH,** précipitation non réalisée avec le thorium (IV). Dans le cas du tartrate de DACH, cette précipitation est associée à l'absence de l'effet de désagglomération observé avec ce sel sur l'oxalate de thorium (IV).

La transposition de l'effet des additifs du système oxalate de thorium (IV) au système oxalate de plutonium (IV) n'est donc pas directe, puisque à la fois des similitudes et des différences d'impact des additifs sont reportées. De nombreuses différences existant entre les deux systèmes, une optimisation des conditions d'utilisation des

additifs lors de la précipitation oxalique du plutonium (IV) est nécessaire afin de renforcer leur influence sur la morphologie de ce système. Il est cependant important de remarquer qu'aucun des additifs sélectionnés sur la base de l'étude sur le thorium (IV) n'est sans effet sur le plutonium (IV).

L'étude de ces impacts et des mécanismes d'action des additifs a pour double objectif de trouver les conditions adéquates au renforcement de l'influence des additifs, et également de décrire une méthodologie d'utilisation des additifs et d'étude des mécanismes d'action de ceux-ci transposable à la modulation de la morphologie d'autres systèmes d'oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides. La perspective principale à ce travail est donc de poursuivre les études, de manière pluridisciplinaire, afin d'affiner la compréhension des mécanismes d'action, et d'exploiter celle-ci pour répondre aux objectifs fixés.

Pour cela, **les précipitations en continu sont à poursuivre** sur le système oxalate de thorium (IV) afin de prouver le basculement de régime de croissance cristalline, et d'étudier l'influence d'autres additifs sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la précipitation. Ces précipitations sont à étendre, dans le même objectif, au système oxalate de plutonium (IV), afin notamment de comprendre les différences de comportement entre les deux systèmes vis-à-vis des additifs. Pour les composés dont l'action supposée répond au mécanisme de précipitation combinée, **une étude de la structure et de la morphologie en fonction des temps caractéristiques de la précipitation** est nécessaire à une description plus complète du mécanisme associé. Pour aller plus loin, **le couplage d'études entre les mécanismes de précipitation et l'hydrodynamique du vortex** est envisageable, afin de cibler les zones du vortex dans lesquelles les additifs ont un impact sur la cristallisation. A partir d'une connaissance des mécanismes affinée, **des molécules présentant les propriétés les plus propices à la modulation de la morphologie** pourraient être synthétisées et testées lors de précipitations oxaliques. Enfin, la méthodologie mise en place d'étude multidisciplinaire de l'influence des additifs sur la précipitation oxalique pourra être transposée à d'autres systèmes chimiques et notamment d'autres oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides.

Références bibliographiques

-
- [1] CEA Direction de l'Energie Nucléaire, *Le Traitement-Recyclage Du Combustible Nucléaire Usé*, **2008**.
- [2] G.A. Burney, J.W. Congdon, *Savannah River Laboratory Report*, **1982**, DP1621.
- [3] J. Hála, J.D. Navratil, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **2001**, 30, 531.
- [4] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 444–445, 594.
- [5] <https://www.gen-4.org>, online, **2017**.
- [6] R. Taylor, *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*, Woodhead, Elsevier, **2015**.
- [7] N. Vigier, Etude Des Transitions de Phase Au Cours Du Traitement Thermique de La Co-Conversion Oxalique D'actinides En Oxyde, *Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologies de Lille*, **2007**.
- [8] L. De Almeida, S. Grandjean, M. Rivenet, F. Patisson, F. Abraham, *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 4680.
- [9] L. Duviébourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2008**, 181, 1899.
- [10] M. Bauer, *Techniques de l'Ingénieur*, **2004**, AF 3640.1.
- [11] M. Jehannin, About the Role of Physico-Chemical Properties and Hydrodynamics on the Progress of a Precipitation Reaction: The Case of Cerium Oxalate Particles Produced during Coalescence of Drops, *Thèse de doctorat Université de Montpellier et Université de Potsdam*, **2015**.
- [12] T. Hirai, N. Okamoto, I. Komasaawa, *Langmuir*, **1998**, 14, 6648.
- [13] I. u. Haq, F. Haider, *Materials Letters*, **2009**, 63, 2355.
- [14] X. Wei, J. Yang, Z. Li, Y. Su, D. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**, 401, 107.
- [15] P. Sayan, S. Titiz Sargut, B. Kiran, *Crystal Research and Technology*, **2009**, 44, 807.
- [16] K. Visuri, E. Kaipainen, J. Kivimäki, H. Niemi, M. Leisola, S. Palosaari, *Bio/Technology*, **1990**, 8, 547.
- [17] C. Zhong, Z. Deng, R. Wang, Y. Bai, *Crystal Growth & Design*, **2015**, 15, 1602.
- [18] S. Wang, F. Gu, C. Li, H. Cao, *Journal of Crystal Growth*, **2007**, 307, 386.
- [19] C.R. Li, M.Y. Cui, Q.T. Sun, W.J. Dong, Y.Y. Zheng, K. Tsukamoto, B.Y. Chen, W.H. Tang, *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 504, 498.
- [20] Y. Cui, X. Lai, L. Li, Z. Hu, S. Wang, J.E. Halpert, R. Yu, D. Wang, *ChemPhysChem*, **2012**, 13, 2610.
- [21] P. Bowen, O. Pujol, N. Jongen, J. Lemaître, A. Fink, P. Stadleman, H. Hofmann, *Nanoscale*, **2010**, 2, 2470.
- [22] L. Tunik, L. Addadi, N. Garti, H. Füredi-Milhofer, *Journal of Crystal Growth*, **1996**, 167, 748.
- [23] J. Yu, M. Lei, B. Cheng, X. Zhao, *Journal of Crystal Growth*, **2004**, 261, 566.
- [24] R. Ranjan, S. Vaidya, P. Thaplyal, M. Qamar, J. Ahmed, A.K. Ganguli, *Langmuir*, **2009**, 25, 6469.
- [25] S. Vaidya, P. Rastogi, S. Agarwal, S.K. Gupta, T. Ahmad, A.M. Antonelli, K. V.

- Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 12610.
- [26] J. Romann, V. Chevallier, A. Merlen, J.C. Valmalette, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 5068.
- [27] F. Behnoudnia, H. Dehghani, *Inorganic Chemistry Communications*, **2012**, 24, 32.
- [28] <https://goldbook.iupac.org>, online, **2014**.
- [29] P. Vijaya, S. Gopi, A.H. Wani, M. V. Rajasekharan, V.K. Subramanian, *Advanced Powder Technology*, **2012**, 23, 771.
- [30] H. He, Y. Zhang, W. Zhu, A. Zheng, *Materials Research Bulletin*, **2011**, 46, 1546.
- [31] E. Altay, T. Shahwan, M. Tanoğlu, *Powder Technology*, **2007**, 178, 194.
- [32] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 266–267, 28.
- [33] I.L. Jenkins, F.H. Moore, M.J. Waterman, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1965**, 27, 81.
- [34] M.S. Grigor'ev, I.A. Charushnikova, N.N. Krot, A.I. Yanovskii, Y.T. Struchkov, *Radiochemistry*, **1997**, 39, 420.
- [35] W. Ollendorff, F. Weigel, *Inorganic Nuclear Chemistry Letters*, **1969**, 5, 263.
- [36] W. Runde, L.F. Brodnax, G. Goff, A.C. Bean, B.L. Scott, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 5967.
- [37] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 3055.
- [38] B. Chapelet-Arab, L. Duviébourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 4029.
- [39] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 3046.
- [40] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, S. Grandjean, *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 4941.
- [41] International Atomic Energy Agency, *Thorium Fuel cycle—Potential Benefits and Challenges*, IAEA, TECDOC-1450, **2005**.
- [42] Nuclear Energy Agency, *Introduction of Thorium in the Nuclear Fuel Cycle. Short- to Long-Term Considerations*, Report NEA, 7224, **2015**.
- [43] P.K. Smith, G.A. Burney, D.T. Rankin, D.F. Bickford, R.D.J. Sisson, *Sixth International Materials Symposium, University of California, Berkeley*, **1976**, 1.
- [44] G.A. Burney, P.K. Smith, *Savannah River Laboratory Report*, **1984**, DP1689.
- [45] A.N. Zhiganov, V.A. Matyukha, N.P. Saltan, *Radiochemistry*, **1994**, 36, 240.
- [46] D.T. Rankin, G.A. Burney, P.K. Smith, R.D.J. Sisson, *Ceramic Bulletin*, **1977**, 56, 478.
- [47] P.R.J. Monson, R. Hall, *Savannah River Laboratory Report*, **1981**, DP1576.
- [48] V. Tyrpekl, M. Belis, T. Wangle, J. Vleugels, M. Verwerft, *Journal of Nuclear Materials*, **2017**, 493, 255.
- [49] C.J. Mandleberg, K.E. Francis, R. Smith, *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 2464.
- [50] Z.H. Sun, B.K. Han, H.Z. Hu, *Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Sendai, JAPAN*, **1991**, 745.
- [51] S. Costenoble, Modélisation de La Coprécipitation D'oxalates Mixtes D'uranium et de

- Plutonium Dans Le Cadre Du Recyclage Du Combustible Nucléaire : Solubilité Des Solutions Solides Oxalate, *Thèse de doctorat Université de Lille 1*, **2009**.
- [52] A.-L. Vitart, Influence de Paramètres Physico-Chimiques Sur La Cristallisation D'oxalates de Lanthanides et D'actinides, Précurseurs D'oxydes : Orientation Des Microstructures, *Thèse de doctorat Université de Lille 1*, **2014**.
- [53] D. Kustaryono, N. Kerbellec, G. Calvez, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Crystal Growth and Design*, **2010**, 10, 775.
- [54] L. Cunha-Silva, L. Mafra, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rochad, F. a. Almeida Paz, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 3527.
- [55] P.G. Klepetsanis, P.G. Koutsoukos, *Journal of Crystal Growth*, **1998**, 193, 156.
- [56] J. Baril, J.-J. Max, C. Chapados, *Canadian Journal of Chemistry*, **2000**, 78, 490.
- [57] É. Ansoborlo, B. Amekraz, C. Moulin, V. Moulin, F. Taran, T. Bailly, R. Burgada, M.H. Hengé-Napoli, A. Jeanson, C. Den Auwer, L. Bonin, P. Moisy, *Comptes Rendus Chimie*, **2007**, 10, 1010.
- [58] R.D. Hancock, A.E. Martell, *Chemical Reviews*, **1989**, 89, 1875.
- [59] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 266–267, 69.
- [60] A.M. Fedoseev, M.S. Grigor'ev, A.B. Yusov, *Radiochemistry*, **2012**, 54, 443.
- [61] K.J. Westin, Å.C. Rasmuson, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 282, 359.
- [62] P.N. Pathak, D.R. Prabhu, A.S. Kanekar, V.K. Manchanda, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2010**, 9, 12082.
- [63] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, *Polyhedron*, **1995**, 14, 3125.
- [64] G.M. Nair, D.R. Prabhu, G.R. Mahajan, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1994**, 182, 393.
- [65] G.M. Nair, G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1995**, 191, 323.
- [66] E. a. Mowafy, H.F. Aly, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 629.
- [67] G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, V.K. Manchanda, L.P. Badheka, *Waste Management*, **1998**, 18, 125.
- [68] S.D. Reilly, A.J. Gaunt, B.L. Scott, G. Modolo, M. Iqbal, W. Verboom, M.J. Sarsfield, *Chemical Communications*, **2012**, 48, 9732.
- [69] S. Pahan, A. Boda, S.M. Ali, *Theoretical Chemistry Accounts*, **2015**, 134, 41.
- [70] Y. Sasaki, T. Kimura, K. Oguma, *Journal of Ion Exchange*, **2007**, 18, 354.
- [71] M. Nogami, Y. Sugiyama, T. Kawasaki, M. Harada, Y. Kawata, Y. Morita, T. Kikuchi, Y. Ikeda, *Science China Chemistry*, **2012**, 55, 1739.
- [72] Y. Morita, Y. Kawata, H. Mineo, N. Koshino, N. Asanuma, Y. Ikeda, K. Yamasaki, T. Chikazawa, Y. Tamaki, T. Kikuchi, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2007**, 44, 354.
- [73] N. Koshino, M. Harada, Y. Morita, T. Kikuchi, Y. Ikeda, *Progress in Nuclear Energy*, **2005**, 47, 406.
- [74] Y. Morita, K. Takao, S.-Y. Kim, Y. Kawata, M. Harada, M. Nogami, K. Nishimura, Y. Ikeda, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2009**, 46, 1129.

- [75] K. Yamasaki, T. Chikazawa, Y. Tamaki, T. Kikuchi, M. Hanzawa, Y. Morita, Y. Ikeda, *Progress in Nuclear Energy*, **2005**, 47, 414.
- [76] T.R. Varga, M. Sato, Z. Fazekas, M. Harada, Y. Ikeda, H. Tomiyasu, *Inorganic Chemistry Communications*, **2000**, 3, 637.
- [77] T.R. Varga, A.C. Benyei, Z. Fazekas, H. Tomiyasu, Y. Ikeda, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 342, 291.
- [78] S.Y. Kim, K. Takao, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Kawata, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *Crystal Growth and Design*, **2010**, 10, 2033.
- [79] Y. Ikeda, E. Wada, M. Harada, T. Chikazawa, T. Kikuchi, H. Mineo, Y. Morita, M. Nogami, K. Suzuki, *Journal of Alloys and Compounds*, **2004**, 374, 420.
- [80] H. Boukhalfa, S.D. Reilly, W.H. Smith, M.P. Neu, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 5816.
- [81] L. Bonin, D. Guillaumont, A. Jeanson, C. Den Auwer, M. Grigoriev, J. Berthet, C. Hennig, A. Scheinost, P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 3943.
- [82] M.M. Khalil, M.M. El-Deeb, R.K. Mahmoud, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2007**, 52, 1571.
- [83] R.J. Taylor, I. May, *Czechoslovak Journal of Physics*, **1999**, 49, 617.
- [84] R.J. Taylor, C. Mason, R. Cooke, C. Boxall, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2002**, 39, 278.
- [85] R.J. Butler, S. Sinkov, J.C. Renshaw, D. Collison, F.R. Livens, R.J. Taylors, G.R. Choppin, *Atalante*, **2000**, P209.
- [86] M.A. Brown, A. Paulenova, P. Tkac, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2010**, 9, 12071.
- [87] P. Govindan, S. Sukumar, R. V. Subba Rao, *Desalination*, **2008**, 232, 166.
- [88] R.D. Rogers, C.B. Bauer, A.H. Bond, *Journal of Alloys and Compounds*, **1994**, 213–214, 305.
- [89] J.P. Shukla, R.K. Singh, A. Kumar, *Radiochimica Acta*, **1991**, 54, 73.
- [90] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **1976**, 32, 751.
- [91] P. Thuery, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 808.
- [92] P. Thuery, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 2319.
- [93] L. Berthon, M. Audras, C. Berthon, N. Zorz, D. Guillaumont, T. Dumas, Y. Ben-Eliyahu, I. Zilbermann, A. Bettelheim, P.L. Solari, C. Hennig, P. Moisy, *SCF'15 Lille*, **2015**, T6.
- [94] J. Romann, Auto-Assemblage de Nanocristaux D'oxalate de Cuivre, *Thèse de doctorat Université du Sud Toulon Var*, **2009**.
- [95] J. Dolezal, K.S. Klausen, F.J. Langmyhr, *Analytica Chimica Acta*, **1973**, 63, 71.
- [96] P.G. Smith, H.R. Watling, P. Crew, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, 111, 119.
- [97] A.M.C. Dumitriu, M. Cazacu, A. Bargan, S. Shova, C. Turta, *Polyhedron*, **2013**, 50, 255.
- [98] G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon, A. Sacco, *Zeolites*, **1990**, 10, 44.
- [99] V.S. Ramachandran, *Cement and Concrete Research*, **1973**, 3, 41.
- [100] Y.R. Zhang, X.M. Kong, Z.C. Lu, Z.B. Lu, Z. Qing, B.Q. Dong, X. Feng, *Cement and Concrete Research*, **2016**, 87, 64.

- [101] F. Lu, F. Meng, L. Wang, J. Luo, Y. Sang, *Materials Letters*, **2012**, 73, 154.
- [102] R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt, *Polyhedron*, **1994**, 13, 957.
- [103] L.B. Serezhkina, E. V Peresyphkina, N.A. Neklyudova, A.V. Virovets, V.N. Serezhkin, *Crystallography Reports*, **2013**, 58, 275.
- [104] G. Andreev, N. Budantseva, A. Fedoseev, P. Moisy, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 11481.
- [105] H. Usui, *Materials Letters*, **2009**, 63, 1489.
- [106] Y. Liu, K. Tai, J. Dillon, *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 2927.
- [107] N. Prakongkep, A. Suddhiprakarn, I. Kheoruenromne, R.J. Gilkes, *Geoderma*, **2010**, 156, 20.
- [108] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, **2014**, 229, 345.
- [109] P.W. Stephens, *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32, 281.
- [110] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, **1953**, 1, 22.
- [111] E. Oktay, A. Yayli, *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, 288, 76.
- [112] <http://www.inrs.fr/>, online, **2017**.
- [113] P. Thuéry, J. Harrowfield, *Crystal Growth & Design*, **2014**, 14, 1314.
- [114] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids - The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier, **1948**.
- [115] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochimica*, **1941**, 14, 633.
- [116] T. Mäurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Helvetica Chimica Acta*, **2001**, 84, 2550.
- [117] J. Heyda, H.I. Okur, J. Hladílková, K.B. Rembert, W. Hunn, T. Yang, J. Dzubiella, P. Jungwirth, P.S. Cremer, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139, 863.
- [118] C. Pfeiffer, C. Rehbock, D. Hühn, C. Carrillo-Carrion, D.J. de Aberasturi, V. Merk, S. Barcikowski, W.J. Parak, D. Huhn, C. Carrillo-Carrion, D.J. de Aberasturi, V. Merk, S. Barcikowski, W.J. Parak, *Journal of The Royal Society Interface*, **2014**, 11, 20130931.
- [119] P. Thakur, P.N. Pathak, G.R. Choppin, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362, 179.
- [120] P.V. Selvaraj, M. Santappa, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1976**, 38, 837.
- [121] X. Machuron-Mandard, C. Madic, *Journal of Alloys and Compounds*, **1996**, 235, 216.
- [122] S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari, *Journal of Crystal Growth*, **2012**, 342, 42.
- [123] M.J. Hounslow, *AIChE Journal*, **1990**, 36, 1748.
- [124] H.M. Hulburt, S. Katz, *Chemical Engineering Science*, **1964**, 19, 555.
- [125] M. Andrieu, Etude Cinétique de La Nucléation et de La Croissance Cristalline Au Cours de La Précipitation Oxalique Dans L'industrie Nucléaire, *Thèse de doctorat Institut national polytechnique de Lorraine*, **1999**.
- [126] D.L. Marchisio, J.T. Pikturna, R.O. Fox, R.D. Vigil, A.A. Barresi, *AIChE Journal*, **2003**, 49, 1266.
- [127] N. Lamarque, B. Zoppé, O. Lebaigue, Y. Dolias, M. Bertrand, F. Ducros, *Chemical Engineering Science*, **2010**, 65, 4307.
- [128] C. Eysseric-Emile, Modélisation Du Fonctionnement D'un Précipitateur À Effet Vortex, *Thèse de doctorat Institut polytechnique de Lorraine*, **1994**.
- [129] M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, F. Ducros, *Chemical*

- Engineering Science*, **2012**, 77, 95.
- [130] M. Bertrand, L.A.M. Rodriguez, H. Muhr, E. Plasari, F. Auger, *Procedia Chemistry*, **2016**, 21, 263.
- [131] P. Pochon, P. Moisy, L. Donnet, C. De Brauer, P. Blanc, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, 2, 3813.
- [132] E.R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry - Second Edition*, Wiley, **1991**.
- [133] F. Puel, S. Veessler, D. Mangin, *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**, J 2710.1.
- [134] B. Biscans, *Techniques de l'Ingénieur*, **2013**, J 2788.1.
- [135] Y.L. Gulbin, A.I. Glazov, *Geology of Ore Deposits*, **2013**, 55, 686.
- [136] R.J. Kirkpatrick, *American Mineralogist*, **1975**, 60, 798.
- [137] A.-L. Vitart, B. Haidon, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, I. Bisel, P. Pochon, P. Roussel, S. Grandjean, F. Abraham, *Crystal Growth and Design*, **2017**, Submitted.
- [138] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, *Du Verre Au Cristal - Nucléation, Croissance et Démixtion, de La Recherche Aux Applications*, EDP, **2013**.
- [139] J. Chen, B. Sarma, J.M.B. Evans, A.S. Myerson, *Crystal Growth and Design*, **2011**, 11, 887.
- [140] S. Petit, G. Coquerel, P. Hartman, *Journal of Crystal Growth*, **1994**, 137, 585.
- [141] S. Garnier, S. Petit, G. Coquerel, *Journal of Crystal Growth*, **2002**, 234, 207.
- [142] E. Gagnière, D. Mangin, F. Puel, A. Rivoire, O. Monnier, E. Garcia, J.P. Klein, *Journal of Crystal Growth*, **2009**, 311, 2689.
- [143] R. Gaboriaud, *Physico-Chimie Des Solutions : Cours et Problèmes Corrigés*, Masson, **1996**.
- [144] P. Vitorge, *Techniques de L'ingénieur*, **1999**, BN 3520.1.
- [145] P. Vitorge, *Techniques de L'ingénieur*, **1999**, Form. BN3520.1.
- [146] J.N. Cross, E.M. Villa, S. Wang, J. Diwu, M.J. Polinski, T.E. Albrecht-Schmitt, *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 8419.
- [147] D. Grint, P.W. Roesky, A. Geist, C.M. Ruff, P.J. Panak, M. a. Denecke, *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49, 9627.
- [148] N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 3407.
- [149] M. Laue, *Annalen Der Physik*, **1913**, 41, 989.
- [150] M.S. Paterson, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **1950**, 63, 477.
- [151] P. Scardi, L. Lutterotti, P. Maistrelli, *Powder Diffraction*, **1994**, 9, 180.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Aspects théoriques de la cristallisation en solution

La cristallisation est définie par l'IUPAC comme la formation d'un solide cristallin, présentant une structure ordonnée, à partir d'une solution, d'une phase vapeur ou d'un solide de structure différente [28]. La précipitation est quant à elle définie comme la sédimentation d'un matériau solide à partir d'une solution liquide dans laquelle le matériau est présent à des quantités supérieures à sa solubilité dans ce liquide. La notion de précipitation d'un solide cristallin est donc englobée dans la notion de cristallisation à partir d'une solution, c'est pourquoi nous ne nous concentrerons que sur la cristallisation à partir d'une solution dans cette annexe. Cette cristallisation en solution repose sur un ensemble de phénomènes complexes qui doivent être considérés, tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique. Cette annexe présente ces aspects, notamment les trois les plus importants lors d'une précipitation : la nucléation, la croissance et l'agglomération.

Solubilité et sursaturation [143]

La solubilité, à laquelle est liée la sursaturation, est un paramètre essentiel de tout procédé de cristallisation. Celle-ci est définie comme étant la concentration maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans un solvant donné, à température et pression fixées. La solution correspondante est dite solution saturée, dont la concentration à saturation est notée C^* . Généralement la solubilité d'une espèce augmente avec la température.

Lorsque la quantité de soluté dans la phase liquide est supérieure à la concentration à saturation ($C > C^*$), la solution est dite sursaturée. **La sursaturation** est alors définie par la variable $\Delta C = C - C^*$ (le degré de sursaturation ou la sursaturation relative peuvent également être utilisés pour décrire celle-ci). La sursaturation est la force motrice thermodynamique de la cristallisation, comme le montre l'équation impliquant le potentiel chimique lors de la réaction de cristallisation pour un soluté i :

$$i_{dissous} = i_{solide}$$

L'équilibre chimique est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_{dissous}^i = \mu_{solide}^i$$

Or le potentiel chimique d'un composé i en phase solide est une valeur fixe $\mu_{solide}^{i,0}$, alors que le potentiel chimique du soluté i en solution augmente avec sa concentration :

$$\mu_{dissous}^i = \mu_{dissous}^{i,0} + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$$

Avec T la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits, $\mu_{dissous}^{i,0}$ le potentiel chimique standard du composé i dans le solvant, C_i la concentration du soluté et $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration de référence.

A l'équilibre on a donc :

$$\mu_{dissous}^i = \mu_{dissous}^{i,0} + RT \ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = \mu_{solide}^{i,0}$$

Et l'enthalpie libre standard de cristallisation s'écrit :

$$\Delta_c G^0 = \mu_{solide}^{i,0} - \mu_{dissous}^{i,0} = RT \ln\left(\frac{C_i^*}{C_0}\right)$$

La condition thermodynamique de cristallisation devient donc :

$$\Delta_c G = \mu_{solide}^i - \mu_{dissous}^i = \Delta_c G^0 - RT \ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = -RT \ln\left(\frac{C_i}{C_i^*}\right) < 0$$

Cette condition est donc réalisée pour $C_i > C_i^*$: une sursaturation positive est nécessaire pour permettre une cristallisation. Si la sursaturation est négative les cristaux présents en solution se dissolvent.

Nucléation [138]

Définitions

La nucléation est le processus de base de la formation de cristaux. Elle consiste en la formation en solution des plus petits cristaux thermodynamiquement stables appelés germes ou nucléi. Ce sont ensuite ces nucléi qui grandissent jusqu'à l'obtention des cristaux finaux. Il existe différents types de nucléation :

- **La nucléation primaire**, dans le cas où il n'y a pas de cristaux de la même phase initialement présents en solution. On parle de **nucléation primaire homogène** lorsqu'il n'y a en solution aucune impureté solide présente. Cette situation est donc quasiment inenvisageable dès lors que la réaction se fait dans un réacteur fermé contenant des parois voire un système d'agitation. En cas de présence d'impuretés solides on parle de **nucléation primaire hétérogène**.
- **La nucléation secondaire**, qui apparaît dans le cas où des cristaux sont déjà présents en solution. Celle-ci est **surfactive** lorsque les nucléi se forment à la surface des particules préexistantes. Elle est définie **de contact**, lorsque les nucléi se forment par attrition des cristaux initialement présents. Enfin la nucléation secondaire peut également être **apparente** dans le cas de solutions ditesensemencées, dans lesquelles des cristaux de même nature que ceux formés sont ajoutés à la solution sursaturée, afin d'éviter la nucléation primaire.

La nucléation secondaire est énergétiquement la plus favorable. Cependant, dans le cas de la précipitation, les sursaturations mises en jeu sont très fortes ce qui favorise la nucléation primaire.

Aspect thermodynamique de la nucléation

Si on s'intéresse à la formation d'un unique nucléus, considéré comme une sphère de rayon R , par nucléation primaire homogène, il apparaît que le changement d'énergie libre pendant la nucléation est dépendant de 3 termes :

- La diminution de l'énergie libre volumique $V \times \Delta_c G$ dont l'expression est :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \times \Delta_c G$$

- L'augmentation de l'énergie de surface $S \times \gamma$, avec γ l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide, dont l'expression est :

$$4\pi R^2 \times \gamma$$

- L'augmentation de l'énergie de contrainte (ou énergie élastique), négligeable dans le cas d'une transformation liquide / solide.

Il est donc possible de tracer la variation d'énergie libre due à la formation d'un germe sphérique de rayon R par nucléation primaire homogène (Fig A - 1).

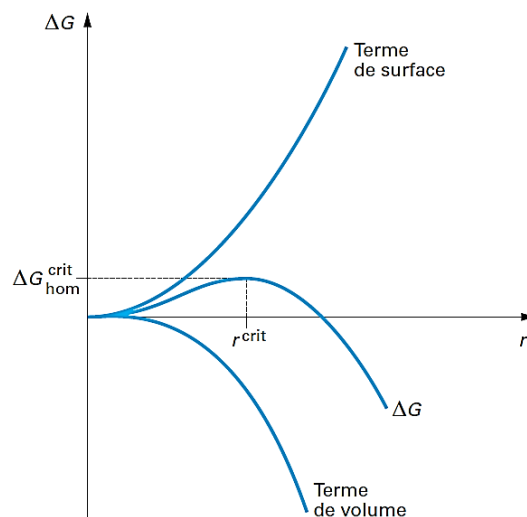


Fig A - 1 : Variation de l'énergie libre du système lors de la formation d'un germe sphérique de rayon R .

Cette courbe permet de mettre en évidence l'existence d'un équilibre instable lorsque le nucléus possède le rayon R^* appelé **rayon critique**. Pour des rayons supérieurs à ce rayon critique, la croissance du germe, correspondant à une diminution de l'énergie libre, se fera spontanément. A l'inverse, en dessous de ce rayon critique le germe se dissoudra spontanément. Ce rayon critique correspondant à l'annulation de la dérivée de l'énergie libre, il peut s'exprimer par :

$$R^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta_c G}$$

Il apparaît donc que ce rayon critique sera d'autant plus petit que l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide sera faible et que l'enthalpie libre de cristallisation sera négative, cette dernière étant d'autant plus négative que la sursaturation est importante. Dans les cas d'une nucléation primaire hétérogène ou d'une nucléation secondaire, l'énergie interfaciale est généralement plus faible car la nucléation est réalisée sur des sites préférentiels, ce qui explique que ces modes de nucléation soient énergétiquement plus favorables.

Aspect cinétique de la nucléation

Un aspect cinétique entre également en jeu dans le phénomène de nucléation. En effet, il est possible que la sursaturation soit positive, et donc que la cristallisation soit thermodynamiquement favorable, mais qu'aucun nucléus n'apparaisse : on parle de **domaine de métastabilité**. Ce domaine de métastabilité de la solution a une origine cinétique. En effet, il correspond à des conditions de sursaturation positive où la cinétique de nucléation est trop inhibée pour permettre la formation des germes. Si la sursaturation appartient à ce domaine de métastabilité, le soluté peut rester dissous malgré la présence d'une sursaturation positive. La largeur de ce domaine de métastabilité dépend à la fois du solvant et du soluté, mais également du type de nucléation considéré (Fig A - 2).

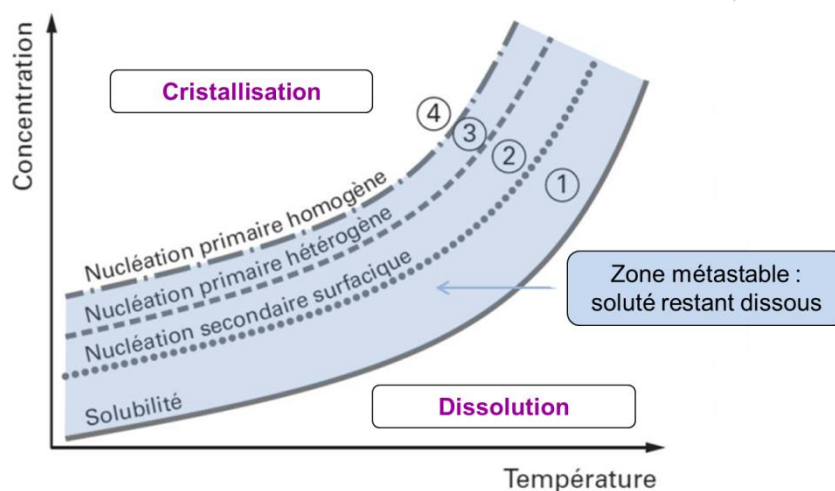


Fig A - 2 : Zone de métastabilité cinétique de la nucléation lors d'une cristallisation en fonction du type de nucléation considéré.

Comme d'un point de vue thermodynamique, la nucléation secondaire est favorisée cinétiquement par rapport à la nucléation primaire. Il est donc possible de jouer sur l'importance de la sursaturation pour favoriser un type de nucléation par rapport à un autre.

Croissance [133]

Le phénomène de croissance correspond à l'évolution spontanée des germes qui ont dépassé le rayon critique, et continue tant que la solution reste sursaturée. Le processus de croissance est réalisé en 2 étapes représentées sur la Figure A - 3 :

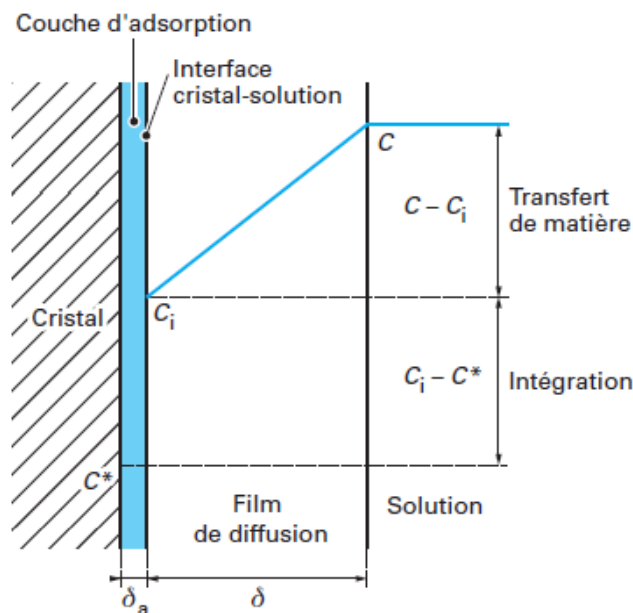


Fig A - 3 : Représentation schématique des deux étapes de croissance cristalline : transfert de matière et intégration (C : concentration de soluté dans la solution, C_i : concentration de soluté à l'interface liquide – solide et C^* : solubilité) [133].

- **Transfert de matière** : Cette étape correspond au transport des unités constitutives du cristal de la solution à la surface. Celui-ci est réalisé par diffusion ainsi que par convection si la solution est agitée. En lien avec la mécanique des fluides, le modèle du film est utilisé pour décrire ce phénomène (Fig A - 3), en considérant l'apparition d'une couche limite de diffusion, de largeur δ , autour de la surface du solide en croissance. Au sein de cette couche la concentration de soluté décroît entre la solution et le solide. L'apparition de ce film provient de la consommation du soluté en surface du solide pour réaliser la croissance (Fig A - 4). Si le soluté est dissous dans un liquide, la vitesse de cette étape de transfert dépend de nombreux paramètres correspondant au liquide (nombre de Reynolds, viscosité, densité), à l'agitation (diamètre de l'agitateur, vitesse d'agitation), ainsi qu'au soluté lui-même (coefficient de diffusion molaire).

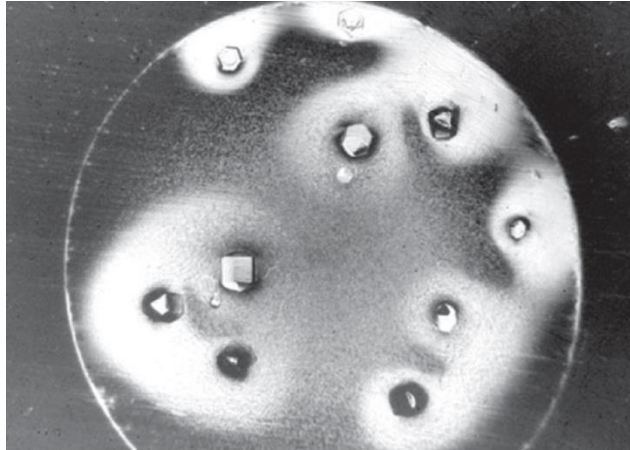


Fig A - 4 : Mise en évidence de la diminution de la concentration de soluté autour des cristaux en croissance par microscopie de contraste de phase (zone claire = peu concentrée) [133].

- **Intégration :** Cette étape correspond à l'adsorption des unités de croissance apportées par diffusion à la surface du solide puis à leur intégration au réseau cristallin. Une fois les unités de croissance adsorbées en surface, celles-ci diffusent le long des faces. L'intégration au réseau cristallin se produira en cas de rencontre avec un site d'intégration favorable, sinon ces unités retourneront dans la solution : **la vitesse de croissance d'une face d'un cristal sera donc d'autant plus rapide que sa rugosité de surface est importante.** Trois types de faces peuvent être définis (Fig A - 5) : les faces planes (notées F), les faces rugueuses en escalier (notées S) et les faces rugueuses en cran (notées K). Les faces rugueuses (K et S) présentant plus de sites d'intégration préférentiels, celles-ci présentent une croissance plus rapide que les faces planes F. Les cristaux sont donc généralement délimités par des faces planes. Deux mécanismes de croissance sont généralement envisagés pour ces faces planes : la germination bidimensionnelle (Fa) et la croissance en spirale à partir de dislocations (Fb).

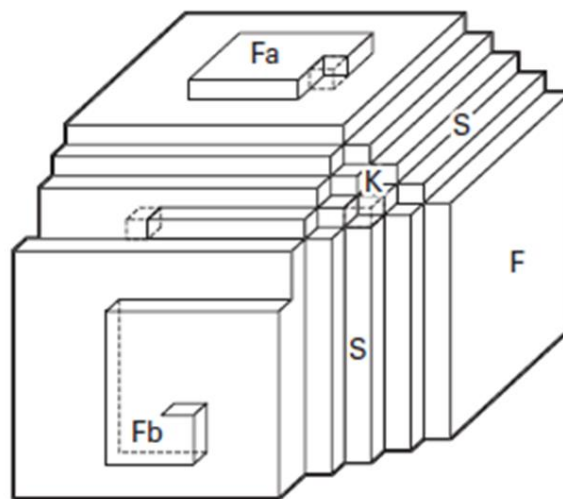


Fig A - 5 : Représentation schématique d'un cristal présentant des faces planes (F), rugueuses en escalier (S) et rugueuses en cran (K) [133].

La cinétique de croissance est limitée par l'étape la plus lente des deux précédemment citées. Si l'étape de transfert de matière est cinétiquement déterminante on parle de croissance par **régime diffusionnel**. Si c'est l'étape d'intégration, on parle de croissance par **régime chimique**. Si les deux étapes ont des vitesses proches, on parle alors de **régime intermédiaire**. Il apparaît que l'augmentation de la température favorise généralement un régime plus diffusionnel, ce qui conduit à la formation de cristaux de forme plus isotrope lorsqu'ils croissent à haute température [134].

Dans le cas de la précipitation de l'oxalate de plutonium (IV), il a été démontré que, dans des conditions proches de celles utilisées dans les usines AREVA de La Hague, la croissance cristalline est contrôlée par le régime chimique [125].

Agglomération [133]

L'agglomération correspond au processus d'unification des particules primaires présentes à l'issue de la croissance cristalline, et est associée à la formation de ponts cristallins entre ces particules. Ce processus nécessite la présence d'une sursaturation et n'a pas lieu dans toutes les conditions de cristallisation. Cependant, dans le cas de la précipitation, réalisée dans des conditions de sursaturation importante, l'agglomération a un impact prépondérant et conduit à des tailles d'ensemble plus importantes. Le mécanisme le plus souvent retenu concernant l'agglomération peut se décomposer en 3 étapes (Fig A - 6) :

- *La collision* : Celle-ci correspond à la rencontre de 2 particules. Généralement seules les collisions binaires sont considérées car des collisions simultanées de plus de 2 particules sont beaucoup moins probables. Plusieurs mécanismes peuvent être pris en compte lors de l'étude de la fréquence de collision : le mouvement brownien des particules et donc un mécanisme diffusionnel (pour les particules les plus petites, de dimension inférieure à 500 nm), ou des mécanismes liés à la turbulence et donc dépendant du champ de cisaillement créé par l'agitation du milieu (pour les particules de dimension plus importante, dans le cas de milieux agités turbulents). Lors d'une précipitation en réacteur à effet vortex, ce deuxième mécanisme sera prépondérant.
- *L'association* : Une fois les particules au contact l'une de l'autre, elles doivent rester associées assez longtemps pour permettre la consolidation. Cette association est assurée à la fois par les forces faibles de nature physico-chimique (forces de Van der Waals, électrostatiques et hydrophobes) et par des interactions hydrodynamiques qui proviennent de la mécanique associée au fluide considéré.
- *La consolidation* : Cette dernière étape correspond à la formation d'un pont cristallin entre les deux particules associées. D'un point de vue cristallographique la formation de ces ponts cristallins ne peut avoir lieu qu'entre certaines faces des cristaux.

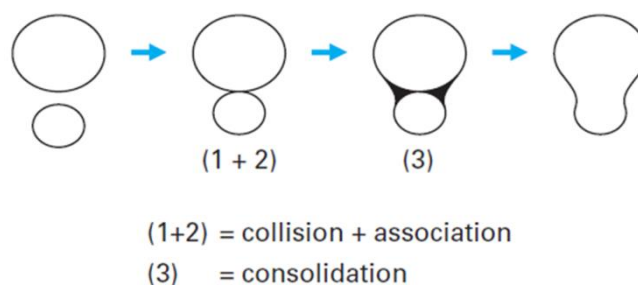


Fig A - 6 : Schématisation des étapes de l'agglomération [133].

Le noyau d'agglomération, noté β_{agg} , représente la probabilité de collision et de consolidation de deux particules et permet donc d'évaluer l'efficacité du mécanisme d'agglomération.

Il est à noter qu'il faut différencier l'agglomération de la floculation ou de l'agrégation, processus ne nécessitant pas de sursaturation et étant assurés par des forces de liaison plus faibles, de type Van der Waals ou hydrophobes.

Evolution de la suspension [133]

Plusieurs autres phénomènes peuvent entrer en jeu lors d'une cristallisation et donc influencer sur la qualité finale des cristaux :

- **La brisure** : La brisure d'une particule conduit à de larges fragments. Ce phénomène est fréquemment rencontré pour les agglomérats et est induit par les chocs que peuvent subir les éléments brisés (contre les parois, l'agitateur ou entre particules). Le cisaillement produit par l'agitation peut également créer de la brisure. Ce phénomène est donc purement mécanique et est lié à l'hydrodynamique du milieu de cristallisation. La brisure étant plus importante pour les particules les plus grandes (ordre de la centaine de micromètres), un équilibre entre brisure et agglomération est généralement rencontré et conduit à une limitation de la taille finale des agglomérats.
- **Le mûrissement d'Ostwald** : Ce phénomène peut commencer avant la fin de la croissance cristalline et continuer bien après le retour à une sursaturation nulle. Tous les cristaux n'étant pas formés au même instant ils présentent des tailles diverses. Lors du mûrissement, les plus petits cristaux vont se dissoudre pour permettre aux plus gros cristaux de croître. Théoriquement, le mûrissement d'Ostwald ne s'arrête que lorsque tous les cristaux ont atteint rigoureusement la même taille ou s'il ne reste qu'un unique cristal en solution. La force motrice de ce phénomène est la diminution de la surface interfaciale totale cristaux-solution et donc la diminution de l'énergie libre du système.

La Figure A - 7 représente schématiquement l'évolution de la sursaturation et l'apparition des différentes étapes du processus de cristallisation au cours du temps.

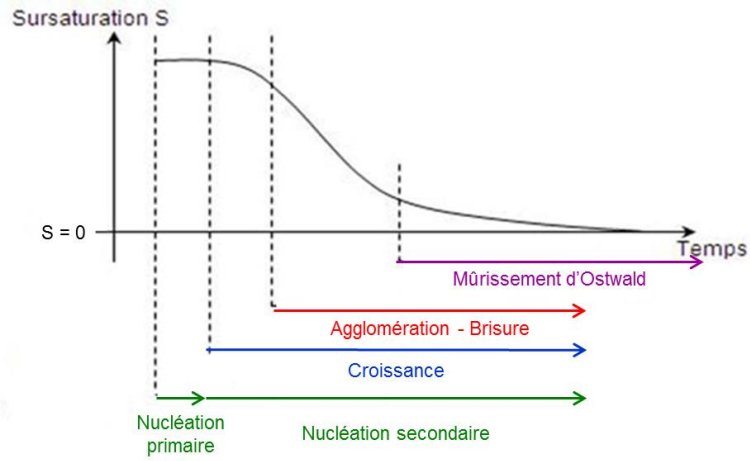


Fig A - 7 : Evolution de la sursaturation et chronologie des différentes étapes lors d'une opération de cristallisation.

ANNEXE 2 : Propriétés des actinides [1] [144] [145]

La période des actinides est constituée de 15 éléments, de l'actinium (Ac) au lawrencium (Lr), qui se caractérisent par un remplissage partiel de la couche électronique 5f. Ils sont tous radioactifs. Le fait que les orbitales de valence soient des orbitales f permet d'utiliser des lanthanides, éléments 4f, comme analogues non radioactifs. Les éléments les moins radioactifs (à durée de vie la plus longue) que sont le thorium et l'uranium sont naturellement présents sur Terre. Les autres actinides sont obtenus artificiellement.

Les actinides se distinguent par le très grand nombre de degrés d'oxydation qu'ils sont capables de présenter. Selon l'actinide le degré d'oxydation le plus stable est différent (Tableau A - 1). Ce grand nombre de degrés d'oxydation rend leur réactivité électrochimique très complexe. Par exemple, l'uranium (IV) est oxydé en uranium (VI) UO_2^{2+} par l'oxygène de l'air. De même, il est impossible de faire cohabiter les ions U^{4+} et Pu^{4+} dans la même solution car la réaction électrochimique de l'un avec l'autre formerait du plutonium (III) et de l'uranium (VI) (Potentiel standard en milieu perchlorique 1 mol.L^{-1} des couples considérés : $E^\circ(Pu^{4+}/Pu^{3+}) = 0,982 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+}) = 0,32 \text{ V/ESH}$). Les diagrammes de Pourbaix (E-pH) de l'uranium et du plutonium soulignent cette diversité (Fig A - 8). Sur ceux-ci, il est possible de remarquer que les ions tétravalents n'existent qu'à des faibles pH, inférieurs à 1. En effet, ceux-ci sont sensibles à l'hydrolyse dès que l'acidité diminue, car les ions $An(IV)$ forment des complexes très stables de manière généralement irréversible avec les ions hydroxyde.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
	2				(2)	2	(2)	(2)						2	
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	(3)	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5									
			6	6	6	6									
				7	7	(7)									

Tableau A - 1 : Degrés d'oxydation existant pour chaque actinide. Les degrés stables sont en gras, le plus stable est encadré. Les degrés d'oxydation en italique ne sont retrouvés que dans quelques solides. La mise en évidence des degrés d'oxydation entre parenthèses est encore sujette à caution [144].

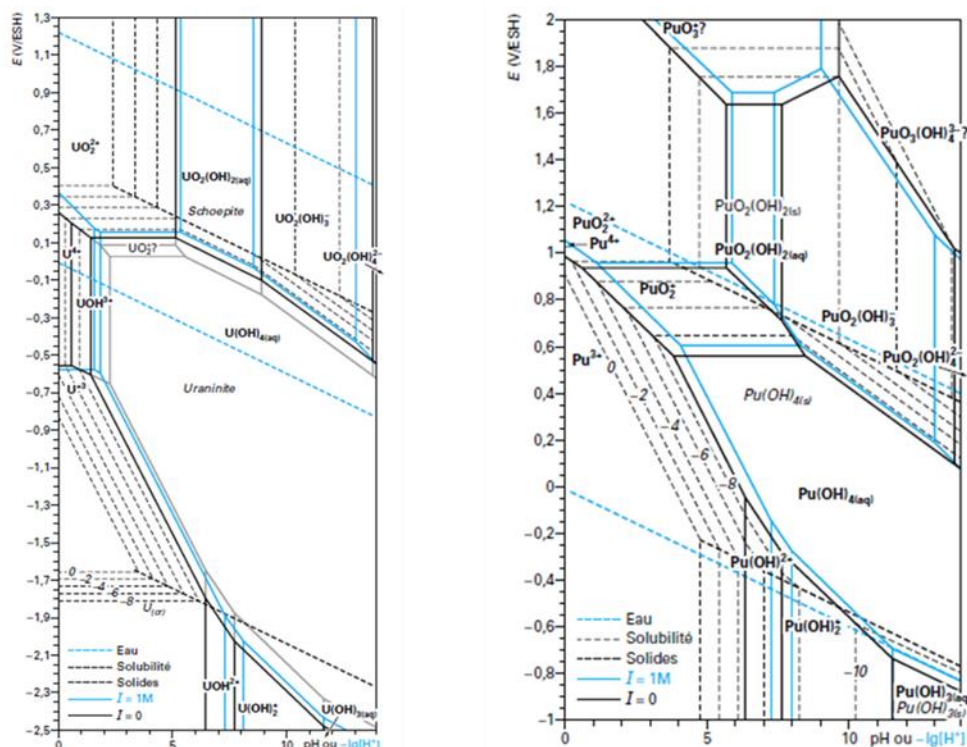


Fig A - 8 : Diagrammes E-pH de l'uranium et du plutonium [145].

Comme pour la plupart des périodes de la classification périodique, le rayon ionique des actinides diminue lorsque le numéro atomique augmente, du fait de la charge de plus en plus importante du noyau (Tableau A - 2).

Actinide	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Rayon M(III) (Å)	1,12 (VI)	-	1,04 (VI)	1,03 (VI)	1,01 (VI)	1,00 (VI) 1,11 (VIII) 1,17 (IX)	0,98 (VI) 1,11 (VIII) 1,16 (IX)	0,97 (VI)
Rayon M(IV) (Å)	-	0,94 (VI) 1,05 (VIII) 1,09 (IX) 1,13 (X) 1,18 (XI) 1,21 (XII)	0,90 (VI) 1,01 (VIII)	0,89 (VI) 0,95 (VII) 1,00 (VIII) 1,05 (IX) 1,17 (XII)	0,87 (VI) 0,98 (VIII)	0,86 (VI) 0,96 (VIII)	0,85 (VI) 0,95 (VIII)	0,85 (VI) 0,95 (VIII)

Tableau A - 2 : Rayon ionique des actinides au degré d'oxydation (III) et (IV) selon la définition de Shannon [90] [146] (la coordénance est indiquée entre parenthèses).

Du fait de leur rayon ionique limité et de leur charge de noyau importante, les cations actinide possèdent des nuages électroniques peu polarisables, ce qui en fait **des acides de Lewis durs** selon la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases* ou concept acide-base de Pearson). Ils réagissent donc préférentiellement avec des bases dures que sont les

molécules porteuses d'atomes de fluor, d'oxygène ou d'azote et forment des liaisons principalement électrostatiques avec ces composés. Les orbitales 4f étant moins polarisables que les 5f, les cations lanthanide sont plus durs que leurs homologues actinide. Le degré de covalence de la liaison métal – ligand est donc plus important dans le cas des actinides par rapport aux lanthanides. C'est cette propriété qui est utilisée pour séparer les actinides des lanthanides par extraction liquide/liquide [147]. Le long de la série des actinides la liaison métal – ligand apparaît également d'autant plus covalente que l'actinide est lourd (au moins jusqu'au curium) [148]. **Les actinides forment donc facilement des complexes avec des ligands fortement chargés électroniquement.** Le nombre de coordination des ions actinide dans ces complexes peut aller de 6 à 12 et se situe généralement autour de 9. Le Tableau A - 3 donne quelques exemples de constantes de complexation de complexes d'uranium et d'américium. Ces valeurs permettent notamment d'illustrer la plus forte complexation des actinides par les anions les plus durs, les constantes de complexation étant plus fortes avec les anions fluorure qu'avec les anions chlorure. Parmi les ligands capables de complexer les actinides, **les ions oxalate** se distinguent par la formation de complexes très stables avec les actinides et très peu solubles en solution aqueuse. En effet les produits de solubilité des sels $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Pu(III)) et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Pu(IV)) sont référencés respectivement à $K_s = 1,62 \cdot 10^{-25}$ et $K_s = 3 \cdot 10^{-22}$ à 20°C [3].

COMPLEXE	Log (K°)
UO_2F^+ (U ^{VI})	5,09 ± 0,13
UO_2Cl^+ (U ^{VI})	0,17 ± 0,02
UF_4 (U ^{IV})	25,6 ± 1
AmF_2^+ (Am ^{III})	3,4 ± 0,4
AmCl_2^+ (Am ^{III})	1,05 ± 0,06
$\text{U}(\text{SO}_4)_2$ (U ^{IV})	10,51 ± 0,2
$\text{U}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ (U ^{IV})	2,3 ± 0,3
$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ (U ^{IV})	35 ± 1

Tableau A - 3 : Exemples de constantes de complexation de complexes d'uranium et d'américium [145].

ANNEXE 3 : Techniques de caractérisation

Dans cette partie sont explicitées les méthodes de caractérisations utilisées lors de ce travail et les conditions opératoires associées. Celles-ci sont classées par ordre de réalisation à partir d'une précipitation oxalique.

Spectrophotométrie UV-Visible

Le plutonium (IV) absorbant la lumière visible, il peut, contrairement au thorium (IV), être suivi par spectrophotométrie UV-Visible. Lors des synthèses d'oxalates de plutonium (IV), cette technique est donc utilisée afin de contrôler les concentrations de plutonium (IV) à la fois dans la solution initiale ainsi que dans les eaux-mères oxaliques, ce qui permet de calculer le rendement de précipitation. Cette méthode est également utilisée pour caractériser les complexes de plutonium (IV) avec l'acide diglycolique et la TEDGA.

Les analyses sont réalisées grâce à un spectrophotomètre VARIAN CARY 6000i, relié au porte-cuve situé en boîte à gants grâce à un système de fibres optiques (10 m de longueur). Les solutions initiales sont diluées 20 fois et placées dans une cuve, en PMMA, à contenance réduite, de 1 cm de longueur. Les eaux-mères oxaliques, moins concentrées, sont diluées 2 fois et placées dans une cuve, en PMMA, de 5 cm de longueur. Toutes les analyses sont réalisées dans des solutions contenant 1 mol.L^{-1} d'acide nitrique, entre 350 et 900 nm, avec un pas de mesure de 1 nm.

Analyse élémentaire : ICP

Le thorium (IV) n'absorbe pas la lumière UV-Visible. Il ne peut donc pas être suivi par spectrophotométrie UV-Visible. Par contre, afin d'évaluer les fuites de thorium dans les eaux-mères oxaliques, et donc le rendement de précipitation, des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), et par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) ont été réalisées sur ces eaux-mères oxaliques.

Les analyses ont été effectuées après des dilutions d'un facteur 1 à 500 dans de l'acide nitrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sur différents types d'appareils :

- Un ICP-OES VISTA PRO de la marque VARIAN.
- Un ICP-MS quadripolaire ICAP-Q de la marque ThermoFisher Scientific.
- Un ICP-AES ICAP 7200 de la marque ThermoFisher Scientific également.

Granulométrie laser

La granulométrie laser permet d'accéder à la distribution en volume des éléments précipités. Un instrument SPRAYTEC, fourni par MALVERN, a été utilisé au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE du CEA de Marcoule afin de caractériser les oxalates de plutonium (IV) précipités, ainsi que pour réaliser le suivi des synthèses en continu d'oxalates de thorium (IV). Pour l'analyse des oxalates de plutonium (IV), une partie de la suspension finale est prélevée juste avant la filtration et diluée dans environ 100 mL d'eaux-mères de synthèse (sans additif). La mesure est alors réalisée en cellule liquide avec un temps de comptage de 5 minutes environ. Les dimensions ainsi mesurées correspondent au diamètre de sphères équivalentes aux éléments solides analysés. 5 paramètres sont accessibles à partir de la distribution granulométrique :

- D_{43} : Diamètre moyen, en volume.
- D_{32} : Diamètre moyen en volume et en surface, ou diamètre de Sauter.
- $D_v(10)$: Diamètre inférieur à 90% des éléments solides analysés, en volume.
- $D_v(50)$: Diamètre médian, en volume.
- $D_v(90)$: Diamètre supérieur à 90% des éléments solides analysés, en volume.

Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est utilisée pour caractériser la composition des échantillons précipités.

Dans le cas des oxalates de thorium (IV) et de néodyme (III), les spectres infrarouge ont été acquis au laboratoire UCCS par réflexion totale sur une spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum Two équipé d'une cellule ATR constituée d'un diamant (Single Reflexion Attenuated Total Reflectance). Ce type de cellule permet d'analyser les échantillons sans préparation préalable. Les acquisitions sont réalisées entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec un pas de 1 cm^{-1} .

Dans le cas des oxalates de plutonium (IV), l'analyse est réalisée grâce à un spectrophotomètre à 2 faisceaux VERTEX 70 de BRUKER OPTICS, également équipé d'une cellule ATR, cette dernière étant déportée en boîte à gants au laboratoire LN1 de l'installation ATALANTE. Les acquisitions, toujours avec un pas de 1 cm^{-1} , sont réalisées entre 4000 et 600 cm^{-1} .

Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est utilisée pour caractériser la structure des oxalates de thorium (IV), de plutonium (IV), ou encore de néodyme (III) précipités. Selon l'élément considéré (thorium ou néodyme d'une part, plutonium d'autre part) le protocole d'utilisation de cette technique est différent.

Oxalates de thorium et de néodyme

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des oxalates de thorium (IV) et de néodyme (III) a été réalisée au laboratoire UCCS. Dans ce cas, la poudre est broyée puis déposée sur un porte-échantillon en verre dépoli. La surface de l'échantillon est alors arasée à l'aide d'une lame de verre de manière à obtenir la surface la plus plane possible. Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés sont acquis sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance, en configuration θ - θ , équipé d'une anticathode de cuivre (raie K_{α}) et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE. L'acquisition est réalisée dans un domaine de 2θ allant de 5° à 80° , avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas.

Oxalates de plutonium

Les oxalates de plutonium (IV) ont été caractérisés au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE du CEA de Marcoule. La préparation des échantillons d'oxalate de plutonium (IV) pour la diffraction des rayons X est légèrement différente, du fait des risques inhérents à la radioactivité de cet élément. Pour cette préparation, réalisée en boîte à gants, environ 30 mg d'oxalate sont mélangés par cobroyage avec une dizaine de milligrammes d'un étalon de silicium (NIST SRM 640c), qui permettra de calibrer le diffractogramme obtenu (dans le cas des échantillons d'oxyde, l'étalon est une poudre d'or, de 99,96% de pureté, fournie par Alfa Aesar). L'ensemble est alors mélangé dans une résine non diffractante constituée de colle et d'acétone, qui permet d'assurer le confinement de la matière. Le mélange complet est alors déposé sur une assiette en inox et laissé à sécher pendant 24 heures, avant la sortie de l'échantillon de la boîte à gants. Après un contrôle radiologique de celui-ci, l'analyse est réalisée sous un dôme étanche avec là encore un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE équipé d'une anticathode de cuivre et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE, mais cette fois en configuration θ - 2θ . L'enregistrement est réalisé dans un domaine angulaire allant de 5° à 80° , avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage d'une seconde par pas.

Traitement des diffractogrammes obtenus

Quel que soit l'élément considéré, le logiciel DIFFRAC EVA est utilisé pour le traitement des diffractogrammes ainsi enregistrés (élimination de la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre, correction de la ligne de base et éventuellement correction du déplacement en hauteur de la surface de l'échantillon). Les affinements de type Le Bail de ces diffractogrammes ont également été réalisés, principalement en utilisant le logiciel JANA 2006 (cf ANNEXE 4).

Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie des poudres précipitées à l'échelle micrométrique. Trois microscopes différents ont été utilisés suivant les besoins :

- Un microscope électronique à balayage HITACHI S-3400N à filament tungstène, utilisé à l'UCCS pour l'analyse « de routine » des oxalates de thorium (IV) et de néodyme (III) précipités. Les analyses sont réalisées en mode électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 5 à 10 mm.
- En complément du précédent, un microscope électronique à balayage à plus haute résolution HITACHI S-4700 a également été utilisé à l'UCCS pour l'analyse des oxalates de thorium (IV) et de néodyme (III), dans le cas de particules de dimensions submicroniques. Celui-ci possède une cathode de tungstène ainsi qu'un canon à émission de champ (FEG). Les micrographies sont réalisées en mode électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 10 à 15 kV et une distance de travail de 5 à 10 mm.
- Enfin, les poudres à base de plutonium sont analysées dans l'installation ATALANTE du CEA de Marcoule, par le Laboratoire de Caractérisation des Combustibles (LCC), sur un MEB-FEG SUPRA-55, nucléarisé, fourni par ZEISS. Les micrographies sont réalisées en mode électrons secondaires, avec deux détecteurs différents disponibles : un de type Everhart-Thornley et un de type In-Lens. La tension d'accélération utilisée est comprise entre 5 et 15 kV, et la distance de travail est comprise entre 3 et 8 mm. Pour des raisons de conservation des poudres, dans l'attente des micrographies, l'analyse de la morphologie des échantillons de plutonium est réalisée sur les oxydes, récupérés à la suite des ATG des oxalates précipités. En effet, la réaction de calcination en oxyde est pseudomorphique.

Dans tous les cas les échantillons sont préparés par dépôt et fixation de la poudre sur un scotch carbone collé sur un porte échantillon. Cette fixation est suivie d'une métallisation de la surface de l'échantillon avec une couche d'or ou de carbone.

Quand cela a été nécessaire les micrographies ainsi réalisées ont été traitées par le logiciel de traitement et d'analyse d'images IMAGE-J.

Analyse thermogravimétrique

L'utilisation des analyses thermogravimétriques (ATG) permet de suivre la décomposition thermique des oxalates précipités en oxyde. Dans certains cas un spectromètre de masse a été couplé à l'ATG afin de caractériser les gaz de décomposition émis lors de cette calcination.

Les oxalates de thorium (IV) ont été analysés à l'UCCS sur un SETARAM TG 92, pouvant être couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER OMNISTAR, sous air, de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 5°C par minute.

Les oxalates de plutonium (IV) ont été analysés au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE du CEA de Marcoule, sur un appareil NETZSCH STA 449, couplé à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). La décomposition thermique est suivie sous air, de la température ambiante à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C par minute.

Mesure de surface spécifique : méthode BET

Dans le cas de certaines morphologies d'intérêt obtenues sur les oxalates de thorium (IV), les surfaces spécifiques des oxydes de thorium associés ont été mesurées. Pour être en mesure de comparer entre-elles les différentes surfaces spécifiques mesurées, il est nécessaire de calciner les oxalates à des taux de conversion constant, afin de ne pas modifier l'état de frittage des oxydes. Pour l'oxalate de thorium (IV) de référence, les conditions de calcination choisies sont les suivantes : calcination à 650°C avec une montée en température de 5°C par minute à partir de la température ambiante, suivie d'un palier de 30 minutes à 650°C, le tout sous air. L'oxyde préparé est sorti du four dès la fin de ce palier. Ce protocole est applicable aux autres échantillons d'oxalate de thorium (IV), tant qu'ils présentent une décomposition thermique dont les étapes sont réalisées aux mêmes températures que les étapes de la décomposition thermique de l'échantillon de référence.

Au laboratoire UCCS, les mesures de surface spécifique des oxydes ainsi obtenus sont réalisées sur un appareil ASAP 2020 de la marque MICROMERITICS. Environ 200 mg de poudre d'oxyde sont utilisés. Après un dégazage sous vide à environ 200°C, permettant d'éliminer l'humidité résiduelle de la poudre, celle-ci est mise en présence d'azote, à la température de 77 K. L'appareil mesure alors le volume d'azote adsorbé par l'échantillon, ce qui permet de calculer la surface spécifique de celui-ci grâce à la théorie BET (Brunauer, Emmett, Teller).

Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Les proportions massiques de phosphore et de néodyme dans les poudres d'oxalate de néodyme (III) précipitées en présence de NTMP ont été mesurées par fluorescence X, sur un appareil S2 RANGER, fabriqué par BRUKER. Pour ces mesures, les poudres sont déposées dans une cuve et analysées au travers d'une feuille de Mylar de 6 µm d'épaisseur. 4 conditions d'analyse sont successivement mises en œuvre pour chaque échantillon :

- Tension d'accélération de 50 kV, à travers un filtre en cuivre de 250 µm.
- Tension d'accélération de 40 kV, à travers un filtre en aluminium de 500 µm.
- Tension d'accélération de 20 kV, sans filtre.
- Tension d'accélération de 10 kV, sans filtre.

ANNEXE 4 : Affinement des diffractogrammes de rayons X sur poudre

Les affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre des oxalates d'actinides tétravalents précipités ont été menés grâce au logiciel JANA 2006 [108]. La présente annexe a pour objectif dans un premier temps de décrire la méthode d'affinement suivie, sur l'exemple de l'oxalate de thorium (IV) de référence, puis de représenter les « pattern matching » réalisés de différents échantillons d'intérêt.

Description de la méthode d'affinement sur l'exemple de l'oxalate de thorium (IV) de référence

Choix de la symétrie et de la maille à considérer : nombre et position des réflexions

A partir du diffractogramme de rayons X sur poudre, le solide formé lors de la précipitation oxalique de référence du thorium (IV) a pu être identifié comme étant l'oxalate de thorium hexahydraté de formule $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pour l'oxalate de référence, certains massifs présentent plusieurs maxima, comme par exemple celui centré sur $2\theta = 17,7^\circ$, qui se présente sous la forme de 4 pics (Fig A - 9). **C'est l'allure des massifs comme celui-ci qui va permettre de trouver la symétrie dans laquelle pourra être mené l'affinement. Notons que lors d'un affinement de type « pattern matching », celui-ci est mené dans le groupe d'espace le plus symétrique possible qui puisse représenter le diffractogramme expérimental.** Par exemple, un groupe P2/m ne peut pas être différencié d'un groupe Pm ou d'un groupe P2, car les extinctions systématiques sont identiques entre ces trois groupes. Dans le cas d'une symétrie monoclinique de groupe d'espace de type P, l'affinement est donc mené en choisissant un groupe d'espace P2/m.

Dans le cas des oxalates d'actinides tétravalents, la symétrie la plus importante référencée est une **symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m [9]** (avec dans le cas de l'uranium (IV) $a = 9,095 (1) \text{ \AA}$, $b = 8,990 (2) \text{ \AA}$, $c = 7,905 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 92,21 (1)^\circ$, et volume = $645,8 (2) \text{ \AA}^3$). En s'intéressant uniquement au massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$, il apparaît que cette symétrie **ne permet d'expliquer que deux réflexions sur ce massif (Fig A - 9a)**. Cette maille est donc trop grande ou trop symétrique pour correspondre à l'oxalate de thorium (IV) de référence. Par contre, si un échantillon d'oxalate de thorium (IV) présente un diffractogramme pour lequel ce massif est sous la forme de 2 pics, cette symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m pourra être considérée pour l'affinement.

Dans le cas de l'oxalate de thorium (IV) de référence, il est nécessaire d'utiliser une symétrie moins importante. **Une symétrie, également monoclinique, mais de groupe d'espace P2/m**, et de paramètres $a = 6,479 (2) \text{ \AA}$, $b = 6,462 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,883 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 92,09 (3)^\circ$, et $V = 329,8 (2) \text{ \AA}^3$, a donc été testée (notez la division du volume par 2 entre les deux mailles).

Cette maille **ne permet d'expliquer que 3 réflexions sur 4 au niveau du massif à $2\theta = 17,7^\circ$ (Fig A - 9b) et n'est donc pas non plus suffisante**. De même que précédemment, cette combinaison maille/symétrie est donc trop importante pour correspondre à la structure de l'échantillon de référence, mais elle pourra être utilisée pour affiner les diffractogrammes pour lesquels ce massif présente 3 maxima.

L'oxalate de thorium (IV) de référence a finalement été affiné dans une maille de **symétrie triclinique (groupe d'espace P-1)**, de paramètres $a = 6,481 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,887 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,70 (2)^\circ$, $\beta = 92,36 (2)^\circ$, $\gamma = 90,09 (2)^\circ$, et $V = 330,1 (1) \text{ \AA}^3$. **Cette maille permet de rendre compte des 4 maxima du massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ (Fig A - 9c)**. C'est donc cette maille qui sera considérée par la suite pour l'affinement de cet échantillon de référence.

Le choix de la maille et de la symétrie utilisées pour réaliser l'affinement ne permet de rendre compte que du nombre et de la position des réflexions, et non de la largeur des pics de diffraction. Cette largeur est dépendante à la fois de l'instrument utilisé (effet inévitable dont il est nécessaire de tenir compte) et des caractéristiques microstructurales de l'échantillon (c'est-à-dire les paramètres physiques à évaluer).

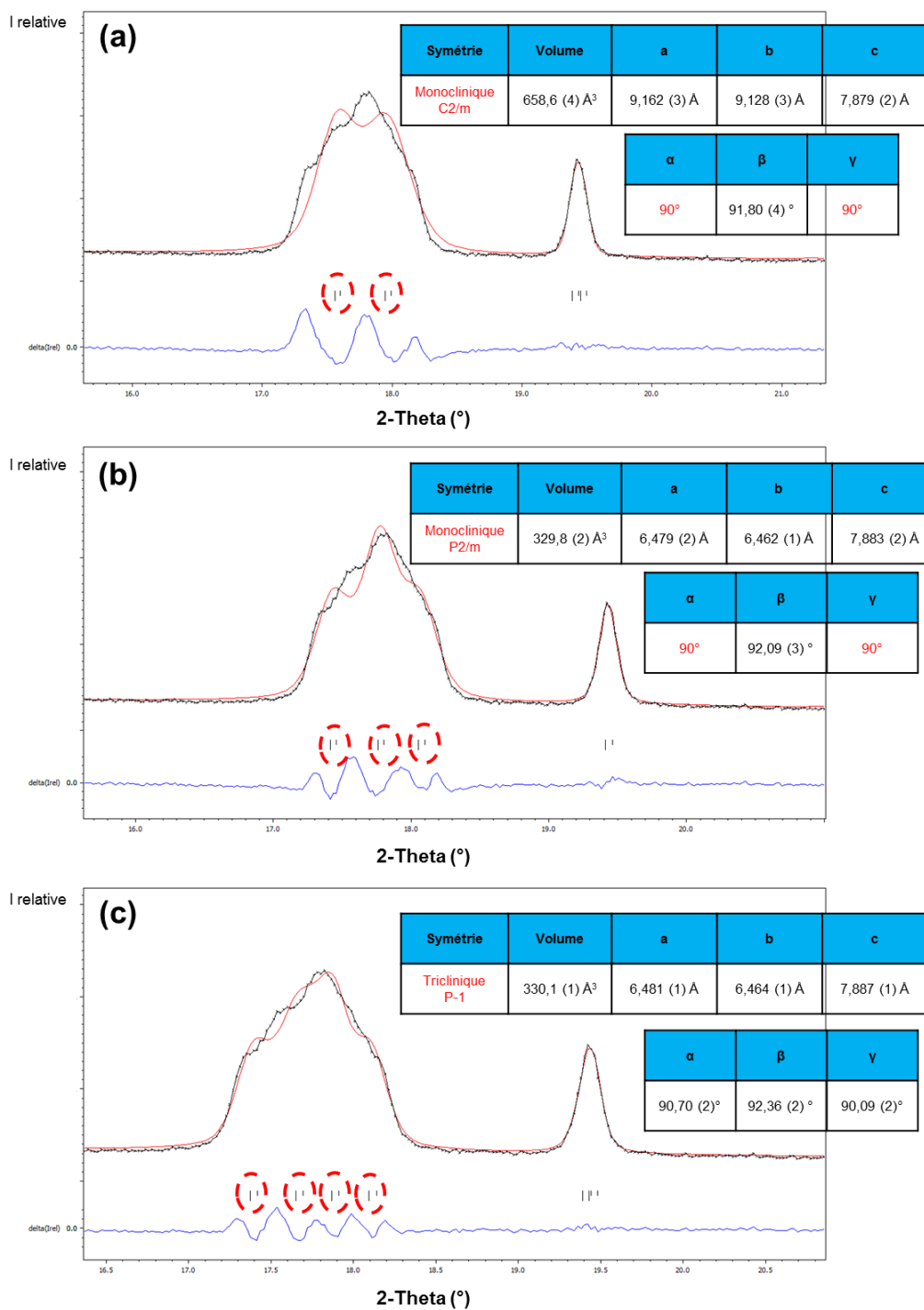


Fig A - 9 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie (a) Monoclinique de groupe d'espace C2/m, (b) Monoclinique de groupe d'espace P2/m, et (c) Triclinique de groupe d'espace P-1. Zoom sur le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$. En rouge sont entourées les réflexions apparaissant pour chaque symétrie considérée.

Microstructure et élargissement des pics de diffraction

Pour un cristal parfait, analysé avec un instrument également parfait, les pics de diffraction sont des pics de Dirac, de largeur nulle. **Dans un cas réel, les pics de diffraction présentent une largeur non nulle.** Cet élargissement provient de deux éléments :

- **L'instrument** : les optiques d'un diffractomètre créent des élargissements des pics de diffraction. L'enregistrement du diffractogramme d'une poudre « étalon » parfaite permet d'évaluer cette contribution instrumentale. Dans le cas présent, une poudre de LaB_6 , certifiée par le National Institute of Standards and Technology (NIST), a été utilisée.
- **L'échantillon** : l'élargissement dû à la microstructure de l'échantillon provient de deux phénomènes. En premier lieu celui-ci est dépendant de **la taille des domaines cohérents (assimilable en première approximation à la taille des cristallites)**. En effet, un cristal parfait, constitué d'une unique cristallite, contient un nombre de mailles infini. Les cristallites réelles présentent par contre des dimensions finies, ce qui se traduit sur le diffractogramme par un élargissement des pics de diffraction, phénomène d'autant plus important que le nombre de mailles par cristallite est faible (Fig A - 10a). Ce phénomène est retranscrit au travers des équations de Laue [149]. D'autre part, **des effets de « micro-contrainte »** créent également de l'élargissement des pics de diffraction. Ce phénomène de microcontraintes est dénommé de cette façon car il produit les mêmes effets d'élargissement que ceux qu'une contrainte aurait sur un pic de diffraction. En effet si une cristallite de N mailles est déformée sous un effet de contrainte tel qu'illustré sur la Figure A - 10b, les paramètres de maille sont différents pour chacune des N mailles, selon la position de celles-ci dans la cristallite, créant ainsi une distribution de paramètres de maille, et par voie de conséquence un élargissement des pics de diffraction. Ainsi, dans l'exemple donné (Fig A - 10b), les paramètres de maille de la maille (1) sont donc différents de ceux de la maille (2). Les positions des réflexions étant dépendantes des paramètres de maille, celles-ci sont différentes pour chaque maille de la cristallite. La résultante observée sur le diffractogramme correspond donc à un pic élargi (Fig A - 10b). Les microcontraintes au sens de la diffraction ne sont pas nécessairement dues à des contraintes physiques, mais correspondent par extension à des distributions de paramètres de maille. Ainsi, des problèmes de microstoechiométrie, ou d'autres défauts semblables, peuvent conduire à des élargissements de pics inclus dans la dénomination micro-contrainte.

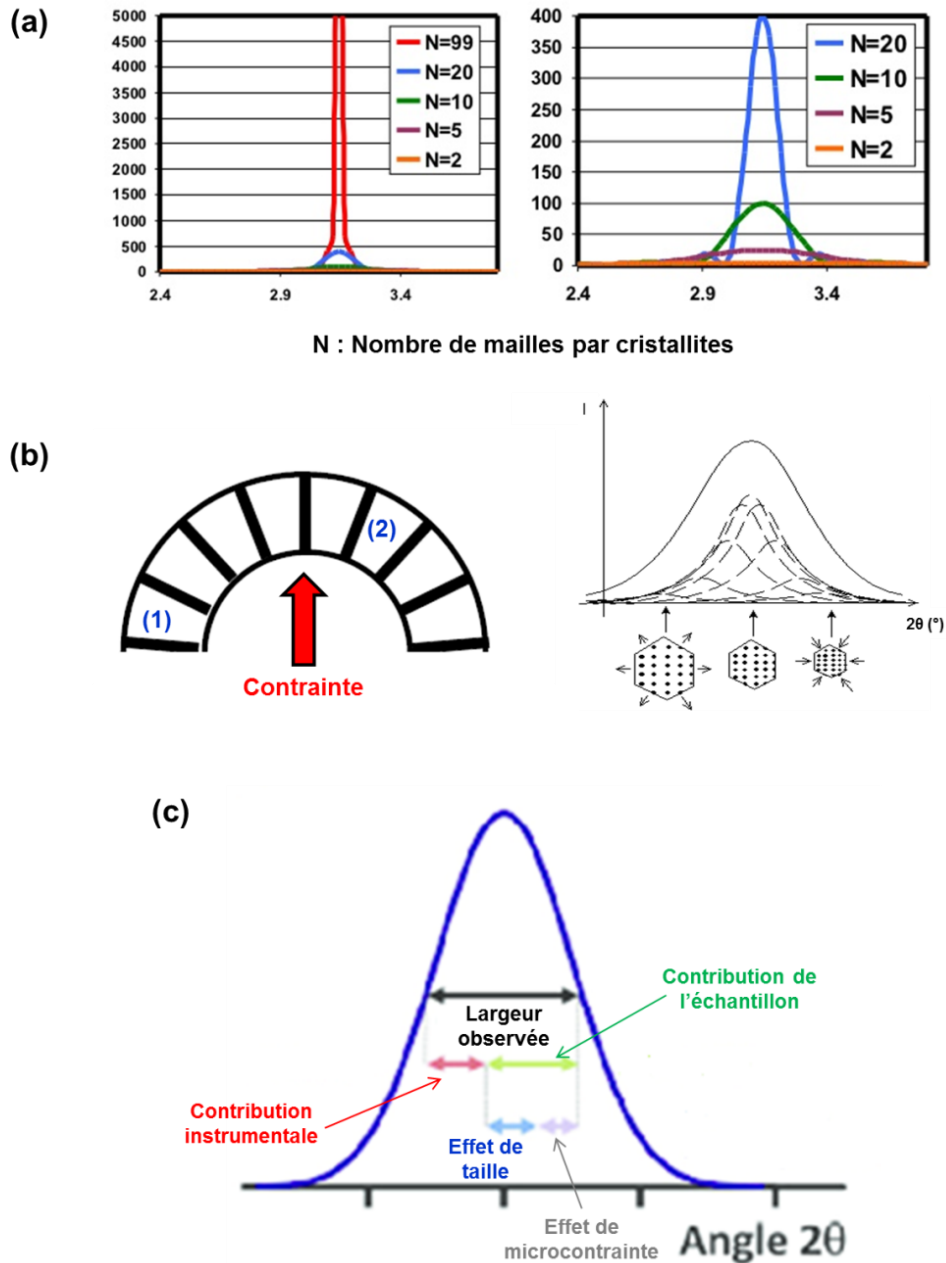


Fig A - 10 : Schématisation de l'influence sur l'élargissement des pics de diffraction de (a) La taille des cristallites, et (b) La microcontrainte. (c) Schématisation de la convolution des différentes contributions à la largeur observée des pics de diffraction.

L'élargissement observé des pics de diffraction a donc plusieurs origines et se décrit donc par une convolution de la contribution instrumentale, de la contribution liée à la taille des cristallites et de la contribution liée aux microcontraintes (Fig A - 10c). Sa modélisation mathématique, et donc son affinement, nécessite une fonction de profil (gaussienne, lorentzienne, ou autre) permettant de rendre compte de cet élargissement. Dans notre cas est utilisée une fonction de pseudo-Voigt, qui consiste en une convolution d'une contribution gaussienne et d'une contribution lorentzienne. A partir de l'enregistrement du diffractogramme d'un échantillon de LaB_6 , la contribution instrumentale peut être évaluée et déconvoluée de la contribution due à l'échantillon suivant

différents modèles [150] [151]. **Un modèle phénoménologique d'élargissement** est alors utilisé lors de l'affinement afin de rendre compte des contributions dues aux effets de taille et/ou de microcontrainte. 3 modèles d'élargissement sont implémentés dans le logiciel JANA 2006 et ont été testés :

- **Modèle de taille des cristallites isotrope** : les dimensions des cristallites sont considérées égales dans toutes les directions de l'espace. Les cristallites sont donc considérées comme des sphères (Fig A - 11). L'utilisation de cette fonction de profil ne permet pas de prendre en compte la largeur de tous les pics. En effet, par exemple, si la largeur du pic de diffraction à $2\theta = 11,2^\circ$ est correctement modélisée, le pic à $2\theta = 13,7^\circ$ est affiné plus large qu'il n'est expérimentalement, et les pics du massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ sont, quant à eux, trop fins (Fig A - 11). Ce modèle isotrope est donc insuffisant pour l'affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence.
- **Modèle présentant de l'anisotropie de taille dans une unique direction** : le modèle phénoménologique utilisé considère que les cristallites possèdent une unique direction présentant une dimension différente des autres. Les cristallites sont alors considérées comme des cylindres (direction plus grande) ou des disques (direction plus petite) (Fig A - 12, l'exemple donné correspond à une dimension différente suivant la direction perpendiculaire au plan (001)). Ce modèle, bien que plus fidèle, apparaît également insuffisant pour représenter la réalité physique associée à cet oxalate de thorium (IV) de référence.

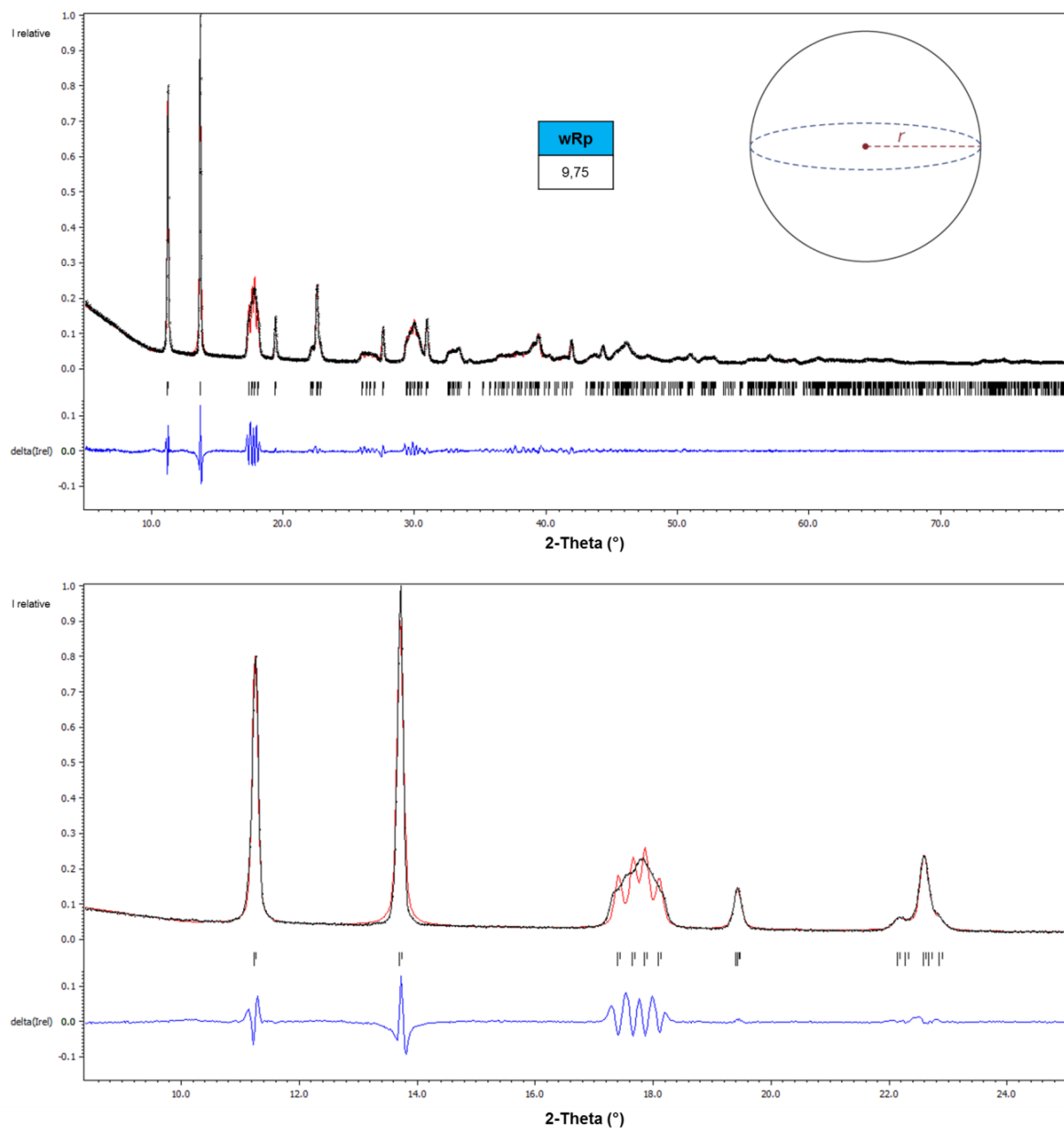


Fig A - 11 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant un modèle d'élargissement isotrope : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2θ entre 9° et 25° . Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.

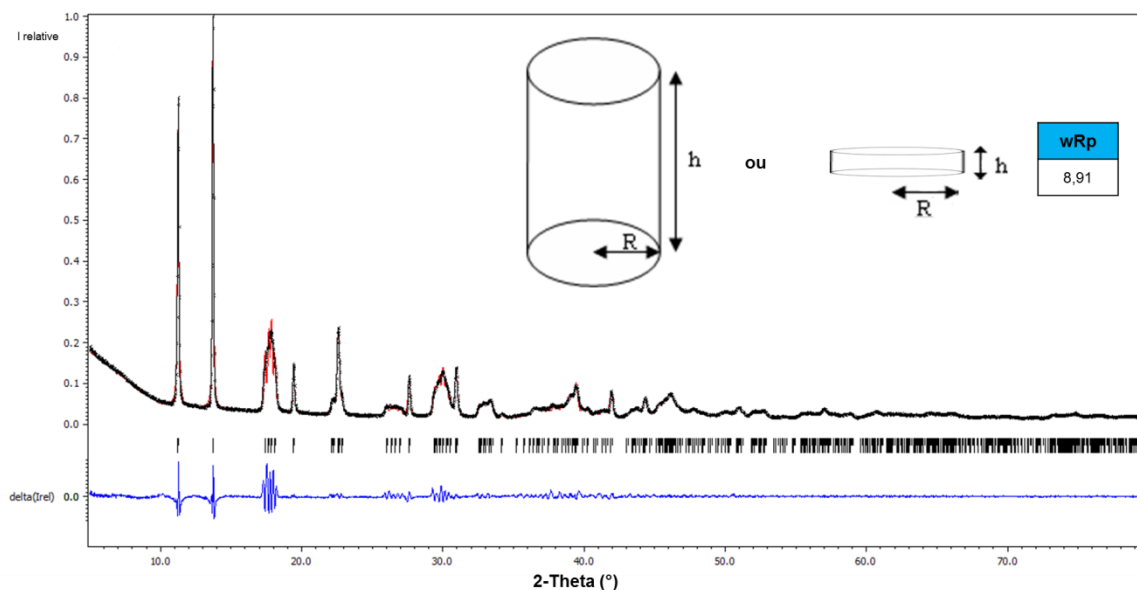


Fig A - 12 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant un modèle d'élargissement anisotrope dans une unique direction, correspondant pour cet exemple à la direction perpendiculaire au plan (001). Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.

- **Modèle de microcontraintes anisotropes de Stephens [109]** : ce modèle phénoménologique permet de considérer **des taux de microcontrainte anisotropes**, c'est-à-dire différents dans les trois directions de l'espace (Fig A - 13). Comparé aux deux précédents modèles présentés, l'affinement réalisé avec le modèle de Stephens permet une meilleure prise en compte de l'élargissement des différents pics de diffraction (Fig A - 13), se traduisant par un facteur d'accord wRp [108] plus bas que pour les modèles précédents. **C'est donc ce modèle qui sera utilisé pour l'affinement des diffractogrammes de rayons X sur poudre des oxalates précipités.** Dans le cas de cet oxalate de thorium (IV) de référence, les paramètres de maille affinés, en symétrie triclinique, de groupe d'espace P-1, sont donc les suivants (Fig A - 13) : $a = 6,481 (1) \text{ \AA}$, $b = 6,464 (1) \text{ \AA}$, $c = 7,887 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,70 (2)^\circ$, $\beta = 92,36 (2)^\circ$, $\gamma = 90,09 (2)^\circ$. Il apparaît que les trois angles sont proches, sans être tout à fait égaux, de 90° , et que les paramètres a et b sont également proches l'un de l'autre. La symétrie de la structure est donc triclinique, mais elle est également très proche d'une symétrie monoclinique, et pas très éloignée d'une symétrie orthorhombique, voire quadratique. **Dans le cas présent nous sommes donc confrontés à des structures pseudo-symétriques, très complexes à modéliser.** Malheureusement, le logiciel JANA 2006, utilisé à l'UCCS, ne propose pas de modèle de taille anisotrope. Il n'a donc pas été possible de déterminer l'origine précise des élargissements des pics de diffraction.

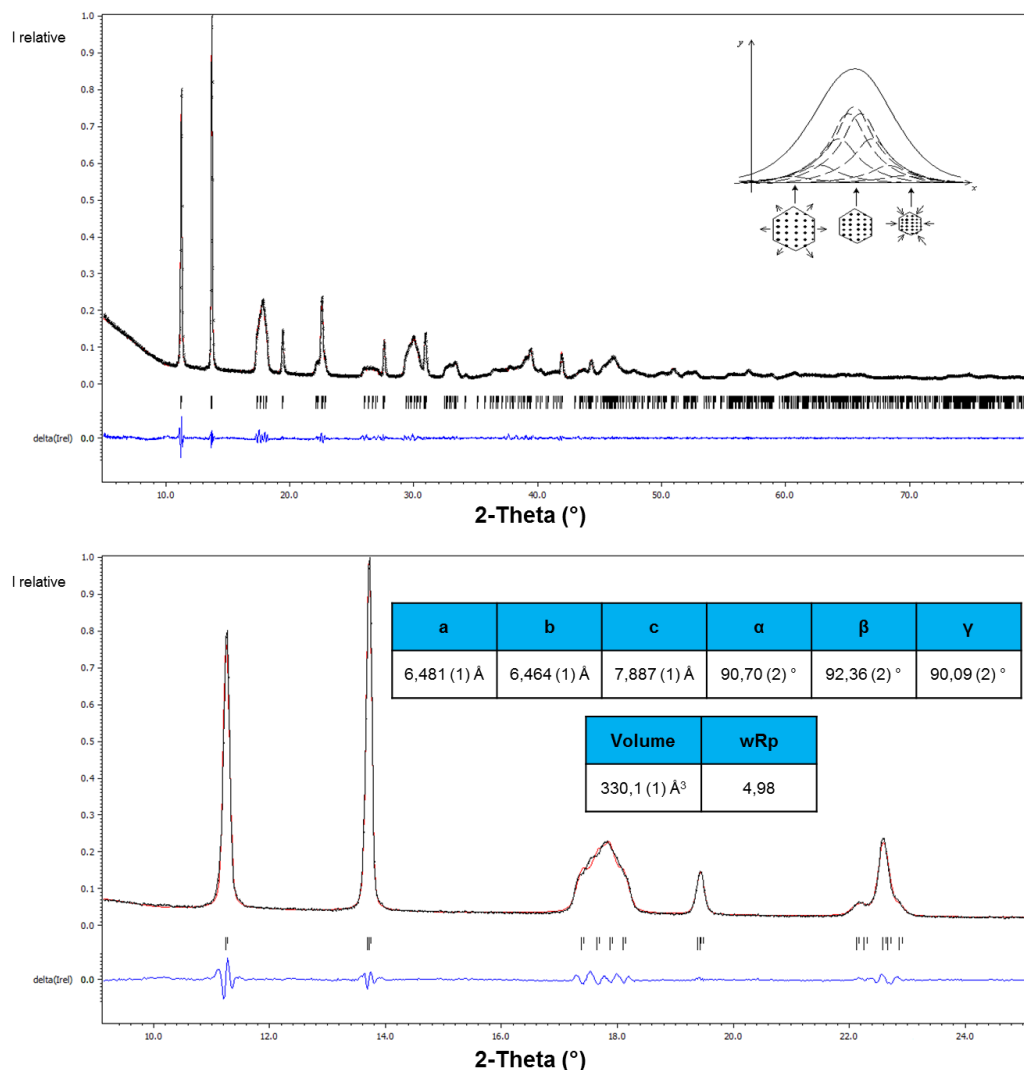


Fig A - 13 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium (IV) de référence par le logiciel JANA 2006, en symétrie triclinique de groupe d'espace P-1, en utilisant le modèle d'élargissement de Stephens : en haut : le diffractogramme entier, en bas : zoom sur la zone comprise en 2θ entre 9° et 25° . Le diffractogramme expérimental est en noir et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée, en bleu, en dessous de ceux-ci.

Il a tout de même été possible de tracer **la courbe de Williamson-Hall** $\beta \cdot \cos(\theta) = f(\sin(\theta))$ pour chaque famille de plan (Fig A - 14). La pente de cette courbe correspond au taux de microcontrainte, noté ε , et l'ordonnée à l'origine correspond à $\frac{\lambda}{T}$, avec λ la longueur d'onde du rayonnement X, et T la taille de la cristallite [110]. Comme il est attendu lorsque le tracé des courbes de Williamson-Hall est réalisé à partir d'un affinement avec le modèle de Stephens, les tailles de cristallites utilisées sont isotropes, de l'ordre de 2000 Å (c'est-à-dire un élargissement dû à la taille négligeable). Par contre, les taux de microcontrainte ainsi calculés mettent en lumière des différences marquées selon les directions (Fig A - 14) :

- Suivant la direction perpendiculaire aux plans (h00) : $\varepsilon = 0,012$ (direction suivant a).
- Suivant la direction perpendiculaire aux plans (0k0) : $\varepsilon = 0,0013$ (direction suivant b).
- Suivant la direction perpendiculaire aux plans (00l) : $\varepsilon = 0,016$ (direction suivant c).

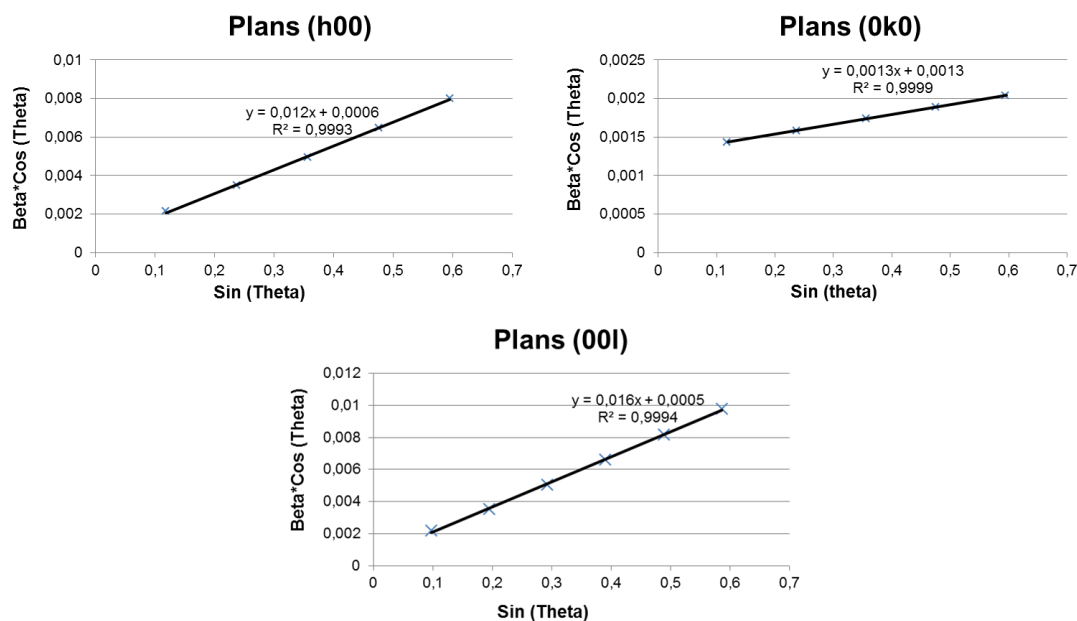


Fig A - 14 : Tracé des courbes de Williamson-Hall pour les familles de plan (h00), (0k0) et (00l) de l'oxalate de thorium de référence représenté dans une maille triclinique P.

Le calcul des taux de microcontrainte ainsi réalisé souligne l'anisotropie de la microstructure, avec notamment un taux de microcontrainte plus petit d'un ordre de grandeur suivant la direction b que suivant les autres directions. Ces calculs de taux de microcontrainte grâce à cette méthode d'affinement, et au tracé des courbes de Williamson-Hall, ne sont pas détaillés plus largement dans ce manuscrit, mais il est principalement à retenir une anisotropie marquée selon une direction, c'est-à-dire une distribution de paramètres de maille très anisotrope avec une direction privilégiée.

Comme déjà évoqué, au sein du logiciel JANA 2006 n'est pas implémenté de modèle d'élargissement correspondant à des tailles de cristallites anisotropes. Ce type de modèle, basé sur les harmoniques sphériques, est implémenté dans d'autres logiciels comme DIFFRAC TOPAS, version 4.2. L'utilisation de ce modèle lors de l'affinement permet, comme avec le modèle de Stephens, une prise en compte correcte de l'élargissement des pics de diffraction. Cependant, à partir de la version utilisée du logiciel DIFFRAC TOPAS, disponible au CEA Marcoule, il n'est pas possible d'utiliser les résultats de cet affinement pour remonter aux tailles des cristallites et/ou aux taux de microcontrainte dans les différentes directions. Cette méthode d'affinement n'a donc pas été retenue.

Affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre de différents oxalates précipités

A partir des choix réalisés pour l'échantillon de référence, les paramètres de maille des oxalates de thorium (IV) et de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs ont pu être affinés, également par le logiciel JANA 2006, avec le modèle de Stephens. Il apparaît que la

maille et le groupe d'espace à considérer ne sont pas les mêmes selon les oxalates précipités, le massif centré sur $2\theta = 17,7^\circ$ présentant des multiplicités diverses suivant les échantillons. Certains affinements d'intérêt sont donc représentés dans cette partie, avec pour chaque affinement la symétrie considérée, le facteur de reliabilité wRp , et les paramètres de maille affinés. Ces affinements seront représentés de la même manière que dans la partie précédente, avec le diffractogramme expérimental en noir, et le diffractogramme affiné en rouge. La différence entre les deux est représentée en dessous, en bleu.

Oxalates de thorium (IV)

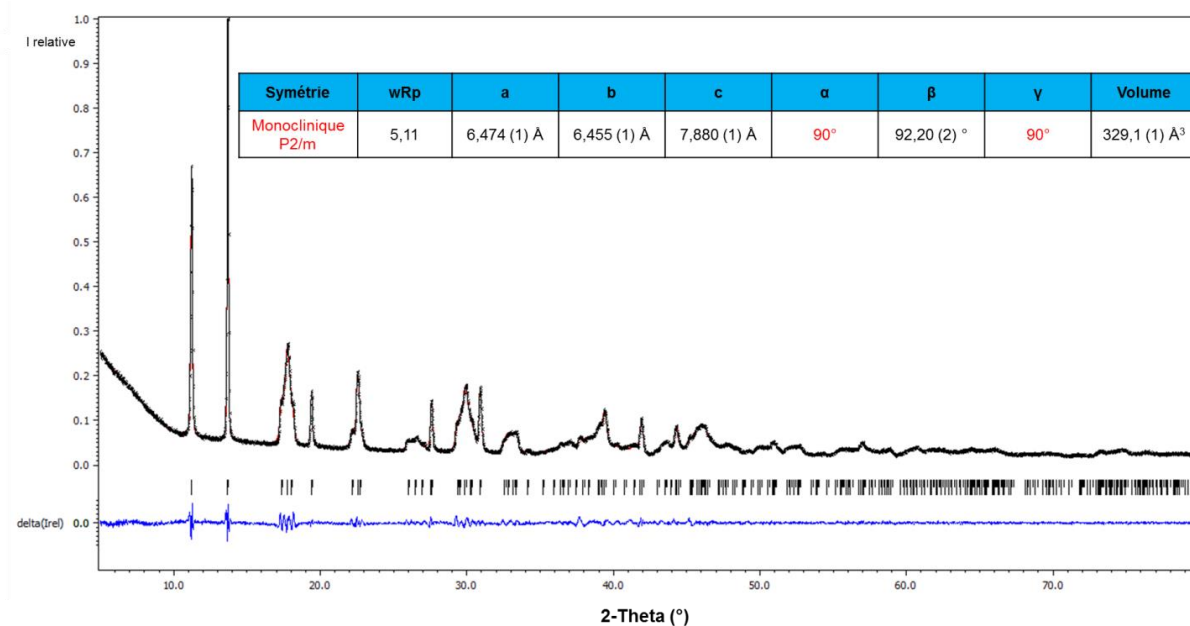


Fig A - 15 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence d'HIBA, méthode A + C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).

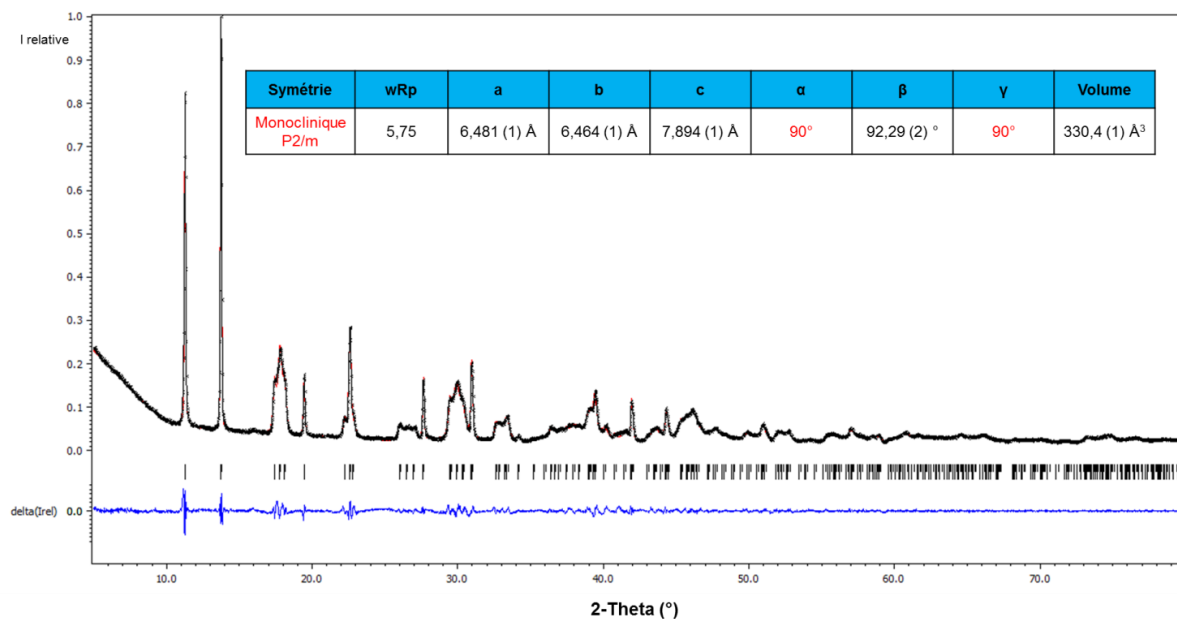


Fig A - 16 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence de TEA dans la solution C, ratio 10, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).

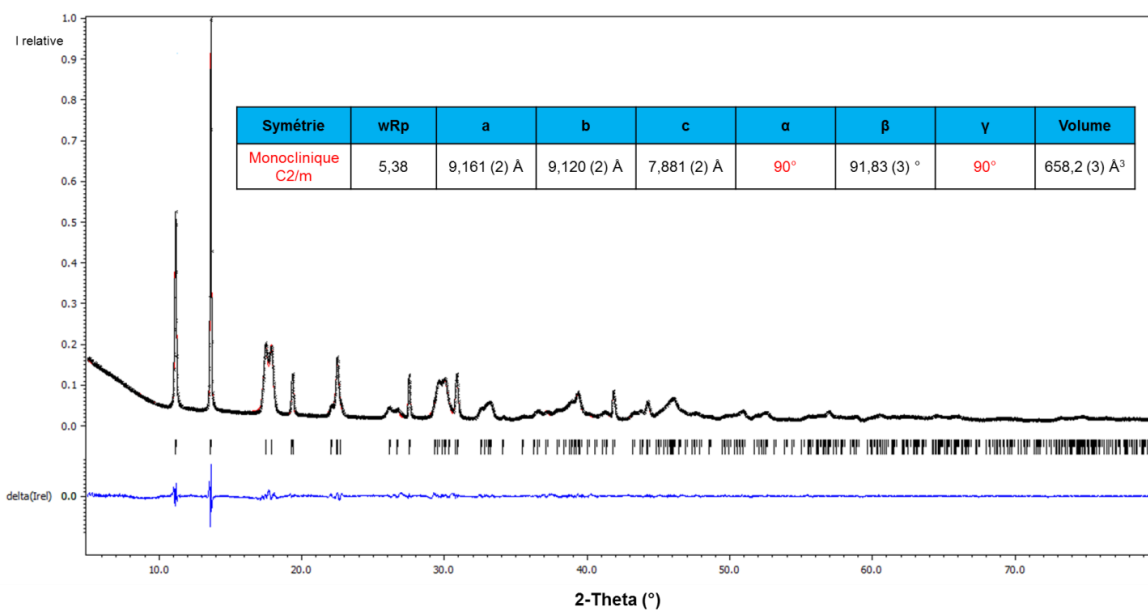


Fig A - 17 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité en présence de méthanol en tant que co-solvant, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens).

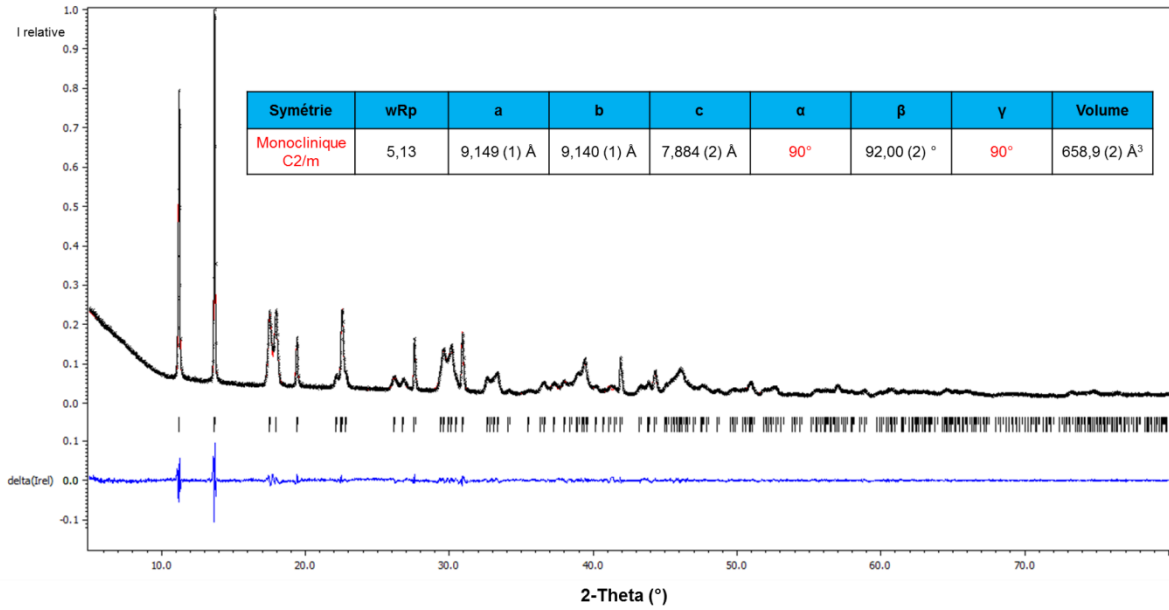


Fig A - 18 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité à 25°C en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens).

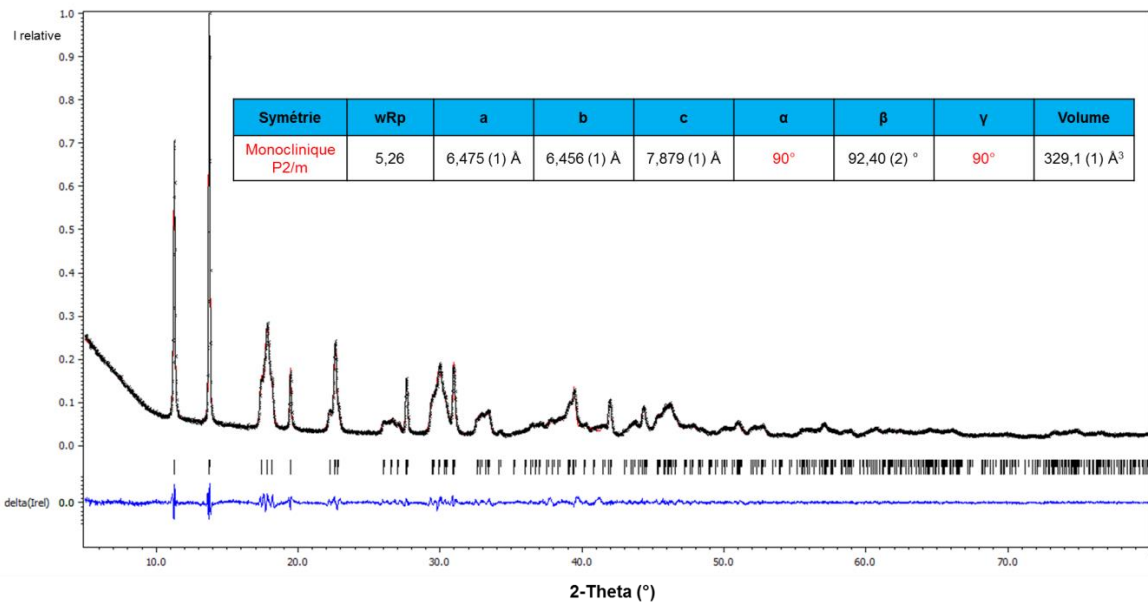


Fig A - 19 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de thorium précipité, en milieu acide nitrique 2 mol.L⁻¹, en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace P2/m (modèle de Stephens).

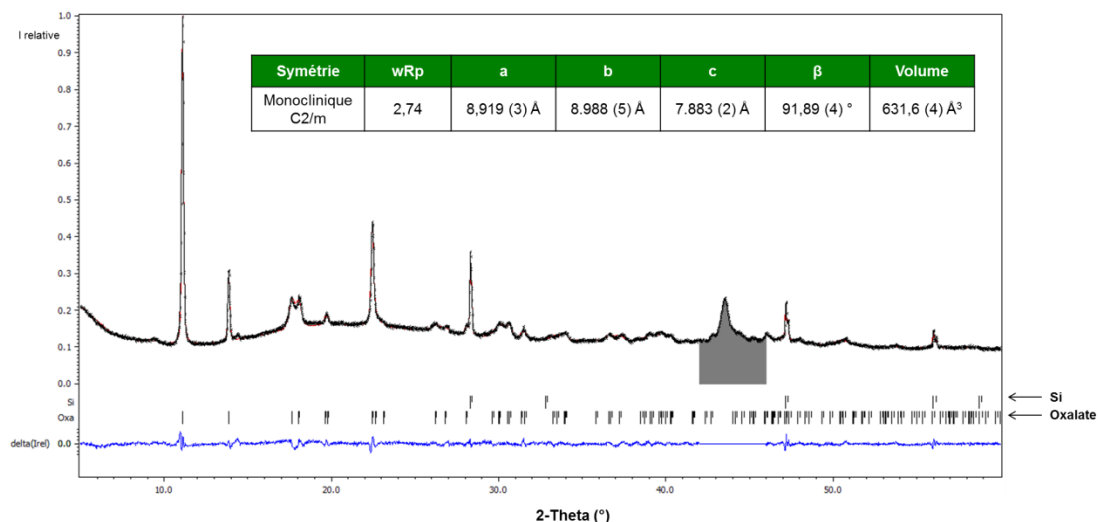
Oxalates de plutonium (IV)

Fig A - 20 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

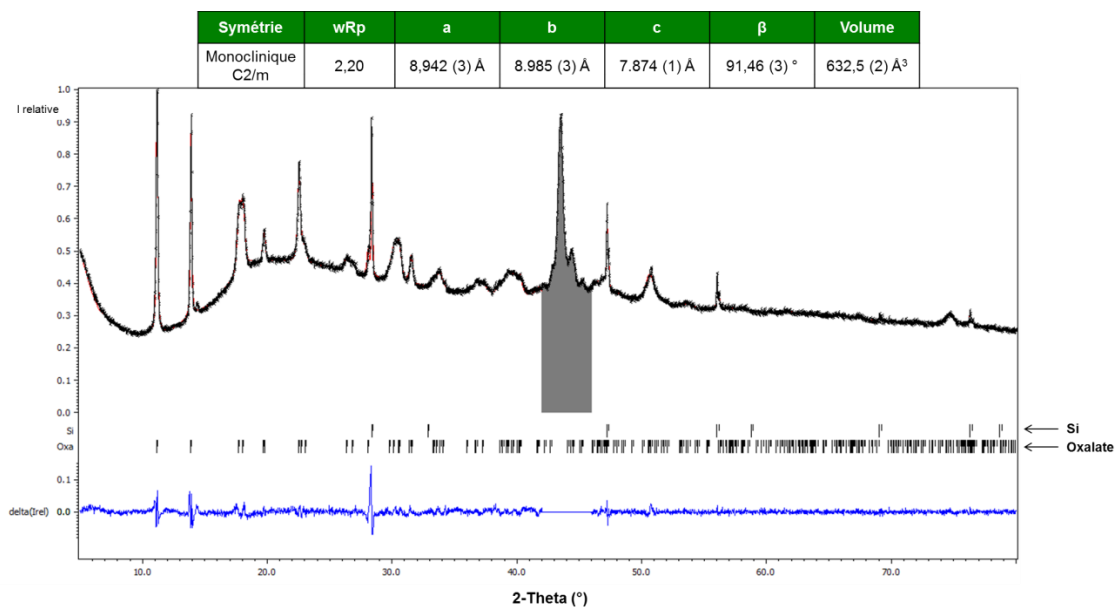


Fig A - 21 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

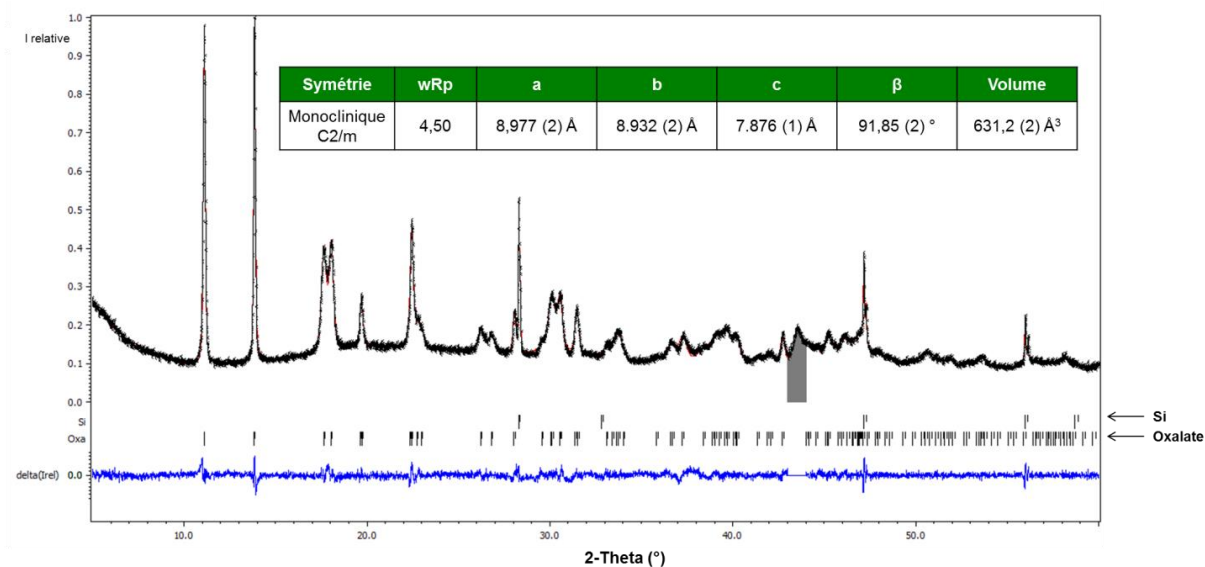


Fig A - 22 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de NCP dans la solution C, ratio 8, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

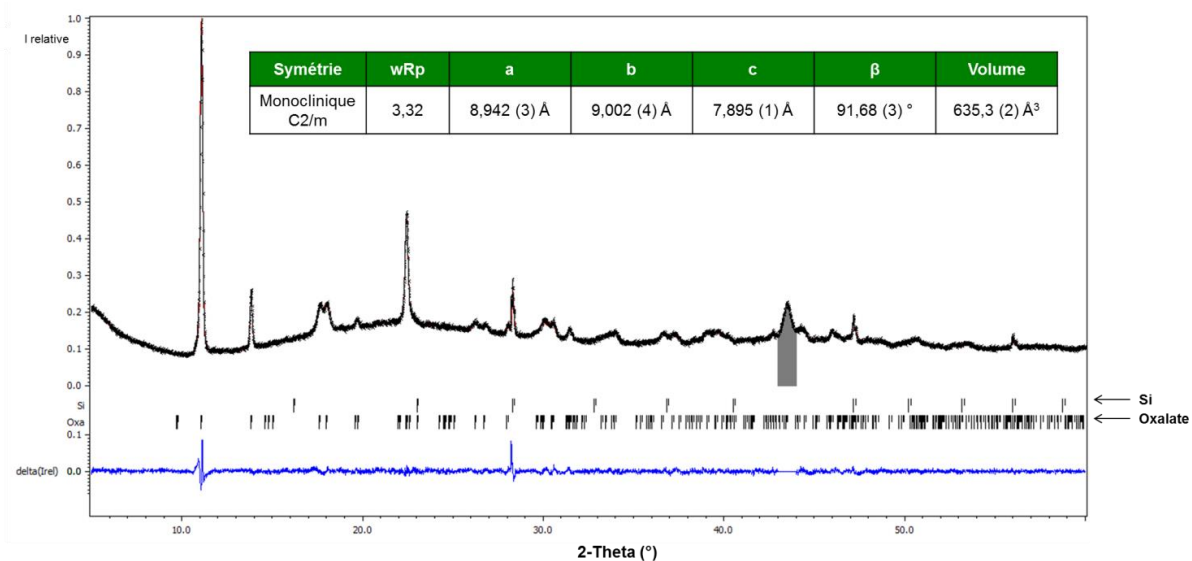


Fig A - 23 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence de NCP dans la solution C, ratio 16, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

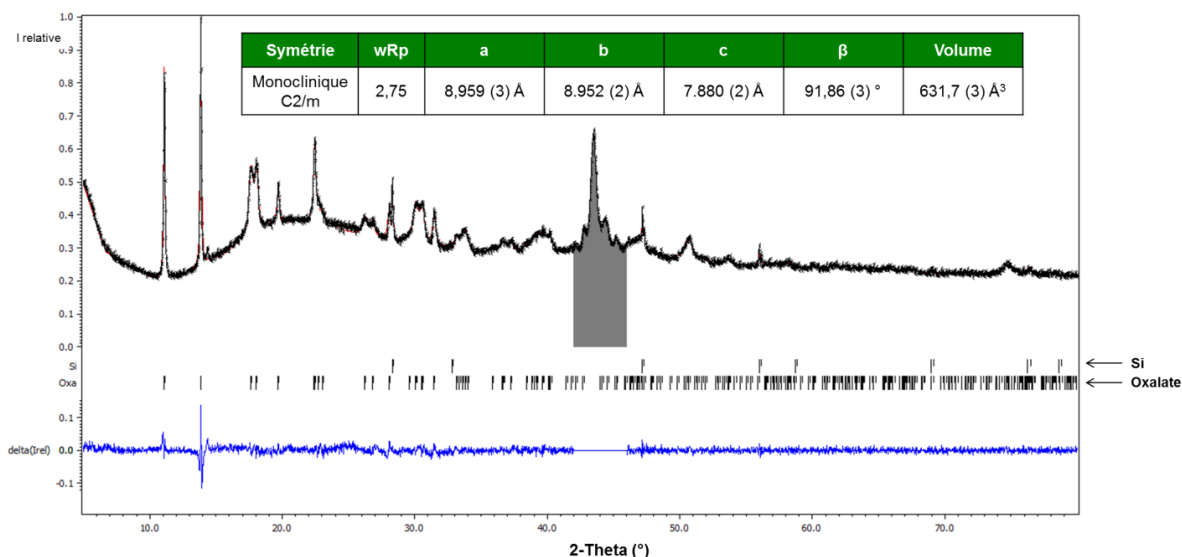


Fig A - 24 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

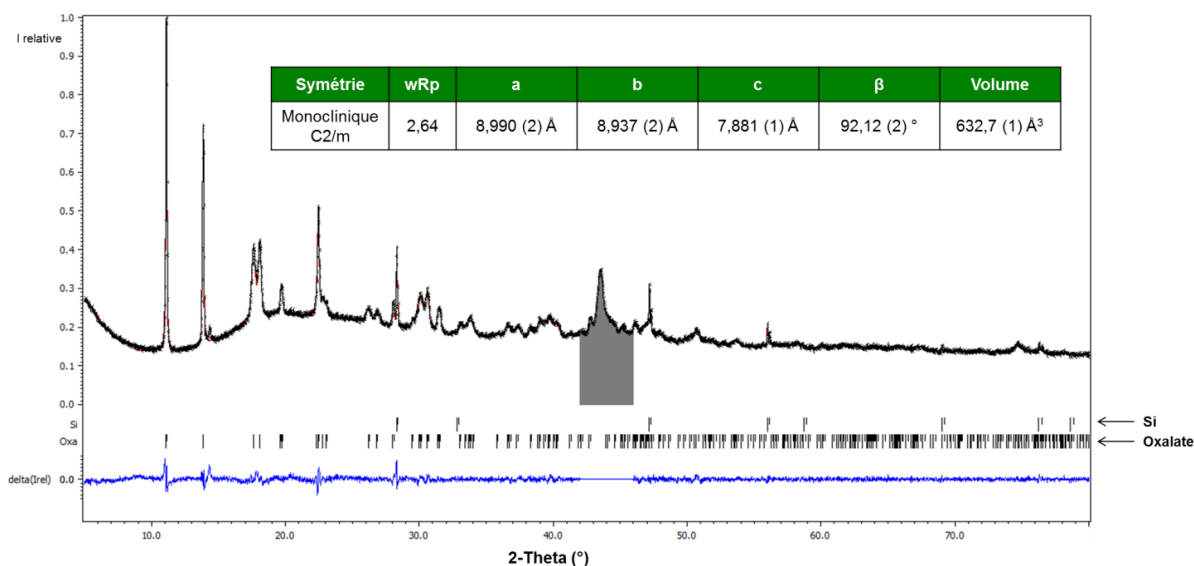
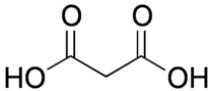
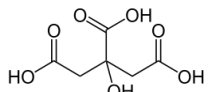
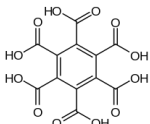
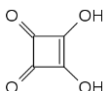
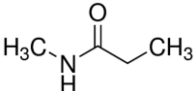
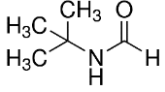
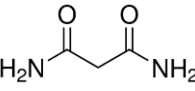
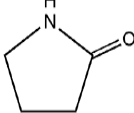


Fig A - 25 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètres de maille affinés, de l'oxalate de plutonium (IV) précipité à température ambiante en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹, par le logiciel JANA 2006, en symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m (modèle de Stephens). La zone grise correspond aux réflexions du porte-échantillon en inox, exclues de l'affinement.

ANNEXE 5 : Molécules sans effet sur la structure ou la morphologie de l'oxalate de thorium (IV)

Le Tableau A - 4 recense les composés organiques qui n'ont pas présenté d'influence, dans leurs conditions d'utilisation, sur la structure et la morphologie lors de précipitations oxaliques du thorium (IV). Ces composés sont regroupés par familles et pour chacun d'entre eux les conditions d'utilisation associées sont indiquées.

Famille	Molécule	Structure moléculaire	Méthode d'utilisation	Ratio	T°
Acides carboxyliques	Acide malonique		Méthode A + C	8	25°C
	Acide citrique		Méthode A + C	2,5	
	Acide mellitique		Méthode A	0,5	
	Acide squarique		Méthode A + C	2	
Amides	N-méthylpropanamide		Méthode A	3	25°C et 5°C
	N-tert-butylformamide				
	Malonamide				
	2-pyrrolidone		Méthode A	2	

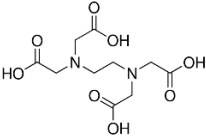
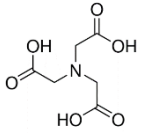
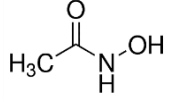
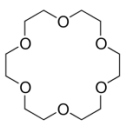
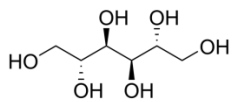
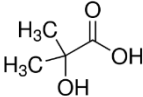
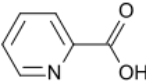
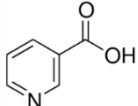
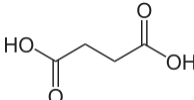
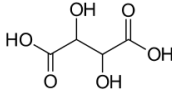
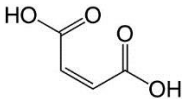
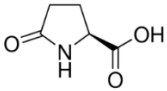
Acides aminés (→ limités par leur solubilité)	EDTA		Méthode A	0,0225	25°C et 5°C
	NTA		Méthode A	0,0625	
Acides hydroxamiques	AHA		Méthode A	1	25°C, 15°C et 5°C
Molécules séquestrantes	18C6		Méthode A	1	25°C et 5°C
Alcools	Mannitol		Méthode A + C	8	25°C

Tableau A - 4 : Molécules testées n'ayant présenté d'influence, dans leurs conditions d'utilisation, ni sur la structure ni sur la morphologie des oxalates de thorium (IV) précipités, et conditions d'utilisation associées.

ANNEXE 6 : Molécules réalisant un effet ténu et difficile à caractériser sur la morphologie des oxalates de thorium (IV)

Le Tableau A - 5 recense les molécules ayant présenté, à 25°C et dans leurs conditions d'utilisation, un effet présent mais difficilement caractérisable sur la morphologie des oxalates de thorium (IV) précipités (et parfois également sur la structure de ceux-ci). Les conditions d'utilisation sont indiquées pour chaque composé ainsi que la présence ou non d'une modulation structurale. Toutes ces molécules sont des acides carboxyliques, à l'exception de l'hydrazide formique.

Molécule	Structure moléculaire	Méthode et ratio	Symétrie et groupe d'espace
Acide α-hydroxyisobutyrique (HIBA)		Méthode A + C Ratio 8	Monoclinique P
Acide picolinique		Méthode A + C Ratio 6	Monoclinique P
Acide nicotinique		Méthode A + C Ratio 4	Monoclinique P
Acide succinique		Méthode A + C Ratio 6	Triclinique P
Acide DL-tartrique		Méthode A + C Ratio 8	Triclinique P
Acide maléique		Méthode A + C Ratio 8	Triclinique P
Acide L-pyroglutamique		Méthode A + C Ratio 8	Triclinique P

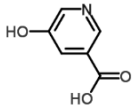
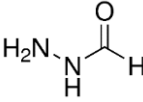
Acide 5-hydroxynicotinique		Solution saturée, uniquement dans C	Triclinique P
Hydrazide formique		Méthode A + C Ratio 4	Monoclinique P

Tableau A - 5 : Acides carboxyliques (et dérivé) permettant, à 25°C, des modulations présentes mais difficilement caractérisables sur la morphologie des oxalates de thorium (IV), et conditions d'utilisation de ces molécules.

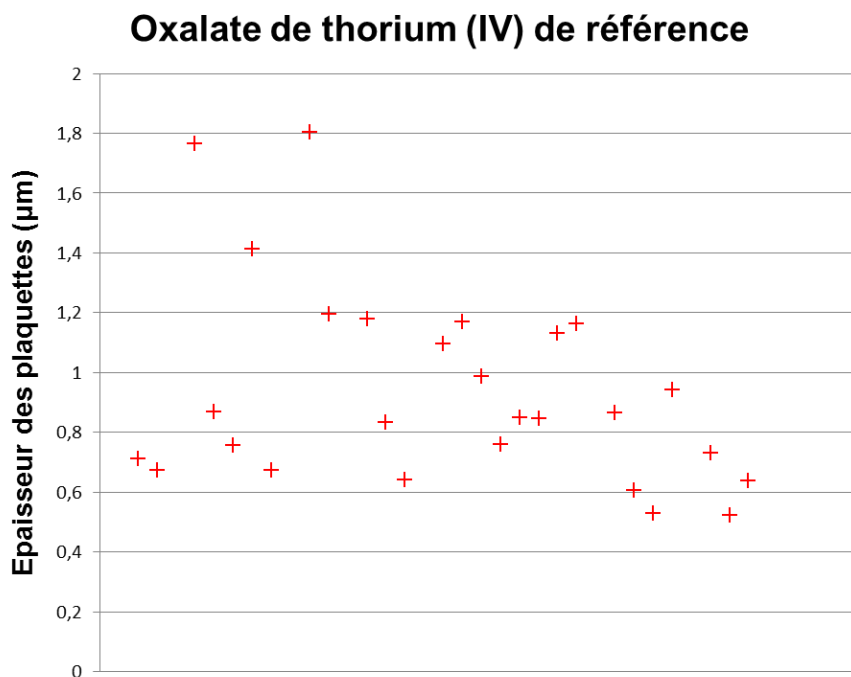


Fig A - 27 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) de référence.

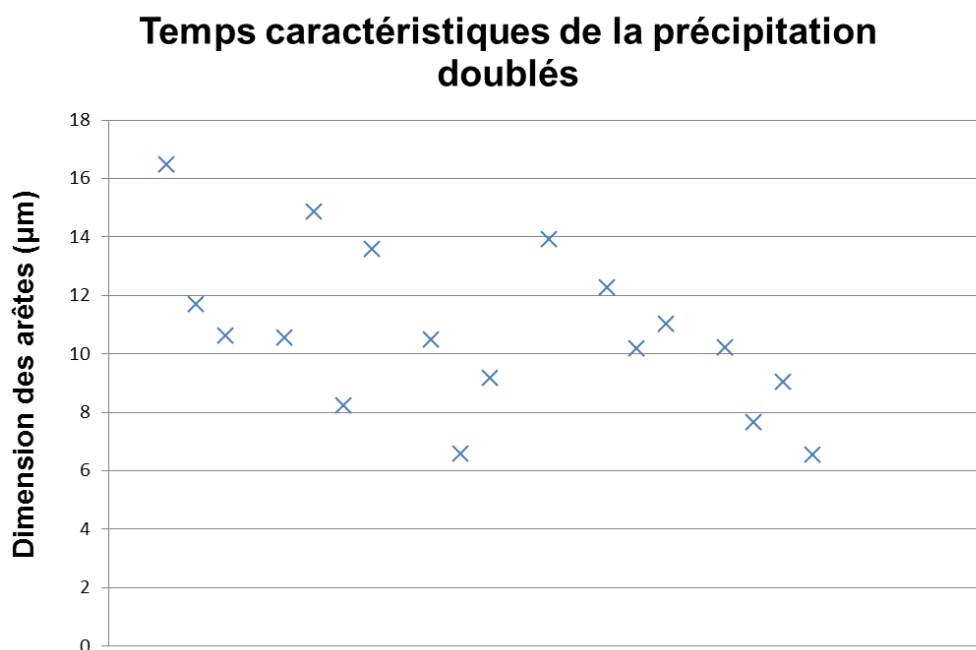


Fig A - 28 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation sans additif dans laquelle les temps sont doublés par rapport à la synthèse de référence.

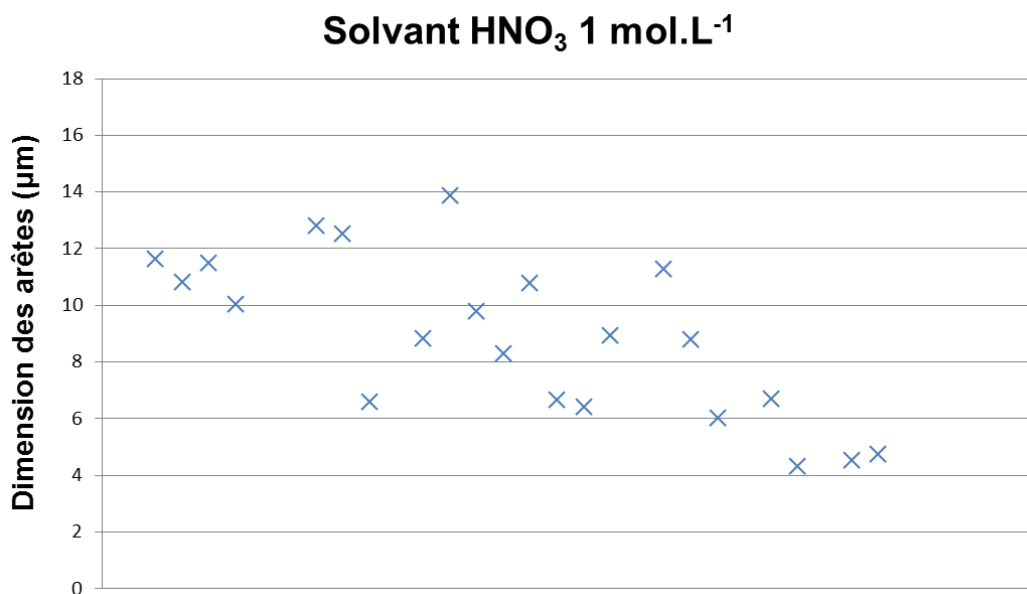


Fig A - 29 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation sans additif dans laquelle l'acidité nitrique est fixée à 1 mol.L⁻¹.

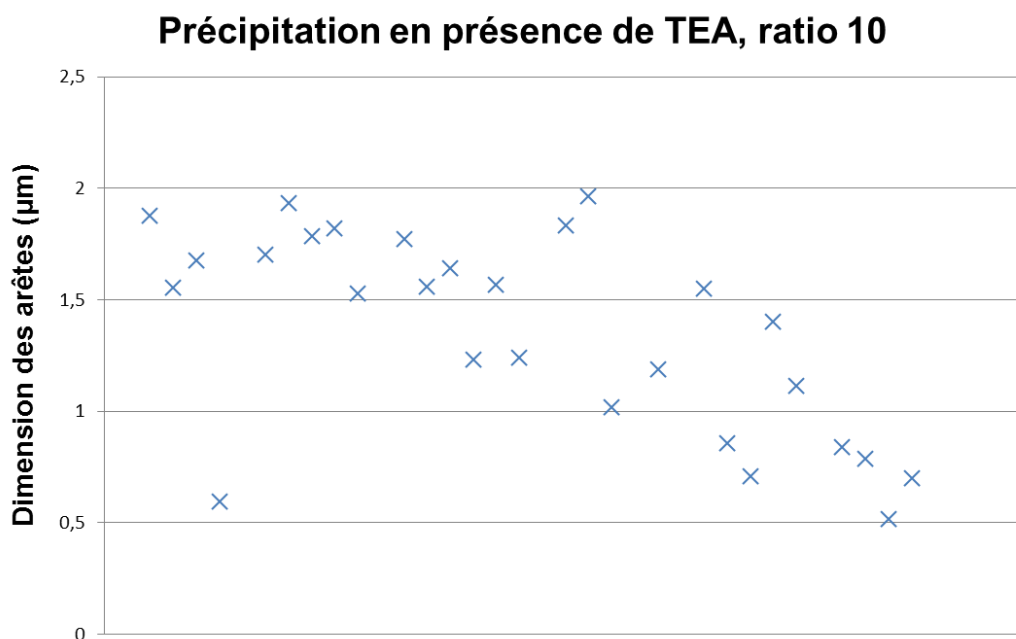


Fig A - 30 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de triéthanolamine dans la solution C, ratio 10.

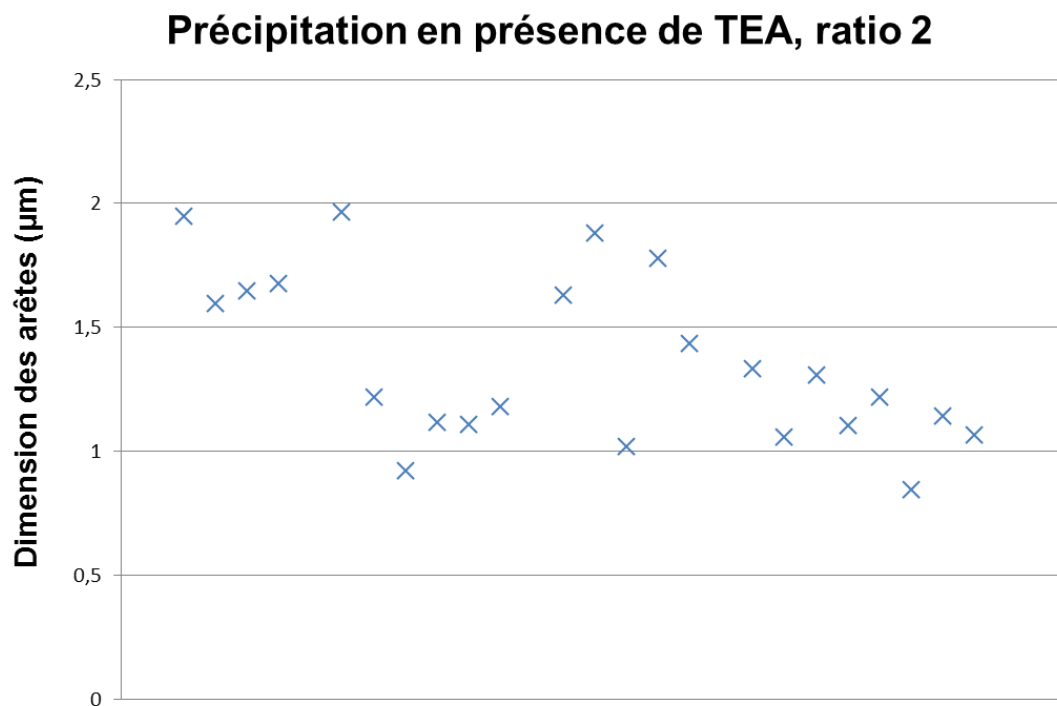


Fig A - 31 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des arêtes des plaquettes de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de triéthanolamine dans la solution C, ratio 2.

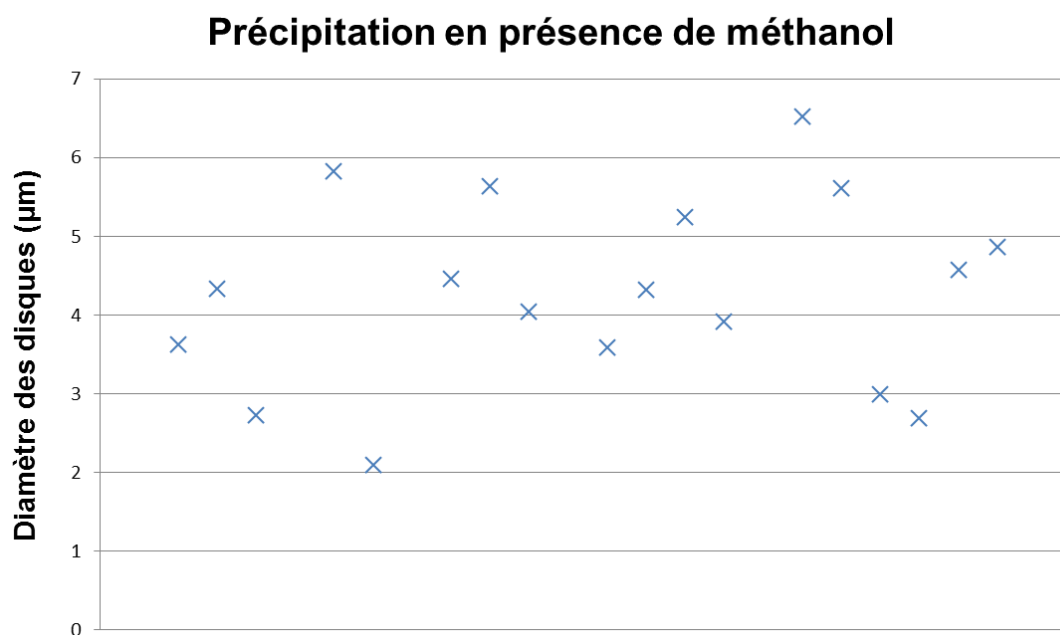


Fig A - 32 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des diamètres des disques de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).

Précipitation en présence de méthanol

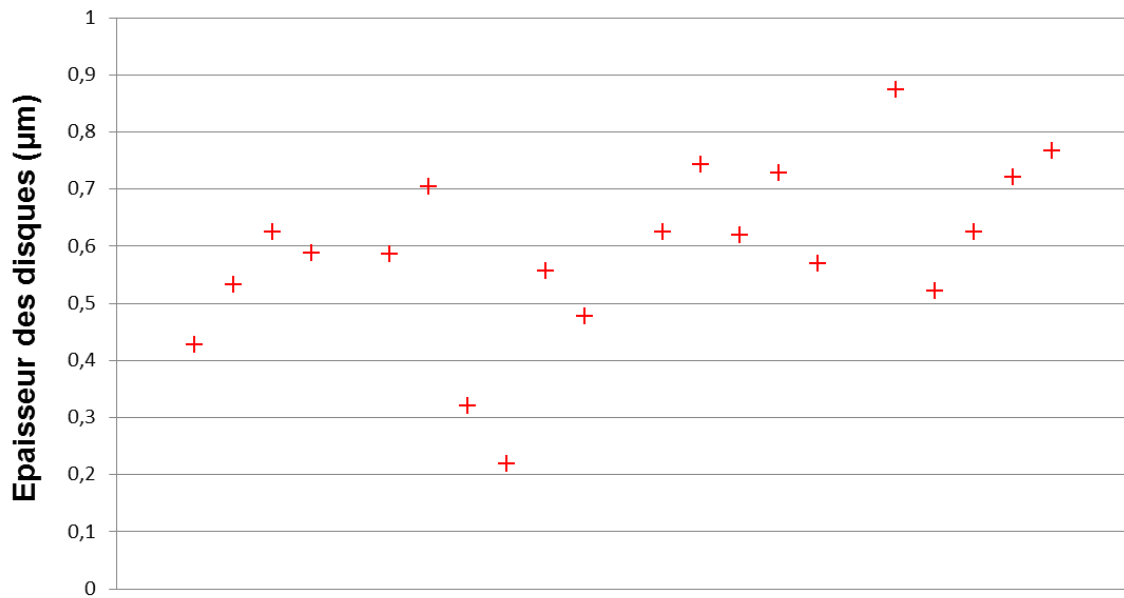


Fig A - 33 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des disques de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de méthanol en tant que co-solvant (25% du volume final).

Précipitation en présence de TEDGA

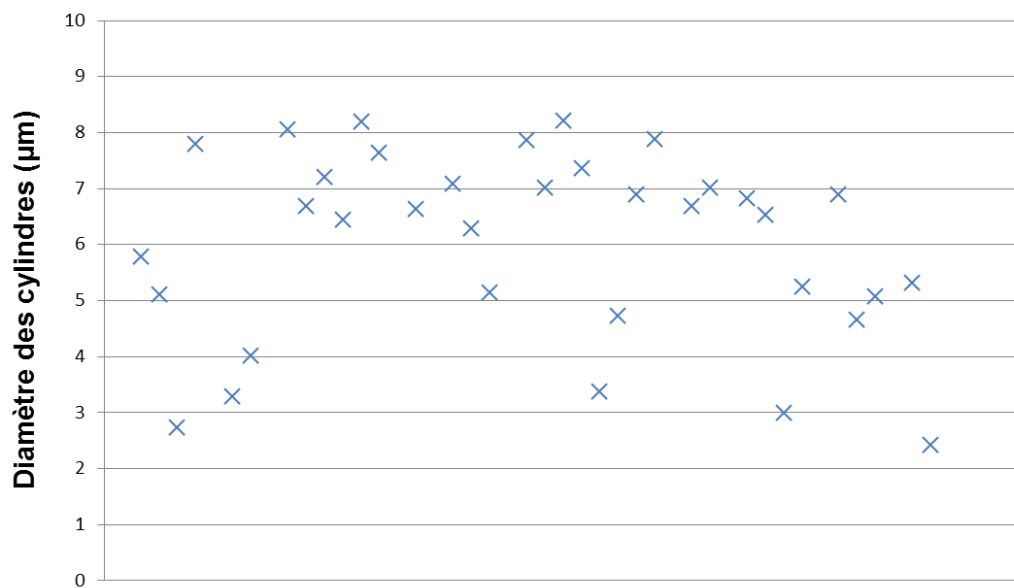


Fig A - 34 : Dimensions mesurées par le logiciel IMAGE-J des diamètres des cylindres de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.

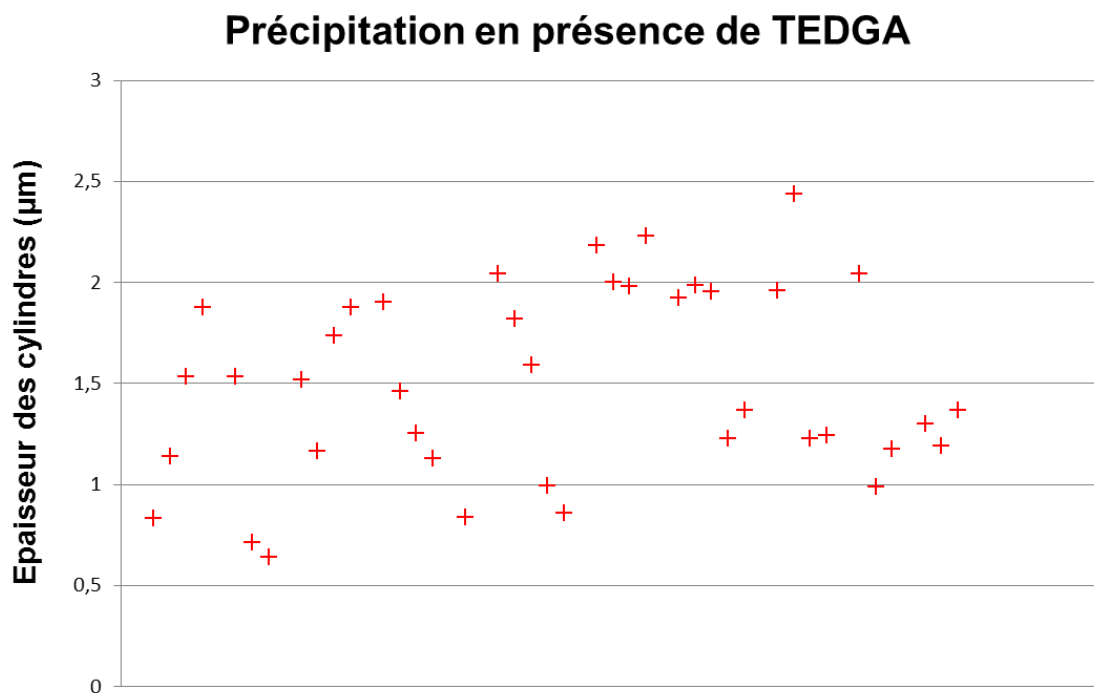


Fig A - 35 : Epaisseurs mesurées par le logiciel IMAGE-J des cylindres de l'oxalate de thorium (IV) obtenu lors d'une précipitation en présence de TEDGA, méthode A, ratio 2.

ANNEXE 8 : Suivi des gaz de décomposition émis lors de la calcination des oxalates de thorium par ATG couplée à la spectrométrie de masse

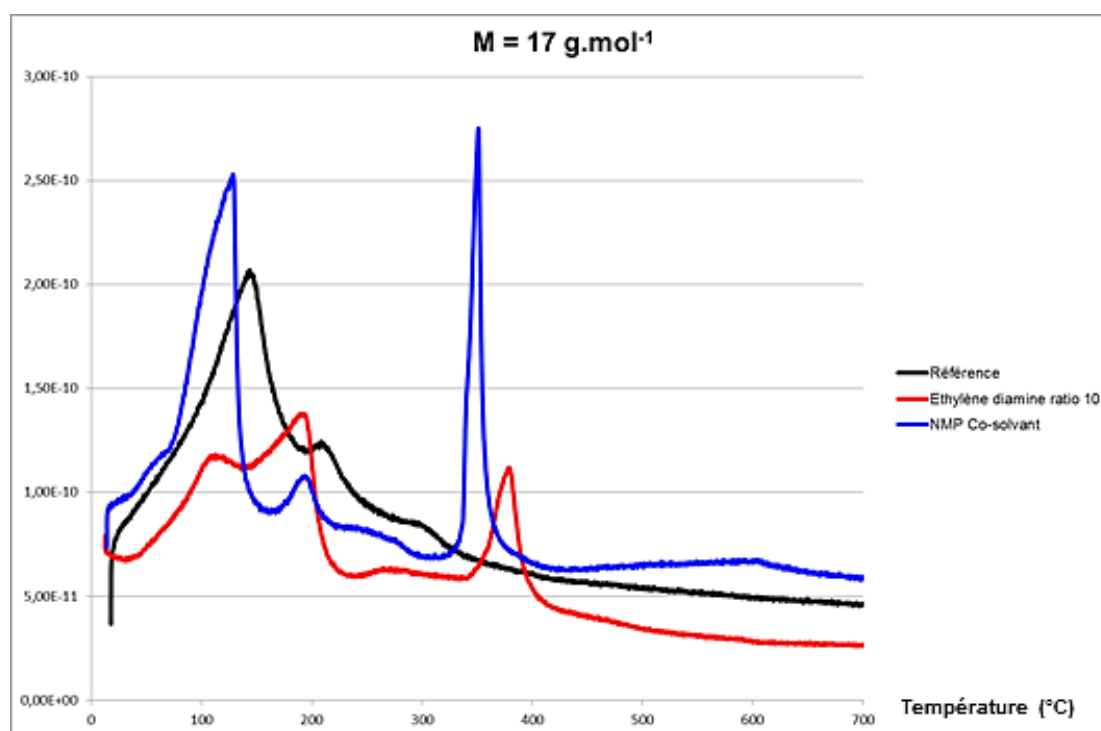
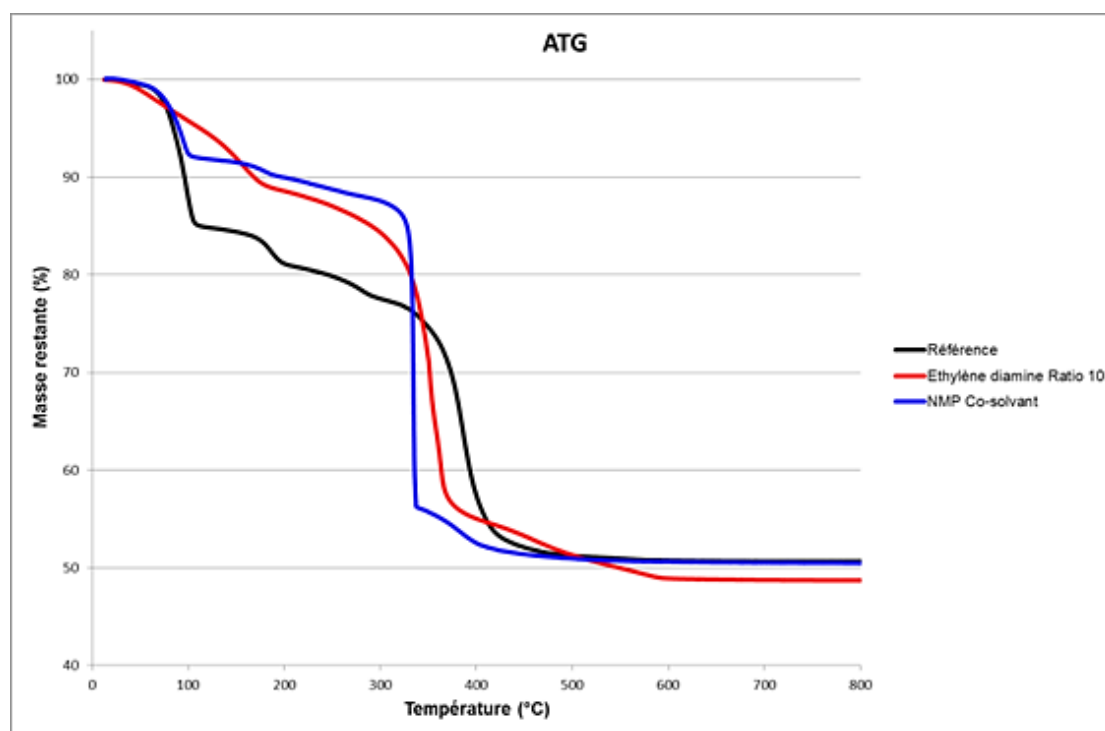
Cette partie recense les résultats obtenus lors du suivi de la décomposition thermique des oxalates de thorium (IV) en oxyde par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Cette technique a été utilisée pour caractériser les gaz de décomposition émis lors de la calcination des oxalates. Ceux-ci sont les mêmes pour des compositions et structures identiques, mais diffèrent lorsque la structure et la composition de l'oxalate est affectée. Pour l'exemple sont donc représentés les suivis par spectrométrie de masse pour les précipitations suivantes, pour lesquelles sont indiquées les structures associées :

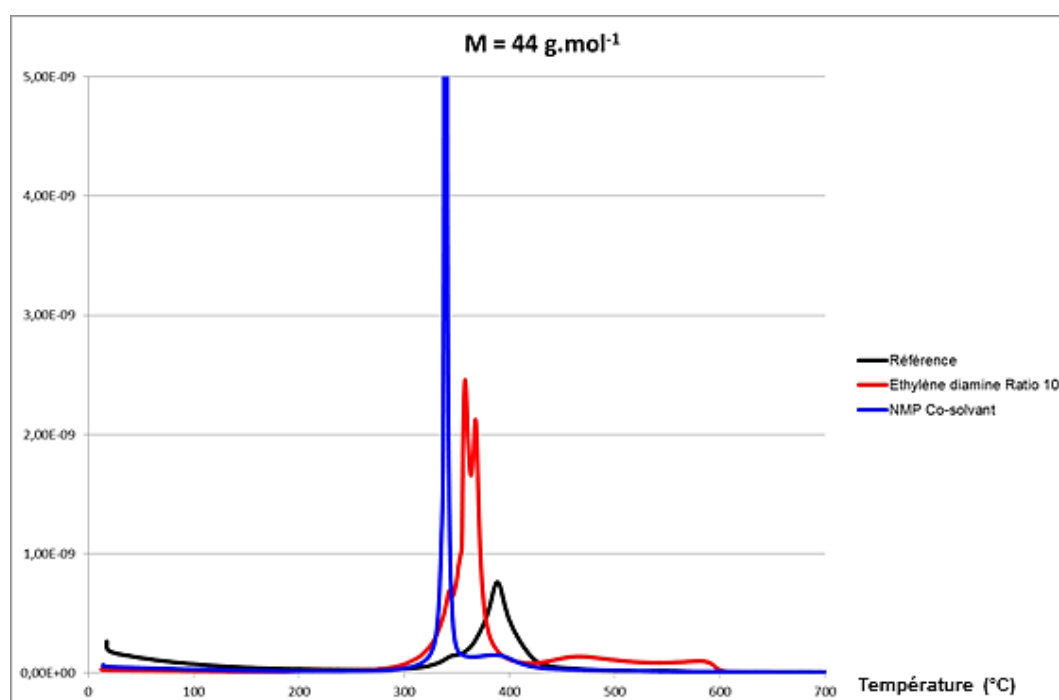
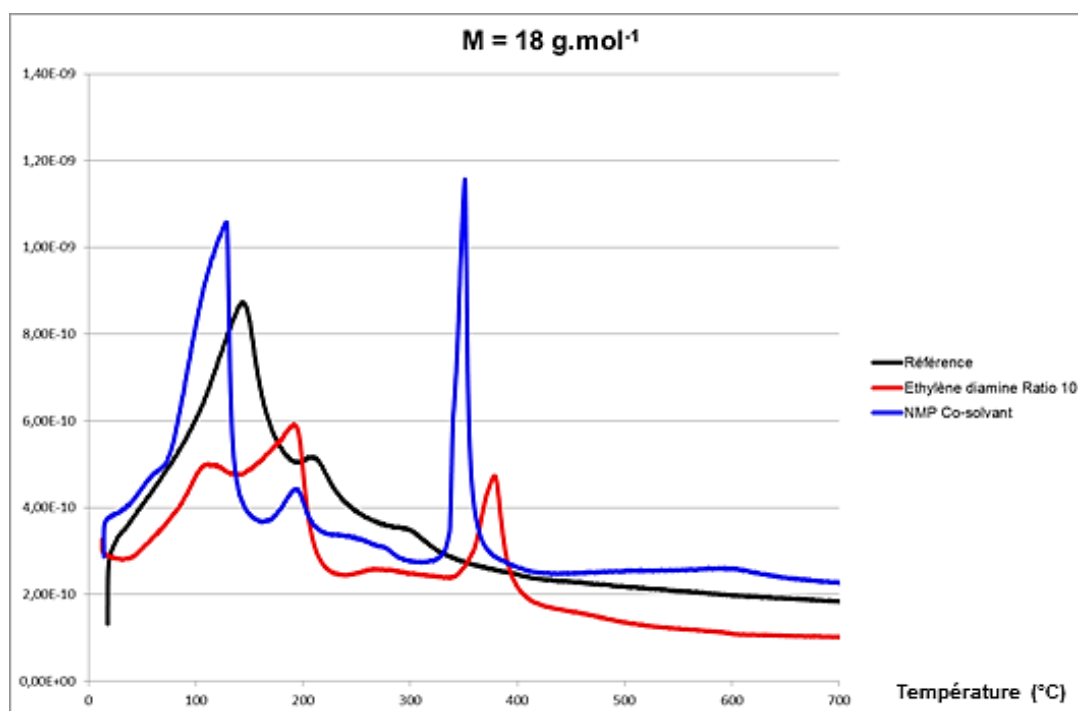
- **Précipitation de référence** : oxalate de thorium hexahydraté de référence.
- **Précipitation en présence d'éthylène diamine** dans la solution C, ratio 10 : oxalate double hexagonal.
- **Précipitation en présence de NMP** en conditions de solvant partiel : mélange entre l'oxalate de thorium hexahydraté de référence et une phase inconnue, et insertion de NMP dans la composition de l'oxalate.

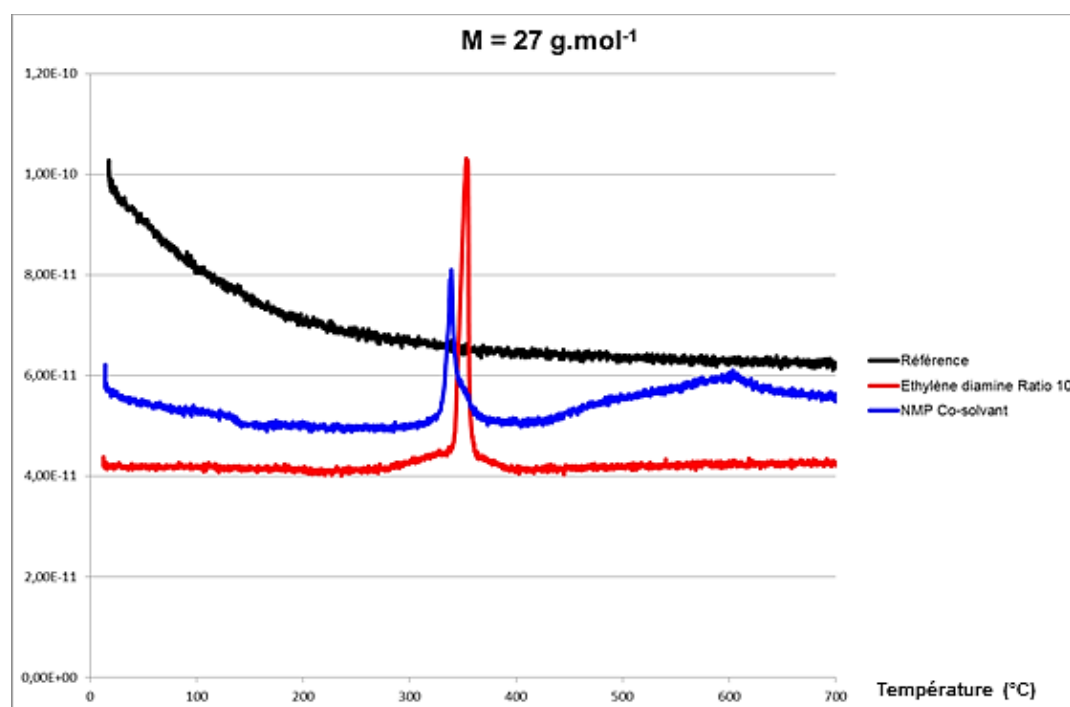
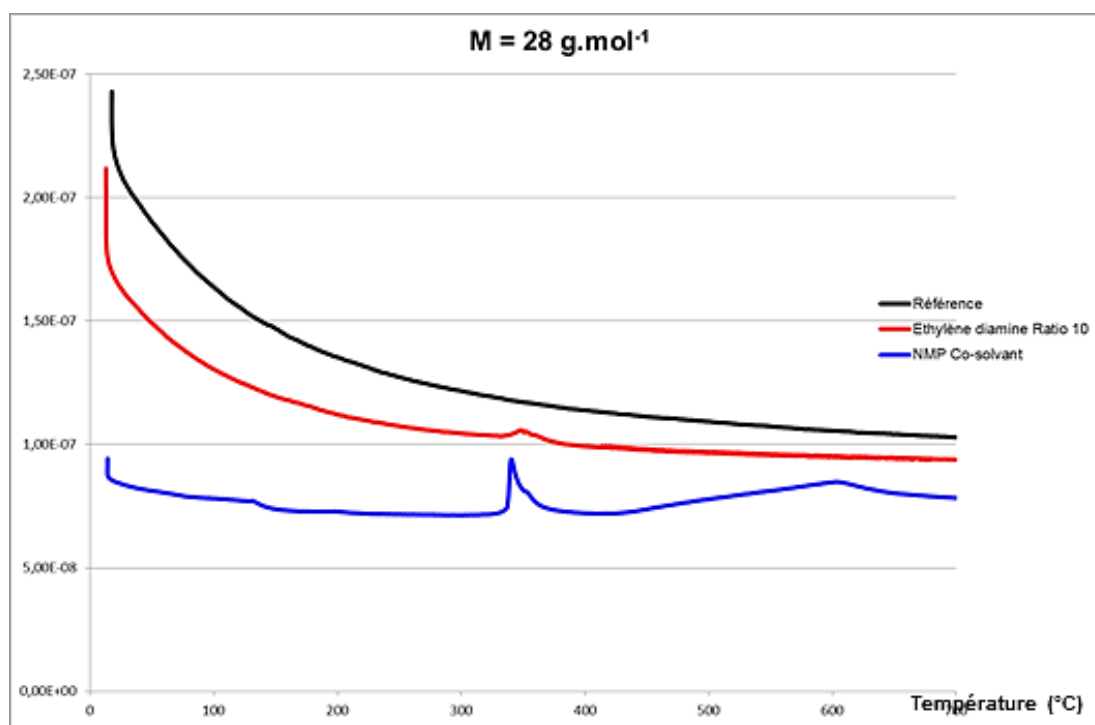
Le Tableau A - 6 indique quelles sont les masses molaires caractéristiques de chaque gaz. Les courbes suivantes représentent le suivi de l'évolution de la détection pour chacune de ces masses lors de la calcination, en fonction de la température du four.

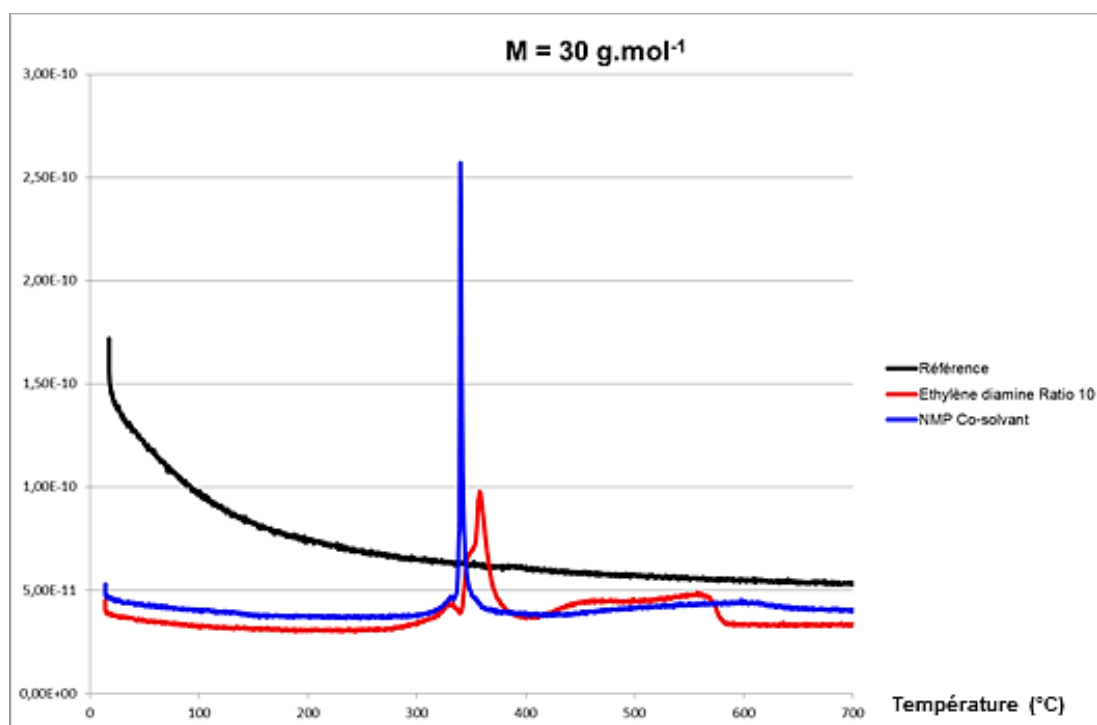
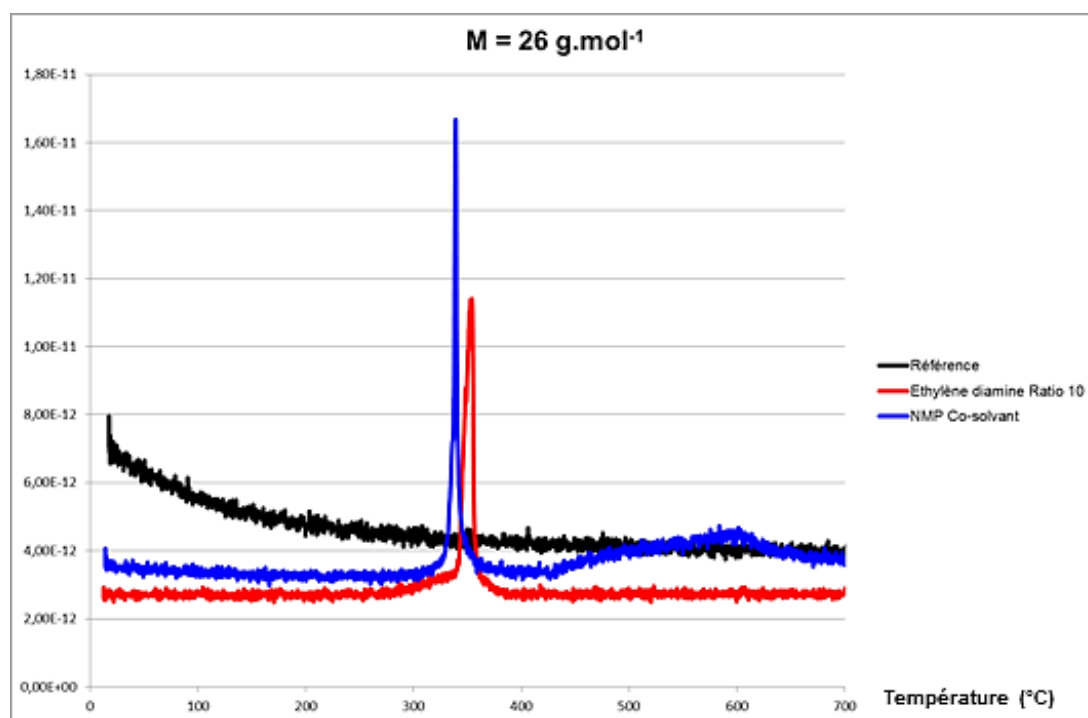
Gaz	Masses molaires détectées lors d'une ATG-MS (g.mol⁻¹)
H₂O	18 (100%)
	17 (23%)
CO	28 (100%)
CO₂	44 (100%)
N₂	28 (100%)
NO	30 (100%)
NO₂	30 (100%)
	46 (37%)
NH₃	17 (100%)
	16 (80%)
CH₄	16 (100%)
	15 (86%)
HCN	27 (100%)
	26 (17%)

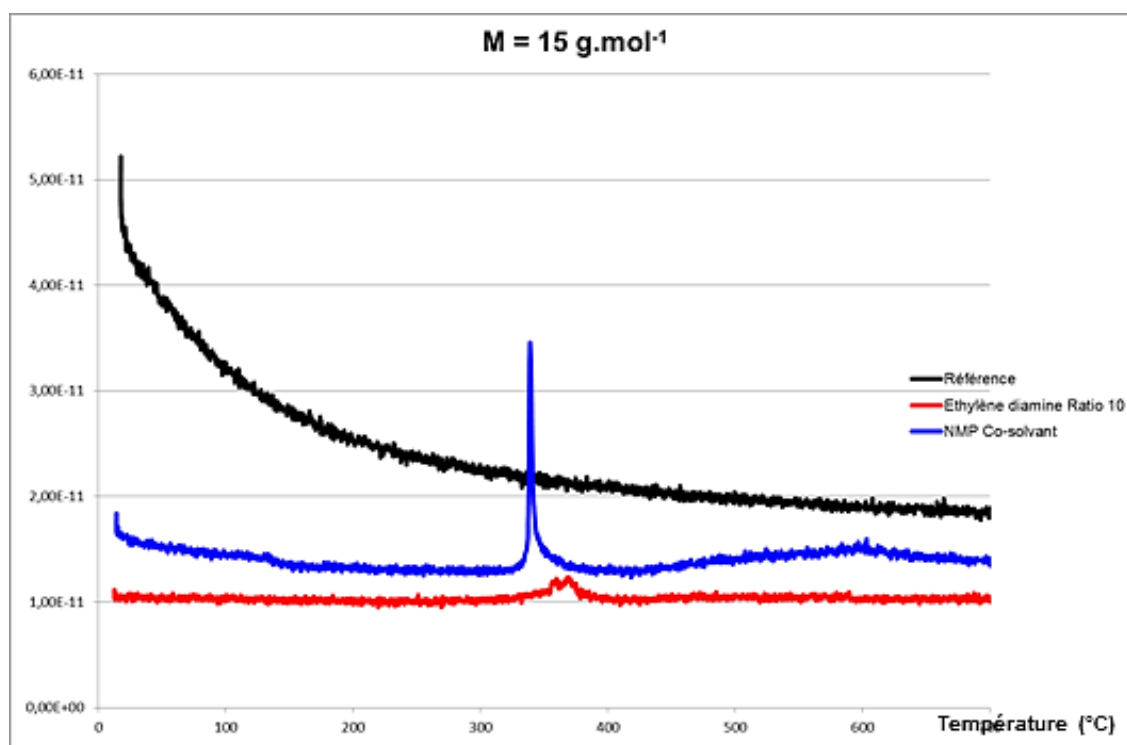
Tableau A - 6 : Masses molaires détectées lors d'une ATG-MS correspondant aux gaz de décomposition potentiellement émis.











ANNEXE 9 : Analyse par spectrophotométrie UV-Visible de la concentration de plutonium dans les eaux-mères oxaliques

Dans cette annexe sont reportés les spectres UV-Visible des eaux-mères oxaliques de précipitation du plutonium (IV), ainsi que les déconvolutions correspondantes, ayant permis l'estimation de la concentration de plutonium dans celles-ci. Ces déconvolutions sont réalisées à partir des spectres étalons des mêmes complexes, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{aq})$ et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}(\text{aq})$, que pour les eaux-mères de la précipitation oxalique de référence (cf CHAPITRE III, 1.3.1). La présence d'additifs dans les eaux-mères des différentes précipitations oxaliques peut modifier la nature des complexes présents en solution. Les spectres étalons de ces complexes supplémentaires ne sont pas connus et ces espèces ne peuvent donc pas être prises en compte lors de la déconvolution. Ceci explique la qualité limitée de certaines déconvolutions réalisées.

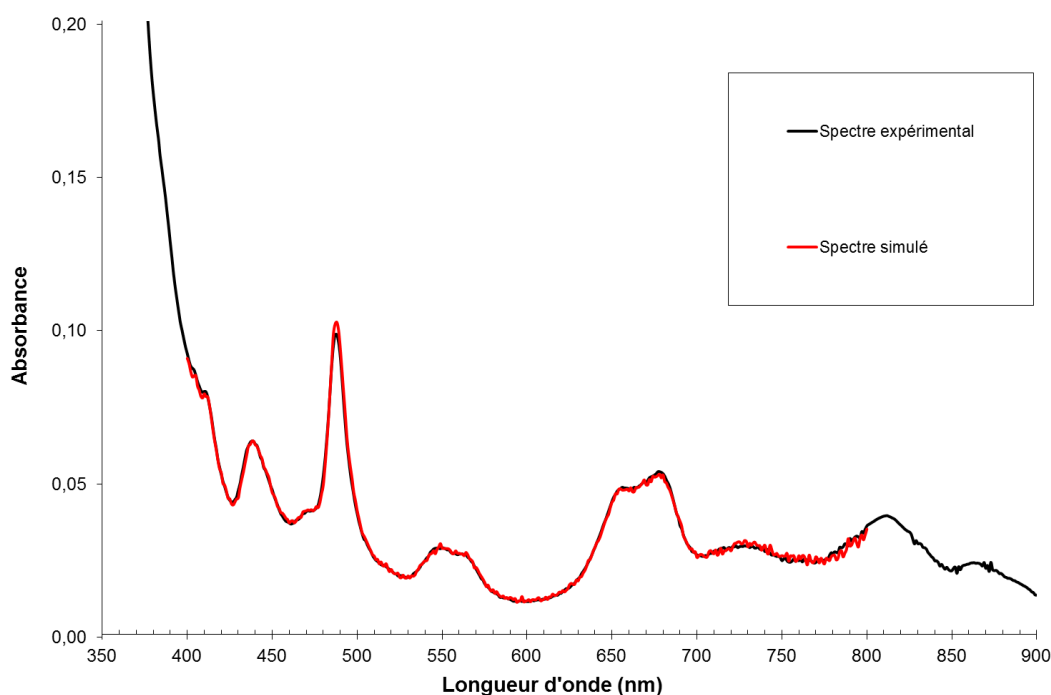


Fig A - 36 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.

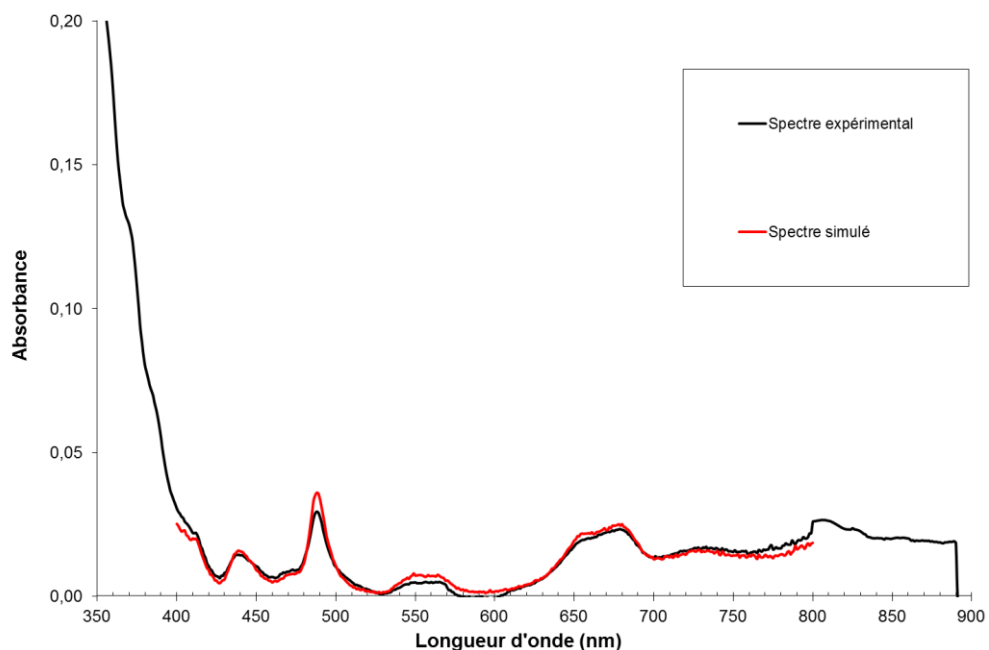


Fig A - 37 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5.

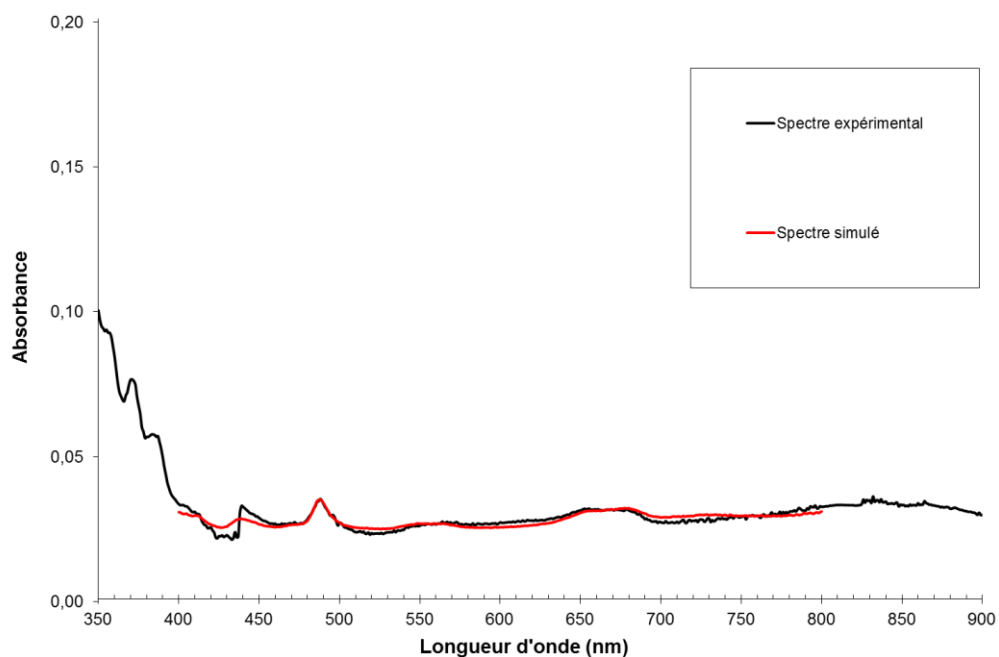


Fig A - 38 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NCP dans la solution C, ratio 8.

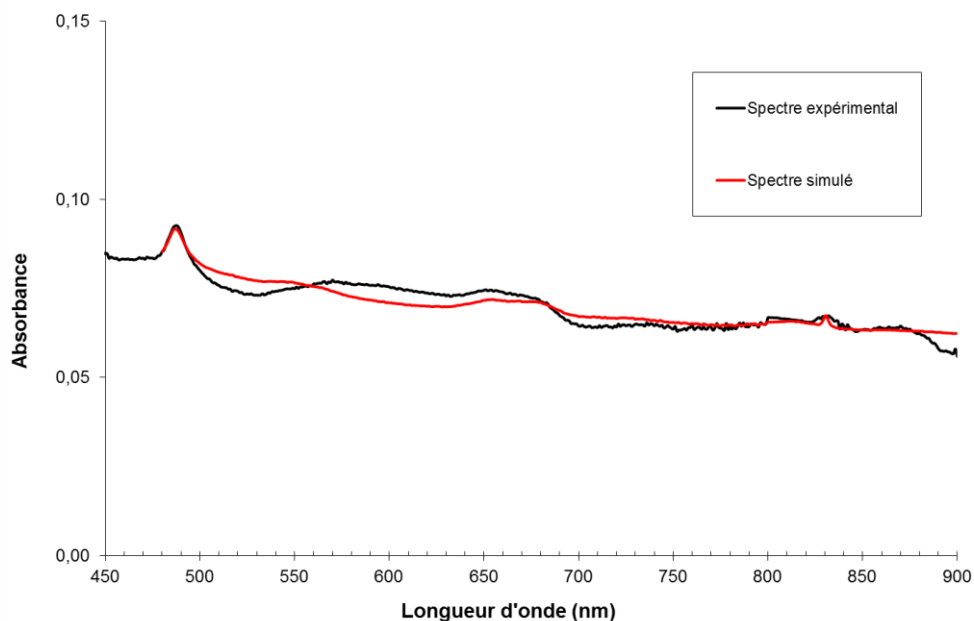


Fig A - 39 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence de NCP dans la solution C, ratio 16.

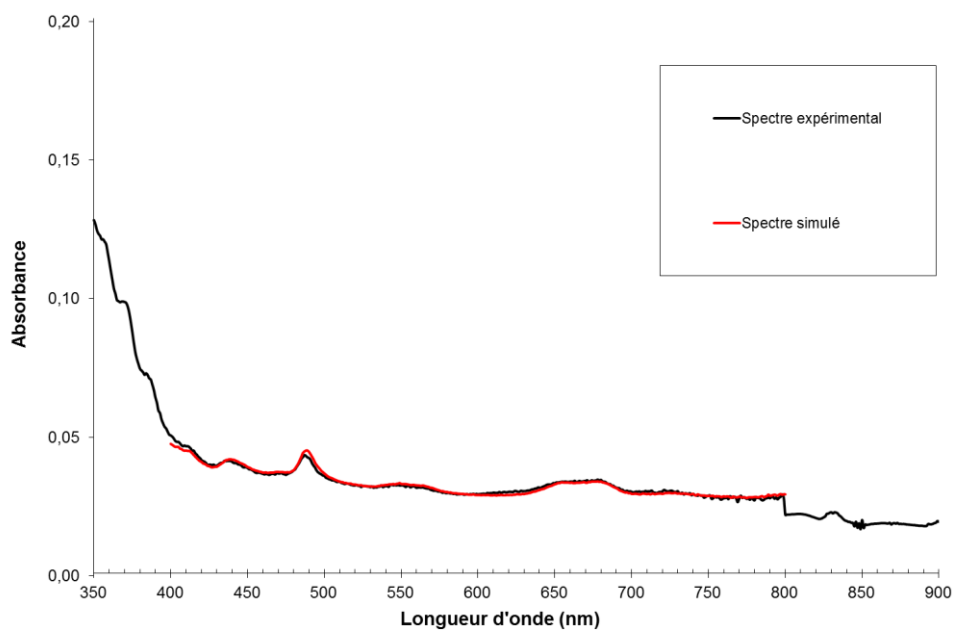


Fig A - 40 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'eau, de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹.

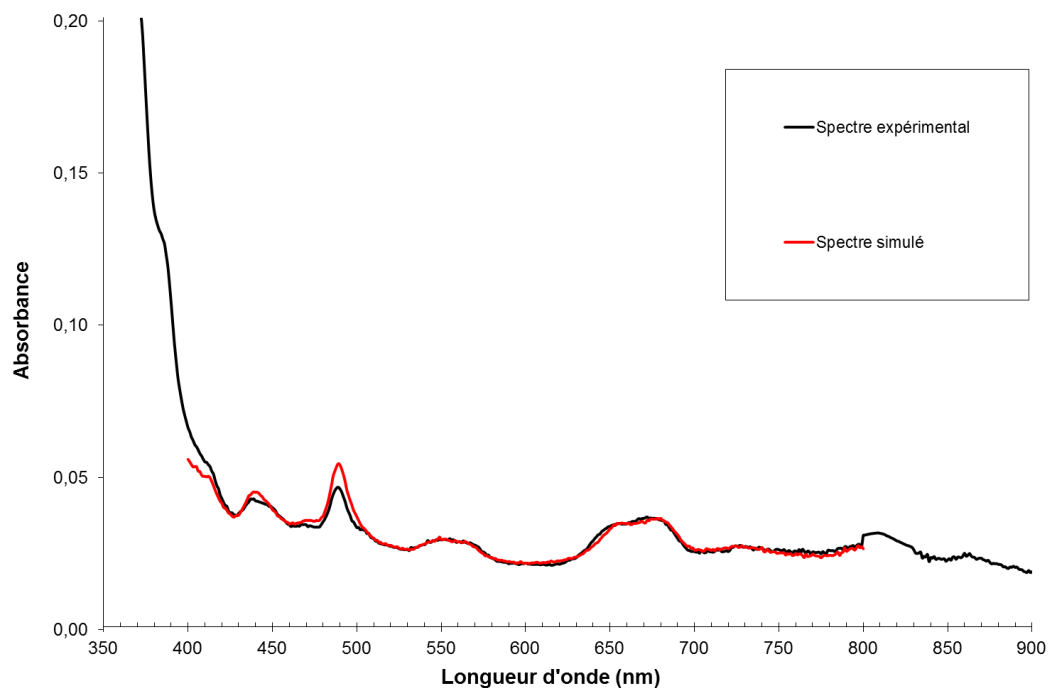


Fig A - 41 : Spectre UV mesuré (noir), et déconvolution réalisée (rouge), correspondant aux eaux-mères, diluées 2 fois dans de l'acide nitrique 1 mol.L^{-1} , de la précipitation oxalique du plutonium réalisée en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L^{-1} .

ANNEXE 10 : Spectres infrarouge des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs

Différents spectres IR des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs sont reportés dans cette annexe.

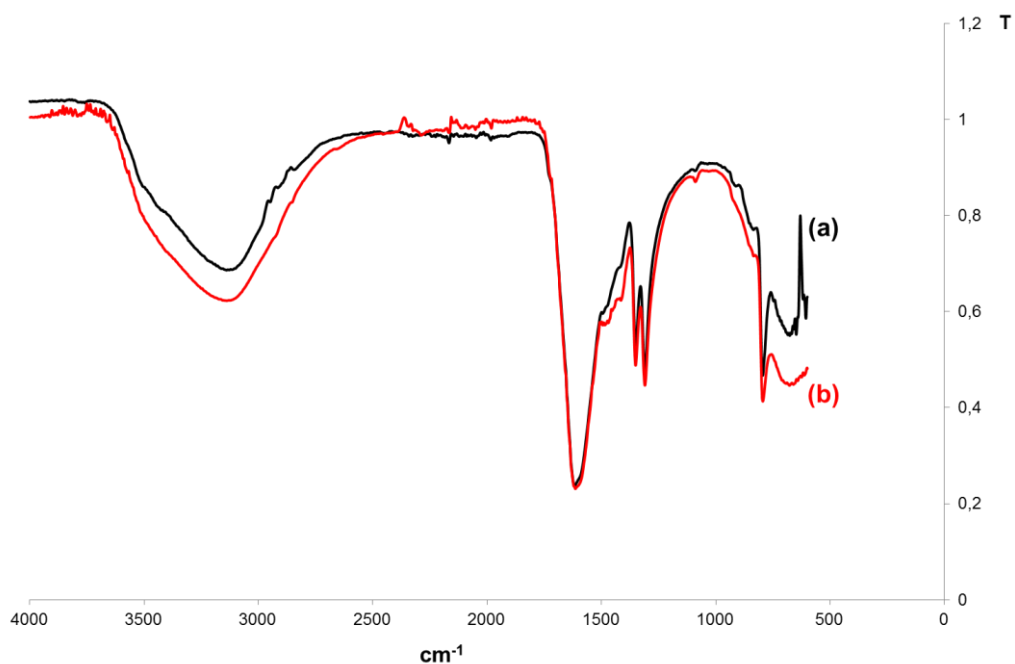


Fig A - 42 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de TEA dans la solution C, ratio 2 et acidité corrigée.

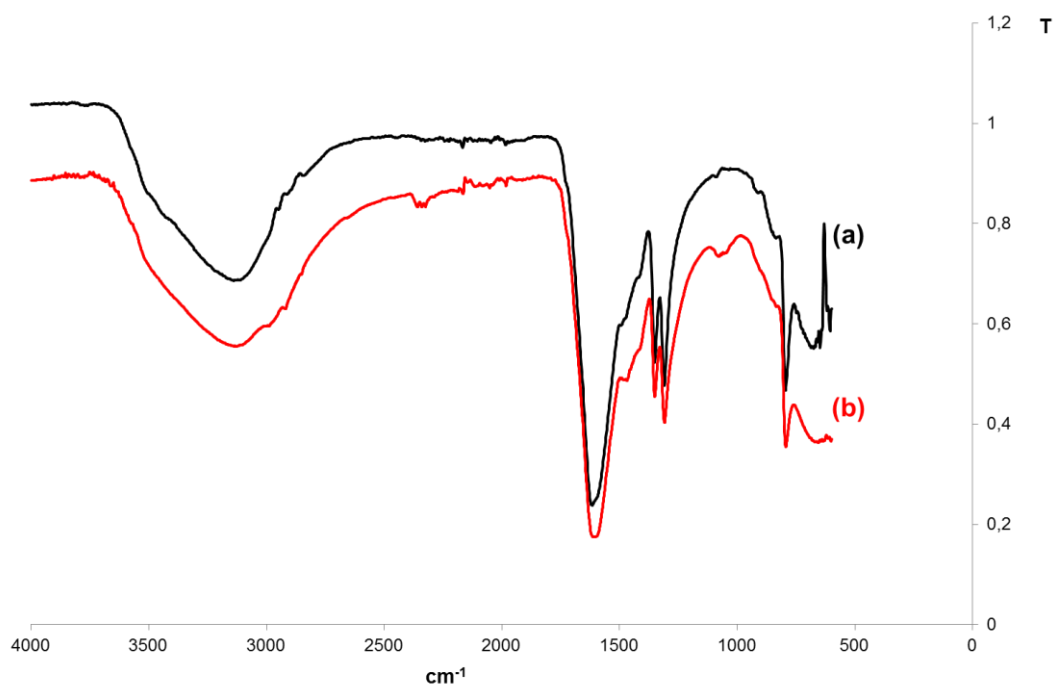


Fig A - 43 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, et (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de tartrate de DACH, méthode A + C, ratio 2,5. Les bandes supplémentaires sur ce dernier spectre, à 3010, 2950 et 1100 cm^{-1} , correspondent aux bandes de l'éthanol, utilisé pour nettoyer le porte échantillon entre deux analyses.

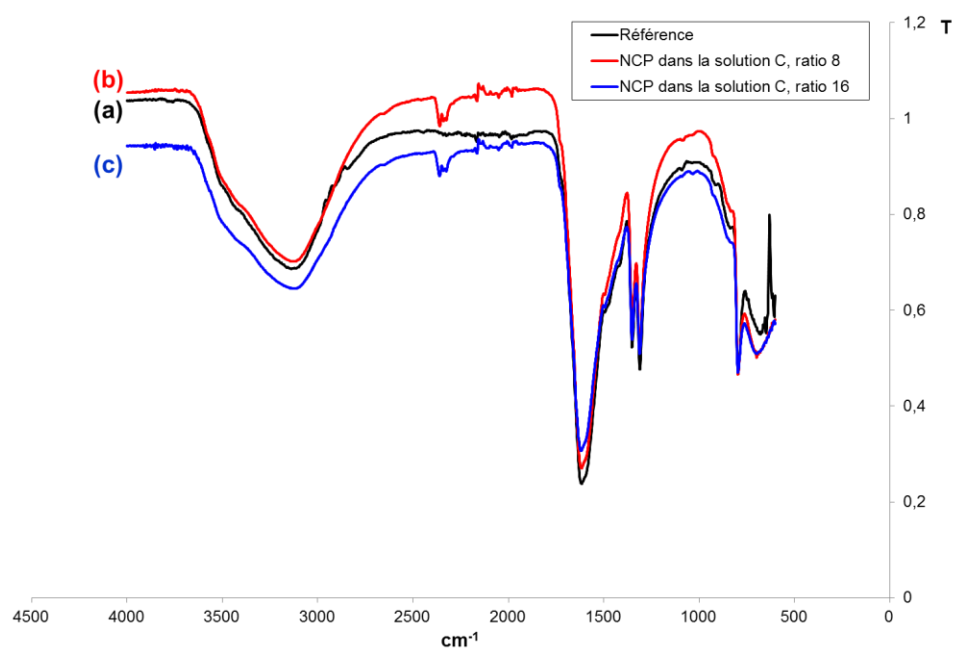


Fig A - 44 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP dans la solution C, ratio 8, et (c, bleu) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence de NCP dans la solution C, ratio 16.

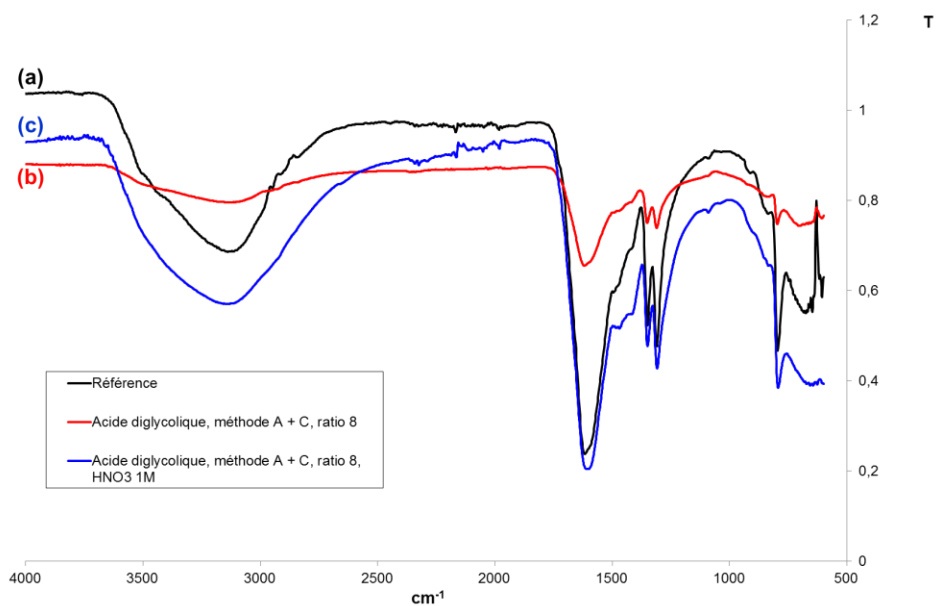


Fig A - 45 : Spectres IR de (a, noir) L'oxalate de plutonium (IV) de référence, (b, rouge) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 2 mol.L⁻¹, et (c, bleu) L'oxalate de plutonium (IV) précipité en présence d'acide diglycolique, méthode A + C, ratio 8 et acidité nitrique 1 mol.L⁻¹.

ANNEXE 11 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde des oxalates de plutonium (IV) précipités en présence d'additifs

La Figure A – 46 représente le suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique, en oxyde de plutonium PuO_2 , des différents oxalates de plutonium (IV) précipités, à température ambiante, en présence d'additifs.

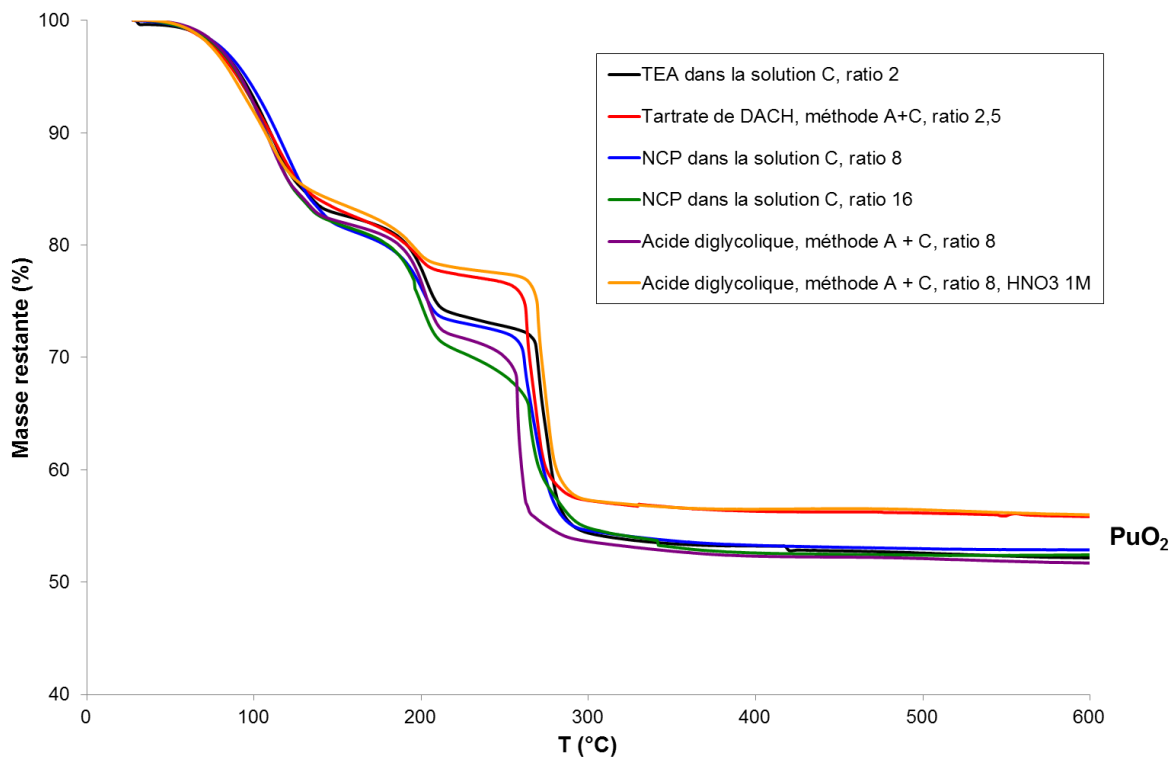


Fig A - 46 : Suivi par analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique en oxyde des différents oxalates de plutonium (IV) précipités, à température ambiante, en présence d'additifs.

ANNEXE 12 : Conditions opératoires des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV)

Le Tableau A - 7 répertorie l'ensemble des conditions opératoires mises en œuvre lors des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV).

	Référence	Triéthanolamine	Acide diglycolique
Volume du réacteur à effet vortex (mL)	50	50	50
Temps de séjour τ (minutes)	10	10	10
Concentration de thorium dans la solution d'entrée (solution A, mol.L ⁻¹)	0,12	0,12	0,12
Concentration d'acide oxalique dans la solution d'entrée (solution B, mol.L ⁻¹)	0,34	0,34	0,34
Excès oxalique dans le réacteur (solution C, mol.L ⁻¹)	0,05	0,05	0,05
Concentration d'acide nitrique dans le réacteur (mol.L ⁻¹)	2	2	2
Concentration d'additif dans la solution A (mol.L ⁻¹)	-	0,24 (correction d'acidité)	0,96
Concentration d'additif dans la solution C (mol.L ⁻¹)	-	0,12 (correction d'acidité)	0,48
Vitesse d'agitation (rpm)	370	370	370
Débit d'injection de thorium en entrée (solution A, mL.min ⁻¹)	2,5	2,5	2,5
Débit d'injection d'acide oxalique en entrée (solution B, mL.min ⁻¹)	2,5	2,5	2,5

Tableau A - 7 : Récapitulatif des conditions opératoires des précipitations en continu d'oxalates de thorium (IV).

Dans le cadre des recherches sur le traitement-recyclage des combustibles nucléaires du futur, la conversion oxalique, éprouvée industriellement pour le plutonium (IV), est le procédé de référence envisagé pour la production finale d'oxydes d'actinides. L'optimisation de ce procédé, basé sur une étape de précipitation oxalique suivie de la calcination en oxyde de l'oxalate précipité, nécessite de maîtriser les propriétés des solides formés dès l'étape initiale de précipitation. La morphologie de l'oxalate, conservée après calcination en oxyde, impacte toutes les étapes du procédé. Dans ce contexte, cette étude s'intéresse à la modulation de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents, thorium (IV) et plutonium (IV), grâce à l'ajout d'additifs organiques dans le milieu de précipitation.

Les molécules sélectionnées, choisies parmi les composés dits « CHON » possédant des capacités de complexation et/ou de précipitation des actinides, présentent différents impacts sur la structure cristalline des oxalates précipités, la morphologie des particules, leur taille et/ou leur agglomération. L'analyse du solide, combinée aux mesures de solubilité, de cinétiques de nucléation, de croissance et de noyaux d'agglomération, conduit à proposer des mécanismes pour chaque modulation, sur la base desquels les différences entre oxalate de thorium (IV) et oxalate de plutonium (IV) sont discutées.

La méthodologie multidisciplinaire développée dans le cadre de ce travail conduit à des propositions de renforcement de l'impact des additifs utiles dans une perspective de transposition à d'autres systèmes chimiques et notamment d'autres oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides.