

THÈSE

Présentée à l'Université de Lille

par

Gaël LOUBERT

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Filière : Molécules et Matière Condensée

<p>ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION QUANTITATIVE DE L'URANIUM(VI) ET DU PLUTONIUM(IV) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE PAR DE NOUVEAUX LIGANDS ORGANIQUES</p>

Thèse soutenue le 16 novembre 2018 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	R. BARILLON	Professeur – Université de Strasbourg
	V. MAISONNEUVE	Professeur – Université Le Mans
Examineurs :	A. MAITRE	Professeur – Université de Limoges
	S. GRANDJEAN	Chef de service – CEA Marcoule
Invité :	N. VIGIER	Responsable d'activité R&D Procédés – Orano
Co-encadrante :	B. ARAB-CHAPELET	Chef de laboratoire – CEA Marcoule
Directeur de thèse :	T. LOISEAU	Directeur de Recherche CNRS – Université Lille

THÈSE

Présentée à l'Université de Lille

par

Gaël LOUBERT

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Filière : Molécules et Matière Condensée

**ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION QUANTITATIVE
DE L'URANIUM(VI) ET DU PLUTONIUM(IV)
EN MILIEU ACIDE NITRIQUE PAR DE NOUVEAUX
LIGANDS ORGANIQUES**

Thèse soutenue le 16 novembre 2018 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	R. BARILLON	Professeur – Université de Strasbourg
	V. MAISONNEUVE	Professeur – Université Le Mans
Examineurs :	A. MAITRE	Professeur – Université de Limoges
	S. GRANDJEAN	Chef de service – CEA Marcoule
Invité :	N. VIGIER	Responsable d'activité R&D Procédés – Orano
Co-encadrante :	B. ARAB-CHAPELET	Chef de laboratoire – CEA Marcoule
Directeur de thèse :	T. LOISEAU	Directeur de Recherche CNRS – Université Lille

Remerciements

Loin d'être un travail solitaire, à travers cette page, j'aimerais exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude.

En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à M. Alexandre MAITRE pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury ainsi qu'à M. Rémi BARILLON et M. Vincent MAISONNEUVE pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. Stéphane GRANDJEAN et M. Nicolas VIGIER qui ont également accepté de participer au jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement M. Thierry LOISEAU d'avoir dirigé ces travaux de thèse. J'ai bénéficié de son soutien et de son entière disponibilité pendant l'ensemble de ces trois ans ce qui m'a permis de mener cette étude dans les meilleures conditions possibles. Ses conseils avisés et ses remarques constructives m'ont conduit à produire une étude dont je suis vraiment fier.

Je remercie du fond du cœur Mme Bénédicte ARAB-CHAPELET. Je n'ai pas été le thésard le plus simple à encadrer mais elle a toujours su faire en sorte que je tire le meilleur de moi-même. Cette thèse ne serait pas du tout la même sans ses multiples soutiens, son optimisme, et la confiance qu'elle m'a apporté. J'ai énormément appris à son contact, scientifiquement et humainement, et pour ça je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Pendant ces trois ans, j'ai été accueilli conjointement au sein du Laboratoire d'étude des Procédés de Conversion des Actinides (LPCA) du Commissariat CEA sur le site de Marcoule et au sein de l'UCCS de l'Université de Lille. Ces travaux se sont également inscrits dans le cadre de l'ANR Astute, dont je remercie l'ensemble des membres. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des personnes m'ayant partagé leur connaissances. Leurs collaborations ont ainsi largement contribué à la réussite de ces travaux.

Parmi ces personnes, je remercie tout particulièrement M. Pascal ROUSSEL pour sa bienveillance, pour avoir accepté de m'aider, de s'être toujours montré disponible pour moi surtout lors de la longue épreuve qu'est la dernière année de thèse. Mes plus vifs remerciements à Mme Christelle TAMAIN d'avoir toujours été là quand j'en ai eu besoin. Dans ces quelques lignes, je tiens à lui exprimer ma plus grande gratitude pour les moments qu'elle m'a consacrés, pour tous les conseils dont je me souviendrai en temps voulu, et de m'avoir autant appris ces quatre dernières années.

Je remercie également toutes les personnes qui ont réalisés des manipulations ou des caractérisations pour et/ou avec moi, parfois même lorsque j'étais à l'autre bout de la France. Ainsi, merci à M. Sylvain DUVAL pour les synthèses organiques, et la synthèse de la fameuse phase à base de DHBQ ! Mille mercis à Mme Nora Djelal, M. Maxence Vandewalle pour les bons moments passés au MEB, ainsi qu'à Mme. Laurence Burylo et M. Philippe Devaux pour les analyses thermiques.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mmes Virginie BRETENOUX et Julie HENNUYER, mes deux blondes préférées du L15. Elles ont égayés mes journées au laboratoire, soutenu dans les moments difficiles et remplis ces deux ans passés au CEA de plein de bons souvenirs. Merci de m'avoir aidé dans les manip, merci d'avoir écouté mes histoires, et merci de m'avoir secoué quand il le fallait !

Et enfin, je souhaite conclure cette première série de personnes à remercier par Mme. Natacha HENRY pour ces trois ans. Ancienne prof de cristallo, six ans plus tard, je la remercie grandement pour tout ce qu'elle a fait pour moi pendant ces trois ans de thèse. Merci de m'avoir appris la cristallo aussi bien que de casser des cheminées à coups de masse. Elle était ma prof, elle est devenue aujourd'hui une amie. Merci à elle.

Ces trois ans n'ont pas été que le fruit d'un travail scientifique. Il s'agit aussi d'une période de rencontres marquantes et de pleins de bons souvenirs. Il m'est impossible de remercier personnellement toutes les personnes qui m'ont aidés dans cette page mais je tiens à remercier évidemment Eléonore, Laurent, Gilles, JPG, Dominique, Corinne, Sarah, Nadia, Jean-Marc, Patrick, Thibaud, Laurent, Edouard, Virginie, Fred (x2), Victor, Caro, Catherine, Olivier (x3), Murielle, Marielle, Gabriel, Véro, Francis, Florent, Till, Lydie, Jérôme, Julie, Mireille, Jackie, Nadia, Jean-Marc, Patrick, JR, Gauthier, Xavier, Alban, les membres de l'Aisther ... et bien d'autres encore.

Toutefois, je souhaite remercier particulièrement ma voisine de bureau, Aurélie. J'ai été ravi de partager son bureau pendant ces mois qui sont passés bien vite. Nos nombreuses discussions ont été bien au-delà de l'aspect scientifique et m'ont largement conduit à en apprendre sur moi-même.

Ensuite, je pense à mes vieux thésards qui m'ont souvent servi de mentors. Tout d'abord Hervé que je remercie pour l'ensemble des discussions enrichissantes pendant notre passage commun à Lille. Un immense merci à Blaise, mon gros nounours préféré. Je le remercie pour sa présence, son soutien, son calme olympien. Je lui dois énormément, notamment pour avoir répondu à certaines de mes questions existentielles quelques jours avec la soutenance. Merci à Marie, ma vieille Jedi, à qui je n'oublie pas qu'un jour je lui dois une soutenance de thèse dédiée. Je pense tout naturellement à mes comparses du LPCA de troisième année : Paul et Séverin. On aura passé et réussi cette longue épreuve ensemble, maintenant je vous souhaite le meilleur pour la suite. Peut-être à bord de notre bateau pirate, qui sait ? J'ai aussi une pensée pour ceux qui continuent encore leurs travaux au 399 à l'heure où j'écris ces lignes : Lénaïc de m'avoir appris à tenir à peu près debout sur des skis, Julia à qui j'ai du tout apprendre, Vincent de ne pas m'avoir égaré sur la route de l'île d'Oléron, Justin à qui je lègue officiellement mon PowerPoint spécial, et bien d'autres.

En dernier, il m'est impossible de faire ces remerciements sans mentionner mes amis. Ceux qui étaient là avant le début de cette thèse et qui me soutiennent depuis bien longtemps. Je pense d'abord à la bande de copains : Morgane pour avoir géré la cellule psychologique pendant ces trois années, Brindille pour avoir relu un nombre impressionnant de deux pages de ce manuscrit, Hélène pour avoir fait 800 kilomètres le jour de ma soutenance pour finalement ne pas y être, Pauline pour m'avoir offert le gîte à l'autre bout du monde, Anne-Sophie d'avoir passé ses nerfs post-accouchement sur la relecture de ce manuscrit, ainsi que Jibé, Arthur, Paupaul, Alex, et Gary, bon eux j'ai pas bien de raison de les remercier mais je le fais quand même, et enfin j'ai une pensée émue pour Vincent, parti trop tôt... A Bordeaux. Je pense enfin à tous mes proches, à mes arrières grands-parents, souvent invoqués quand je faisais face à une situation difficile, et surtout à mes parents qui m'ont soutenu depuis le début. Sans eux, je n'en serais pas là. Pour les en remercier, les voici grands-parents pour la première fois d'un pavé d'environ un kilo.

Pour conclure, je dédie l'ensemble de ces travaux à ma compagne de route, celle qui a toujours été là pour moi dans les moments difficiles aussi bien que dans les moments conviviaux, je parle bien sûr de la machine à café gratuite du CEA.

Merci à tous !

Résumé

Devant la baisse des ressources naturelles en uranium et la croissance élevée de besoin en énergie, les centrales nucléaires de quatrième génération de type réacteurs à neutrons rapides (RNR), permettant le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium, peuvent être une solution industrielle adaptée. Toutefois, ces évolutions induisent des modifications potentielles dans le procédé de retraitement des combustibles usés. De plus, la précipitation conjointe de l'uranium et du plutonium sans ajustement valentiel pourrait permettre de répondre aux exigences de performance et de sûreté. Néanmoins, si différents réactifs chimiques ont déjà été utilisés pour la conversion des actinides à l'échelle industrielle, l'extension à d'autres molécules d'intérêt mérite une évaluation ciblée. Dans ce contexte, ces travaux s'intéressent à la recherche de nouveaux ligands organiques permettant la précipitation quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu acide nitrique concentré.

L'ensemble des études menées a conduit à identifier de nouveaux ligands organiques capables de précipiter massivement l'uranium(VI) en milieu nitrique. Parmi les molécules identifiées, le mélange des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone a été sélectionné pour une précipitation de ces deux actinides. La caractérisation du solide obtenu a été entreprise afin d'identifier les structures et les morphologies des composés formés. Dans différentes conditions chimiques, les mesures de solubilité au cours du temps ont permis d'évaluer les cinétiques de précipitation très rapides et la très faible solubilité des composés précipités. Enfin, le traitement thermique des différents précipités aboutit à la formation d'oxydes d'actinides dont les propriétés répondent potentiellement aux exigences de l'étape ultérieure de mise en forme du combustible.

Finalement, cette étude a permis de proposer un procédé de conversion innovant de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu nitrique et sans ajustement valentiel, respectant l'ensemble des critères du cahier des charges du traitement/recyclage des combustibles pour la génération IV de réacteurs.

Abstract

Due to the uranium natural resource depletion and the high growth in energy requirements, the fourth-generation nuclear power plants (with fast neutron reactors), which involve the uranium and plutonium recycling, can be a future appropriate industrial route. Nonetheless, these evolutions lead to potential modifications concerning the spent fuel reprocessing. Furthermore, uranium and plutonium precipitation, without any valency adjustment, would provide an answer to the efficiency and safety demands. Although, even if different chemical reagents have already been used for the actinide conversion at an industrial scale, an extension to other interest molecules may need a specified evaluation. In this context, the present work is interested in new organic ligands research allowing the quantitative precipitation of uranium(VI) and plutonium (IV) in a concentrated acid medium.

The whole studies led to the identification of new organic ligands, and these new ligands are able to massively precipitate uranium(VI) in a nitric acid medium. Among these identified molecules, the oxalic acid/N-cyclohexylpyrrolidone ligands association has been used to precipitate both of these two actinides. A determination of the precipitate has been done in order to identify the structures and the morphologies of the resulting components. Over time, the solubility measurements, in different chemical conditions, have allowed to assess the fast precipitating kinetic and the very low solubility of the precipitated component. At last, the thermal treatment of the precipitate gives rise to the formation of actinides oxides whose properties potentially match the requirements of the subsequent fuel shaping step.

Finally, this study made it possible to offer an innovating conversion process of both uranium(VI) and plutonium(IV) in a nitric acid medium and that without any valency adjustment, which fit to all the conditions of the requirement specifications of the spent fuel reprocessing for the fourth generation of nuclear reactors.

Table des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I État de l'art et orientations de l'étude	3
1. Le retraitement du combustible usé actuel.....	3
2. Les différentes voies de conversion des actinides	8
2.1 Voie oxalique	8
2.1.1 L'oxalate d'uranyle $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$	8
2.1.2 Co-conversion oxalique (U,Pu).....	9
2.2 Voie pyrrolidone.....	11
2.2.1 Conversion de l'uranium(VI) par la N-cyclohexylpyrrolidone	11
2.2.2 Conversion des éléments transuraniens par les pyrrolidones.....	13
2.2.3 Procédés de co-conversion de l'uranium et du plutonium	14
2.2.4 Perspectives au procédé de conversion par les pyrrolidones	15
2.3 Voie peroxyde	16
2.4 Voie ammoniacale.....	18
2.5 Voie carbonate.....	20
2.6 Autres procédés de conversion.....	22
2.6.1 Dénitration thermique	22
2.6.2 Voies Sol-Gel.....	24
3. Chimie de coordination de l'uranium(VI) et plutonium(IV)	26
3.1 Généralités sur les actinides	26
3.2 L'uranium(VI).....	27
3.3 Le plutonium(IV)	28
4. Oxydes à base d'uranium et de plutonium	30
4.3 Oxydes à base d'uranium	32
4.3.1 Diagramme de phase U-O.....	32
4.3.2 Phases U_3O_8	32
4.3.3 Phases UO_2	33
4.4 Oxydes à base d'actinides tétravalents : les phases PuO_2 et ThO_2	34
5. Axes de recherche.....	35
5.2 Limites des procédés présentés précédemment	36
5.3 Stratégies de co-conversion à l'étude	37
CHAPITRE II Identification de complexants organiques permettant la précipitation de l'uranium(VI).....	39
1. Méthodologie	39

2. Familles de ligands organiques prospectées.....	42
2.1 Acides poly-carboxyliques	42
2.1.1 Intérêt de la famille de composés	42
2.1.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les acides carboxyliques...	44
2.2 Composés carbonylés et hydroxylés	46
2.2.1 Intérêt de la famille de composés	46
2.2.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les composés hydroxylés et carbonylés.....	47
2.2.3 Description des systèmes d'intérêt issus de la précipitation des dérivés hydroxylés de la benzoquinone avec l'ion uranyle	49
2.3 Amides.....	51
2.3.1 Intérêt de la famille de molécules du type amide	51
2.3.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les amides.....	52
2.3.3 Cristallisation de complexes de coordination à base d'amides et d'uranium(VI)	55
2.4 Acides aminés.....	58
2.4.1 Choix de la famille de molécules.....	58
2.4.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les acides aminés.....	59
2.4.3 Description du système d'intérêt issus des composés polyaminocarboxyliques	61
2.5 Autres familles de ligands organiques.....	63
2.5.1 Composés soufrés : Cas de l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique	63
2.5.2 Composés aminés : Cas des dipyrrométhanes	64
2.5.3 Macromolécules naturelles : Cas de l'acide humique	66
3. Bilan du screening de molécules et systèmes retenus.....	68

CHAPITRE III Études des paramètres influençant la précipitation du nitrate d'uranyle à partir d'une sélection de ligands organiques..... 71

1. Caractérisations des précipités obtenus (Diffraction RX et MEB).....	71
1.1 Acide oxalique – Formation de l'oxalate d'uranyle $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$	72
1.2 N-cyclohexylpyrrolidone – Formation de phases polymorphiques $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$	73
1.3 Acide dipicolinique – Formation de $UO_2(Hdpa)_2 \cdot 4H_2O$	75
1.4 Adamantane acétamide – Formation de $[UO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$	77
1.5 Acide chloranilique – Formation de $UO_2(clan)(H_2O)$	79
1.6 Poly-hydroxybenzoquinone.....	80
1.6.1 2,5-dihydroxybenzoquinone (DHBQ).....	80
1.6.2 Tétrahydroxybenzoquinone (THBQ)	81
2. Optimisation du rapport molaire [ligand]/[U].....	83
2.1. Précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique.....	83
2.2 Précipitation de l'uranium(VI) par l'acide dipicolinique	84
2.3 Précipitation de l'uranium(VI) par les benzoquinones.....	85
2.4 Précipitation de l'uranium(VI) par l'adamantane acétamide et la NCP	86
2.5 Conclusion sur les rendements de précipitation	87

3. Influence de la concentration d'acide nitrique	88
3.1 Influence de [HNO ₃] sur la précipitation par les acides oxalique et dipicolinique.....	88
3.2 Influence de [HNO ₃] sur la précipitation par les deux ligands amide	89
3.3 Influence de [HNO ₃] sur la précipitation par les dihydroxybenzoquinones	90
3.3.1 Rendements de précipitation obtenus.....	90
3.3.2 Formation d'acide oxalique in situ lors de l'augmentation de l'acidité nitrique	91
3.4 Conclusions sur la tenue à l'acidité des ligands sélectionnés.....	92
4. Cinétiques de précipitation de l'uranium(VI)	93
4.1. Dispositif expérimental et choix du modèle	93
4.2. Détermination des constantes cinétiques <i>k</i>	94
4.2.1 Systèmes précipitant rapidement l'uranium(VI).....	94
4.2.2 Systèmes précipitant lentement l'uranium(VI)	95
4.3. Détermination des constantes d'Avrami <i>n</i>	97
4.4. Conclusions sur les considérations cinétiques	98
5. Solubilité et fonctionnalisation des ligands organiques d'intérêt.....	99
5.1. Solubilité en milieu aqueux	99
5.2. Solubilité en milieu organique de l'adamantane acétamide.....	100
5.3. Fonctionnalisation des ligands organiques sélectionnés.....	101
5.3.1 Fonctionnalisation des dihydroxybenzoquinones.....	101
5.3.2 Fonctionnalisation de l'acide dipicolinique.....	101
5.3.3 Fonctionnalisation de l'adamantane acétamide	102
6. Conversion en oxyde	105
6.1. Conservation de la morphologie lors de l'étape de calcination	105
6.2. Conversion en oxyde de la phase UO ₂ (<i>clan</i>)(H ₂ O).....	106
6.3. Conversion en oxyde de UO ₂ (<i>Hdpa</i>) ₂ ·4H ₂ O.....	108
6.4. Conversion en oxyde de [UO ₂ (<i>adaam</i>) ₂ (NO ₃) ₂]·(<i>adaam</i>) ₂	110
6.5. Conversion en oxyde de UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂	112
6.6 Conclusions sur la conversion en oxyde d'uranium à partir du traitement des précipités de complexes d'uranyle.....	114
7. Transposition aux autres éléments (Th(IV), Ln(III) et Pu(VI)).....	115
7.1. Précipitation du thorium(IV)	115
7.2 Précipitation des lanthanides(III)	117
7.3 Précipitation du plutonium(VI)	118
8. Conclusions sur les études menées et choix du système pour la transposition au Pu(IV).....	120
CHAPITRE IV Étude de la syn-précipitation Ox/NCP : Étape de précipitation.....	119
1. Choix du système Acide oxalique (Ox) / N-cyclohexylpyrrolidone (NCP).....	119
2. Etudes préliminaires sur le système uranium(VI)/thorium(IV)	121
2.1. Démarche expérimentale et réactifs utilisés	121
2.2. Rendements de précipitation des composés	124

2.3. Structures cristallines des composés obtenus	127
2.3.1. Phases présentes au sein des différents précipités	127
2.4. Morphologie des composés précipités.....	133
2.5. Influence du rapport $[U]/([U]+[Th])$	135
2.6. Confirmation d'une syn-précipitation sélective U(VI)/Th(IV)	138
3. Précipitation du couple U(VI)/Pu(IV) par le système oxalate/NCP.....	140
3.1. Aspects techniques et essais réalisés	140
3.2. Mesures des teneurs résiduelles en U(VI) et en Pu(IV) après précipitation et filtration	142
3.3. Acidité des eaux mères.....	145
3.4. Précipitation en présence d'impuretés.....	146
3.5. Considérations cinétiques.....	148
3.6. Caractérisations de la poudre formée	149
3.7. Granulométrie et morphologie des précipités issus de la synprécipitation U(VI)/Pu(IV).....	153
4. Conclusions sur l'étape de précipitation	156
CHAPITRE V Étude de la syn-précipitation Ox/NCP : Conversion en oxydes d'actinides des syn-précipités	157
1. Calcination des composés à base d'uranium(VI) et de thorium(IV)	157
1.1. Choix de l'atmosphère de calcination	157
1.2. Conversion sous air du mélange $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$	159
1.2.1. Analyse thermogravimétrique	159
1.2.2. Diffraction des rayons X.....	160
1.3. Conversion sous atmosphère réductrice du mélange d'oxydes d'actinides obtenus à l'issu de la calcination sous air	163
1.4. Formation de $(U,Th)O_2$	165
2. Calcination des composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV)	166
2.1. Analyse thermogravimétrique	167
2.2. Diffraction des rayons X	168
2.2.1. Après la première calcination sous atmosphère oxydante (air).....	168
2.2.2. Après la seconde calcination sous atmosphère réductrice.....	169
2.2.3. Récapitulatif des affinements de paramètres de maille sur les oxydes formés.....	170
2.3. Morphologie et granulométrie des oxydes	171
2.4. Surface spécifique et teneur en carbone résiduel.....	173
2.5. Optimisation de la calcination sous air.....	175
3. Conclusion des transitions en oxyde des précipités issus de la syn-précipitation.....	177
Conclusions générales et perspectives	179
Bibliographie.....	183
Annexes	197

Liste des figures

Figure 1 : Schéma simplifié du retraitement du combustible.....	3
Figure 2 : Schéma simplifié de la conversion oxalique du plutonium(IV).....	4
Figure 3 : Evolution de la fraction de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous en fonction de l'acidité et de la concentration d'acide oxalique à 27°C [2].	4
Figure 4 : Paramètres de maille pour l'oxalate de plutonium(IV) en symétrie triclinique de groupe d'espace $P-1$ [3] et pour l'oxalate d'uranium(IV) en symétrie monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ [6] (a), affinement d'un diffractogramme RX sur poudre d'un oxalate de thorium(IV) hexahydraté selon le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ (b) et selon le groupe d'espace triclinique $P-1$ [7] (c). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental, et en bleu : différence (longueur d'onde : Cu).....	5
Figure 5 : Sphère de coordination de l'oxalate d'uranium(IV) (à gauche) et structure d'un feuillet selon l'axe c (à droite). Les vecteurs correspondant aux mailles triclinique et monoclinique sont indiqués sur le feuillet.....	5
Figure 6 : Morphologie de l'oxalate de plutonium(IV) obtenue dans les conditions de précipitation du procédé de conversion oxalique (à gauche) et morphologie de l'oxyde PuO_2 obtenu après calcination sous air (à droite).....	6
Figure 7 : Chemin réactionnel de la conversion thermique de l'oxalate de Pu(IV) en oxyde sous air à $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [9].....	6
Figure 8 : Comparaison des analyses thermogravimétriques (ATG) de l'oxalate de plutonium(IV) sous air et sous argon [9].....	7
Figure 9 : Récapitulatif des différents rendements obtenus pour la précipitation de l'ion uranyle avec l'acide oxalique selon l'étude de Leturcq <i>et al.</i> (à gauche) et représentation schématique de l'évolution de la solubilité de l'uranium(VI) en fonction de la concentration d'acide oxalique et d'acide nitrique (à droite) [10].....	8
Figure 10 : Formule de la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (à gauche) et représentation de la structure moléculaire de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (à droite) [24].....	11
Figure 11 : Influence du rapport molaire $[\text{NCP}]/[\text{U}]$ sur le rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la NCP ($[\text{U}] = 238 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C) [27] (a) et facteur de décontamination associé [28] (b).....	12
Figure 12 : Spectres UV-vis du filtrat suite à la précipitation du Pu(IV) par la NCP (a) et évolution du rendement de précipitation du Pu par la NCP en fonction du temps dans un mélange U/Pu (b) [27]. .	13
Figure 13 : Spectres UV-vis de la solution surnageante suite à la précipitation du Pu(VI) par la NCP (à gauche) [27] et représentation de la structure moléculaire de $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (à droite) [29].	13
Figure 14 : Schéma de retraitement de l'uranium et du plutonium par la N-cyclohexylpyrrolidone [31].	14
Figure 15 : Formule générale des « double pyrrolidone » (à gauche) et représentation structurale des chaînons $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DHNR})]_n$ (avec DHNR = trans-1,4-cyclohexylène) (à droite) [32].	15
Figure 16: Représentation d'un fragment de chaîne dans la structure de la studtite [35].....	16
Figure 17 : Schéma de la voie de conversion de l'uranium par la voie ammoniacale [53].	18

Figure 18 : Schéma de la de co-conversion de l'uranium et du plutonium par le procédé COPRECAL [57].	19
Figure 19 : Schéma de la voie de conversion de l'uranium par la voie carbonate [63][64].	20
Figure 20 : Schéma de la voie de conversion du plutonium par la voie carbonate [67].	21
Figure 21 : Schéma des différentes voies de conversion par dénitrification thermique [68][71][72].	23
Figure 22 : Schéma de la voie de conversion par gélification externe [73].	24
Figure 23 : A gauche, microsphères de ThO ₂ synthétisées par gélification « externe » [75] A droite, microsphère Zr/Y/Ce synthétisée par gélification « interne » [76].	25
Figure 24 : Schéma de la voie de conversion par gélification interne [80].	25
Figure 25 : Distribution des espèces à base d'U(VI) en fonction du pH à 25°C [83].	27
Figure 26 : Modes de coordination classiques dans les structures à base d'uranyle.	27
Figure 27 : Diagramme de spéciation des complexes U(VI)-EDTA en fonction du pH à 25°C (les espèces xyz sur le diagramme correspondent à l'équilibre $x\text{UO}_2^{2+} + y\text{L}^{w-} + z\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_x\text{L}_y\text{H}_r^{(2x-wy+z)}$) [87].	28
Figure 28 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels standards des couples du plutonium en milieu acide perchlorique 1 mol.L ⁻¹ (en V / ESH) [91].	28
Figure 29 : Diagramme de phases O/U pour un rapport O/M compris entre 2 et 3 [82].	32
Figure 30 : Représentation de la structure de type fluorine UO ₂ , avec en rouge les atomes d'oxygène et en gris les atomes d'uranium.	33
Figure 31 : Schéma de la voie de conversion étudiée durant ces travaux.	35
Figure 32 : Schéma du protocole de précipitation utilisé lors de la recherche de ligands organiques précipitant l'uranium(VI).	41
Figure 33 : Formule générale d'un acide carboxylique et formes mésomères.	42
Figure 34 : Illustration de quelques acides carboxyliques : acide acétique (a), acide oxalique (b), acide phtalique (c), anhydride phtalique (e), et diméthylisophtalate (f).	43
Figure 35 : Diagramme pH-température des domaines d'existence de complexe d'uranyle associé à l'acide phtalique [84].	44
Figure 36 : Formules générales des différents composés organiques hydroxylés et carbonylés.	46
Figure 37 : Acide oxalique (a), fonction cétone comprenant un hydroxyle sur le carbone alpha (b), acide squarique (c) et acide croconique (d).	46
Figure 38 : Représentation de 2,5-dihydroxy-3,6-benzoquinone (a), acide chloranilique (b), tétrahydroxybenzoquinone (c) et formule générale des dérivés de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (d).	47
Figure 39 : Différents modes de coordination des benzoquinones [123].	49
Figure 40 : Représentation des chaînes infinies dans le chloranilate d'uranyle [132] et l'oxalate d'uranyle [86].	50
Figure 41 : Formes limites possibles des amides.	51
Figure 42 : Formules de la DMI (a), de la DMPU (b), et de la N-(2-Fluorenyl) acétamide (c).	52
Figure 43 : Représentation schématique de l'adamantane acétamide (à gauche) et de la N-cyclohexylpyrrolidone (à droite). Le squelette carboné commun entre ces deux ligands est représenté en rouge.	54

Figure 44 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) et coefficient de partage clogP calculés pour différents ligands contenant une fonction amide (en (c) la 1-Naphtèlene Acétamide).	54
Figure 45 : Schéma du protocole de synthèse de monocristaux par évaporation lente.	55
Figure 46 : Formule de la diéthylacétamide (a), représentation du complexe de coordination moléculaire avec l'ion uranyle $UO_2(dam)_2(NO_3)_2$ (b) et vue de la structure selon l'axe <i>c</i>	56
Figure 47 : Formule de l'éthylacétamide (a), représentation du complexe moléculaire $UO_2(eam)_2(NO_3)_2$ (b) et vue de la structure selon l'axe <i>a</i> (c).	56
Figure 48 : Formule de la piracetam (a), représentation du complexe moléculaire $UO_2(pam)_2(NO_3)_2$ (b) et vue de la structure selon l'axe <i>a</i> (c).	57
Figure 49 : Formule générale d'un acide aminé.	58
Figure 50 : Représentation schématique de l'acide dipicolinique (a) et de dérivés testés : Acide 2,3-Pyridinedi carboxylique (b), Acide 2,5-Pyridinedicarboxylique (c), Acide Pyridine-3,5-dicarboxylique (d), Acide Pyrazine-2-carboxylique (e) et Acide 2,3-Pyrazinedicarboxylique (f).	59
Figure 51 : Représentation structurale de l'anion $[(UO_2)(H_2O)U(dpa)_4]^{2-}$ dans la structure $(HMeIm)K[(UO_2)(H_2O)U(dpa)_4]$ [153].	61
Figure 52 : Cristaux de $Cf(Hdpa)_3 \cdot H_2O$ (à gauche) et $Am(Hdpa)_3 \cdot H_2O$ (à droite) [154].	62
Figure 53 : Représentation de l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique et de la structure formée à base d'uranium(VI) [162].	63
Figure 54 : Formules générales des porphyrines (a), des dipyrines (b) et des dipyrrométhanes (c). ...	64
Figure 55 : Synthèse de la 5-phényldipyrrométhane selon la méthode de Lindsey <i>et al.</i> [167].	64
Figure 56 : Exemples de modèles structuraux d'acide humique (à gauche) et d'acide fulvique (à droite).	66
Figure 57 : Rendement de précipitation de l'uranium(VI) mesuré en fonction de la masse d'acide humique introduite initialement à partir d'une solution d'acide nitrique $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	67
Figure 58 : Bilan de la recherche de l'étude préliminaire.	68
Figure 59 : Ligands organiques permettant la précipitation de l'uranium(VI) identifiés au cours de cette étude préliminaire.	69
Figure 60 : Diffractogramme DRX du composé issu de la réaction avec acide l'oxalique (en noir), en comparaison avec celui de la phase $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$ (en rouge) et données cristallographiques (à droite).	72
Figure 61 : Représentation de la structure atomique de la phase $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$ (à gauche) et micrographie par microscopie électronique à balayage du composé précipité (à droite).	72
Figure 62 : Diffractogramme RX du précipité obtenu avec la N-cyclohexylpyrrolidone (en noir), en comparaison avec les diagrammes calculés des phases $AnO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ monoclinique (en bleu) et triclinique (en rouge).	73
Figure 63 : Comparaison des deux structures cristallines $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ (triclinique <i>P</i> -1 [24]) et $PuO_2(NO_3)_2(NCP)_2$ (monoclinique $P2_1/c$ [29]).	74
Figure 64 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du mélange des composés $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$	74
Figure 65 : Représentation d'un fragment de chaîne de la structure atomique de la phase $[UO_2(dpa) \cdot H_2O]_n$ [151] (à gauche) de la structure atomique de la phase $U(H_2O)O(dpa)_2 \cdot 4H_2O$ (à droite) [172].	75

Figure 66 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé précipité avec l'acide dipicolinique pour le rapport [ligand]/[U] = 1 (en noir) en comparaison avec le diagramme simulé pour la structure $[\text{UO}_2(\text{dpa})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (en rouge), et du composé précipité avec l'acide dipicolinique pour le rapport [ligand]/[U] = 2 (en bleu) en comparaison avec les diagrammes simulés pour le composé $\text{U}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{dpa})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et celui calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude (en violet).	75
Figure 67 : Structure cristalline de la phase $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et données cristallographiques correspondantes.	76
Figure 68 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{UO}_2(\text{dpa})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (à gauche) et du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (à droite).	76
Figure 69 : Micrographies par microscopie électronique à balayage de l'adamantane acétamide d'actinyle : avec l'uranium(VI) (à gauche) et avec le plutonium(VI) (à droite).	77
Figure 70 : A gauche, représentation de la structure atomique de la phase $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot(\text{adaam})_2$. A droite, diffractogramme RX du précipité $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot(\text{adaam})_2$ (en noir) en comparaison avec le diagramme calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude.	77
Figure 71 : A gauche, micrographie par microscopie électronique à balayage du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$. A droite, diffractogramme des rayons X sur poudre du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (en noir) en comparaison avec le diagramme calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude (en bleu).	79
Figure 72 : Comparaison de la structure à base d'uranium(VI) et d'acide chloranilique obtenue par Zucchi <i>et al.</i> [132] (a) avec la structure cristalline de la phase $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ obtenue dans cette étude (b) et avec celle de l'oxalate de l'uranyle $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c).	79
Figure 73 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé formé avec la 2,5-dihydroxybenzoquinone dans les conditions du screening (rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 1$) et avec un rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 2$	80
Figure 74 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des précipités formés au cours de la réaction du nitrate d'uranyle avec les molécules de 2,5-dihydroxybenzoquinone (a) et de tétrahydroxybenzoquinone (b).	80
Figure 75 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du ligand tétrahydroxybenzoquinone seul (en noir), de la poudre obtenue après un temps de séchage « court » (en bleu), et de la poudre après un temps de séchage de 24 heures (en rouge).	81
Figure 76 : Analyse thermogravimétrique sous air à 800°C (rampe de 5°C.min ⁻¹) (a), spectre RMN ¹ H (b) et spectre RMN ¹³ C (c) du précipité obtenu avec la molécule de tétrahydroxybenzoquinone associée à l'ion uranyle après séchage du composé ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹).	82
Figure 77 : Différence de modes de coordination possibles entre la molécule de tétrahydroxybenzoquinone (à gauche) et celle de 2,5-dihydroxybenzoquinone (à droite).	82
Figure 78 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique en fonction du rapport [acide oxalique]/[U] ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures) et comparaison avec la valeur obtenue par Leturcq <i>et al.</i> à [HNO ₃] = 0,75 mol.L ⁻¹ [10].	83
Figure 79 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) en fonction du rapport [dipicolinate]/[U] ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).	84

Figure 80 : Évolution du rendement de précipitation de l'U(VI) en fonction du rapport [ligand]/[U] pour la 2,5-dihydroxybenzoquinone (en bleu), l'acide chloranilique (en rouge) et la tétrahydroxybenzoquinone (en noir) ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).....	85
Figure 81 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du groupement fonctionnel présent sur le ligand.....	85
Figure 82 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du rapport [adaam]/[U] ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).....	86
Figure 83 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du rapport [NCP]/[U] ([U] = 20 g.L ⁻¹ , [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).....	86
Figure 84 : Photographies des réacteurs en fin de réaction pour des essais [ligand]/[U] = 5 avec : la N-cyclohexylpyrrolidone (a), l'acide chloranilique (b) et l'adamantane acétamide (c).	87
Figure 85 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique (à gauche) et par l'acide dipicolinique (à droite) en fonction de la concentration d'acide nitrique ([U] = 20 g.L ⁻¹ , T = 50°C pendant 24 heures).....	88
Figure 86 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la N-cyclohexylpyrrolidone (à gauche) et par l'adamantane acétamide (à droite) en fonction de la concentration d'acide nitrique ([U] = 20 g.L ⁻¹ , T = 50°C pendant 24 heures).	89
Figure 87 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par les trois dihydroxybenzoquinones (<i>dihydroxybenzoquinone</i> , <i>acide chloranilique</i> et <i>tétrahydroxybenzoquinone</i>) en fonction de la concentration d'acide nitrique ([U] = 20 g.L ⁻¹ , T = 50°C pendant 24 heures, rapport [DHBQ]/[U] = 2, [ClAn]/[U] = 2, [THBQ]/[U] = 5).	90
Figure 88 : Évolution de la solution contenant la molécule de tétrahydroxybenzoquinone en fonction de la concentration d'acide nitrique (de 0,5 mol.L ⁻¹ à gauche jusqu'à 5 mol.L ⁻¹ à droite).....	90
Figure 89 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé UO ₂ (<i>clan</i>)(H ₂ O) formé avec l'acide chloranilique (paragraphe 1.5) à [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ (en bleu) et à 3 mol.L ⁻¹ (en noir) et comparaison avec le diagramme de l'oxalate d'uranyle, UO ₂ [C ₂ O ₄](H ₂ O)·2H ₂ O (en rouge).	91
Figure 90 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du composé formé avec l'acide chloranilique à [HNO ₃] = 0,5 mol.L ⁻¹ (a) et à 3 mol.L ⁻¹ (b) et comparaison avec l'oxalate d'uranyle (c).	91
Figure 91 : Rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide dipicolinique (à gauche) et par la N-cyclohexylpyrrolidone (à droite) en fonction du temps dans le cas d'une précipitation sous agitation magnétique.	94
Figure 92 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'acide dipicolinique et la N-cyclohexylpyrrolidone dans le cas de précipitation sans agitation. Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.	94
Figure 93 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'acide oxalique dans le cas d'une précipitation avec mise sous agitation (en rouge) et de manière statique (en bleu). Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.....	95
Figure 94 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'adamantane acétamide (a), l'acide chloranilique (b), la dihydroxybenzoquinone (c), et pour la tétrahydroxybenzoquinone (d). Pour chacune	

de ces molécules, le cas d'une précipitation sous agitation magnétique est représenté en rouge et l'essai sans agitation en bleu. Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.	96
Figure 95 : Schéma de polymérisation du ligand 2,5-dihydroxybenzoquinone dans l'eau à $T = 100^{\circ}\text{C}$ [188].	99
Figure 96 : Comportement de l'adamantane acétamide dans différents solvants organiques miscibles à l'eau.	100
Figure 97 : Schéma de synthèse de l'acide pyrazine-tétracarboxylique par oxydation de la phénazine [189].	101
Figure 98 : Schéma de synthèse de dérivés de l'adamantane acétamide par couplage peptidique de l'adamantane amine et d'acide carboxylique de longueurs de chaîne alkyle différentes [190].	102
Figure 99 : Différentes structures cristallines formées avec les différents ligands adamantane amide en fonction de la longueur de chaîne alkyle (de gauche à droite, $n = 2, 3, 4$ ou 5 atomes de carbone). ..	103
Figure 100 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) en présence d'adamantane acétamide (en bleu), d'adamantane butyramide (en rouge) et d'adamantane pentamide (en vert) en fonction du rapport [ligand]/[U] à partir d'une solution de nitrate d'uranyle ($[\text{U}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$) et d'acide nitrique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	104
Figure 101 : Micrographies par MEB des composés avant et après calcination issus de la précipitation par l'adamantane acétamide (a), l'acide dipicolinique (b), l'adamantane acétamide (c) et l'acide chloranilique (d).	105
Figure 102 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et dérivée de la perte de masse du précipité $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (en rouge) (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).	106
Figure 103 : Thermodiffractogrammes RX sous air jusqu'à 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).	107
Figure 104 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en rouge) (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).	108
Figure 105 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).	109
Figure 106 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et dérivée de la perte de masse du composé $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ (en rouge) (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).	110
Figure 107 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque 900°C du composé $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 50°C).	111
Figure 108 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et DTG du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (en rouge) (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).	112
Figure 109 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (montée à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).	113
Figure 110 : A gauche, bilan des rendements de précipitation des cations étudiés par les différentes molécules : en jaune les rendements de l'uranium(VI) (tirés du paragraphe 2) et en vert ceux du thorium(IV) dans les mêmes conditions d'acidité et de température ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{An}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^{\circ}\text{C}$ sans agitation pendant 24 heures). A droite, rapport optimum [ligand]/[Th] observé à $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	116

Figure 111 : Diffractogrammes RX des précipités formés avec l'acide dipicolinique et l'uranium seul (en bleu), le thorium seul (<i>composé mal cristallisé</i>) (en noir), les deux cations en mélange (en rouge), en comparaison avec le diagramme calculé de la phase $\text{Th}(\text{Hdpa})_2(4\text{H}_2\text{O})$ [192] (en vert).....	116
Figure 112 : Diffractogramme RX (a) et ATG (b) du composé issu de la précipitation du Nd(III) par la NCP.	117
Figure 113 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) (en bleu) et du plutonium(VI) (en rouge) par l'adamantane acétamide ($[\text{Pu}(\text{VI})] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, au bout de 24 heures sans agitation, résultats en U(VI) tirés du paragraphe 2.4).	118
Figure 114 : Diffractogramme des rayons X de la poudre obtenue (en noir) et comparaison avec le diagramme calculé du complexe $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$	119
Figure 115 : Schéma du montage expérimental de précipitation U(VI)/Th(IV) par le mélange acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.	121
Figure 116 : Evolution de la fraction de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous en fonction de l'acidité et de la concentration d'acide oxalique à 27°C [2] et influence du rapport molaire $[\text{NCP}]/[\text{U}]$ sur le rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la NCP ($[\text{U}] = 238 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$, 25°C) [27].	123
Figure 117 : Teneurs résiduelles en uranium(VI) restantes mesurées par ICP-AES en fonction de l'excès de NCP et de l'acidité nitrique initiale, à $t = 30$ minutes.	126
Figure 118 : Affinement du diffractogramme RX sur poudre du précipité obtenu lors de l'essai OxNCP-UTh-8 (<i>avec</i> $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental, et en bleu : différence (longueur d'onde : Cu).	128
Figure 119 : Structure DFT NCP-U(VI) obtenue après optimisation de géométrie (b) et comparaison avec les deux structures NCP-U(VI) triclinique [24] (a) et NCP-Pu(VI) monoclinique [29] (c) issues de la littérature.	130
Figure 120 : Focus sur la zone $5 \leq 2\theta \leq 20$ des diffractogrammes des rayons X des poudres NCP-U(VI) pour une acidité nitrique comprise entre 0 et 7 mol.L^{-1} et à $T = 50^\circ$ pendant 24 heures.	131
Figure 121 : Suivi de la phase cristalline par diffraction des rayons X sur poudre pour différents prélèvements de précipité au sein d'un même essai NCP-U(VI) placé à $T = 70^\circ\text{C}$ (<i>avec</i> $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NCP}]/[\text{U}] = 2$).	132
Figure 122 : Analyses par microsonde de Castaing de deux poudres organiques issues des précipitations OxNCP-UTh-5 (à gauche) et OxNCP-UTh-17 (à droite).	133
Figure 123 : Micrographies par microscopie électronique à balayage de deux composés obtenus lors de précipitations U(VI)/Th(IV) : composé formé lors de l'essai OxNCP-UTh-8 (<i>avec</i> $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) (a) et composé formé lors de l'essai OxNCP-UTh-3 (<i>avec</i> $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$) (b).	134
Figure 124 : Micrographie en mode électrons secondaires du composé formé lors de l'essai OxNCP-UTh-14 (<i>avec</i> $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (a), cartographie uranium (b) et cartographie thorium (c).	134
Figure 125 : Evolution de la teneur résiduelle finale en uranium(VI) en fonction du rapport $[\text{U}]/([\text{U}]+[\text{Th}])$ (<i>avec</i> $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{U}]_{\text{init}} + [\text{Th}]_{\text{init}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$; <i>temps de mûrissement de 30 minutes</i>).	135

Figure 126 : Poudres précipitées obtenues à l'issu de l'essai contenant 70% de thorium(IV) (à gauche) et de l'essai contenant 30% de thorium(IV) (à droite).	136
Figure 127 : Diffractogrammes RX des composés formés lors des essais en fonction du rapport $[U]/([U]+[Th])$	136
Figure 128 : Spectres Raman réalisés sur différents composés : composés issus de la précipitation U(VI)/Th(IV) (en noir), phase NCP-U(VI) monoclinique (en rouge), phase NCP-U(VI) triclinique (en bleu), oxalate de thorium(IV) (en vert), oxalate d'uranyle (en orange), et en encart zoom sur la zone 800-900 cm^{-1}	137
Figure 129 : Spectres Raman réalisés sur la poudre précipitée à différents temps de mûrissement lors de l'essai OxNCP-U(VI) seul (en bas) et OxNCP-Th(IV) seul (en haut).	138
Figure 130 : Diffractogrammes des rayons X des composés formés lors de l'essai Ox/NCP-Th(IV) (en noir) et du composé formé lors de l'essai Ox/NCP-U(VI) (en bleu) en comparaison avec l'oxalate de thorium hexahydraté (rouge) et de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique (en vert).	139
Figure 131 : Analyses thermogravimétriques sous air jusque 800°C (rampe de 5°C.min ⁻¹) du composé formé lors de l'essai OxNCP-U(VI) (à gauche) et du composé formé lors de l'essai OxNCP-Th(IV) (à droite).	139
Figure 132 : Réacteur de précipitation à double enveloppe utilisé pour la précipitation (a), réacteur en fin de précipitation (<i>peu encrassé</i>) (b), filtrat transparent récupéré (c) et poudre obtenue après filtration sous vide (d).	141
Figure 133 : Spectre UV-visible du filtrat issu du premier essai OxNCP-UPu-1 (à gauche) et de l'essai OxNCP-UPu-2 (à gauche). (cuve PO = 5 cm et FD = 2 ; $L=C_2O_4^{2-}$).	142
Figure 134 : Teneurs résiduelles en uranium(VI) et en plutonium(IV) mesurée par redissolution d'une fraction du précipité à différentes températures en fonction du temps.	144
Figure 135 : Evolution de la teneur en uranium(VI) (en bleu) et en plutonium(IV) (en rouge) mesurés par ICP-AES au cours du temps.	148
Figure 136 : Diffractogrammes des rayons X des poudres issues des essais OxNCP-UPu. En rouge : poudres dont la phase à base d'uranium(VI) est dégradée (OxNCP-UPu 2 et 3) , en noir : phases non dégradées durant l'analyse, en bleu : comparaison avec un échantillon U(VI)/Th(IV) synthétisé dans les mêmes conditions, en vert diagrammes de références Ox-Pu(IV), NCP-U(VI) et NCP-Pu(VI). ..	149
Figure 137 : Affinement du diffractogramme RX sur poudre du précipité (essai OxNCP-UPu-1). En noir : diagramme calculé, en rouge : celui expérimental, et en bleu : différence entre ceux-ci (longueur d'onde : Cu).	150
Figure 138 : Spectre infrarouge du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-3 (en noir) et comparaison avec les spectres des ligands libres (en rouge l'acide oxalique et en bleu la N-cyclohexylpyrrolidone).	151
Figure 139 : Spectres Raman de différentes zones du précipité OxNCP-UPu-3 (en noir et en rouge) et comparaison avec les spectres des précurseurs $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique (en bleu) et monoclinique (en vert).	152
Figure 140 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du précipité (<i>synthétisé à température ambiante</i>) $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenues lors de l'essai OxNCP-UPu-3.	153

Figure 141 : Analyses granulométriques du précipité (<i>synthétisé à température ambiante</i>) $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 à différents temps d'analyses granulométriques et diamètres moyens en volume correspondant.	154
Figure 142 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des précipités $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à $T = 50^\circ\text{C}$ (à gauche) et à $T = 5^\circ\text{C}$ (à droite).	154
Figure 143 : Analyses granulométriques du composé OxNCP-UPu-2 et diamètres moyens en volume des précipités obtenus pour les essais.....	155
Figure 144 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des oxydes obtenus après calcination sous différentes atmosphères d'un précipité $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et attribution des principaux pics de Bragg des phases UO_2 , ThO_2 et U_3O_8	158
Figure 145 : Oxydes obtenus après calcination sous air à 800°C d'un oxalate de thorium(IV) seul (à gauche) et d'un synprécipité uranium(VI)/thorium(IV) (à droite).	158
Figure 146 : ATG (en noir) et ATD (en rouge) sous air jusqu'à 800°C à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ d'un composé $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et comparaison avec la somme des pertes de masses individuelles issues des ATG d'un mélange stœchiométrique 1/1 de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (en bleu).	159
Figure 147 : Thermodiffraction des rayons X du composé $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sous air jusqu'à 1000°C (<i>montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 50°C</i>) et principales étapes réactionnelles.....	160
Figure 148 : A gauche, focus sur le pic de Bragg à $2\theta = 55^\circ$ lors de l'affinement par « pattern matching » du diffractogramme de rayons X du solide obtenu après calcination sous air jusque 800°C (<i>montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$</i>) en considérant qu'une phase cubique ThO_2 dans le solide. En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental. A droite, comparaison avec le cas où deux phases cubiques ThO_2 sont considérées.	161
Figure 149 : Affinement par méthode de Rietveld des paramètres de maille du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde obtenu après calcination sous air jusque 800°C (<i>montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$</i>). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci (longueur d'onde : Cu).	162
Figure 150 : Thermodiffraction des rayons X sous atmosphère réductrice $\text{N}_2/3\%\text{H}_2$ jusqu'à 800°C du mélange d'oxyde $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ThO}_2$ (<i>montée à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C</i>).	163
Figure 151 : A gauche : affinement par méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre et paramètres de maille affinés de l'oxyde obtenu après calcination sous $\text{N}_2/3\%\text{H}_2$ à 800°C (<i>montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$</i>) A droite : focus sur le pic de Bragg à $2\theta = 74^\circ$. En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.....	164
Figure 152 : Affinement du diffractogramme RX par « pattern matching » de l'oxyde obtenu après calcination du précipité $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, sous air à 1200°C (<i>montée à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$</i>). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.	165
Figure 153 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et thermo-différentielle (en rouge) sous air ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C) du précipité à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) et comparaison avec l'analyse thermogravimétrique du précipité à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) (en bleu, expérience décrite dans la paragraphe 1.2.1).....	167

Figure 154 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde obtenu après calcination sous air jusque 800°C (montée à 5°C.min ⁻¹) du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-2. En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.	168
Figure 155 : Affinement par méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre et paramètres de maille affinés de l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H ₂ à 800°C (échantillon OxNCP-UPu-2 ; montée à 5°C.min ⁻¹). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.....	169
Figure 156 : Micrographie en mode électrons secondaires sur le mélange d'oxydes [(U _{0,97} Pu _{0,03})O ₂] _{0,15} [(U _{0,48} Pu _{0,52})O ₂] _{0,85} obtenu (a), et cartographies uranium (b) et plutonium (c).	171
Figure 157 : Micrographies par MEB réalisées sur le mélange d'oxydes U/Pu formés à partir du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-3 après calcination sous air à 800°C (a et b) et après calcination sous Ar/H ₂ à 800°C (c).....	171
Figure 158 : Analyses granulométriques du mélange d'oxydes U ₃ O ₈ /PuO ₂ (à gauche) et du mélange d'oxydes UO ₂ /PuO ₂ (à droite) obtenu à partir de la calcination du composé OxNCP-UPu-3 ([UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂]/[Pu(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O] synthétisé à température ambiante et sans agitation vigoureuse).....	172
Figure 159 : Analyse de teneur en carbone résiduel sur le mélange d'oxydes obtenu à l'issue de la calcination sous air du composé OxNCP-UPu-3 (en bleu) et sur le mélange d'oxydes après la seconde calcination sous atmosphère réductrice (en rouge).....	174
Figure 160 : Protocole de calcination sous atmosphère oxydante (pourcentage d'O ₂ compris entre 20% et 60%) après optimisation (à gauche) et schéma du four tubulaire discontinu utilisé (à droite).....	175
Figure 161 : Enceinte d'évacuation des gaz du four tubulaire après calcination sous air à 800°C d'un composé [UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂]/[Pu(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O] sous air (OxNCP-UPu-8) sans palier (à gauche) et avec ajout d'un palier à 200°C (à droite).....	176
Figure A-1 : Photo du dispositif expérimental dans le cas de l'utilisation d'une assiette métallique et d'un dôme étanche.....	4
Figure A-2 : Schéma de synthèse du 5-phényldipyrrométhane [167]. (refaire dessin Chemdraw)	57
Figure A-3 : Schéma de synthèse de 2,5-acétoxy-1,4-benzoquinone [219].	58
Figure A-4 : Schéma de synthèse de la 2,5-dihydroxy-3,6-diallyl-1,4-benzoquinone [220].	59
Figure A-5 : Schéma de synthèse de la pyridine-2,4,6-triacide carboxylique par oxydation de la 2,4,6-triméthylpyridine [224].	60
Figure A-6 : Schéma de synthèse de l'acide pyrazine tétracarboxylique par oxydation de la phénazine [189].	60
Figure A-7 : Schéma de synthèse d'adamantane amide par couplage peptidique de l'adamantane amine et d'acide carboxylique de longueurs de chaîne alkyle différentes [190].	62
Figure A-8 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-14, avec l'oxalate de thorium(IV) dans une symétrie monoclinique C2/m par le logiciel JANA2006.	66

Figure A-9 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-14, avec l'oxalate de thorium(IV) dans une symétrie triclinique $P-1$ par le logiciel JANA2006.....	67
Figure A-10 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-24 par le logiciel JANA2006.....	67
Figure A-11 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-1 par le logiciel JANA2006.....	68
Figure A-12 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-4 par le logiciel JANA2006.....	68
Figure A-13 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-8 par le logiciel JANA2006.....	69
Figure A-14 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-19 par le logiciel JANA2006.....	69
Figure A-15 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, d'un oxalate de thorium(IV) dans un symétrique monoclinique $C2/m$ par le logiciel JANA2006.	70
Figure A-16 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, d'un oxalate de thorium(IV) dans un symétrique triclinique $P-1$ par le logiciel JANA2006.....	70
Figure A-17 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés de l'oxyde issu de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 100\%$ par le logiciel JANA2006.....	71
Figure A-18 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 70\%$ par le logiciel JANA2006.....	71
Figure A-19 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 30\%$ par le logiciel JANA2006.....	72
Figure A-20 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 0\%$ par le logiciel JANA2006.....	72
Figure A-21 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous $Ar/5\%H_2$ du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 70\%$ par le logiciel JANA2006.....	73
Figure A-22 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous $Ar/5\%H_2$ du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 20\%$ par le logiciel JANA2006.....	73
Figure A-23 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous $Ar/5\%H_2$ du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 60\%$ sans broyage préalable de la poudre par le logiciel JANA2006.....	74
Figure A-24 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous $Ar/5\%H_2$ du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 60\%$ avec broyage préalable de la poudre par le logiciel JANA2006.	74

Figure A-25 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-1 par le logiciel JANA2006.....	75
Figure A-26 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-2 par le logiciel JANA2006.....	75
Figure A-27 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 par le logiciel JANA2006.....	76
Figure A-28 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-4 par le logiciel JANA2006.....	76
Figure A-29 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-5 par le logiciel JANA2006.....	77
Figure A-30 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.....	77
Figure A-31 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous 40%O ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.....	78
Figure A-32 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous 60%O ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.....	78
Figure A-33 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-1 par le logiciel JANA2006.	79
Figure A-34 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-2 par le logiciel JANA2006.	79
Figure A-35 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 par le logiciel JANA2006.	80
Figure A-36 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-4 par le logiciel JANA2006.	80
Figure A-37 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H ₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-5 par le logiciel JANA2006.	81
Figure A-38 : Formules de la diéthylacétamide (a), de l'éthylacétamide (b), de la piracetam (c) et de l'acétamide (d).....	83

Liste des tableaux

Tableau 1 : Produits de solubilité de différents oxalates d'actinides et de lanthanides.	9
Tableau 2 : Degrés d'oxydation des actinides [82].	26
Tableau 3 : Comparaison des oxydes de type MOX issus de différentes voies de synthèses [99].....	31
Tableau 4 : Données cristallographiques d'oxydes à base d'uranium et de plutonium.....	34
Tableau 5 : Principaux avantages et inconvénients des voies de synthèses décrites précédemment. ...	37
Tableau 6 : Exemple de ligands carboxyliques formant des complexes de coordination avec l'uranium(VI).	43
Tableau 7 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents acides carboxyliques utilisés (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$). .	45
Tableau 8 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents composé carbonylés et hydroxylés utilisés (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$)......	48
Tableau 9 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents amides utilisés au cours de cette étude (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$).	53
Tableau 10 : Données cristallographiques des composés cristallisés.....	55
Tableau 11 : Principaux ligands étudiés par Taylor <i>et al.</i> et rendements de précipitation de l'uranium(VI) associés pour un rapport [ligand]/[U] = 1 [148].	58
Tableau 12 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents acides aminés utilisés au cours de cette étude (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$)......	60
Tableau 13 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents ligands soufrés utilisés au cours de cette étude (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$).	63
Tableau 14 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents ligands aminés utilisés au cours de cette étude (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$).	65
Tableau 15 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différentes molécules « naturelles » utilisées durant cette étude (<i>Conditions de synthèse</i> : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$).	67
Tableau 16 : Données cristallographiques issues de la littérature des phases formées avec la N-cyclohexylpyrrolidone associée à l'ion uranyle [24] et à l'ion plutonyle [29].....	73
Tableau 17 : Données cristallographiques des phases formées avec l'adamantane acétamide associé à l'uranium(VI) ou le plutonium(VI).	78
Tableau 18 : Rapports [ligand]/[U] optimum et rendements de précipitation maximum atteints avec les ligands d'intérêt dans les conditions de précipitation étudiées ($[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).....	87
Tableau 19 : Gamme d'acidité permettant d'atteindre le maximum de rendement de précipitation de l'ion uranyle avec les ligands sélectionnés ($[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).....	92

Tableau 20 : Constantes d'Avrami déterminées dans le cas des cinétiques en mode statique.	97
Tableau 21 : Temps nécessaires pour atteindre l'équilibre et constantes cinétiques associées déterminées par le modèle d'Avrami pour les différents ligands sélectionnés dans le cas de précipitations en mode statique et sous agitation magnétique dans une solution aqueuse d'acide nitrique $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $[\text{U}]_{\text{initial}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$ et le rapport $[\text{ligand}]/[\text{U}]$ déterminés au paragraphe 2 de ce chapitre.	98
Tableau 22 : Solubilité en milieu aqueux des différents ligands d'intérêt à température ambiante.	99
Tableau 23 : Rendements de précipitation de l'ion uranyle par l'adamantane acétamide dans différents solvants.	100
Tableau 24 : Données cristallographiques des différentes structures cristallines avec les amides en fonction de la longueur de chaîne alkyle (les données concernant l'adamantane acétamide sont issues du paragraphe 1.4).	103
Tableau 25 : Récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées par BET après calcination sous air à 800°C et des températures d'apparition des oxydes d'uranium.	114
Tableau 26 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus au cours de ce chapitre.	121
Tableau 27 : Récapitulatif des résultats sur les ligands acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone (* = [9]).	120
Tableau 28 : Récapitulatif des conditions chimiques des essais menés et des teneurs en thorium(IV) et en uranium(VI) résiduelles dans les filtrats déterminées par analyses ICP-AES. Valeurs exprimées après correction du facteur de dilution des échantillons. (<i>en vert : conditions de référence, LD = limite de détection, R(%) = rendement de précipitation</i>).	125
Tableau 29 : Paramètres de maille calculés pour les complexes $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ et de l'oxalate de thorium(IV) à partir du diagramme DRX sur poudre et comparaison avec les valeurs de la littérature.	128
Tableau 30 : Récapitulatif des phases obtenues au sein des différents essais de précipitation (en vert : conditions de référence).	129
Tableau 31 : Longueurs de liaisons, angles obtenus et énergies associées après optimisation de la géométrie en partant de la structure triclinique, de la structure monoclinique et comparaison avec les données de la littérature.	131
Tableau 32 : Caractérisations (acidité, [Pu], isotopie) des différentes solutions aqueuses nitriques de Pu(IV) utilisées durant les différents essais.	140
Tableau 33 : Récapitulatif des différents essais et analyses réalisés sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV).	141
Tableau 34 : Récapitulatif des teneurs résiduelles en uranium et plutonium dans les différents filtrats déterminées par dosage du filtrat et par redissolution (<i>LD = limite de détection</i>).	143
Tableau 35 : Récapitulatif des dosages d'acidité des eaux-mères des filtrats des essais OxNCP-UPu-1 à 5 par une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C	145
Tableau 36 : Teneurs résiduelles de différents cations mesurés par ICP-AES avant et après précipitation durant l'essai OxNCP-UPu-7 (à T_{amb}) et rendements de précipitation associés. Les teneurs exprimées avant précipitation sont divisées d'un facteur 2,5 pour tenir compte du facteur de dilution de la solution A.	147

Tableau 37 : Paramètres de maille affinés pour les phases présentes dans le précipité OxNCP-UPu-1 et comparaison avec les données de référence.	150
Tableau 38 : Récapitulatif des affinements des paramètres de maille par méthode de Rietveld des différentes phases contenues dans le solide obtenu après calcination sous air à 800°C pendant une heure et comparaison avec les paramètres de maille des oxydes de référence.....	162
Tableau 39 : Récapitulatif des affinements des paramètres de maille par méthode de Rietveld des différentes phases contenues dans le solide obtenu après calcination sous N ₂ /3%H ₂ pendant une heure à 800°C et comparaison avec les paramètres de maille des oxydes de référence.....	164
Tableau 40 : Récapitulatif des différents protocoles de calcination réalisés sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) issus des essais OxNCP-UPu 1 à 5.	166
Tableau 41 : Paramètres de maille calculés pour les phases U ₃ O ₈ et PuO ₂ et comparaison avec les valeurs théoriques.....	168
Tableau 42 : Paramètres de maille calculés pour les phases (U _{0,97} Pu _{0,03})O ₂ et (U _{0,48} Pu _{0,52})O ₂ et comparaison avec les valeurs théoriques des oxydes UO ₂ et PuO ₂	169
Tableau 43 : Récapitulatif des paramètres de maille obtenus par affinements « pattern matching » sur les oxydes obtenus après calcination sous air.....	170
Tableau 44 : Récapitulatif des paramètres de maille obtenus par affinements « pattern matching » sur les oxydes obtenus après seconde calcination sous argon hydrogéné (Ar/5%H ₂).....	170
Tableau 45 : Diamètres moyens en volume des mélanges d'oxydes U ₃ O ₈ /PuO ₂ et UO ₂ /PuO ₂ obtenus à partir des précurseurs synthétisés à différentes températures.....	172
Tableau 46 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET sous krypton pour les différents oxydes issus des essais U(VI)/Pu(IV).	173
Tableau 47 : Diamètres moyens en volume des précipités pour les mélanges d'oxydes U ₃ O ₈ /PuO ₂ issus des différentes calcinations « optimisées ».....	176

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, le combustible nucléaire dit « usé » des réacteurs REP (*Réacteurs à Eau Pressurisée*) est traité dans les usines Orano de La Hague. Le procédé de traitement/recyclage de ce combustible usé est fondé sur une étape de dissolution du combustible en milieu acide nitrique, suivie de la séparation et de la purification de l'uranium et du plutonium valorisables. Une fois extrait, le plutonium est récupéré sous forme solide par conversion oxalique. Cette conversion fait appel à une étape de précipitation du plutonium par l'acide oxalique suivie d'une calcination du précipité en oxyde métallique. L'oxyde résultant PuO_2 est alors mélangé à un oxyde d'uranium UO_2 appauvri puis valorisé au sein d'un nouveau combustible MOX (*Mixed OXide*). A l'heure actuelle, le large retour d'expérience de ce procédé permet d'envisager le ligand oxalate comme un des ligands les plus performants pour la précipitation du plutonium.

Cependant, devant la baisse des ressources naturelles en uranium et la croissance élevée de besoin en énergie, il est nécessaire de développer des solutions industrielles innovantes adaptées afin de garantir une industrie nucléaire sûre et durable. Parmi les solutions à l'étude, les réacteurs de quatrième génération de type réacteurs à neutrons rapides (RNR), permettant le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium, peuvent répondre à ces différentes exigences. Ils reposent néanmoins sur l'utilisation de combustible MOX présentant des teneurs en plutonium plus élevées, qui induisent des modifications potentielles dans le procédé de traitement-recyclage des combustibles usés. Il est ainsi envisagé de simplifier globalement ce procédé en supprimant ou modifiant certaines étapes. En effet, la co-gestion de l'uranium et du plutonium au travers d'un procédé innovant de co-conversion U/Pu permettrait de diminuer les risques de prolifération, grâce à l'absence de gestion de flux de plutonium seul. De plus, le retraitement de ces deux actinides peut être considéré sous leur degré d'oxydation les plus stables, en l'occurrence U(VI) et Pu(IV), s'affranchissant alors d'une étape d'ajustement valentiel.

Dans ce contexte, il peut être envisagé de faire évoluer significativement la chimie du procédé de conversion du plutonium par voie oxalique et même d'étendre les recherches à un autre ligand pour une gestion avancée U/Pu compte tenu des spécificités des cycles de génération IV. La précipitation de l'uranium et du plutonium par ce ligand devra être alors quantitative, continue, avec des cinétiques de réactions courtes, et la plus compacte possible afin de limiter la production d'effluents. Afin d'assurer le lien entre les étapes d'extraction/purification en amont et de mise en forme/densification en aval, les systèmes chimiques retenus pour l'étape de conversion doivent ainsi être adaptables sur de larges gammes de conditions chimiques initiales (concentration en actinides, isotopie, acidité des solutions, taux d'impuretés, etc.) tout en permettant l'obtention des précurseurs les plus adaptés à une mise en forme sous forme de pastilles, limitant les étapes de formulation préalables, telles que, par exemple, les étapes de granulation, de désagglomération, ou d'ajustement de la surface spécifique.

Les conditions de précipitation alors retenues pour cette étude sont basées sur les caractéristiques actuelles des solutions d'actinides sortant des cycles de séparation-purification et dérivent des conditions mises en œuvre actuellement pour la conversion oxalique du plutonium à La Hague. Elles peuvent donc être susceptibles d'évoluer pour être compatibles avec les spécificités du traitement-recyclage des combustibles de génération IV.

Ainsi, l'objet de ce travail de thèse vise à identifier un ligand ou un mélange de ligands organiques permettant la précipitation quantitative et simultanée de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu acide nitrique issus des cycles d'extraction. L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit doit ainsi permettre de proposer un procédé innovant de conversion de ces deux éléments chimiques répondant aux enjeux de la génération IV de réacteurs. Le présent manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres traduisant la démarche mise en place pour répondre à la problématique posée.

Le premier chapitre définit un contexte complet des travaux de la thèse. Afin d'introduire cette problématique, le procédé actuel de retraitement des combustibles nucléaires et une revue de l'état de l'art des différentes voies de conversion de l'uranium et du plutonium, développées à l'échelle pilote ou industrielle, y sont décrits. Il est ensuite présenté la chimie des cations et de leurs oxydes étudiés durant ces travaux. Dans une dernière partie, les orientations d'étude sont établies après une analyse critique des différentes voies de conversion existantes.

Le deuxième chapitre présente les principaux résultats du screening de ligands organiques mis en place afin de déterminer des molécules d'intérêt susceptibles de précipiter l'ion uranyle en milieu acide nitrique concentré. En effet, afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium, la conversion des actinides doit être réalisée dans une solution aqueuse d'acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans ces conditions de forte acidité, l'uranium(VI) est très soluble, et sa précipitation en solution aqueuse au moyen de ligands organiques représente alors le premier verrou scientifique de cette étude.

Après avoir identifié un certain nombre de ligands organiques capables de précipiter massivement l'uranium(VI) en milieu acide nitrique, le troisième chapitre décrit alors l'ensemble des investigations menées sur ces molécules organiques présélectionnées afin de déterminer le système le plus robuste en vue d'une transposition au système mixte U(VI)/Pu(IV). Ces études ont porté, entre autres, sur la caractérisation structurale des précipités obtenus, l'optimisation du rendement de précipitation de l'uranium(VI), ainsi que sur la cinétique de précipitation de l'ion uranyle et la résistance à l'acidité des différentes phases formées. Enfin, les investigations ont été étendues à la précipitation du thorium(IV), simulant du plutonium(IV), afin de vérifier la capacité des molécules retenues pour co-précipiter les deux cations U(VI)/Th(IV).

À la suite des différentes études sur les systèmes considérés, l'association des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone a été sélectionnée pour la précipitation d'un mélange d'actinides au degré d'oxydation +IV et +VI. Après avoir décrit les motivations quant au choix de ce couple de ligands, une étude approfondie de l'utilisation de ce mélange de molécules pour la précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) a été réalisée afin de déterminer les conditions chimiques optimales en vue de la transposition au système mixte uranium(VI)/plutonium(IV), pour lequel les principaux résultats sont présentés dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre de ce manuscrit retranscrit enfin l'étude de la conversion en oxyde métallique des précipités obtenus afin d'obtenir des précurseurs oxydes de combustibles MOX. Une caractérisation approfondie de ces oxydes a été menée afin de déterminer leurs différentes caractéristiques physico-chimiques (structure, surface spécifique, granulométrie, teneur en carbone résiduel...) en vue de leur mise en œuvre pour la fabrication de combustible. Enfin, une première optimisation du protocole de calcination a été proposée afin de faciliter l'évacuation des espèces carbonées et la transposition de cette étude sur de plus grandes quantités de matière.

CHAPITRE I

État de l'art et orientations
de l'étude

CHAPITRE I

État de l'art et orientations de l'étude

Ce chapitre définit le contexte des travaux de la thèse, qui porte sur la recherche de nouveaux ligands organiques capables de précipiter quantitativement l'uranium(VI) et le plutonium(IV) à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique, dans le but de développer un procédé innovant de conversion de ces deux actinides. Afin d'introduire cette problématique, le procédé actuel de retraitement des combustibles nucléaires et une revue de l'état de l'art des différentes voies de conversion de l'uranium et du plutonium, développées à l'échelle pilote ou industrielle, sont décrits dans ce chapitre. Il est ensuite présenté la chimie des cations et des oxydes étudiés durant ces travaux. Dans une dernière partie, les orientations de l'étude sont établies après une analyse critique des différentes voies de conversion existantes.

1. Le retraitement du combustible usé actuel

1.1 Le procédé PUREX

Après son utilisation dans un réacteur nucléaire, le combustible dit « usé » est constitué d'environ 95% d'uranium, 1% de plutonium, et 4% de produits de fission et d'actinides mineurs. Afin de diminuer le volume et la radiotoxicité des déchets produits, l'uranium et le plutonium sont récupérés puis valorisés grâce à leur utilisation dans un nouveau combustible de type MOX (*Mixed OXyde*). Actuellement, ce retraitement est mis en œuvre par le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*) dans les usines Orano de La Hague (Figure 1).

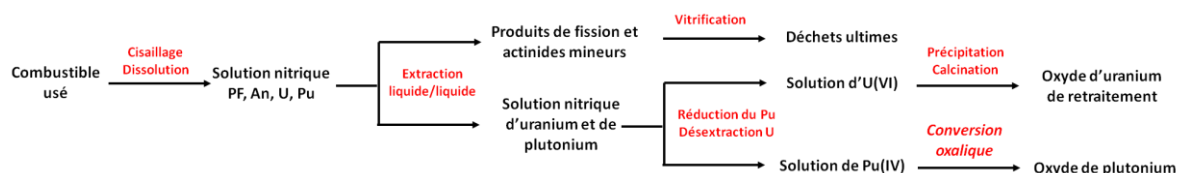


Figure 1 : Schéma simplifié du retraitement du combustible.

Au cours de ce procédé, le combustible nucléaire dit « usé » est cisaillé puis dissous dans l'acide nitrique à chaud. Les éléments constituant le combustible usé sont alors obtenus sous la forme d'une solution nitrique concentrée. L'uranium(VI) et le plutonium(IV), constituants majoritaires et valorisables, sont alors séparés et purifiés par extraction liquide/liquide par le TriButyle Phosphate(TBP), utilisé comme agent extractant pour les éléments tétravalents et hexavalents. **Ces deux éléments sont séparés et traités séparément** : le plutonium(IV) est réduit en plutonium(III) par ajout d'uranium(IV) et stabilisé avec l'hydrazine, un agent réducteur. L'ensemble de l'uranium(VI) est ensuite désextrait par ajout d'une solution d'acide nitrique diluée. Celui-ci est précipité ultérieurement dans l'usine Orano de Pierrelatte sous la forme d'un peroxyde d'uranium, décrit dans le paragraphe 2.3. Le flux de plutonium(III), mis en contact avec des vapeurs nitreuses, se réoxyde en Pu(IV).

Le plutonium(IV) est ensuite récupéré par **conversion oxalique**, l'un des procédés les plus mis en œuvre dans l'industrie nucléaire pour la conversion des actinides (Figure 2) dont les principales applications sont recensées dans l'article de revue réalisé par Abraham *et al.* en 2014 [1]. Cette précipitation oxalique est réalisée dans un réacteur à effet vortex, à 50°C, par l'ajout d'une solution d'acide oxalique en excès selon la réaction :

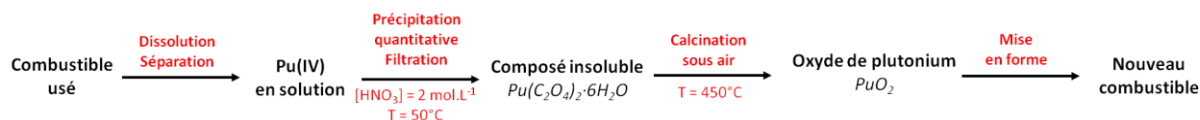
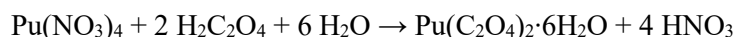


Figure 2 : Schéma simplifié de la conversion oxalique du plutonium(IV).

Ce procédé repose sur l'utilisation de **l'acide oxalique** qui présente l'avantage de n'être constitué que d'atomes C, H et O, permettant de ne générer que des composés gazeux facilement gérables lors de la calcination des précurseurs formés en oxyde. L'oxalate d'actinide(IV) formé est très insoluble et précipite de manière quasi-instantanée, ce qui en a fait un agent complexant de choix dans le retraitement du combustible usé.

1.2 Solubilité de l'oxalate de plutonium(IV)

L'oxalate de plutonium(IV) possède une très faible solubilité qui permet d'atteindre de très bons rendements de précipitation, limitant ainsi les pertes en plutonium dans les effluents. La solubilité de la phase formée $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fait l'objet d'une étude par Mandleberg *et al.* [2]. Leur article a montré l'évolution de la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) dans des milieux d'acidité nitrique et de concentration d'acide oxalique différents. Il en résulte une zone préférentielle, située aux alentours de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour laquelle la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) est la plus faible avec une valeur de l'ordre de 10 mg.L^{-1} (Figure 3).

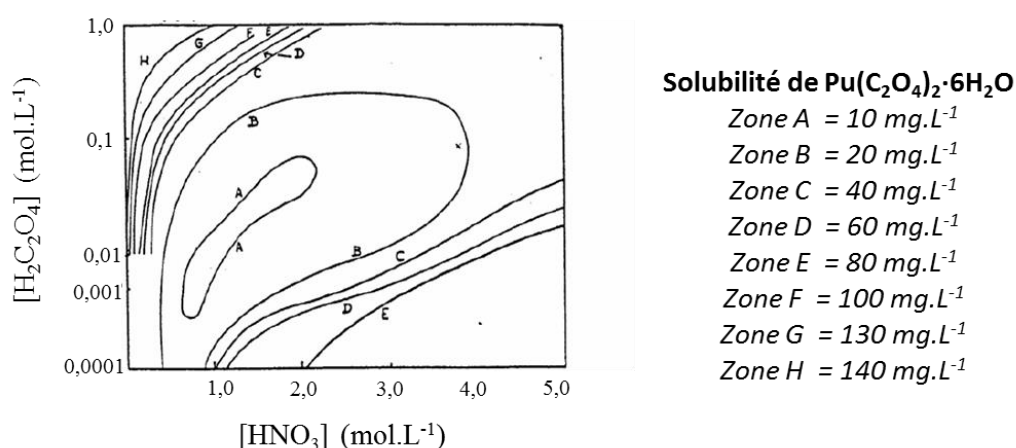


Figure 3 : Evolution de la fraction de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous en fonction de l'acidité et de la concentration d'acide oxalique à 27°C [2].

1.3 Structure de l'oxalate de plutonium(IV)

Bien qu'elle soit partie intégrante du procédé de conversion du plutonium, il est à noter que la structure de la phase $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'a jamais été formellement résolue. Elle a cependant été décrite dans une symétrie triclinique par Jenkins *et al.* [3] avec les paramètres de maille reportés dans la Figure 4. Les auteurs montrent l'isotypisme de celle-ci avec la phase correspondante à base d'uranium(IV). Des travaux similaires, notamment ceux de Bressat *et al.* [4] et Grigor'ev *et al.* [5], montrent que les phases oxalate à base de thorium(IV) et de neptunium(IV) sont également isotypes.

Depuis, la détermination structurale de l'oxalate d'uranium(IV) sur monocristal par Duvieubourg-Garela *et al.* a été effectuée dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $C2/m$ [6]. Les paramètres de la maille monoclinique sont liés à ceux de la maille triclinique par la matrice de transformation ($\vec{a}_t = \frac{\vec{a}_m - \vec{b}_m}{2}$; $\vec{b}_t = \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2}$; $\vec{c}_t = \vec{c}_m$) (Figure 5), et la maille monoclinique présente un volume de maille double de celui de la maille triclinique.

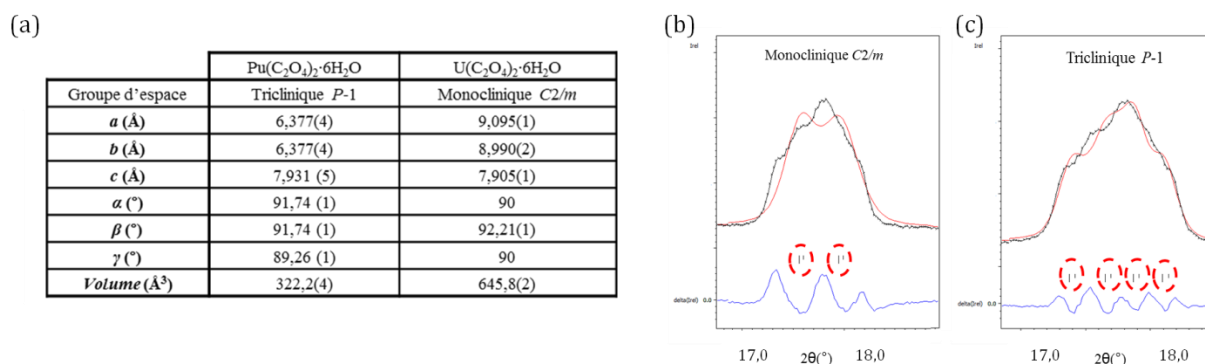


Figure 4 : Paramètres de maille pour l'oxalate de plutonium(IV) en symétrie triclinique de groupe d'espace $P-1$ [3] et pour l'oxalate d'uranium(IV) en symétrie monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ [6] (a), affinement d'un diffractogramme RX sur poudre d'un oxalate de thorium(IV) hexahydraté selon le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ (b) et selon le groupe d'espace triclinique $P-1$ [7] (c). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental, et en bleu : différence (longueur d'onde : Cu).

Les travaux récents de Blaise Haidon [7] ont permis de montrer que la principale différence entre ces deux phases réside dans la description du massif à $2\theta = 17,7^\circ$ qui compte plusieurs maxima selon le groupe d'espace de la maille de l'oxalate considéré. Dans cette structure bidimensionnelle [6], l'uranium est lié à quatre ligands oxalate bis-bidentates (coordination VIII), et la structure s'organise sous la forme de feuillets de cycles carrés. La cohésion entre les feuillets, empilés selon l'axe c , est alors assurée par liaisons hydrogène provenant des molécules d'eau interstitielles.

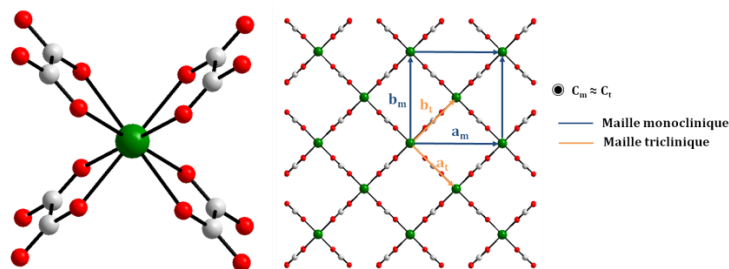


Figure 5 : Sphère de coordination de l'oxalate d'uranium(IV) (à gauche) et structure d'un feuillet selon l'axe c (à droite). Les vecteurs correspondant aux mailles triclinique et monoclinique sont indiqués sur le feuillet.

1.4 Morphologie et traitement thermique en oxyde

L'oxalate de plutonium(IV) se présente sous la forme de plaquettes carrées fortement agglomérées, de quelques micromètres de long et d'environ un micromètre d'épaisseur (Figure 6). Après filtration sur un filtre à tambour, l'oxalate est ensuite calciné sous air à 450°C pour obtenir l'oxyde de plutonium PuO₂ selon la réaction :

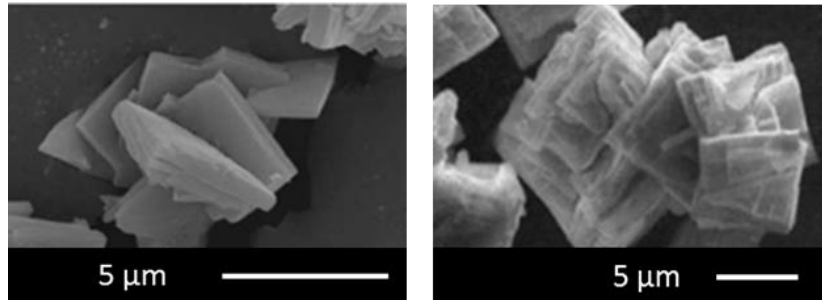
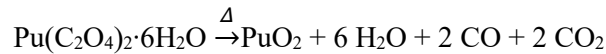


Figure 6 : Morphologie de l'oxalate de plutonium(IV) obtenue dans les conditions de précipitation du procédé de conversion oxalique (à gauche) et morphologie de l'oxyde PuO₂ obtenu après calcination sous air (à droite) [7].

Il est intéressant de noter que la calcination de l'oxalate de plutonium entraîne une **conservation de la morphologie**. En effet, le traitement thermique en PuO₂ peut être qualifié de réaction pseudo morphique, puisque l'oxyde obtenu est également caractérisé par des plaquettes carrées. L'étape de mise en forme du combustible est particulièrement impactée par la morphologie de l'oxyde considéré, et donc par celle du composé précipité. Il paraît donc essentiel de maîtriser la morphologie du précurseur oxalate initial. L'étude de la modulation de la morphologie des oxalates de plutonium a fait l'objet des travaux de thèse d'Anne-Lise Vitart et de Blaise Haidon [8][7] à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lille, en collaboration avec le CEA.

L'étude de la conversion thermique de l'oxalate de plutonium a été réalisée par Vigier *et al.* [9] afin de comprendre les mécanismes de réaction et d'identifier les différentes espèces chimiques intermédiaires. Lors d'une calcination sous air à 2°C.min⁻¹, l'oxalate subit des pertes progressives de ces molécules d'eau jusqu'à 180°C pour former la forme anhydre Pu^{IV}(C₂O₄)₂. Cette déshydratation se poursuit par la formation d'un intermédiaire de type oxalato-carbonate de Pu(III), de formule Pu^{III}(C₂O₄)_{3-x}(CO₃)_x avec x compris entre 1 et 2 jusqu'à 235°C. La formation de l'oxyde PuO₂ est complète à partir de 400°C (Figure 7).

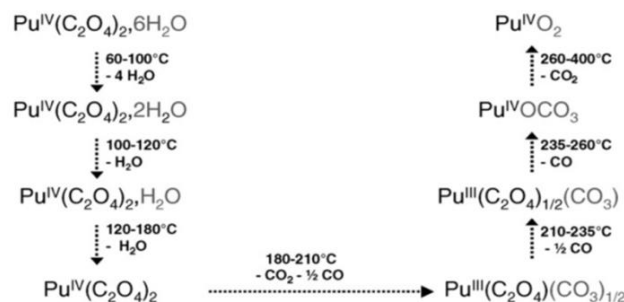


Figure 7 : Chemin réactionnel de la conversion thermique de l'oxalate de Pu(IV) en oxyde sous air à 2°C.min⁻¹[9].

La calcination de cet oxalate sous argon, à la même vitesse de chauffage, présente un mécanisme de calcination relativement différent (Figure 8). En effet, il se forme dans ce cas un monohydrate d'oxalate de Pu(III) de formule $\text{Pu}_2^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ particulièrement stable entre 220°C et 320°C, ce qui retarde la formation complète de l'oxyde, qui n'apparaît qu'à partir de 600°C. Les auteurs indiquent que la calcination d'un échantillon identique d'oxalate de plutonium, sous air ou sous argon, conduit à des surfaces spécifiques mesurées par BET significativement différentes puisque respectivement de 11 et 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'oxyde final PuO_2 . Il est à noter que la calcination sous argon seul à 650°C de l'oxalate de plutonium s'accompagne d'une forte teneur en carbone résiduelle, avec une valeur jusqu'à 1% en masse de carbone pour l'oxyde formé [9].

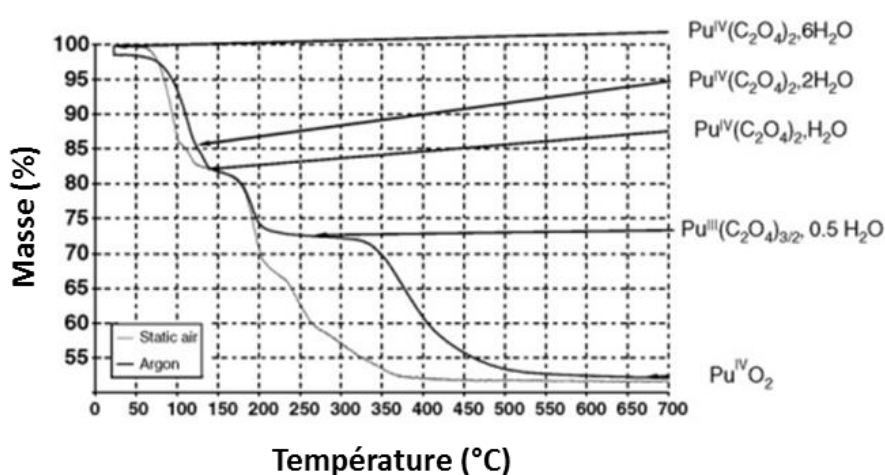


Figure 8 : Comparaison des analyses thermogravimétriques (ATG) de l'oxalate de plutonium(IV) sous air et sous argon [9].

Une fois obtenu, l'oxyde PuO_2 est à l'heure actuelle broyé et mélangé avec une poudre d'oxyde d'uranium appauvri UO_2 . L'étape finale de mise en forme permet de fabriquer de nouvelles pastilles de combustible MOX qui peuvent être utilisées en réacteur par la suite. Ce procédé de conversion du plutonium a fait l'objet de plusieurs variantes (changement de degré d'oxydation, d'actinides visés etc.) dont certaines sont présentées dans les paragraphes suivants. La conversion oxalique bénéficie donc d'un large retour d'expérience industrielle et d'une optimisation poussée du procédé ce qui en fait une voie de choix pour le traitement du plutonium.

2. Les différentes voies de conversion des actinides

Cette partie décrit les différentes voies de conversion des actinides élaborées à l'échelle pilote ou industrielle. Elle se consacre principalement à l'utilisation d'agents complexants permettant la précipitation de l'uranium et du plutonium, voie de synthèse la plus utilisée pour la conversion des actinides. Les réactifs précipitants les plus fréquemment mis en œuvre sont notamment l'acide oxalique, les pyrrolidones, le peroxyde d'hydrogène, l'ammoniaque et le dioxyde de carbone. Deux autres voies de conversion des actinides sont brièvement abordées dans une dernière partie : la voie sol-gel permettant la formation de billes d'oxydes en s'affranchissant ainsi de la formation de particules fines et la dénitrification thermique permettant d'obtenir les oxydes d'actinides par chauffage des solutions de nitrate d'actinides initiales, évitant d'avoir recours à une étape de filtration.

2.1 Voie oxalique

2.1.1 L'oxalate d'uranyle $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$

La conversion oxalique décrite dans la première partie de ce chapitre concerne surtout les éléments transuraniens, en particulier le plutonium. Pour sa part, l'uranium est stable en milieu nitrique sous forme d'ion uranyle et s'associe avec l'acide oxalique pour produire la phase $UO_2[C_2O_4](H_2O) \cdot 2H_2O$. Ce composé présente l'inconvénient d'être relativement soluble en milieu nitrique.

En effet, Leturcq *et al.* ont déterminé la solubilité de l'oxalate d'uranyle trihydraté en fonction des concentrations d'acide nitrique et d'acide oxalique [10]. Pour une concentration initiale d'uranium à $23,8 \text{ g.L}^{-1}$ (soit $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), les auteurs montrent que dans les conditions les plus favorables à la précipitation ($[HNO_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[H_2C_2O_4] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), il reste alors environ 4 g.L^{-1} d'uranium dans le filtrat, soit un rendement de précipitation légèrement inférieur à 85% (Figure 9). Ces essais ont permis d'estimer la constante de solubilité de l'oxalate d'uranyle à $K_s = 1,3 \times 10^{-8}$ soit une valeur de pK_s de 7,9. Cette valeur est globalement proche de la valeur de 8,3 proposé par Moskvin *et al.*, référencée dans l'ouvrage de Hummel [11]. Ainsi, étant donné la forte solubilité de l'oxalate d'uranyle, celui-ci n'est pas utilisé dans la conversion de l'uranium à l'échelle industrielle.

$[H_2C_2O_4]$ initiale (mol.L^{-1})	$[HNO_3]$ initiale (mol.L^{-1})	$[U(VI)]$ restant dans le filtrat (g.L^{-1})	Rendement de précipitation (%)
0,075	0,75	12	50
0,15	0,75	5,4	77
0,2	0,75	4,5	81
0,3	0,75	4,5	81
0,075	1	12,7	47
0,15	1	5,1	79
0,2	1	4,7	80
0,3	1	4,1	83
0,075	2	15,6	34
0,15	2	7,8	67
0,2	2	4	83
0,3	2	4,4	82
0,075	3	18,2	24
0,15	3	11,1	53
0,2	3	7,3	69
0,3	3	4,9	79

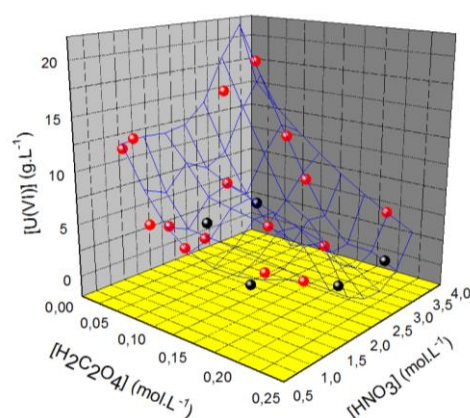


Figure 9 : Récapitulatif des différents rendements obtenus pour la précipitation de l'ion uranyle avec l'acide oxalique selon l'étude de Leturcq *et al.* (à gauche) et représentation schématique de l'évolution de la solubilité de l'uranium(VI) en fonction de la concentration d'acide oxalique et d'acide nitrique (à droite) [10].

Les études sur la précipitation oxalique se sont donc focalisées sur les degrés d'oxydation (III) et (IV) des actinides, les oxalates formés étant particulièrement insolubles. En effet, à titre de comparaison, le pKs de l'oxalate d'uranium tétravalent est de 21,4 [11] et similaire à celui de l'oxalate de plutonium(IV) (pKs = 20,3 [12]). Les produits de solubilités de différents oxalates d'actinides et de lanthanides sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Produits de solubilité de différents oxalates d'actinides et de lanthanides.

	Composé	pKs	Réf
Trivalents	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	30,4	[13]
	$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	30,9	[13]
	$Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	26,1	[12]
	$Am_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	30,7	[11]
Tétravalents	$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	20,3	[12]
	$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	24	[14]
	$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	21,4	[11]
Hexavalents	$UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$	7,9 - 8,3	[10] - [11]
	$PuO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$	9,2	[11]

L'objet de cette étude étant le développement d'un procédé innovant de co-conversion de l'uranium et du plutonium sans ajustement valentiel, le paragraphe suivant concerne les différents couples uranium/plutonium envisagés pour une co-conversion oxalique de ces actinides. En effet, une co-conversion présente l'avantage de s'affranchir d'une étape de séparation des deux actinides U et Pu, simplifiant globalement le schéma de retraitement. Cette co-gestion permet également d'être de réduire les risques de prolifération, le flux de plutonium étant alors toujours associé à celui d'uranium, empêchant ainsi son utilisation à des fins malveillantes.

2.1.2 Co-conversion oxalique (U,Pu)

L'acide oxalique pouvant précipiter l'uranium et le plutonium sous divers degrés d'oxydation, il a donc été également envisagé de co-précipiter par voie oxalique ces deux actinides. Différents scénarios ont été considérés en fonction de leur degré d'oxydation :

- **U(VI)/Pu(IV) :**

Le choix le plus simple est de s'affranchir de l'ajustement valentiel et de précipiter les actinides sous les degrés d'oxydation les plus stables. Il a donc été naturellement envisagé d'utiliser le couple U(VI)/Pu(IV). Néanmoins, les deux composés à base d'oxalate correspondant possèdent un écart de solubilité trop grand (Tableau 1). De plus, les cinétiques de précipitation sont trop différentes pour obtenir une coprécipitation quantitative et simultanée. Cette solution ne peut être retenue dans cette situation.

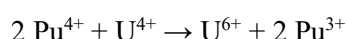
- **U(VI)/Pu(VI) :**

En oxydant le plutonium, il est possible d'obtenir en solution un mélange U(VI)/Pu(VI), les deux actinides étant alors sous leur degré d'oxydation commun le plus élevé en milieu acide. Toutefois, cette voie possède des inconvénients majeurs empêchant son utilisation. En effet, il est difficile de maintenir le plutonium sous le degré d'oxydation +VI en milieu nitrique.

De plus, l'oxalate de plutonyle se montre particulièrement instable à 180°C, induisant des réactions exothermiques qui empêchent un emploi industriel de ces sels [15]. Enfin, les oxalates d'uranyle et de plutonyle possèdent une solubilité élevée telle qu'énoncée dans le Tableau 1ne permettant donc pas une précipitation quantitative des actinides.

▪ **U(IV)/Pu(IV) :**

Il a été montré que la précipitation des actinides tétravalents par l'acide oxalique était très efficace et la possibilité de synthétiser des oxalates mixtes à base de Th(IV)/U(IV) [16]. A partir de ce constat, le couple U(IV)/Pu(IV) peut être envisagé pour la co-conversion oxalique. Cette combinaison permettrait théoriquement de s'affranchir de la forte solubilité de l'oxalate d'uranyle et des problèmes de sécurité de l'oxalate de plutonyle cités précédemment tout en maintenant le degré d'oxydation le plus stable du plutonium. Cependant, elle nécessite la réduction de l'U(VI) en U(IV) et la stabilisation de celui-ci en milieu nitrique par ajout d'un agent anti-nitreux (par exemple l'hydrazine). Néanmoins, il n'est pas possible de maintenir durablement ce couple d'actinide en solution. En effet, sans l'ajout de fort complexant, l'U(IV) s'oxyde rapidement en U(VI) et le Pu(IV) se réduit en Pu(III) conformément à la réaction d'oxydoréduction suivante :



Cette difficulté peut néanmoins être contournée. En effet, un brevet déposé par le CEA [17] mentionne l'utilisation de complexants sélectifs des actinides(IV) tel que les acides polyaminocarboxyliques. De cette manière, il est possible de déplacer les potentiels normaux des couples rédox et donc de maintenir conjointement l'U et le Pu sous leur degré tétravalent. Cependant, cette stabilisation reste délicate et les complexants sont utilisés sous la forme de sels dont les cations (Li^+ , Na^+) peuvent potentiellement s'insérer dans la structure finale du précipité.

▪ **U(IV)/Pu(III) :**

En réduisant les deux actinides à leurs degrés d'oxydation stables en milieu nitrique les plus bas U(IV)/Pu(III), il est possible d'envisager une co-gestion de ces deux actinides. En effet, il a été montré qu'il était possible de former des oxalates d'actinides à valences mixtes U(IV)/Ln(III) [18][19][20] ainsi que des composés similaires à base d'U(IV) et de Pu(III) [21] ce qui démontre une possible co-précipitation des deux actinides considérés au sein d'une même phase.

Cette propriété particulière en a fait une voie d'intérêt au CEA [22], la co-précipitation des deux cations au sein d'une même phase garantissant une homogénéité U/Pu à l'échelle atomique. Le précipité obtenu est ensuite calciné sous atmosphère inerte pour former une solution solide (U,Pu)O₂. Les poudres obtenues sont de bonnes qualités mais l'ajustement valentiel de l'uranium et du plutonium nécessite l'emploi d'un agent anti nitreux, par exemple l'hydrazine, qui peut rendre la gestion des gaz de calcination et des effluents plus complexes.

Ainsi, s'il est possible de considérer le ligand oxalate comme l'un des plus performants pour la précipitation du plutonium tétravalent, la co-conversion U/Pu par le ligand oxalate seul entraîne quelques inconvénients tels que l'ajustement valentiel d'au moins un des éléments, des cinétiques de précipitation différentes ou des composés formés trop solubles.

2.2 Voie pyrrolidone

Depuis une quinzaine d'années, l'équipe japonaise d'Ikeda (Tokyo Institute of Technology) s'intéresse à la réactivité des pyrrolidones, ligands organiques possédant une forte affinité pour l'uranium(VI), pour le développement d'un procédé de co-conversion de l'uranium et du plutonium. La molécule « phare » de leur étude est la **N-cyclohexyl-2-pyrrolidone** [23].

2.2.1 Conversion de l'uranium(VI) par la N-cyclohexylpyrrolidone

La N-cyclohexyl-2-pyrrolidone est une molécule organique constitué d'un lactame (amide cyclique) à cinq chaînons. Elle possède ainsi les propriétés physico-chimiques des amides, classe de molécules surtout employée pour l'extraction dans l'industrie nucléaire et décrite dans le chapitre II.

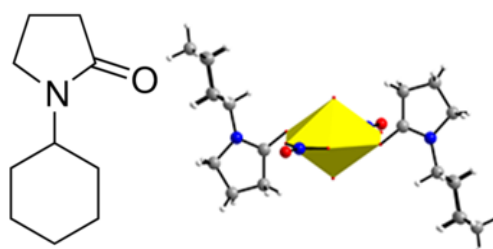


Figure 10 : Formule de la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (à gauche) et représentation de la structure moléculaire de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (à droite) [24].

Les travaux d'Ikeda *et al.* se sont donc principalement focalisés sur l'étude de la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP), produit commercial, incolore, présent sous la forme d'un liquide visqueux à température ambiante. La NCP offre l'avantage d'être totalement soluble dans l'eau et peut être employée à de hautes concentrations en milieu aqueux [23]. Ce composé est miscible en toute proportion avec beaucoup d'autres solvants tels que l'éthanol, l'éther diéthylique ou le chloroforme. Les premiers essais de précipitation de l'uranium(VI) ont été menés en présence d'un excès de ligand imposé et dans des solutions d'acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] = 7 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{ligand}]/[\text{U(VI)}] = 3$). Dans ces conditions, environ 68% de l'uranium(VI) est récupéré sous forme d'un complexe de coordination avec la formule $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ dont la structure (Figure 10) a été déterminée par diffraction des rayons X (système cristallin triclinique *P*-1) [24].

Il a été proposé que les ions nitrates NO_3^- , jouent un rôle important dans la précipitation de l'ion uranyle par cette molécule [25]. En effet, ces nitrates entrent dans la sphère de coordination de l'uranium et des essais menés en milieu chlorhydrique, perchlorique et sulfurique n'ont conduit à aucune précipitation de l'uranium(VI) par la NCP. En revanche en milieu nitrique, le complexe se forme à des concentrations d'acide nitrique comprises entre 1 mol.L^{-1} et 7 mol.L^{-1} . Les auteurs proposent l'équation de précipitation suivante :



En ajustant la concentration initiale d'uranium et d'acide nitrique, une précipitation quasi-totale est obtenue pour des rapports molaires $[\text{NCP}]/[\text{U}]$ au moins égaux à 3 (Figure 11) à partir d'une solution nitrique d'uranium(VI) très concentrée ($[\text{U}] > 200 \text{ g.L}^{-1}$ et $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$).

Les auteurs avancent l'hypothèse que la NCP précipite aussi fortement l'U(VI) de par sa forte hydrophobicité, celle-ci étant due au groupement cyclohexyle présent dans le squelette de la molécule. La solubilité du précipité a été mesurée par redissolution de la phase $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$, placée sous agitation vigoureuse pendant une heure dans différentes eaux-mères de concentrations d'acide nitrique et de NCP différentes. Pour une concentration d'acide nitrique égale à $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ et un excès de NCP égal à $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, la solubilité minimale du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ est estimée à environ 200 mg.L^{-1} , ce qui fait de la NCP un excellent précipitant de l'uranium(VI) en milieu nitrique concentré [26].

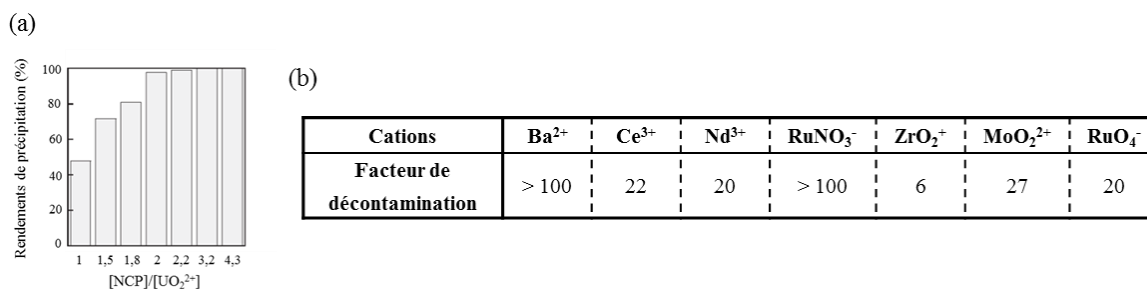


Figure 11 : Influence du rapport molaire $[\text{NCP}]/[\text{U}]$ sur le rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la NCP ($[\text{U}] = 238 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$, 25°C) [27] (a) et facteurs de décontamination associés [28] (b).

Une détermination des facteurs de décontamination apportée par les pyrrolidones a été également menée [28]. Ce facteur est défini comme le rapport de la concentration de l'ion considéré dans la solution initiale sur la concentration de l'ion dans le solide final. Les impuretés (produit de fission, actinides mineurs...) présentes dans les solutions obtenues à l'issue de la dissolution des combustibles usés sont majoritairement séparées de l'uranium et du plutonium lors de l'étape de séparation liquide/liquide. Néanmoins, un facteur de décontamination (FD) important permet d'assurer une purification supplémentaire du précipité obtenu, les éléments indésirables n'étant pas entraînés durant l'étape de précipitation. La précipitation de l'ion uranyle par la NCP semble alors sélective puisque les FD des ions Ba^{2+} et RuNO_3^+ sont supérieurs à 100 et ceux des ions Ce^{3+} , Nd^{3+} , MoO_2^{2+} et ReO_4^- sont proches de 30. Seul le FD du ZrO_2^{2+} est de seulement 6 dans ces conditions.

Enfin, la stabilité du ligand NCP vis-à-vis des effets de la radiolyse a également été investiguée [28]. Trois solutions de NCP ont été irradiées à différentes doses de rayonnement gamma (0,1, 0,2 et 1 MGy) à partir d'une source de ^{60}Co puis ont été utilisées pour la précipitation d'une solution d'uranium(VI). L'échantillon irradié à 0,1MGy permet une précipitation quasi-totale de l'uranium. En revanche, le rendement de précipitation pour les échantillons les plus irradiés diminue fortement (44,3% et 22,1%). Les analyses IR et Raman de ces solutions montrent que la molécule se dégrade à partir d'une dose d'irradiation de 0,2 MGy. La décomposition de la NCP commence par la rupture de la liaison C-N entre le cycle lactame et le groupement cyclohexyle. Etant donné que l'étape de précipitation de l'U(VI) par la NCP dure environ 30 minutes et compte tenu de l'irradiation des combustibles envisagés par les auteurs (6.5 kGy.h^{-1}), la dose subie par la NCP serait bien inférieure à 0,1 MGy, confirmant ainsi sa résistance à la radiolyse durant la précipitation.

2.2.2 Conversion des éléments transuraniens par les pyrrolidones

Dans leurs travaux, Ikeda *et al.* se sont également intéressés au comportement des pyrrolidones au contact des éléments transuraniens. Parmi les différentes publications, l'une d'entre elles montre que le neptunium(V) et l'américium(III) ne précipitent pas lorsqu'ils sont mis en contact avec la NCP [27].

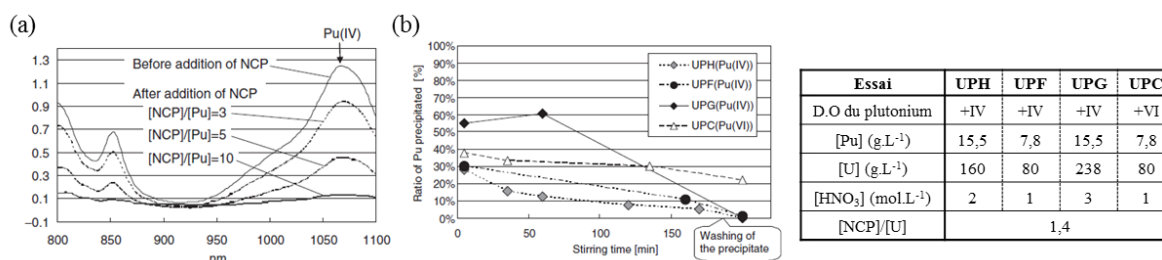


Figure 12 : Spectres UV-vis du filtrat suite à la précipitation du Pu(IV) par la NCP (a) et évolution du rendement de précipitation du Pu par la NCP en fonction du temps dans un mélange U/Pu (b) [27].

En revanche, la NCP est capable de précipiter massivement le plutonium sous son degré tétravalent à partir de $[NCP]/[Pu] = 3$ et de manière quantitative en présence d'un large excès de ligand $[NCP]/[Pu] = 10$. Cependant, le composé obtenu est extrêmement visqueux, ce qui constitue un inconvénient majeur car il rend alors la filtration du composé impossible. Il est intéressant de noter que la précipitation d'un mélange U(VI)/Pu(IV) par la NCP aboutit également à la formation du composé visqueux, associé au composé $UO_2(NO_3)_2(NCP)_2$ ce qui empêche toute analyse supplémentaire. Néanmoins, dans un mélange U/Pu, lorsque le temps de mélange est prolongé, le rendement de précipitation du Pu(IV) diminue jusqu'à devenir nul (Figure 12). Ce phénomène s'explique par la formation rapide du complexe NCP-Pu(IV). En poursuivant le mélange, le composé NCP-Pu(IV) se redissout pour former le complexe NCP-U(VI), plus stable.

Une telle chute de rendement n'est en revanche pas observée pour le complexe Pu(VI)-NCP, certainement due à la similarité entre l'uranium et le plutonium hexavalents. La formation du complexe Pu(VI)-NCP nécessite néanmoins un très large excès de ligand ($[NCP]/[Pu] > 10$) (Figure 13). En effet, même pour un rapport molaire $[NCP]/[Pu] = 5$, aucun précipité n'est formé alors que trois équivalents sont suffisants pour précipiter quantitativement l'uranium(VI).

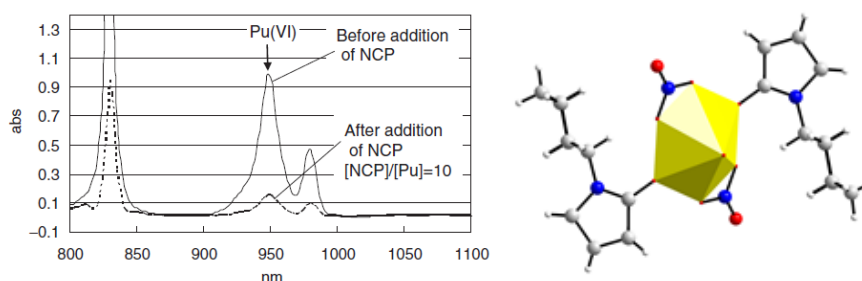


Figure 13 : Spectres UV-vis de la solution surnageante suite à la précipitation du Pu(VI) par la NCP (à gauche) [27] et représentation de la structure moléculaire de $PuO_2(NO_3)_2(NCP)_2$ (à droite) [29].

Lorsque le plutonium est maintenu sous son degré d'oxydation hexavalent, une précipitation totale de l'uranium et du plutonium peut être atteinte pour un rapport molaire de concentration $[NCP]/[(U+Pu)] = 4$, à une concentration d'acide nitrique 2 mol.L⁻¹.

Les auteurs affirment que dans ce cas, le composé obtenu semble être facilement filtrable. La phase cristalline formée entre la NCP et le Pu(VI) est de formule $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$, où l'ion plutonyle est entouré de deux molécules de NCP et de deux groupements nitrate NO_3^- dans un système cristallin monoclinique [29]. La différence avec la phase $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ triclinique est plus largement développée dans le chapitre III de ce manuscrit. La résistance aux rayonnements alpha de la NCP n'a pas été évaluée mais les réactions de précipitation en présence de Pu décrites dans le paragraphe suivant n'ont pas montré de chute de rendement. A partir de cette observation, les auteurs présument de la résistance de la NCP à ces rayonnements.

2.2.3 Procédés de co-conversion de l'uranium et du plutonium

Les travaux préliminaires ont donc permis d'avancer que la NCP, particulièrement soluble en milieu nitrique, peut conduire à une précipitation quasi-totale de l'uranium et du plutonium en milieu nitrique concentré. En 2005, sur la base de ces résultats, un premier procédé de retraitement avancé des combustibles, fondé sur la précipitation de l'uranium(VI) par la NCP a été proposé par les auteurs. Cet essai a été mené à une échelle pilote (1/20^{ème} d'une installation) afin de vérifier la faisabilité économique d'un tel procédé [30]. L'installation permet de précipiter l'uranium(VI) de manière continue avec un temps de mûrissement d'environ 30 minutes.

Après avoir étudié le comportement des éléments transuraniens associés avec la NCP, l'équipe d'Ikeda *et al.* proposa en 2009 une version alternative du premier schéma de précipitation pour retraiter conjointement l'uranium et le plutonium [31]. Le composé obtenu lors d'une précipitation du plutonium(IV) étant trop visqueux, les auteurs se sont dirigés vers la co-conversion de l'uranium et du plutonium sous leurs degrés hexavalents (Figure 14). Cette proposition de schéma de retraitement repose sur deux étapes successives de précipitation :

- La première étape consiste en la précipitation de l'uranium(VI) seul en utilisant une pyrrolidone moins hydrophobe que la NCP (telles que la N-n-propyl-2-pyrrolidone (NProP) ou la N-n-butyl-2-pyrrolidone (NBP)). Durant cette étape, environ 70% de l'uranium(VI) est précipité et les facteurs de décontamination obtenus sont élevés.
- L'utilisation d'une pyrrolidone plus hydrophobe telle que la NCP, durant la seconde étape, permet de précipiter simultanément le reste de l'uranium ainsi que le plutonium après oxydation de celui-ci. Cet ajustement valentiel est réalisé par chauffage de la solution, un bullage à l'ozone n'amenant qu'à une oxydation partielle du Pu(IV) en Pu(VI).

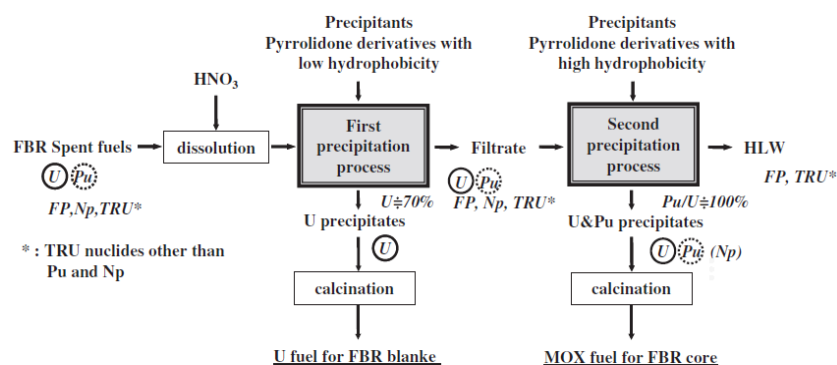


Figure 14 : Schéma de retraitement de l'uranium et du plutonium par la N-cyclohexylpyrrolidone [31].

Ce schéma de retraitement permet donc de précipiter quantitativement l'uranium et le plutonium en milieu acide nitrique concentré 3 mol.L⁻¹ (Figure 14). En revanche, il nécessite l'oxydation du plutonium par chauffage de la solution afin d'éviter la formation du composé visqueux à base de plutonium tétravalent et exige deux étapes de précipitation successives.

2.2.4 Perspectives au procédé de conversion par les pyrrolidones

Les travaux d'Ikeda *et al.* ont permis de mettre en évidence la forte affinité des pyrrolidones pour les actinides et en particulier l'uranium(VI). Elles peuvent également trouver diverses applications dans le domaine du nucléaire en formant des résines capables de séparer l'uranium(VI) des produits de fission, en tant que potentiel remplaçant au tributylphosphate, et surtout en tant que précipitant sélectif de l'uranium et du plutonium. Les travaux sur cette classe de molécule sont encore actuellement en cours. En effet, Ikeda *et al.* ont très récemment proposé l'utilisation de « double pyrrolidone » (DHNRP) pour la conversion de l'uranium(VI) [32]. A la différence des « pyrrolidones simples » qui cristallisent l'ion uranyle sous la forme de complexes moléculaires, ces molécules ont deux sites de coordination différents permettant alors la formation de chaînes de longueur infinie (Figure 15). Bien qu'il s'agisse surtout d'une étude structurale, les auteurs estiment néanmoins que cette conformation préférentielle pourrait permettre d'aboutir à des phases encore plus insolubles que les phases formées avec les « pyrrolidones simples ». En effet la solubilité en milieu acide nitrique [HNO₃] = 3 mol.L⁻¹ à 25°C des chaînons [UO₂(NO₃)₂(DHNRP)]_n est estimée à 2,5 mmol.L⁻¹, valeur nettement plus faible que la gamme 18-137 mmol.L⁻¹ relevée pour les complexes mononucléaires UO₂(NO₃)₂(NRP)₂.

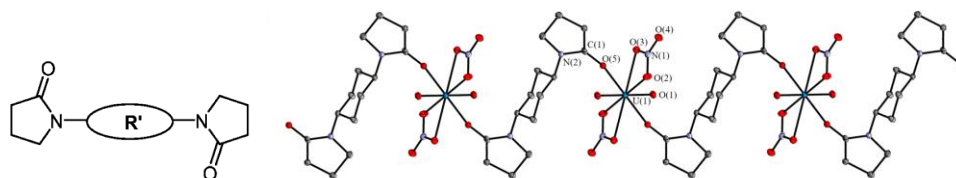


Figure 15 : Formule générale des « double pyrrolidone » (à gauche) et représentation structurale des chaînons [UO₂(NO₃)₂(DHNRP)]_n (avec DHNRP = trans-1,4-cyclohexylene) (à droite) [32].

En conclusion, la NCP reste une voie intéressante pour la conversion de l'uranium(VI) en milieu nitrique concentré puisqu'elle permet une précipitation totale de l'uranium et du plutonium sous leur degré hexavalent. De plus, elle permet d'atteindre un facteur de décontamination élevé vis-à-vis des impuretés et est relativement résistante à la radiolyse. **Sa solubilité élevée dans l'eau permet enfin son utilisation sur une large gamme de concentration.** Ces propriétés sont ainsi autant de qualités pour l'application de telles molécules pour un procédé industriel et ont permis l'élaboration d'un schéma de co-conversion de l'uranium et du plutonium. **Néanmoins, le procédé proposé nécessite deux étapes de précipitation successives ainsi qu'un maintien du plutonium sous son degré d'oxydation(VI).** De plus, bien que la littérature soit relativement riche quant à la faisabilité du retraitement des actinides hexavalents par la NCP, **l'étape de conversion thermique en oxyde des composés formés avec les pyrrolidones n'y est que très peu mentionnée.** Or, cette étape, très importante, détermine les caractéristiques de l'oxyde final qui vont largement influencer l'étape suivante de mise en forme du combustible final.

2.3 Voie peroxyde

Le paragraphe 1.1 mentionne l'excellent pouvoir complexant et précipitant de l'acide oxalique pour la récupération du plutonium tétravalent à l'échelle industrielle. Néanmoins, il n'est pas utilisé à cette échelle pour la conversion de l'uranium du fait de la forte solubilité de l'oxalate d'uranium(VI) en milieu acide ou de la nécessité d'un ajustement valentiel pour obtenir l'oxalate d'uranium tétravalent. Actuellement, la précipitation de l'uranium(VI) issu du traitement-recyclage du combustible usé est réalisée à l'aide du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans l'usine Orano de Pierrelatte [33].

Deux peroxydes d'uranyle sont répertoriés à l'état naturel. Il s'agit de la **studtite** de formule $(UO_2)(O_2) \cdot 4H_2O$ (également noté $UO_4 \cdot 4H_2O$) et de son produit de déshydratation, la **métastudtite** de formule $(UO_2)(O_2) \cdot 2H_2O$. La studtite se forme ainsi vers un $pH = 3$ et possède une faible solubilité avec un K_s estimé à $1,3 \times 10^{-3}$ [34]. La structure de la studtite a été déterminée en 2003 [35] et celle de la métastudtite a été proposée par calculs DFT en 2012 [36].

Leur formation naturelle peut résulter de la réaction entre le dioxyde d'uranium UO_2 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 obtenu par la radiolyse α de l'eau. De nombreuses études ont rapporté ces deux phases qui pourraient potentiellement se former en cas de stockage géologique profond du combustible usé [37][38][39][40]. Dans ces deux composés, la brique élémentaire est une bipyramide à base hexagonale déformée. L'ion uranyle est entouré de deux molécules d'eau et de deux ligands peroxyde qui, par condensation, conduisent à la formation de chaînes (Figure 16). Les molécules d'eau supplémentaires dans la studtite sont situées entre ces chaînes et la déshydratation de ces dernières à $100^\circ C$ conduit à la formation de métastudtite.

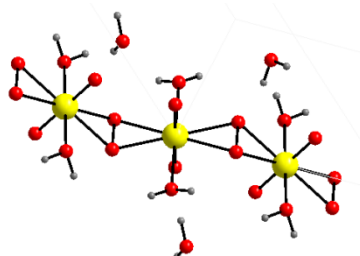
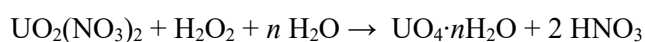


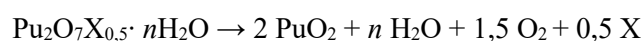
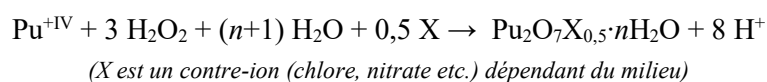
Figure 16: Représentation d'un fragment de chaîne dans la structure de la studtite [35].

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour la conversion de l'uranium(VI) conduit à la précipitation d'un composé insoluble. Néanmoins, le peroxyde d'hydrogène est un composé qui se dégrade facilement lors d'une élévation de température. Les différentes étapes du procédé sont réalisées à température ambiante alors que la précipitation oxalique du plutonium a lieu à $50^\circ C$. A température basse ou modérée le composé orthorhombique $UO_4 \cdot 4H_2O$ est obtenu tandis que l'homologue dihydraté est obtenu à partir de $70^\circ C$ [41]. La précipitation puis la calcination sous air à $700^\circ C$ du peroxyde d'uranium en U_3O_8 [42] s'effectuent selon les réactions suivantes :



La première application du peroxyde d'hydrogène pour convertir les actinides a été réalisée afin de produire du plutonium à usage militaire. Un procédé a été développé entre 1954 et 1959 à Savannah River afin d'obtenir du plutonium métal à partir de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène [43]. De la même manière que pour la conversion de l'uranium, la précipitation du plutonium par l'utilisation de peroxyde d'hydrogène s'effectuait dans ce cas à basse température afin d'éviter toute dégradation intempestive de cette molécule.

Peu de données structurales concernant les peroxydes de plutonium sont disponibles dans la littérature. Il apparaît néanmoins que les réactions de précipitation du plutonium dépendent des conditions initiales de précipitation. Il est à noter que deux formes cristallines différentes peuvent exister pour le peroxyde de plutonium, l'une hexagonale et l'autre cubique. Cette dernière est à éviter car elle se présente sous forme de colloïde, rendant la filtration particulièrement difficile [44]. La composition exacte des peroxydes de plutonium n'est pas encore parfaitement maîtrisée. Parmi les réactions de précipitation [45] et de calcination sous air établies, il peut être proposé :



L'emploi du peroxyde d'hydrogène offre donc l'avantage de bénéficier d'un certain retour d'expérience industriel, notamment dans les étapes aval du cycle actuel du combustible auquel peut s'ajouter son utilisation passée dans la conversion du plutonium en oxyde PuO_2 ou plutonium métal, en particulier à Savannah River. La voie peroxyde pour la conversion de l'uranium constitue un procédé efficace, rapide et possédant de bonne performance de purification. De plus, le ligand peroxy ne contient pas de carbone, et évite l'apparition de carbone résiduel lors de la conversion thermique. Enfin, les effluents liquides et gazeux générés par cette voie sont peu nombreux et faciles à gérer.

En revanche, cette voie possède quelques inconvénients qui limitent son application pour la conversion du plutonium. Les problèmes de sécurité liés au réactif H_2O_2 et aux peroxydes générés, qui peuvent se dégrader rapidement, nécessitent une extrême vigilance lors d'une application industrielle de ce procédé en milieu actif, bien qu'il existe des propositions d'installations particulières pour en limiter les effets [46]. De plus, dans le cas du plutonium, la phase cubique colloïdale présente une mauvaise filtrabilité. Enfin, la co-conversion exigerait une bonne maîtrise des conditions chimiques initiales afin d'obtenir de rendements élevés de précipitation des deux cations. En effet, le peroxyde d'uranium précipite favorablement vers un pH proche de 3 et est soluble en milieu nitrique concentré. A l'inverse, le peroxyde de plutonium précipite favorablement en milieu plus acide ($[\text{HNO}_3] > 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Cet écart de domaine optimum de pH rend la co-conversion uranium/plutonium par la voie peroxyde délicate.

D'un point de vue fondamental, l'interaction peroxyde-actinide est encore à l'étude, notamment dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Lille) et le CEA Marcoule. La thèse de Nicolas Hibert porte ainsi sur la caractérisation des peroxydes de plutonium tétravalents dont les formulations ne sont pas encore parfaitement maîtrisées à ce jour [47].

2.4 Voie ammoniacale

Au contact de l'ammoniaque seul, l'uranium précipite sous la forme de **diuranate d'ammonium** (noté ADU) de formule couramment utilisée $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Néanmoins le terme "diuranate d'ammonium" est en réalité inapproprié. Cette appellation fait référence à un mélange complexe de composés de formule $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ qui ont fait l'objet de plusieurs études relatives à leur composition et leur conversion en oxyde [48][49][50][51][52]. Ce composé permet une précipitation rapide et quantitative de l'uranium. Ainsi, l'utilisation d'ammoniaque dans l'industrie du nucléaire pour la conversion de nitrate d'uranium en oxyde a été envisagée du fait de la facilité de cette conversion, le diuranate d'ammonium étant produit au cours de la fabrication du *yellowcake* dans le cycle du combustible nucléaire UO_2 .

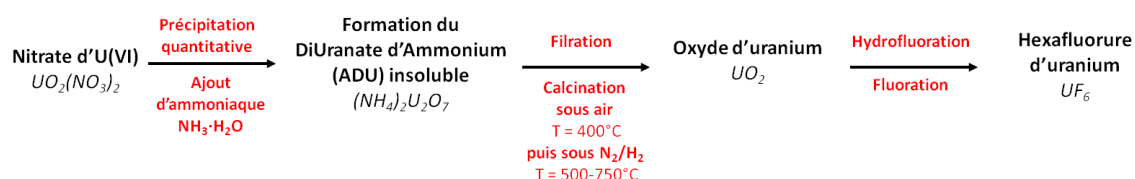
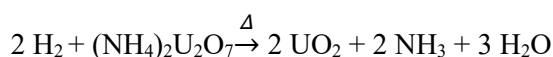
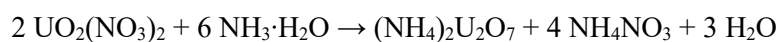


Figure 17 : Schéma de la voie de conversion de l'uranium par la voie ammoniacale [53].

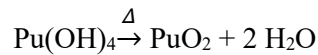
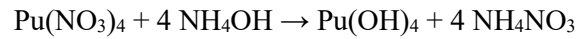
Les différentes étapes consistent en la précipitation de l'uranium, suivie de la calcination du composé effectuée à 400°C sous air pour former UO_3 [54], et terminée par une réduction en UO_2 sous atmosphère réductrice N_2/H_2 entre 500 et 750°C , selon le schéma :



Cette voie efficace conduit à la formation rapide d' UO_2 qui est ensuite hydrofluoré en UF_4 puis fluoré en UF_6 afin d'aboutir à l'étape d'enrichissement de l'uranium (Figure 17) [53]. Ce procédé présente en revanche plusieurs inconvénients. En effet, la précipitation génère un composé difficilement filtrable obtenu sous forme d'agrégats non homogènes, nécessitant des étapes de broyage et de granulation supplémentaires avant l'utilisation de la poudre oxyde pour la fabrication du combustible. Enfin, il génère d'importants effluents ammoniacaux qu'il est nécessaire de retraiter. Au cours de différentes études, plusieurs améliorations ont été proposées, notamment l'utilisation d'un additif supplémentaire tel que l'urée pour éviter la formation d'agrégats lors de la précipitation et obtenir un précipité dense facilement filtrable [55].

Le composé plutonifère similaire au diuranate d'ammonium n'existe pas. Néanmoins, une substitution d'une partie de l'uranium(VI) par du plutonium(VI) est possible, et conduit à une coprécipitation de l'uranium et du plutonium sous la forme $(\text{NH}_4)_2(\text{U},\text{Pu})_2\text{O}_7$. Cette substitution nécessite en revanche l'ajustement valentiel du plutonium au degré hexavalent. Deux autres procédés de conversion de l'uranium et du plutonium sous leur degré d'oxydation les plus stables ont été conçus en utilisant la voie ammoniacale. Un premier procédé « classique » repose sur une syncrystallisation de l'ADU et d'un hydroxyde de plutonium(IV) ; un autre procédé américain propose une simplification générale du procédé par suppression de l'étape de filtration.

Le premier procédé consiste en la précipitation simultanée de l'uranium(VI) et du plutonium(IV). L'uranium est précipité sous forme d'un diuranate d'ammonium de façon similaire au procédé de conversion de l'uranium seul. Le plutonium est quant à lui précipité sous forme d'un hydroxyde puis calciné sous atmosphère réductrice N_2/H_2 entre 500 et 750°C [56], selon les réactions :



Ce procédé a été le premier utilisé pour l'élaboration des oxydes mixtes par précipitation simultanée d'un composé à base d'uranium et de plutonium, suivie d'une calcination. Bien qu'ayant bénéficié dans le passé de quelques développements aux Etats-Unis et malgré l'important retour d'expérience industriel du procédé ADU, ce procédé ne présente aucun réel intérêt en comparaison du procédé décrit ci-après.

Une voie alternative développée avec le procédé COPRECAL (COPREcipation – CALcination) a été initialement conçu par General Electric Company et appliquée à Savannah River (Figure 18). Il consiste en la synprécipitation de l'uranium et du plutonium sous leur degré d'oxydation les plus stables selon les réactions décrites précédemment, suivie directement d'une calcination. Dans ce procédé, une solution concentrée d'U(VI) et de Pu(IV) est précipitée de manière continue par une solution d'ammoniaque. Le précipité et la solution mère sont ensuite acheminés dans un four à lit fluidisé qui permet une calcination vers 400-550°C sous le gaz porteur inerte N_2 pour former PuO_2 et UO_3 , ce dernier étant réduit par la suite sous atmosphère réductrice en UO_2 [57].

Ce schéma présente l'avantage de supprimer l'étape de filtration et de traiter les effluents *in situ*, et simplifie également les conditions de précipitation initiales. Malgré la cristallisation de deux composés différents à base d'uranium et de plutonium, la poudre finale présente une bonne homogénéité. Néanmoins, en plus de la génération d'effluents ammoniacaux, l'utilisation délicate d'un four à lit fluidisé pour la calcination complique l'application globale de ce procédé.

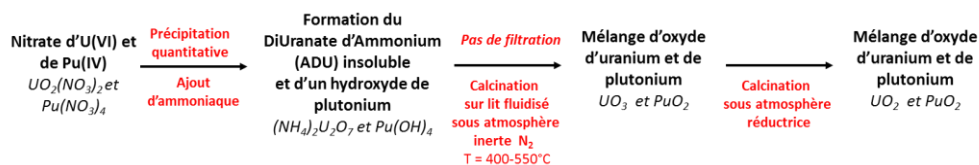
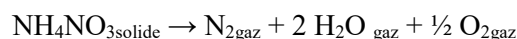


Figure 18 : Schéma de la de co-conversion de l'uranium et du plutonium par le procédé COPRECAL [57].

Pour conclure, outre la filtration délicate des composés obtenus et un traitement mécanique des poudres calcinées obligatoire, ces procédés génèrent des quantités importantes d'effluents ammoniacaux qu'il est nécessaire et délicat de stocker en raison de leur instabilité, ce qui constitue le principal inconvénient de cette voie de conversion. En effet, le NH_4NO_3 solide formé peut se décomposer en générant d'importants volumes gazeux selon la réaction suivante :

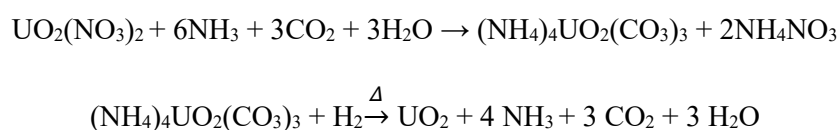


2.5 Voie carbonate

Les ions carbonates CO_3^{2-} ou bicarbonates HCO_3^- sont présents de manière significative dans les eaux et sont de très bons complexants des actinides. Par conséquent, les complexes à base de carbonate d'actinides peuvent jouer un rôle majeur en cas de rejet accidentel d'actinides. Cette complexation a été étudiée dans la littérature et a notamment fait l'objet d'un article de revue par Clark *et al.* [58]. A l'état naturel, des minéraux à base d'uranium et de carbonates existent tels que la rutherfordine de formule $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ [59], la liebigite de formule $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [60] ou l'andersonite de formule $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [61].

D'un point de vue structural, il existe globalement peu de structures à base d'actinides et de carbonates et elles concernent la plupart du temps les actinyles. Parmi elles, la **tétra-ammonium-tricarbonate d'uranyle** de formule $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ dont la structure a été résolue par Graziani *et al.* [62] est le composé formé durant le procédé AUC décrit dans le paragraphe ci-après. Ce carbonate d'uranyle cristallise dans une maille monoclinique. L'ion uranyle est entouré de trois ligands carbonate, les ions ammonium supplémentaires assurant la neutralité de charge. Les phases à base de plutonium $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$ et de neptunium $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ ont été résolues par la suite et sont isostructurales de celle à base d'uranium. Les auteurs ont également montré qu'il était possible de synthétiser des phases mixtes U/Pu de formule $(\text{NH}_4)_4(\text{U,Pu})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ [63], prouvant ainsi la capacité des ions carbonates à co-précipiter les actinides.

Le retraitement de l'uranium par la voie carbonate a été envisagé initialement par la société ALKEM en Allemagne. Le procédé AUC (provenant du composé formé *Ammonium Uranyl Carbonate*) est basé sur un schéma classique avec une étape de précipitation d'une solution de nitrate d'uranyle par NH_3 , CO_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ saturé (Figure 19). Le composé obtenu est filtré puis calciné afin d'obtenir l'oxyde d'uranium désiré [64]. L'ensemble du procédé exige des appareillages de précipitation plus complexes que les procédés évoqués précédemment, la poudre obtenue étant calcinée sur lit fluidisé selon les réactions de précipitation et de calcination suivantes :



Les composés AUC précipités sont bien cristallisés et les gros cristaux obtenus se décomposent en poudre UO_2 , obtenue à partir de 520°C après calcination sous atmosphère réductrice. Ce procédé génère une poudre avec une coulabilité excellente, une densité élevée et une bonne frittabilité qui permet d'éviter tout traitement mécanique et ajout de liants ou lubrifiants lors de la mise en forme du combustible [65][66].

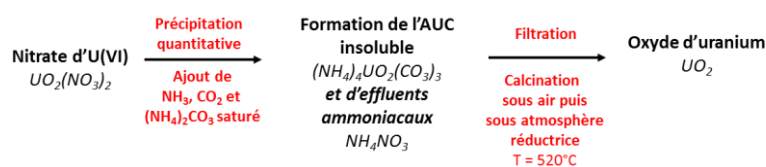


Figure 19 : Schéma de la voie de conversion de l'uranium par la voie carbonate [63][64].

Néanmoins, ce procédé n'est pas sans inconvénient étant donné la forte solubilité des sels doubles d'uranium formés, laissant une partie de l'uranium dans les effluents (5 g.L⁻¹ d'uranium environ). Par conséquent, afin de diminuer cette solubilité et de limiter les pertes d'uranium, les réactifs initiaux NH₄OH et (NH₄)₂CO₃ sont introduits en fort excès. Cette grande quantité de réactifs engendre des effluents finaux volumineux qu'il est nécessaire de retraiter. Ces effluents sont constitués en partie de nitrate d'ammonium NH₄NO₃ dont les risques ont été présentés au paragraphe 2.4. Si ces effluents peuvent être valorisés pour la fabrication d'engrais dans le cas de lots uranifères, cette valorisation n'est pas possible lors d'utilisation de plutonium dans le cadre du procédé AUPuC, décrit dans le paragraphe ci-après.

Le procédé AUPuC (provenant du composé formé *Ammonium Uranyl Plutonyl Carbonate*) également mis au point par ALKEM, est un autre mode de fabrication de combustible MOX, qui repose sur une étape de co-précipitation [67]. Il est similaire au procédé AUC, avec les mêmes étapes de précipitation et les mêmes types de produits intermédiaires. Mais, l'uranium et le plutonium hexavalents sont précipités simultanément sous la forme (NH₄)₄(U,Pu)O₂(CO₃) avec des teneurs en Pu pouvant atteindre 50%. Le précipité est une solution solide parfaitement homogène qui produit, après calcination à 600°C, une poudre (U,Pu)O₂ présentant de bonnes propriétés (Figure 20).

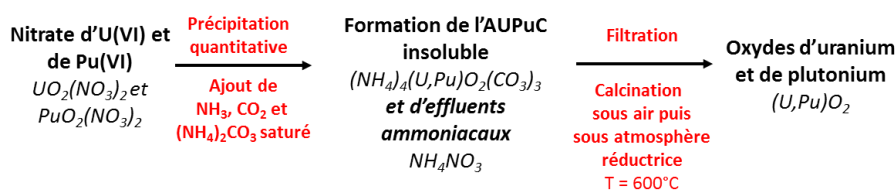


Figure 20 : Schéma de la voie de co-conversion de l'uranium et du plutonium par la voie carbonate[67].

Les procédés AUC et AUPuC possèdent des qualités indéniables pour retraiter l'uranium et le plutonium pour la fabrication de nouveaux combustibles. Les composés obtenus à l'issue de l'étape de précipitation se filtrent bien tout en assurant de bons facteurs de décontamination et la calcination conduit à des oxydes homogènes ayant de bonnes propriétés physico-chimiques. Néanmoins, les défauts majeurs de ce procédé sont essentiellement la perte d'une partie de l'U et du Pu dans les effluents ammoniacaux volumineux qu'il est nécessaire de gérer, la nécessité d'un ajustement valentiel du plutonium délicat à haute teneur en Pu ainsi que des appareillages de précipitation plus complexes à piloter que pour les autres procédés.

2.6 Autres procédés de conversion

2.6.1 Dénitration thermique

La filtration des composés formés par précipitation peut poser problème, notamment dans le cas de la voie ammoniacale ou lors de la précipitation d'éléments tétravalents par la voie pyrrolidone. Il a alors été proposé de développer des voies alternatives s'affranchissant de ces étapes de précipitation/filtration, telle que la **dénitration thermique**. Ce procédé repose sur le chauffage des solutions de nitrates d'actinides obtenues après les cycles de séparation afin d'éliminer les nitrates et d'obtenir directement les oxydes souhaités. L'utilisation d'une telle dénitration simplifie donc globalement le schéma de synthèse de l'oxyde et permet l'utilisation d'équipements moins complexes durant le processus [68]. Cependant, la dénitration thermique directe ne permet aucune séparation supplémentaire d'impuretés (métaux, etc.) et repose donc sur une étape préalable de séparation chimique rigoureuse afin d'atteindre la pureté désirée dans l'oxyde.

Une dénitration thermique « simple » a été utilisée à grande échelle pour convertir des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle en oxyde (trioxyde d'uranium UO_3), produit intermédiaire pour une conversion en fluorure d'uranium UF_4 ou UF_6 [69].

La conversion des nitrates d'uranyle et de plutonium hydraté se déroule en deux étapes, au cours desquelles la solution aqueuse est évaporée, puis concentrée pour éliminer la majeure partie de l'eau afin d'obtenir un liquide visqueux. Ce dernier est ensuite calciné et se décompose (*étape de dénitration*) pour produire une couche d'oxyde solide. Durant l'étape de calcination, la décomposition des nitrates commence vers 300°C et se termine entre 400°C et 500°C selon les réactions supposées suivantes [70] :



La codénitration thermique aboutit alors à un mélange d'oxydes UO_3/PuO_2 . Une étape de calcination sous atmosphère réductrice est alors nécessaire pour convertir UO_3 et obtenir une solution solide $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. L'étape de calcination est réalisée jusqu'à 700°C et la réaction de réduction s'effectue entre $700\text{-}800^\circ\text{C}$ durant 4 heures.

Bien que ce procédé permette une réelle simplification dans sa mise en œuvre, il n'a été que très peu utilisé. En effet, durant le chauffage et la décomposition des sels métalliques, une phase « mastique » se forme, ce qui oblige à réaliser un traitement mécanique des poudres obtenues relativement compliqué, qui conduit à un oxyde de mauvaise qualité. Depuis les années 1980, les études menées au Japon et aux Etats-Unis se sont centrées sur des procédés de dénitration thermique modifiés pour préparer de l'oxyde d'uranium et des oxydes mixtes de type MOX présentant des caractéristiques adaptées à la fabrication de combustible nucléaire. Ces deux procédés ont pour principe d'utiliser un équipement de chauffage plus uniforme [71] ou l'utilisation d'agents chimiques [72] pour éviter la formation de cette phase « mastique » afin de produire un oxyde final de qualité appropriée.

Une avancée majeure dans ce domaine a été réalisée lorsque Haas *et al.* ont découvert qu'en introduisant du nitrate d'ammonium dans une solution d'uranium, la phase « mastique » est éliminée grâce à la formation et à la dénitrification d'un sel double de nitrate d'ammonium-uranium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [72]. Ce procédé est appelé **dénitrification directe modifiée**, permettant de produire l'oxyde métallique UO_2 à l'échelle industrielle.

Un autre procédé, mis au point au Japon, consiste à déshydrater et à dénitrer les solutions d'uranium et de plutonium par un **chauffage par micro-ondes** qui permet d'éviter la formation de la phase « mastique » [71]. Ensuite, la poudre est transférée dans un four à atmosphère réductrice, où elle est traitée pour aboutir à un oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. La poudre brute obtenue nécessite néanmoins un traitement mécanique avant d'être mise en forme. Cette voie micro-ondes n'a pas besoin d'ajout de modificateur chimique tel que le nitrate d'ammonium. Néanmoins, il s'agit d'un procédé automatisé fonctionnant par lot alors que la voie modifiée est maintenue continuellement dans un four rotatif. Cette séquence de réactions se réalise en environ 30-40 minutes par lot. Un chauffage plus lent induit des inhomogénéités avec la création de points chauds, conduisant à une poudre moins active et moins adaptée pour la fabrication de MOx.

En comparaison avec la précipitation de sels insolubles et les procédés de gélification décrits dans la partie 2.6.2, les procédés de dénitrification thermique (Figure 21) ne nécessitent pas un contrôle précis des concentrations initiales des réactifs. La dénitrification thermique s'affranchit des étapes de précipitation, de filtration et de séchage qui peuvent être délicates dans les procédés de précipitation. De plus, aucun déchet liquide n'est généré et les oxydes sont obtenus à une température relativement basse. Le procédé japonais par chauffage micro-ondes a été démontré comme viable à l'usine de retraitement Tokai et est déployé à **échelle industrielle** sur le site de **retraitement de Rokkasho**. Le produit formé par ce procédé a été testé pour la production de combustible nucléaire pour des réacteurs à eau légère ou pour des surgénérateurs.

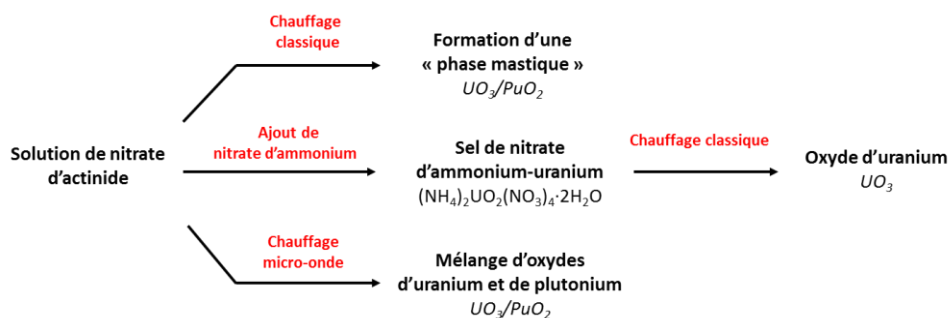


Figure 21 : Schéma des différentes voies de conversion par dénitrification thermique [68][71][72].

Toutefois, ces techniques de dénitrification n'apportent aucun facteur de décontamination supplémentaire vis-à-vis d'éventuelles impuretés résiduelles, contrairement aux procédés par précipitation. De plus, les voies de co-conversion (dénitrification « classique » et « chauffage micro-ondes ») ayant été portées à l'échelle industrielle, présentent certains inconvénients notables. La première voie conduit à la formation d'une phase « mastique » difficilement manipulable et la seconde ne fonctionne pas de façon continue. La mauvaise qualité des poudres finales, nécessitant des étapes supplémentaires de granulation ou de broyage, limite enfin leur utilisation pour la fabrication d'un nouveau combustible MOX.

2.6.2 Voies Sol-Gel

Dans le cas de la conversion des actinides mineurs par précipitation, l'oxyde final est obtenu sous forme pulvérulente ce qui peut représenter un inconvénient. En effet, bien que les poudres soient plus facilement gérables dans le cas de l'uranium et du plutonium, elles sont beaucoup plus compliquées à traiter dans le cas des actinides mineurs. Par ailleurs, les dispositifs permettant le traitement mécanique des poudres ont besoin d'une maintenance régulière et, parfois, d'un remplacement coûteux. Ces difficultés ont été la principale motivation pour la recherche d'un procédé de synthèse alternatif minimisant au maximum la production de poussières lors de la fabrication de combustible nucléaire et de cibles de transmutation.

Le principe du procédé Sol-Gel repose, au sens strict, sur la préparation d'une dispersion stable de particules colloïdales de taille inférieure à $1\mu\text{m}$, puis en leur gélification en particules solides dont la taille et la forme peuvent être parfaitement contrôlées. Les procédés reposant sur la précipitation d'un vrai sol sont toutefois très complexes et constituent une difficulté majeure pour un développement à une échelle industrielle. Des alternatives ont ainsi été étudiées afin de s'affranchir de l'utilisation d'un sol réel. Parmi ces autres techniques, peuvent être citées la **gélification externe** et la **gélification interne**. Ces dernières sont centrées sur l'utilisation de solution s'apparentant aux procédés de synthèse de matériaux polymères. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde est créé lors de l'hydrolyse et de la condensation des actinides. De plus, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des composés à morphologie maîtrisée, favorable pour l'étape de mise en forme finale et limitant de plus la formation de particules fines.

▪ Gélification « externe »

Etant donné la complexité de mise en œuvre de l'utilisation d'un vrai-sol, des voies alternatives ont donc été proposées. La voie qualifiée de « gélification externe » a été proposée par des chercheurs italiens sous le nom de procédé SNAM (*Societa Nazionale Metanodoti*) [73] et des chercheurs allemands sous le nom de procédé KFA (*Kernforschungs Anlage Jeulich*) [74]. Ces procédés consistent à préparer un pseudo-sol à partir d'une solution initiale de nitrate de l'actinide considéré (uranium, thorium ou plutonium). Ce pseudo-sol est obtenu en ajoutant divers additifs, dont un polymère organique soluble permettant la gélification. La formation de billes sphériques est ensuite obtenue par dispersion de gouttes calibrées de cette solution dans un gaz contenant de l'ammoniac qui provoque la gélification du polymère et la précipitation de l'actinide en surface de la goutte (Figure 22).

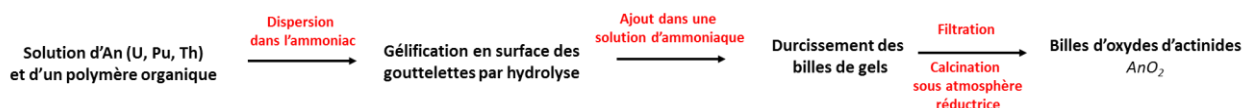


Figure 22 : Schéma de la voie de conversion par gélification externe [73].

Cette gélification externe permet de maintenir la forme sphérique de la goutte, qui tombe ensuite dans une solution d'ammoniaque pour terminer la gélification au cœur de la sphère. Les sphères gélifiées, qui vieillissent quelque temps dans l'ammoniaque, sont ensuite lavées et séchées pour extraire principalement le nitrate d'ammonium et l'eau. Le traitement thermique sous argon hydrogéné permet de convertir ces gels en oxyde à partir de 500°C. Il en résulte, par exemple, des particules sphériques de ThO₂ d'un diamètre moyen de 500 µm avec ce procédé de gélification externe [75] (Figure 23).

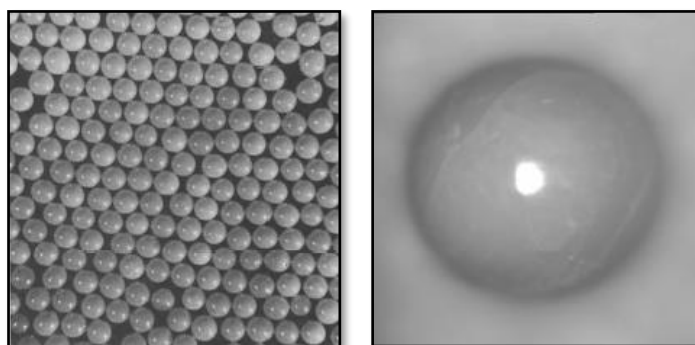


Figure 23 : A gauche, microsphères de ThO₂ synthétisées par gélification « externe » [75]
A droite, microsphère Zr/Y/Ce synthétisée par gélification « interne » [76].

- Gélification « interne »

La gélification interne a été initialement développée par la compagnie hollandaise KEMA pour l'élaboration de noyaux UO₂ dédiés à la fabrication de combustible pour les réacteurs HTR [77]. Ce procédé a également été étudié au CEA dans le cadre de l'élaboration de particules sphériques, précurseurs de cibles de transmutation ou de combustibles de génération IV incluant des actinides mineurs [78][79].

Pour cette voie, les réactions de condensation responsables de la gélification des solutions sont provoquées grâce à l'utilisation d'additifs : l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'urée. Sous l'action de la température ($T > 40^{\circ}\text{C}$), l'HMTA se protone puis se décompose en ammoniaque *in situ*, conduisant à une augmentation de pH et donc à l'hydrolyse des actinides en solution [76]. La présence d'urée favorise cette décomposition et évite une hydrolyse prématurée des actinides par complexation.

Cette solution est ensuite dispersée sous la forme de gouttelettes sphériques dans une huile immiscible qui sert de fluide caloporteur. Les gouttelettes gélifient sous l'action de l'ammoniaque dégagé *in situ* puis les billes de gels sont séparées du fluide caloporteur. La calcination sous atmosphère contrôlée permet d'obtenir l'oxyde voulu (Figure 24) [80].

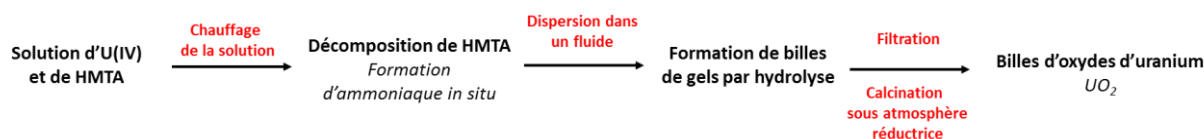


Figure 24 : Schéma de la voie de conversion par gélification interne [80].

3. Chimie de coordination de l'uranium(VI) et du plutonium(IV)

3.1 Généralités sur les actinides

Les éléments de transition regroupent les métaux de transition dont la couche électronique d est partiellement remplie et les lanthanides et actinides dont la couche f est partiellement remplie. La famille des actinides, noté An, commence avec l'actinium ($Z = 89$) et finit avec le lawrencium ($Z = 103$). Depuis leur découverte, les lanthanides, dont les propriétés physico-chimiques ont souvent été comparées à celles des actinides, sont considérés comme des analogues non radioactifs des actinides. En effet, les couches externes saturées (respectivement $5s^2 - 5p^6$ et $6s^2 - 6p^6$) protègent les sous-couches internes $4f$ et $5f$ partiellement remplies des lanthanides et actinides des interactions avec les ligands. Ces sous-couches diffèrent par le fait que les orbitales $4f$ des lanthanides sont beaucoup plus localisées, expliquant ainsi le degré d'oxydation prépondérant +III de cette famille [81].

Cette relative homogénéité du comportement chimique n'est valable que pour la famille des lanthanides. En effet, les actinides ne présentent pas l'uniformité chimique des lanthanides et il peut être distingué deux comportements majeurs chez ces composés. D'une part, la seconde partie des éléments de cette série a des propriétés voisines des lanthanides, du fait de leurs orbitales f qui sont de plus en plus localisées. D'autre part, les électrons $5f$ de la première moitié de la famille sont moins localisés et participent plus à la liaison chimique, les interactions ligands-cations sont alors favorisées. Ces éléments de première moitié de série s'apparentent nettement plus aux métaux de transition qu'aux lanthanides de ce point de vue. Ainsi, ces éléments présentent de nombreux états d'oxydation différents leur conférant des propriétés particulières [82]. L'ensemble des degrés d'oxydation possibles pour les actinides est résumé dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Degrés d'oxydation des actinides[82].

D.O	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
+II					●		●	●					●	
+III			●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
+IV	●	●	●	●	●	●	●	●	●					
+V		●	●	●	●	●								
+VI			●	●	●	●								
+VII				●	●	●								
+VIII					●									

● Degrés les plus stables en milieu nitrique
 ● Degrés d'oxydation possibles
 ● Degrés sous la forme de traces

Après passage en réacteur, le combustible « usé » est constitué principalement d'uranium et de plutonium, éléments valorisables faisant l'objet de cette étude mais également d'actinides mineurs (Np, Am, Cm) et de produits de fission. Les deux paragraphes suivants sont consacrés à la chimie de coordination de l'uranium(VI) et du plutonium(IV), qui correspondent respectivement aux deux degrés d'oxydation les plus stables en milieu acide nitrique.

3.2 L'uranium(VI)

L'uranium, principal composant du combustible nucléaire actuel, constitue l'élément le plus étudié parmi les actinides. Il est impliqué dans des interactions chimiques avec de nombreuses espèces inorganiques (oxydes, silicates, vanadates...) ou molécules organiques (O-donneur, N-donneur, ...) et appartient à la première partie de la série des actinides. Bien qu'il soit possible de trouver l'uranium sous des degrés d'oxydation allant de +III à +VI, le cation U(VI) possède une stabilité accrue, car il possède le même nombre d'électrons que le gaz rare le précédant. La présente étude implique l'utilisation d'une solution nitrique concentrée où $[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ soit un $\text{pH} < 1$, afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium. A partir d'un pH inférieur à 3, l'uranium en solution aqueuse se présente sous la forme de cations UO_2^{2+} . Plusieurs autres complexes d'uranium peuvent exister pour des valeurs de pH plus élevées (Figure 25) [83].

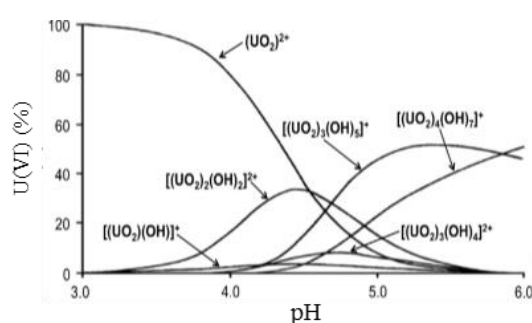


Figure 25 : Distribution des espèces à base d'U(VI) en fonction du pH à 25°C [83].

En effet, une propriété remarquable de certains actinides, par rapport à la série des lanthanides, est leur aptitude à produire des entités oxo-cations de forme linéaire pour les éléments au degré d'oxydation +V ou +VI. Dans le cas de l'uranium, il s'agit alors de **l'ion uranyle**, le suffixe *-yle* signifiant la présence de deux groupements oxo en position *trans*, qui sont généralement inertes chimiquement vis-à-vis des ligands O-donneurs. La covalence des liaisons uranium-oxygène dans l'ion uranyle est à l'origine d'une forte anisotropie axiale et il en résulte alors une chimie de coordination « du plan équatorial » dans laquelle des contre-anions complètent la sphère de coordination de l'oxocation. Dans la littérature, l'ion uranyle associé à un ligand organique est décrit dans un très grand nombre de structures cristallographiques, qui font apparaître des modes de coordination très diversifiés. Il se distingue majoritairement trois types de coordination différents entre les ligands O-donneurs et l'ion UO_2^{2+} dans les phases reportées dans l'article de revue de Loiseau *et al.* [84]. Il faut noter que les liaisons $\text{U}=\text{O}$ perpendiculaires au plan équatorial présentent une longueur d'environ $1,78 \text{ \AA}$ et ne participent pas aux liaisons avec d'autres éléments sauf dans les rares cas d'interaction dite cation-cation.



Figure 26 : Modes de coordination classiques dans les structures à base d'uranyle.

La sphère de coordination de l'uranium est complétée par quatre à six liaisons U-O supplémentaires dans le plan équatorial portant la coordinence de l'uranium de VI à VIII selon les structures et les longueurs de ces liaisons U-O sont respectivement d'environ 2,28 Å, 2,37 Å et 2,47 Å [85]. En coordinence VI, l'uranium se présente sous la forme de bipyramide à base carrée (Figure 26). En coordinence VII, tel qu'il est présent, par exemple, dans l'oxalate d'uranyle (voir paragraphe 1[86]), l'uranium se présente sous la forme d'une bipyramide à base pentagonale. Enfin en coordinence VIII, l'uranium se présente sous la forme d'une bipyramide à base hexagonale. La structure à base de N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) et d'uranium(VI) [24] citée dans le paragraphe 2.1, entre dans ce cas, la sphère de coordination étant complétée par deux ions nitrate NO_3^- et deux molécules de NCP.

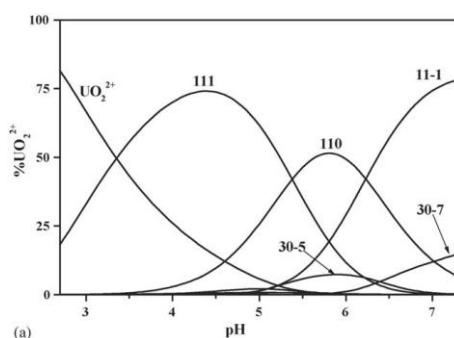


Figure 27 : Diagramme de spéciation des complexes U(VI)-EDTA en fonction du pH à 25°C (les espèces xyz sur le diagramme correspondent à l'équilibre $x\text{UO}_2^{2+} + y\text{L}^{w-} + z\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_x\text{L}_y\text{H}_z^{(2x-10y+z)}$ [87].

Néanmoins, si l'on considère le caractère très acide des solutions d'acide nitrique de cette étude, les ligands organiques peuvent avoir tendance à rester protonés, comme le montre par exemple le diagramme de spéciation des complexes U(VI)-EDTA (Figure 27 d'après [87]). Pour un pH inférieur à 3, l'uranium se trouve très majoritairement sous forme d' UO_2^{2+} non complexé par l'EDTA. Cette dissociation des ions UO_2^{2+} avec l'EDTA, est corrélée à l'absence de précipitation du système. Cependant, cette constatation est à nuancer par le cas de l'acide oxalique qui, en solution nitrique concentrée, reste protoné tout en permettant la précipitation de l'ion uranyle [88].

3.3 Le plutonium(IV)

Le plutonium constitue le second élément d'intérêt de l'étude. Le plutonium présente de nombreux degrés d'oxydation possibles allant de +II [89], bien que son existence soit remise en cause, à +VIII [90]. De plus, les potentiels formels d'oxydoréduction du plutonium sont proches de 1V/ESH (Figure 28), ce qui lui permet d'exister sous quatre degrés d'oxydation (de +III à +VI) dans une même solution selon des conditions chimiques spécifiques. Cette particularité fait du plutonium et de sa chimie de complexation un sujet extrêmement vaste.

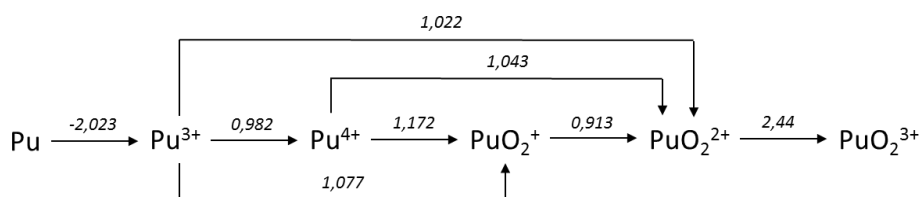


Figure 28 : Diagramme de Latimer indiquant les potentiels standards des couples du plutonium en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹ (en V / ESH) [91].

Parmi les complexes de plutonium notables, les complexes dits « hydroxo » formés lors des réactions d'hydrolyse ont une place particulière. En effet, ces complexes peuvent donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal, quasiment inerte à toute réaction chimique, susceptible de sédimenter, compliquant les opérations de filtration et pouvant causer des problèmes de criticité dans les installations. Compte tenu de ces contraintes, les opérations chimiques mettant en œuvre le plutonium sont réalisées à l'aide de solutions dont l'acidité est suffisamment importante pour éviter l'hydrolyse du plutonium [92]. En milieu nitrique concentré, le plutonium est stable sous le degré d'oxydation +IV et constitue donc par conséquent l'état d'oxydation d'intérêt de cette étude. Néanmoins, le plutonium n'est pas manipulable hors des installations spécifiques. Il convient donc de choisir un simulant de celui-ci. Bien qu'il peut être possible d'utiliser le couple Ce(IV)/Ce(III) pour simuler le comportement d'oxydoréduction du couple Pu(IV)/Pu(III) [93], le choix du simulant s'est porté dans cette étude sur le thorium(IV).

En effet, ce dernier offre l'avantage d'être uniquement présent sous le degré d'oxydation +IV se limitant ainsi à la valence voulue et possède un rayon ionique relativement proche de celui du plutonium (1,05 Å pour le Th(IV) et 0,96 Å pour le Pu(IV) en coordinence VIII) [94]. Par ailleurs, comme pour la famille des lanthanides, le rayon ionique des actinides diminue le long de la série. Ainsi, selon le formalisme de Pearson, la réactivité diminue lorsque le rayon augmente. Le thorium possède donc selon ce formalisme une réactivité légèrement moindre que le plutonium, renforçant le côté discriminant de la recherche de ligands potentiellement intéressants.

Dans les bases de données cristallographiques, relativement peu de structures à base de Pu(IV) sont recensées mais de nombreuses structures à base de thorium(IV) sont répertoriées, celui-ci étant plus facilement manipulable. Ces cations ont une forte tendance à se présenter sous la coordinence 8 bien qu'il existe des polyèdres de coordination contenant entre six et dix anions. La liaison entre les atomes d'oxygène et le cation Th^{4+} n'est pas polarisée, et confère une géométrie régulière au polyèdre de coordination. Selon Burns *et al.* [85], les longueurs de liaisons $\text{An}^{+IV}-\text{O}$ entre l'actinide tétravalent et l'oxygène peuvent être estimées en coordinence VI à $\text{Th}^{+IV}-\text{O} = 2,30 \text{ \AA}$ et $\text{Pu}^{+IV}-\text{O} = 2,22 \text{ \AA}$ et en coordinence VIII à $\text{Th}^{+IV}-\text{O} = 2,41 \text{ \AA}$ et $\text{Pu}^{+IV}-\text{O} = 2,32 \text{ \AA}$ à partir des rayons ioniques proposés par Shannon *et al.* [94].

Ainsi, la présente étude impose l'utilisation de solution aqueuse d'acide nitrique relativement concentrée avec $[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ soit un $\text{pH} < 1$ afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium(IV). A cette acidité, l'uranium est stable en milieu nitrique sous le degré hexavalent formant un cation uranyle UO_2^{2+} qui a fait l'objet de nombreuses études et qui réagit préférentiellement avec des ligands O-donneurs tels que les carboxylates organiques. Néanmoins, à cette acidité, les ligands ont tendance à rester protonés, limitant leur réaction avec l'uranium(VI), soulignant la difficulté de précipiter de façon commune l'uranium(VI) et le plutonium(IV). Dans les études préliminaires, le plutonium(IV) sera quant à lui simulé par le thorium(IV), plus aisément manipulable.

4. Oxydes à base d'uranium et de plutonium

A la suite de l'étape de précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV), la conversion thermique en oxyde des métaux considérés doit être effectuée afin d'obtenir l'oxyde qui servira de matière première pour la fabrication de combustible. Les principales caractéristiques physico-chimiques ciblées de l'oxyde métallique ainsi que les différentes phases cristallines des oxydes à base d'uranium et de plutonium susceptibles d'être obtenues sont décrites dans cette partie.

4.1 Conversion en oxyde

Dans le cas de la précipitation d'un solide à base de ligands organiques, d'uranium hexavalent et de plutonium tétravalent, une calcination sous atmosphère réductrice devient alors nécessaire afin de ramener l'uranium au même état d'oxydation tétravalent que le plutonium en vue de former un mélange intime d'oxydes UO_2/PuO_2 . Pour ce processus, deux cas sont alors possibles :

- *Calcination directe sous argon/hydrogène (Ar/H₂) :*
La calcination directe sous argon/hydrogène permet de réduire l'uranium initialement au degré (+VI) au degré (+IV). Bien qu'elle permette d'atteindre la stœchiométrie la plus proche possible de la valeur théorique attendue dans le cas de ces oxydes (soit un rapport oxygène/métal, noté O/M, égal à 2), la calcination sous atmosphère réductrice limite l'évacuation de la matière organique, conduisant ainsi à des oxydes présentant des teneurs en carbone résiduel élevées.
- *Calcination sous air puis sous argon/hydrogène :*
D'après les travaux de Martinez [95] et Ziouane [96], une précalcination sous atmosphère oxydante (air) favorise l'évacuation du carbone sous la forme de dioxyde de carbone gazeux. Les teneurs de carbone résiduel dans ce cas y sont d'un ordre de grandeur moins élevés que dans le cas des calcinations sous argon/hydrogène seul. En revanche, cette possibilité induit deux calcinations, diminuant ainsi la surface spécifique de l'oxyde final obtenu.

4.2 Caractéristiques physico-chimiques des oxydes d'actinides

L'étape finale de l'ensemble des procédés présentés précédemment est la transition de la phase formée vers l'oxyde. Cet oxyde doit présenter des caractéristiques physico-chimiques adaptées à l'étape de mise en forme du nouveau combustible.

Parmi ces caractéristiques, la **surface spécifique** doit être suffisamment faible pour conférer à la poudre une grande stabilité (pas de risque de pyrophoricité, peu d'évolution dans le temps du rapport O/M et faible hygroscopicité). Cependant, la surface spécifique ne doit pas être trop basse car cela bloquerait trop rapidement les pores, ce qui empêcherait les gaz occlus de s'échapper durant le pressage, fragilisant ainsi la pastille formée [97]. Finalement, la surface spécifique doit être suffisamment élevée pour garantir une bonne réactivité et une bonne frittabilité à la poudre. En effet, il est attendu une densité de 95% de la valeur théorique pour les pastilles de combustible. Cette densité élevée assure alors une bonne tenue mécanique tout en permettant à la pastille de résister à son propre gonflement induit par l'irradiation.

Une grande **homogénéité U/Pu** est attendue afin d'éviter la formation d'amas plutonifères au sein de la pastille entraînant l'apparition de points chauds lors de son utilisation en réacteur [98].

Enfin, d'autres critères sont évalués telles que la **coulabilité** de l'oxyde formé, c'est-à-dire la capacité de la poudre à remplir pleinement les matrices de presse, ainsi que la **teneur carbone résiduelle** dans la poudre oxyde. En effet, la présence de carbone résiduel, ou de certaines impuretés, dans l'oxyde formé peut créer également des points chauds dans la pastille, en réagissant avec PuO_2 pour aboutir à la formation de carbures ou d'oxycarbures et au dégagement de CO_2 gazeux lors de l'étape de frittage.

Dans un récent rapport, Collins *et al.* comparent les caractéristiques physico-chimiques des MOX issus des voies de conversion précédemment évoquées, et résumées dans le Tableau 3 [99]. Il en résulte que les voies oxalique et carbonate produisent des oxydes de bonne qualité pour la mise en forme, malgré la formation respectivement de petites particules dans le premier cas et la formation de grosses particules nécessitant un broyage dans le second. *A contrario*, les oxydes obtenus par les voies micro-ondes donnent des poudres nécessitant des étapes supplémentaires avant d'être mises en forme. En raison de l'absence de retour industriel suffisant, les voies peroxy, pyrrolidone et sol-gel, n'ont pas été reportées par l'auteur.

Tableau 3 : Comparaison des oxydes de type MOX issus de différentes voies de synthèses [99].

	Densité (g.cm^{-3})	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Morphologie	Taille de particules	Frittabilité (% Densité Théo.)
Valeur cible	> 1,5	2 - 30	Particules arrondies agglomérées et sans porosité interne élevée	50% > à 40 μm Bimodale	> 93 %
Oxalate	> 2	4 - 24	Plaquettes faiblement agglomérées	1 à 40 μm Bimodale large	> 93 %
Carbonate d'ammonium	> 1,8	5	Particules arrondies	30 à 400 μm Monomodale	> 93 %
Dénitration directe	1,6 – 2,5	0,1 – 1,6	Gros grains solides	~ 40 μm <i>requiert broyage</i>	~ 73 %
Dénitration micro-ondes	2,2	4,5	Grains poreux agglomérés	- <i>requiert broyage</i>	> 90 %
Dénitration directe modifiée	1,0	7,5	Poudre agglomérée avec une porosité interne élevée	~ 5 μm <i>requiert broyage</i>	> 90 %

4.3 Oxydes à base d'uranium

Comme énoncé précédemment, les traitements thermiques peuvent avoir lieu sous atmosphère oxydante ou réductrice impactant la nature des oxydes d'actinides formés. Ainsi les paragraphes suivants décrivent les principales stœchiométries des oxydes à base d'uranium et de plutonium.

4.3.1 Diagramme de phase U-O

A température ambiante, l'uranium contenu dans les différents oxydes répertoriés est stable dans un état compris entre le degré tétravalent et le degré hexavalent, délimitant le rapport O/M entre 2,00 et 3,00 dans lequel cohabitent quatre composés définis : UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 et UO_3 d'après le diagramme de phase présenté ci-dessous (Figure 29) [82]. L'augmentation de la température permet la réduction de l'uranium et la formation d' UO_{2+y} (Figure 29). Dans cette étude, deux oxydes à base d'uranium sont principalement attendus : U_3O_8 et UO_2 décrits dans les paragraphes suivants.

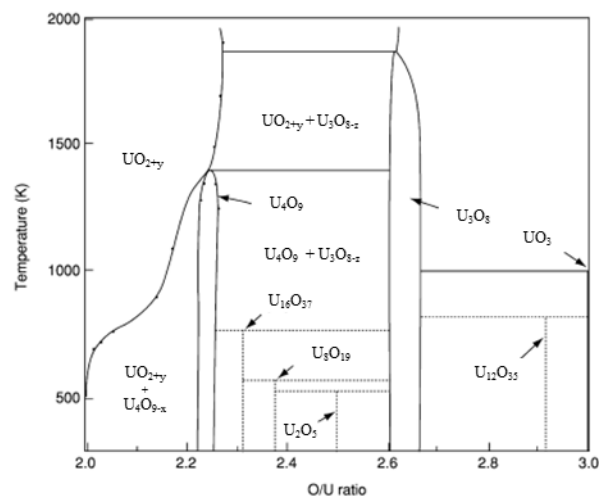


Figure 29 : Diagramme de phases O/U pour un rapport O/M compris entre 2 et 3 [82].

4.3.2 Phases U_3O_8

Au-delà de 450°C, la calcination sous air de composés à base d'uranium(VI) conduit classiquement à la formation de l'oxyde U_3O_8 . Trois phases principales sont recensées pour cet oxyde présentant des structures assez similaires. La première phase, stabilisée à température ambiante sous air et à la pression atmosphérique, appelée communément $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $C2mm$ [100]. Dans cet oxyde, une fraction de l'uranium(VI) se réduit sous le degré pentavalent, comme cela a été montré par Kvashnina *et al.* [101].

Au-delà de 200°C, la structure $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ devient hexagonale ($b = a\sqrt{3}$) avec un seul site cationique au lieu des deux référencés. Elle est nommée $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$ et une augmentation de la symétrie de la maille du groupe d'espace $C2mm$ vers le groupe d'espace $P-62m$ est observée [102]. Dans les deux cas, ces deux structures sont construites sur des feuillettes se développant perpendiculairement à l'axe c . Plus rare, la dernière phase connue $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ est également orthorhombique de groupe d'espace $Cmcm$. Celle-ci est obtenue dans des conditions particulières, en suivant un protocole de refroidissement très lent (environ 100 degrés par jour) de la phase $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$ [100].

4.3.3 Phases UO_2

La calcination des oxydes UO_3 ou U_3O_8 sous atmosphère réductrice conduit à réduire complètement l'uranium sous le degré d'oxydation (+IV) afin de former l'oxyde UO_2 entre 800°C et 1100°C. Cet oxyde d'uranium UO_2 cristallise dans une structure type fluorine (CaF_2) cubique, de groupe d'espace $Fm-3m$ où $a = 5,467(1)$ Å [103]. Dans cet oxyde, la disposition des atomes peut s'expliquer de deux manières (Figure 30) :

- à partir du **sous-réseau anionique d'oxygène** : le réseau s'organise selon une structure cubique simple, où l'uranium occupe un site cubique sur deux.
- à partir du **sous-réseau cationique d'uranium** : le réseau s'organise quant à lui dans une structure cubique face centrées (cfc), où les atomes d'oxygène sont disposés dans les huit sites tétraédriques associés.

Ce dernier sous-réseau est considéré comme stable, limitant ainsi les défauts possibles. En revanche, le sous-réseau anionique d'oxygène explique la grande majorité des défauts, puisque la présence de lacunes ou d'atomes interstitiels d'oxygène induit des écarts à la stœchiométrie théorique de « UO_2 ». Les lacunes d'oxygène apparaissent lorsque les températures sont supérieures à 1200°C, pour lesquelles, le défaut d'oxygène est compensé par la réduction d'une fraction de l'uranium(IV) en uranium(III) pour former un oxyde sous-stœchiométrique UO_{2-y} . *A contrario*, la présence d'atomes interstitiels d'oxygène entraîne une oxydation partielle du cation tétravalent en uranium(V) pour former des oxydes sur-stœchiométrique UO_{2+y} . Il est possible de déterminer cet écart à la stœchiométrie des oxydes formés, noté y selon la loi empirique exprimée par Lynds *et al.* [104] qui relie le paramètre de la maille cubique a au paramètre y :

$$a_{\text{exp}} = 5,467 - 0,094 \cdot y$$

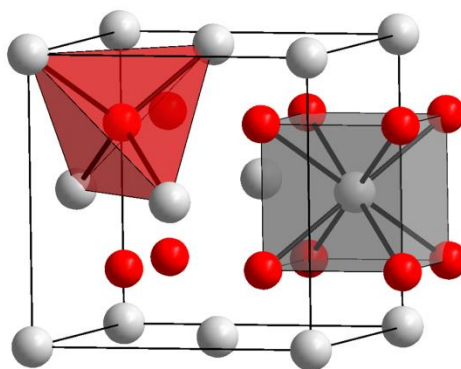


Figure 30 : Représentation de la structure de type fluorine UO_2 , avec en rouge les atomes d'oxygène et en gris les atomes d'uranium.

4.4 Oxydes à base d'actinides tétravalents : les phases PuO₂ et ThO₂.

Le système plutonium-oxygène est un système complexe, où des études complémentaires sont nécessaires afin de comprendre pleinement les transitions entre les phases. Guéneau *et al.* ont proposé un diagramme de phase selon le pourcentage d'oxygène [105]. Même si de nombreux oxydes existent, la caractéristique principale du système Pu-O réside dans l'existence d'une phase particulièrement stable de formule PuO₂.

La phase PuO₂ cristallise dans le système cubique à faces centrées de groupe d'espace *Fm-3m* avec $a = 5,396 \text{ \AA}$ [106]. Elle est stable sous pression atmosphérique, de la température ambiante jusqu'à des températures largement supérieures à 2000°C. La très grande stabilité de cette forme physico-chimique explique le fait que l'oxyde PuO₂ soit le produit fini à base de plutonium dans l'industrie nucléaire. Il est à noter que l'oxyde de thorium ThO₂ est isotype aux phases PuO₂ et UO₂ décrites précédemment [107]. Cependant, contrairement au thorium qui n'existe que sous le degré d'oxydation tétravalent, une fraction du plutonium(IV) peut se réduire pour former des oxydes sous-stœchiométriques tels que Pu₂O₃ [108]. L'ensemble des paramètres de maille et des groupes d'espaces des oxydes d'uranium et de plutonium abordés dans ce paragraphe sont reportés dans le Tableau 4.

Les différents oxydes de type AnO₂ cités étant isotopes, il est alors possible de former des solutions solides de formule (U_{1-x},Pu_x)O₂ garantissant ainsi l'homogénéité à l'échelle moléculaire. Le paramètre de maille de ces oxydes mixtes formés évolue de façon linéaire en fonction des teneurs en actinides. Couramment utilisé dans le cas de formation d'oxydes mixte (U_{1-x},Pu_x)O₂, cette évolution est exprimée par la **loi de Vegard** indiquée ci-dessous :

$$a_{\text{théo}} = (1 - x) \cdot 5,467 + x \cdot 5,396$$

Il devient alors possible de relier l'écart à la stœchiométrie en oxygène, noté δ , de l'oxyde (U_{1-x},Pu_x)O₂ en combinant cette expression à la loi empirique exprimée par Lynds *et al.* [104] :

$$a_{\text{exp}} = (1 - x) \cdot (a_{\text{UO}_{2+y}}) + x \cdot a_{\text{PuO}_2}$$

$$a_{\text{exp}} = (1 - x) \cdot a_{\text{UO}_2} - 0,094y + x \cdot a_{\text{PuO}_2}$$

$$\text{soit } y = \frac{[(1 - x) \cdot a_{\text{UO}_2} + x \cdot a_{\text{PuO}_2} - a_{\text{exp}}]}{0,094}$$

$$\text{d'où } \delta = (1 - x) \cdot y = (1 - x) \cdot \frac{[(1 - x) \cdot a_{\text{UO}_2} + x \cdot a_{\text{PuO}_2} - a_{\text{exp}}]}{0,094}$$

Tableau 4 : Données cristallographiques d'oxydes à base d'uranium et de plutonium.

	Groupe d'espace	Paramètres de maille				Réf.
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	angles	
α -U ₃ O ₈	<i>C2mm</i>	6,716	11,960	4,147	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[100]
α' -U ₃ O ₈	<i>P-62m</i>	6,821	-	4,152	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	[102]
β -U ₃ O ₈	<i>Cmcm</i>	7,069	11,445	8,303	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[100]
UO ₂	<i>Fm-3m</i>	5,467	-	-	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[103]
ThO ₂		5,6032	-	-		[107]
PuO ₂		5,3960	-	-		[106]
Pu ₂ O ₃	<i>P-3m1</i>	3,841	-	5,958	$y = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	[108]

5. Axes de recherche

5.1 Enjeux de la quatrième génération

Devant la baisse des ressources naturelles en uranium et la croissance élevée de besoin en énergie, il est nécessaire de développer des solutions industrielles adaptées afin de garantir une industrie nucléaire sûre et durable. Parmi les solutions à l'étude, les réacteurs de quatrième génération de type **réacteurs à neutrons rapides** (RNR), permettant le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium, peuvent répondre à ces différentes exigences. Ils reposent néanmoins sur l'utilisation de combustible MOX présentant des teneurs en plutonium plus élevées, qui induisent des modifications potentielles dans le procédé de retraitement des combustibles usés.

Le procédé PUREX actuel est très robuste, car il présente un retour d'expérience conséquent depuis son déploiement à l'échelle industrielle, et est parfaitement adapté pour le retraitement des combustibles actuels. Cependant, il pourrait être simplifié dans son ensemble, notamment avec une gestion commune d'un flux d'uranium et de plutonium afin de diminuer les risques de prolifération. Parmi les solutions actuellement envisagées par le CEA, la précipitation de l'uranium et du plutonium sans ajustement valentiel à l'issue des cycles d'extraction par de nouveaux ligands organiques est à l'étude. En effet, si différents réactifs ont déjà été utilisés (acide oxalique, peroxyde d'hydrogène, ammoniac... [56][109]) pour la conversion de l'uranium et du plutonium à l'échelle industrielle, l'extension à d'autres molécules d'intérêt mérite néanmoins une évaluation ciblée.

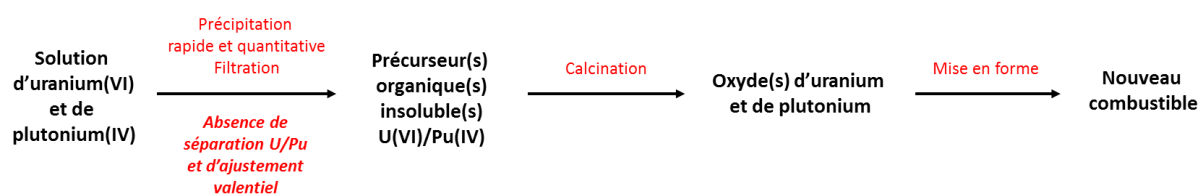


Figure 31 : Schéma de la voie de conversion étudiée durant ces travaux.

Cette proposition de procédé innovant doit permettre d'aboutir à la précipitation de l'uranium et du plutonium sous forme de complexes de coordination, avec des rendements très élevés, et une cinétique rapide afin d'optimiser la cadence globale du retraitement des actinides (Figure 31). Dans le double objectif de diminuer le volume d'effluent et de simplifier globalement le procédé de retraitement du combustible nucléaire, la précipitation sélective et totale de l'uranium et du plutonium sous leur degré d'oxydation les plus stables (respectivement +VI et +IV) est l'un des objectifs de cette voie. Enfin, cette précipitation doit de plus générer la formation de précurseurs de complexes organiques-inorganiques les plus adaptés possibles aux procédés de mise en forme visés en limitant les étapes de formulation (granulation, désagglomération, ajustement de la surface spécifique, etc.) antérieures à la fabrication du combustible MOX.

Cette étude se focalise principalement sur les étapes de précipitation quantitative et de transformation en oxyde de précurseurs hybrides organiques-inorganiques issus de la réaction des actinides avec un ligand organique. Après s'être intéressé à la chimie de coordination des cations considérés et aux oxydes d'actinides obtenus après calcination, il paraît important de porter une analyse critique sur les autres voies de conversion développées à l'échelle industrielle ou pilote détaillées dans les paragraphes précédents.

5.2 Limites des procédés présentés précédemment

Le procédé innovant de co-conversion développé dans cette étude devra garantir l'obtention d'un précurseur solide aisément récupérable et la production d'une poudre oxyde dont les caractéristiques physico-chimiques devront être compatibles avec les étapes ultérieures de mise en forme des combustibles envisagés.

Parmi les voies présentées, la récupération des actinides par précipitation d'un composé insoluble est l'une des voies les plus utilisées. Cette stratégie bénéficie d'une certaine maturité technologique et a fait l'objet de nombreuses publications et propositions de procédés, en fonction du ligand utilisé. Cependant, toutes les voies présentées ne sont pas en accord avec les critères énoncés précédemment pour le développement d'un procédé répondant aux enjeux des cycles de génération(IV). En effet, elles concernent majoritairement la conversion simple de l'uranium ou du plutonium seuls. De plus, cette présente étude se consacre à la précipitation de l'uranium et du plutonium obtenus à l'issue des cycles d'extraction, se réalisant en milieu acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] > 2 \text{ mol.L}^{-1}$). Les réactions de précipitation de l'uranium par la voie carbonate et la voie ammoniacale se situent à des pH supérieurs à 7 et nécessiteraient donc une modification de la composition des solutions issues des cycles de séparation. La voie peroxyde, utilisée actuellement pour la conversion de l'uranium une fois séparé du plutonium, est théoriquement applicable pour le plutonium. Néanmoins, les domaines pour lesquels les rendements de précipitation maximum de l'uranium et du plutonium observés sont différents pour les deux cations. Ainsi, la précipitation de l'uranium par voie peroxyde se réalise à une valeur de pH de 3, alors que la précipitation des peroxydes de plutonium est favorisée en milieu acide concentré ($[\text{HNO}_3] > 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Seules les voies oxalate et pyrrolidone peuvent permettre d'aboutir à une co-conversion en milieu nitrique concentré mais nécessite une étape d'ajustement valentiel. En effet, si le **ligand oxalate** s'impose comme étant un ligand très performant pour la conversion des éléments tétravalents et trivalents en milieu nitrique, il n'est pas directement applicable pour une conversion de l'ion uranyle, en raison de la solubilité importante de l'oxalate d'uranyle. La **voie pyrrolidone** constitue en revanche la seule méthode recensée qui permet la récupération quantitative de l'uranium(VI) en **milieu nitrique concentré**. Cependant, la conversion d'un élément tétravalent par les pyrrolidones conduit à la formation d'un composé visqueux difficilement manipulable.

Les deux autres voies abordées, bien qu'en rupture avec le procédé conventionnel, permettent de souligner certains critères importants à étudier. La voie sol-gel ne dispose que de peu de retour d'expérience à l'échelle industrielle mais permet la formation de composé dont la morphologie facilite l'étape finale de mise en forme du combustible. Enfin, les procédés de dénitrification thermique, bien qu'aboutissant à des oxydes nécessitant un traitement mécanique, présentent l'avantage de s'affranchir de l'étape de filtration et de la génération d'effluents liquides inhérentes aux deux autres voies.

Finalement, la comparaison des atouts et inconvénients des différents procédés de conversion présentés précédemment (voir paragraphe 2), met en évidence la difficulté de mettre au point un procédé robuste, sûr et compétitif permettant la précipitation simultanée et quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) (Tableau 5).

Tableau 5 : Principaux avantages et inconvénients des voies de synthèses décrites précédemment.

Voie de conversion considérée	Avantages	Inconvénients
Précipitation : Voie Oxalique	Retour industriel important Récupération quantitative du plutonium(IV)	Co-conversion nécessitant l'ajustement valentiel de l'uranium et du plutonium
Précipitation : Voie Pyrrolidone	Précipitation quantitative de l'uranium(VI) en milieu acide	Ajustement valentiel du plutonium Composé tétravalent visqueux
Précipitation : Voie Peroxyde	Peu d'effluents générés Pas de carbone ajouté par le ligand	Domaines de pH optimum pour la précipitation U/Pu différents Instabilité des espèces peroxy
Précipitation : Voie Ammoniacale (COPRECAL)	Suppression de l'étape de filtration et du traitement des effluents	Maîtrise du lit fluide délicate
Précipitation : Voie Carbonate	Oxydes formés présentant de bonnes propriétés	Effluents ammoniacaux volumineux Solubilité élevée du précipité
Sol-Gel	Absence de production de particules fines	Pas de retour d'expérience à l'échelle industrielle Effluents ammoniacaux
Dénitration thermique	Pas de génération d'effluents Suppression de l'étape de filtration	Oxydes de mauvaise qualité Pas de purification supplémentaire vis-à-vis des impuretés

5.3 Stratégies de co-conversion à l'étude

Dans ces travaux, le procédé de conversion développé fait appel à une étape de précipitation. Cette étude se consacre ainsi dans un premier temps à la recherche de ligands organiques capables de précipiter l'uranium et le plutonium sans ajustement valentiel. Selon la théorie HSAB, ces cations sont des « acides durs » qui forment par conséquent des complexes stables avec des ligands présentant des sites électro-donneurs, tels que l'oxygène et/ou l'azote. La précipitation quantitative repose alors sur la formation d'un complexe ligand-cation très stable possédant un produit de solubilité très élevé, comparable à celui de l'oxalate de plutonium(IV).

Cependant, la tendance générale des ligands à former des complexes avec les actinides selon leur degré d'oxydation tend à suivre l'ordre $An(IV) > An(III) \sim An(VI) > An(V)$. Ainsi, il apparaît que la principale difficulté de cette étude repose sur l'identification d'un ligand capable de précipiter quantitativement l'uranium(VI) en milieu acide concentré. Une fois les ligands organiques répondant à ce premier critère identifiés, deux stratégies de co-gestion de l'uranium et du plutonium possibles peuvent être distinguées :

- La **co-précipitation** de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) au sein d'un même complexe organique-inorganique, présentant ainsi l'avantage d'aboutir à un mélange parfaitement homogène des deux cations dans une phase unique. Cependant, la chimie de coordination relativement différentes des deux éléments U(VI)/Pu(IV) exclue un grand nombre de ligands organiques.
- La **syn-précipitation** qui consiste, quant à elle, à la précipitation simultanée des cations considérés à partir d'une même phase liquide au sein de deux composés distincts issus de l'utilisation d'un ligand ou d'un mélange de ligands. Le solide précipité est alors un mélange de phases dont l'homogénéité est à démontrer. Dans le cas d'un mélange de ligands, les molécules organiques mises en jeu doivent alors être compatibles, c'est-à-dire pouvant être solubilisées tout en ne réagissant pas entre elles.

Une fois cette précipitation quantitative démontrée, d'autres critères peuvent également être étudiés. L'un des avantages de la conversion par formation d'un composé insoluble réside en partie dans sa capacité à appliquer un **facteur de décontamination** supplémentaire vis-à-vis des produits de fission et des actinides mineurs qu'il est intéressant d'estimer. Néanmoins, la précipitation entraîne la génération d'effluents liquides qu'il est nécessaire de minimiser. Pour cela, le ligand envisagé doit être largement soluble pour permettre de précipiter les cations à des concentrations élevées. De plus, le composé formé doit présenter une **bonne filtrabilité**, permettant sa récupération aisée lors de l'étape de séparation solide/liquide. Enfin, la conversion thermique du précurseur organique-inorganique en oxyde métallique doit aboutir à un composé présentant de bonnes qualités (surface spécifique, teneur en carbone résiduel, etc.) et les espèces gazeuses générées doivent être aisément gérables.

Ainsi, la première étape de la démarche expérimentale de cette étude, fondée sur les résultats de cette synthèse bibliographique, est basée sur une prospection relativement large de ligands organiques afin d'estimer leur capacité à précipiter l'ion uranyle en solution aqueuse d'acide nitrique concentrée. A partir des molécules organiques identifiées, d'autres paramètres d'importance (résistance à l'acidité, cinétique de précipitation, solubilité, etc.) seront considérés et optimisés. La capacité de ces ligands à faire précipiter un actinide tétravalent sera ensuite évaluée, afin de déterminer le système chimique le plus robuste. Dans cette étude, le thorium(IV) est utilisé comme analogue moins radioactif que le plutonium(IV).

A partir des résultats préliminaires sur le système U(VI)/Th(IV), la transition vers le couple U(VI)/Pu(IV) sera alors réalisée dans l'installation ATALANTE du CEA. Le premier critère évalué sera le rendement de précipitation des cations considérés afin de s'assurer qu'il soit compatible avec le cahier des charges fixé (teneurs résiduelles en uranium et en plutonium respectivement inférieures à 500 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹). Après la caractérisation des phases formées au sein des complexes organiques-inorganiques (détermination de la phase précipité, morphologie du composé...), d'autres paramètres seront évalués, tels que la cinétique de la précipitation, la sélectivité du ligand vis-à-vis d'autres cations ainsi que l'évaluation de la filtrabilité du solide formé.

Finalement, l'étape de conversion en oxyde du précurseur précipité sera étudiée. En effet, l'objectif final de cette étude est alors de vérifier si l'oxyde obtenu *via* le procédé proposé aboutit à la formation d'un oxyde présentant des caractéristiques physico-chimiques (teneur carbone résiduelle, surface spécifique, densité...) compatibles avec l'étape ultime de mise en forme d'un nouveau combustible MOX.

CHAPITRE II

Identification de complexants
organiques permettant la
précipitation de l'uranium(VI)

CHAPITRE II

Identification de complexants organiques permettant la précipitation de l'uranium(VI)

La revue bibliographique du chapitre I a mis en évidence l'utilisation d'un nombre limité de ligands / agents complexants employés pour la co-conversion de l'uranium et du plutonium à l'échelle pilote ou industrielle. Afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium, cette conversion ne peut être réalisée qu'en milieu nitrique concentré ($\geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans ces conditions de forte acidité, l'uranium(VI) est très soluble, et le premier verrou scientifique de cette étude concerne sa précipitation en solution aqueuse au moyen d'agents complexants organiques. Il existe une littérature très riche de complexes de coordination avec l'ion uranyle, impliquant des ligands organiques O et/ou N-donneur, caractérisés dans de nombreuses structures cristallographiques [84].

Cependant, à la lecture des différents articles relatifs à ces complexes, relativement peu de données concernant la solubilité et les rendements de précipitation des composés formés sont disponibles. Dans un premier temps, un screening sur plus de 160 ligands organiques a été mis en œuvre afin de déterminer des molécules d'intérêt susceptibles de précipiter l'ion uranyle en milieu acide nitrique concentré. Les résultats de ces investigations font l'objet de ce deuxième chapitre.

1. Méthodologie

1.1 Caractéristiques du ligand organique « idéal »

Un certain nombre de critères ont été définis afin de sélectionner les ligands organiques les plus pertinents pour répondre aux enjeux d'un procédé de conversion pour les usines de traitement recyclage de quatrième génération. Les principales qualités du ligand dit « idéal » sont ainsi de :

- **Précipiter quantitativement et simultanément l'uranium(VI) et le plutonium(IV)**

Afin d'aboutir à un procédé non-proliférant, le ligand organique « idéal » doit être capable de précipiter quantitativement et simultanément les deux cations d'intérêt à leur degré d'oxydation les plus stables (c'est-à-dire U(VI) et Pu(IV)). La précipitation doit ainsi conduire à la formation de **composés très insolubles** afin de ne laisser qu'une infime partie d'U et de Pu dans le filtrat. Dans cette étude, les seuils sont fixés à **500 mg.L⁻¹ d'uranium(VI)** et **50 mg.L⁻¹ de plutonium(IV)** dans la solution surnageant le produit précipité final. Afin de ne pas recourir à une concentration ou à une dilution de la solution produite par l'atelier de séparation, les concentrations des solutions initiales de cations précipités doivent être relativement proches de celles produites actuellement dans les ateliers de séparation/purification de l'usine de la Hague.

- **Etre soluble en milieu acide nitrique concentré**

Afin de limiter la production d'effluents durant la conversion des actinides, le ligand organique « idéal » doit être **soluble en milieu acide nitrique concentré**. Sa forte solubilité permet de diluer au minimum la solution d'actinides durant la précipitation, diminuant ainsi la génération d'effluents liquides à retraiter et augmentant ainsi significativement la **compacité du procédé**.

▪ **Présenter des cinétiques rapides de précipitation**

Non seulement les rendements de précipitation doivent être élevés, mais les cinétiques de précipitation doivent l'être également afin de permettre des cadences de retraitement du combustible usé accrues. Elles doivent de plus être **similaires dans le cas de synprécipitation** de deux composés différents. En effet, une différence trop importante de cinétique de précipitation de l'un des cations conduirait à une inhomogénéité de la répartition U/Pu dans le solide final formé. Un temps de séjour en réacteur d'environ **30 minutes maximum** a été fixé comme compatible avec les exigences industrielles en termes de cadence.

▪ **Faciliter l'obtention d'un oxyde de « bonne » qualité**

L'oxyde obtenu à partir du précipité doit respecter les spécifications du procédé de fabrication et donc présenter des caractéristiques physico-chimiques décrites dans le paragraphe 4.2 du chapitre I. De plus, la molécule organique ciblée doit posséder une **formulation « CHON »** afin de limiter au mieux la libération de gaz toxiques ou corrosifs (HCl, H₂S...) lors des étapes de conversion thermique en oxyde ou l'apparition de composés intrusifs susceptibles d'être présents dans l'oxyde final.

En plus de ces critères essentiels, le ligand organique « idéal » doit présenter quelques caractéristiques supplémentaires. Une étape de filtration étant impliquée, celui-ci doit permettre la formation d'un complexe possédant **une bonne filtrabilité** afin d'envisager la séparation liquide/solide la plus simple possible. De plus, le ligand sélectionné doit être, si possible, de toxicité limitée afin d'être **en accord avec la convention REACH**, et doit être **peu coûteux**.

1.2 Démarche expérimentale de la recherche de ligand organique

Les conditions de précipitation retenues pour cette étude sont basées sur les caractéristiques actuelles des solutions d'actinides sortant des cycles de séparation-purification et des conditions mises en œuvre actuellement pour la conversion oxalique du plutonium à La Hague. Elles peuvent être susceptibles d'évoluer pour être compatibles avec les spécificités du traitement-recyclage des combustibles de génération IV. Les systèmes retenus doivent ainsi être préférentiellement adaptables sur de larges gammes de concentration chimique.

Cependant pour évaluer dans un premier temps la capacité des différentes molécules à précipiter l'uranium(VI), des conditions particulières ont été utilisées. Un dispositif simple et robuste a été mis en place pour la réalisation des premiers tests de précipitation. Les différents ligands organiques sont ajoutés sous forme solide dans des tubes en verre (volume total de 12 mL), dans lesquels sont ajouté 5 mL de solution nitrique d'uranyle (Figure 32). L'ensemble des échantillons est placé dans un bain de sable à 50°C afin d'homogénéiser les réactifs au sein des cellules, fermées par un bouchon en téflon. Aucun mélange mécanique ou magnétique n'est effectué pour cette étape. Le temps de réaction est fixé arbitrairement à 24 heures, afin de permettre la réaction la plus complète du ligand organique avec l'uranium(VI). La concentration de la solution d'uranium(VI) est fixée à 20 g.L⁻¹ (soit 0,084 mol.L⁻¹), soit une concentration moins élevée que celle appliquée dans le cas de la conversion du nitrate d'uranyle par voie peroxyde dans les usines Orano de Pierrelatte (d'environ 300 g.L⁻¹ [110]) mais suffisante pour observer une précipitation de l'uranium(VI). L'acidité de cette solution est fixée à [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹, acidité minimale en vue d'une transposition à des essais U(VI)/Pu(IV) afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium.

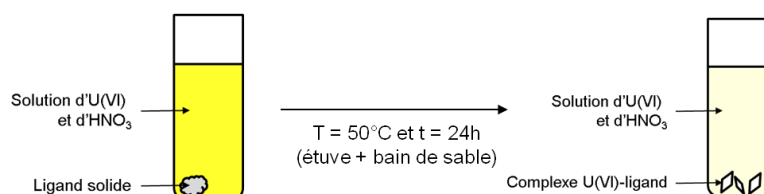


Figure 32 : Schéma du protocole de précipitation utilisé lors de la recherche de ligands organiques précipitant l'uranium(VI).

Le rapport molaire [ligand]/[uranium] est fixé à 1 durant l'ensemble de ces essais afin de permettre la comparaison entre les différentes molécules. L'optimisation de ce rapport est effectuée dans un second temps, une fois la nature du complexe formé identifiée. Dans cette série d'essais de réaction de ligands organiques avec l'ion uranyle, deux situations sont observées après 24h de chauffage à 50°C :

- **Aucun précipité n'est observé au sein de l'échantillon** : le ligand introduit est soluble et n'a pas précipité l'uranium(VI). Aucune caractérisation supplémentaire n'est entreprise sur cet échantillon. La molécule organique n'est alors pas considérée comme potentiellement intéressante.
- **Présence d'un précipité** : l'uranium restant dans le filtrat est alors dosé afin de déterminer le rendement de précipitation. A ce stade des essais, aucune évaluation approfondie de la solubilité des ligands organiques testés n'a été effectuée dans l'acide nitrique 0,5 mol.L⁻¹. Il est donc possible que, dans certains cas, le solide récupéré contienne une fraction de ligand organique non solubilisée. Dans un premier temps, le ligand organique est considéré comme une molécule d'intérêt si le rendement de précipitation de l'uranium(VI) est supérieur à 20% dans les conditions choisies.

1.3 Dosage de l'uranium(VI)

Dans le cas de la présence d'un précipité, l'uranium(VI) est alors dosé pour mesurer la teneur résiduelle dans le filtrat. Bien qu'il soit possible de doser ce cation par **spectroscopie UV-visible**, il a été décidé de doser l'ensemble des échantillons par **spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif** (ICP-AES). En effet, cette technique présente le principal avantage de pouvoir déterminer des concentrations de cation très faibles (inférieures au mg.L⁻¹), en comparaison des analyses réalisées par spectroscopie UV-Visible moins précises pour les faibles teneurs. De plus, l'analyse est effectuée à l'aide d'un petit volume de filtrat. Dans le cas de cette étude, et sauf indication contraire, une fraction du surnageant (10 µL) est alors prélevée puis diluée 1000 fois, afin d'être dans les gammes de concentration analysées par l'appareil (ICP-AES Vista Pro à visée axiale VARIAN – voir annexe I). Cette dilution présente l'avantage de stopper le phénomène de précipitation, permettant ainsi de converser l'échantillon en vue de son analyse.

Dans un souci de clarté, la capacité d'un ligand organique à précipiter l'uranium(VI) est exprimée par son **rendement de précipitation** calculé par l'expression ci-dessous. Dans cette expression, [U]init correspond à la concentration initiale de la solution d'uranium utilisée et [U]exp à la concentration d'uranium dans le filtrat obtenue par mesure ICP corrigé par le facteur de dilution. L'incertitude sur les teneurs d'U restantes par mesures ICP est estimée à 10%.

$$R(\%) = \frac{[U]_{init} - [U]_{exp}}{[U]_{init}}$$

2. Familles de ligands organiques prospectées

2.1 Acides poly-carboxyliques

2.1.1 Intérêt de la famille de composés

Les acides carboxyliques sont la première famille de ligands organiques explorée dans cette étude. A l'échelle industrielle, l'acide carboxylique le plus étudié dans l'industrie nucléaire est l'**acide oxalique** qui fait l'objet du paragraphe 2.1 du chapitre I. Néanmoins, de nombreuses études présentes dans la littérature montrent l'utilisation d'autres acides carboxyliques pour la complexation ou la cristallisation de l'uranium. En effet, l'article de revue de Loiseau *et al.* en 2014 [84] souligne l'existence de plus de 400 complexes de coordination à base d'uranium(VI) associant des acides carboxyliques dans les bases de données cristallographiques, à travers l'utilisation de plus de 200 ligands organiques différents. Certains de ces ligands, déjà répertoriés dans cette revue bibliographique, ont été testés dans la présente étude. Dans un premier temps, la réactivité des acides carboxyliques (composition C, H, O) ne contenant pas d'hétéroatome pour la précipitation de l'uranium(VI) en milieu nitrique a été étudiée.

De manière générale, les acides carboxyliques sont des molécules organiques comprenant un **groupement carboxylique** de formule R-COOH, c'est-à-dire un carbone relié à une fonction alcool -OH et par une liaison double à un atome d'oxygène. Ce groupement est présent dans de nombreux composés naturels et peut entrer dans la composition de composés complexes. Ces composés présentent plusieurs formes mésomères (Figure 33) qui, selon la théorie HSAB, en font des **bases de Lewis**. Les acides carboxyliques sont ainsi des composés susceptibles de réagir avec les actinides qui sont des acides durs selon cette même théorie.

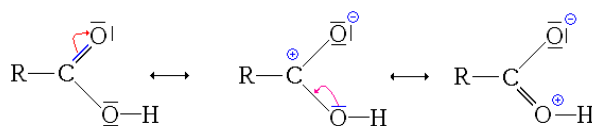
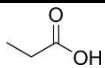
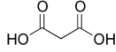
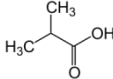



Figure 33 : Formule générale d'un acide carboxylique et formes mésomères.

Durant ces essais, différentes classes d'acides carboxyliques ont été considérées. Dans un premier temps, des **acides monocarboxyliques**, c'est-à-dire ne présentant qu'une fonction acide, ont été testés. Il s'agit des composés les plus simples comme par exemple l'acide acétique pouvant conduire à l'**acétate d'uranyle dihydraté** ($[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), qui est un complexe utilisé notamment comme agent augmentant le contraste de certaines structures biologiques (ribosomes, nucléoles ...) en microscopie électronique en transmission [111].

Les acides carboxyliques les plus simples ne sont pas les seules molécules capables de se complexer à l'ion uranyle. D'autres structures impliquant des acides carboxyliques de longueurs de chaîne variable ou ramifiée, des poly-acides présentant plusieurs fonctions carboxyliques sont également présentes dans les bases de données cristallographiques (Tableau 6). Des dérivés d'acide, notamment des **anhydrides** et des **esters d'acide carboxylique** (Figure 34) ont été considérés afin de générer des fonctions carboxyliques *in situ* par hydrolyse.

Tableau 6 : Exemple de ligands carboxyliques formant des complexes de coordination avec l'uranium(VI).

Ligands		Exemple de complexe pouvant être formé avec l'uranium
	Acide propionique	$\text{NH}_4\text{Mn}[\text{UO}_2(\text{pra})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [112]
	Acide malonique	$[\text{UO}_2(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]$ [113]
	Acide isobutyrique	$\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_3] \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ [114]
	Acide phtalique	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pht}) \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ [115]

Enfin, les acides polycarboxyliques sont un groupe de molécules organiques rentrant dans la composition de composés de type MOF (*Metal-Organic Framework*) ou polymère de coordination poreux (PCP). Ces matériaux sont notamment étudiés pour leurs potentielles applications dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'adsorption et la séparation sélective de gaz, le stockage, le piégeage d'iode etc. [116]. Comparés aux composés inorganiques utilisés habituellement comme la zéolite, ces structures possèdent une flexibilité plus importante, grâce au contrôle de l'architecture et la fonctionnalisation des pores selon le ligand utilisé [117].

Des MOFs à base d'actinides et d'acides carboxyliques ont ainsi été synthétisés. Par exemple, Mihalcea *et al.* ont synthétisé un MOF à base d'uranium(VI) et d'acide pyrroméllitique [118]. Il en résulte la formation d'une structure en tunnels en forme de losange avec le ligand organique situé au niveau des nœuds des losanges. Les ions ammonium et l'eau y sont encapsulés dans les pores d'environ 8,5 Å.

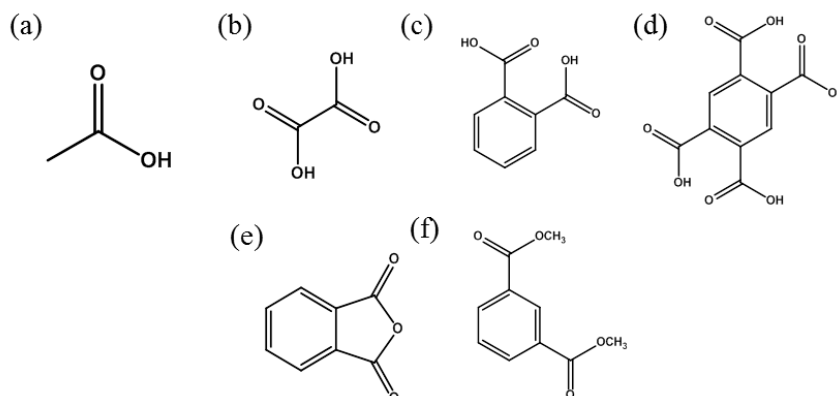


Figure 34 : Illustration de quelques acides carboxyliques : acide acétique (a), acide oxalique (b), acide phtalique (c), anhydride phtalique (e), et diméthylisophthalate (f).

Cependant, malgré la richesse cristalochimique observée pour ces différents complexes/polymères de coordination, relativement peu d'informations sont disponibles concernant l'utilisation d'acide carboxylique (*excepté l'acide oxalique*) pour la précipitation des cations d'actinides en milieu acide. Sur la base de complexes de coordination pour lesquels les structures sont rapportées dans la littérature, la capacité de quelques acides carboxyliques à précipiter l'uranium(VI) a été examinée.

2.1.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les acides carboxyliques

L'ensemble des ligands carboxylates testés et les rendements de précipitation de l'uranium(VI) correspondant sont répertoriés dans le Tableau 7. **Par souci de clarté, la représentation de chaque ligand est reportée en annexe II.** Initialement, le mélange des réactifs est effectué à partir d'une solution aqueuse contenant du nitrate d'uranyle ($[U] = 0,084 \text{ mol.L}^{-1}$, soit 100 mg d'uranium par essai) dans l'acide nitrique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une molécule organique du type acide carboxylique ($[L]/[U] = 1$).

A l'issue de cette première série d'essai sur la précipitation à partir d'acides carboxyliques, il apparaît que seul l'acide oxalique permet une précipitation d'une fraction de l'uranium(VI) dans ces conditions opératoires ($[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Bien que la solubilité de l'oxalate d'uranylesoit relativement importante (environ 5 g.L^{-1} , voir chapitre 1 – paragraphe 2.1.1), le complexe d'oxalate d'actinide est considéré comme un **système de référence** dans la suite de cette étude, étant donné sa capacité à précipiter quantitativement le plutonium(IV).

Pour les très nombreux autres complexes de coordination identifiés dans la littérature, il est à noter que leurs modes de cristallisation sont relativement spécifiques, en impliquant notamment des étapes d'évaporation lente, l'ajout de solvants organiques, ou des pH relativement élevés. Par conséquent, les conditions de cristallisation de ces complexes sont très éloignées de celles du milieu nitrique imposées dans cette étude. Par exemple, Loiseau *et al.* [84] ont établi le diagramme pH-température des différentes phases à base d'acide phtalique et d'uranium(VI) référencées dans la littérature (Figure 35). Pour ce système, les premiers cristaux apparaissent à partir d'un pH supérieur à 0,9. Selon la température une phase de formule $[UO_2(H_2O)(pht)] \cdot H_2O$ apparaît entre la température ambiante et 170°C alors qu'une seconde phase $[UO_2(H_2O)(pht)] \cdot 0,32H_2O$ apparaît à partir de 130°C . Ce même travail synthétique a été réalisé sur le système acide pyroméllitique-uranium et ne fait pas mention de formation structure à base d'uranium à un pH inférieur à 0,8. Or, l'acidité de la solution de nitrate d'uranyle utilisée ($[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) correspond à un pH inférieur à 0,5 justifiant ainsi le fait qu'aucun précipité ne soit apparu dans le cas de ces deux ligands.

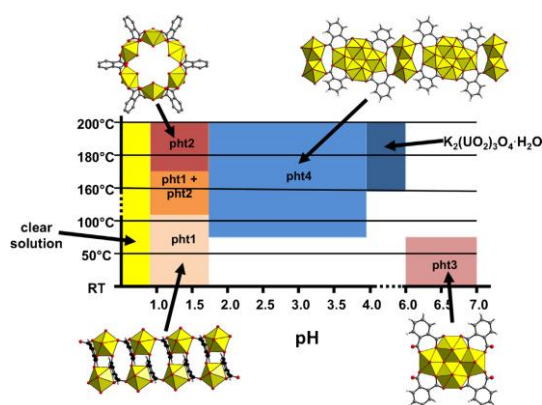


Figure 35 : Diagramme pH-température des domaines d'existence de complexe d'uranyle associé à l'acide phtalique[84].

L'acidité élevée imposée par l'étude semble donc être un frein majeur à la précipitation de l'uranium(VI) par les acides carboxyliques. Les investigations se sont ensuite orientées vers l'utilisation d'autres familles de ligands organiques dont la famille des molécules carbonylés et hydroxylés, décrites dans le paragraphe 2.2 suivant.

Tableau 7 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents acides carboxyliques utilisés (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	Classe de molécules	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
Acide acétique	Monocarboxylique	<i>Aucun précipité dans le réacteur : ligand soluble dans les conditions du screening soit R(%) = 0</i>	
Acide formique	Monocarboxylique		
Acide D-(-)-quinique	Monocarboxylique		
Acide glycolique	Monocarboxylique		
Acide méthacrylique	Monocarboxylique		
Acide α -hydroxyisobutyrique	Monocarboxylique		
Acide D-gluconique	Monocarboxylique		
Acide gallique	Monocarboxylique		
Acide succinique	Dicarboxylique		
Acide malonique	Dicarboxylique		
Acide pimélique	Dicarboxylique		
Acide L(+)-tartrique	Dicarboxylique		
Acide méllitique	Polycarboxylique		
Acide hémiméllitique	Polycarboxylique		
Acide citrique	Polycarboxylique		
Malonate de diéthyle	Dérivés estérifiés		
Diméthylfumarate	Dérivés estérifiés		
Acide succinique (<i>sel de sodium</i>)	Sel d'acide		
Anhydride 3-hydroxyphthalique	Anhydride d'acide		
Acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque	Monocarboxylique	$19,5 \pm 2$	< 5 %
Acide 4-aminosalicylique	Monocarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide 3-méthylsalicylique	Monocarboxylique	$18,8 \pm 1,9$	< 10 %
Acide oxalique	Dicarboxylique	$12,5 \pm 1,3$	36%
Acide 2,5-furanedicarboxylique	Dicarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide 2-aminotéréphthalique	Dicarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide phthalique	Dicarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide phénylène-dioxydiacétique	Dicarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide 2,6-naphtalène dicarboxylique	Dicarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide trimésique	Polycarboxylique	20 ± 2	0 %
1,3,5-tris(4-carboxyphényl)benzène	Polycarboxylique	20 ± 2	0 %
Acide pyroméllitique	Polycarboxylique	20 ± 2	0 %
Anhydride phthalique	Anhydride d'acide	20 ± 2	0 %
Dianhydride Pérylène-tétracarboxylique	Anhydride d'acide	20 ± 2	0 %
Dianhydride 3,3'-4,4'-biphényltétracarboxylique	Anhydride d'acide	$19,7 \pm 2$	< 5%
Anhydride 1,2-cyclohexane dicarboxylique	Anhydride d'acide	20 ± 2	0 %
Diméthylisophthalate	Dérivés estérifiés	$18,5 \pm 2$	< 10 %

2.2 Composés carbonylés et hydroxylés

2.2.1 Intérêt de la famille de composés

Les acides carboxyliques abordés dans le paragraphe 2.1 appartiennent à la famille des composés organiques hydroxylés et carbonylés selon l'organisme IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Cette dernière comprend également les fonctions cétone, ester, et aldéhyde (Figure 36). Les composés hydroxylés et carbonylés sont une famille riche de composés qui ont fait l'objet d'études concernant les métaux de transitions, les lanthanides et plus particulièrement les actinides.

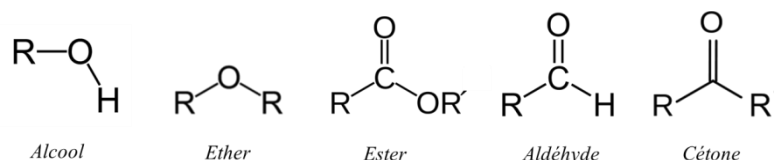


Figure 36 : Formules générales des différents composés organiques hydroxylés et carbonylés.

Les composés hydroxylés sont les molécules organiques comprenant une fonction alcool –OH. Une étude mentionne notamment l'utilisation de dérivés de polyhydroxybenzènes (composés présentant de multiples fonction alcool) pour l'adsorption de l'uranium dans l'eau de mer [119]. Cette étude montre ainsi l'affinité prépondérante des composés polyhydroxylés possédant des fonctions hydroxyle voisines envers l'uranium(VI).

Les cétones présentant un groupement hydroxyle sur le carbone α sont également une autre famille de molécules intéressantes à étudier. Ces composés, de la même manière que l'acide oxalique et de façon similaire aux composés polyhydroxylés, possèdent des architectures semblables à l'acide oxalique, qui semblent être favorables à une complexation ou une précipitation des actinides d'intérêt. Sous une forme cyclique, il peut être cité l'acide deltique (cycle à trois carbones), l'acide squarique (cycle à quatre carbones), l'acide croconique (cycle à cinq carbones), et les dérivés de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (cycle à six carbones). L'acide deltique, cycle à trois carbones, n'est cependant pas utilisé avec les actinides car il s'agit d'un composé instable à température élevée et possède un caractère explosif entre 140°C et 180°C.

En revanche, l'acide croconique (Figure 37-d) et l'acide squarique (Figure 37-c) ont fait l'objet d'études structurales en association avec les actinides [120][121]. Ce dernier peut être vu comme une version « augmentée » de l'acide oxalique (Figure 37-a) et est ainsi potentiellement intéressant. Ainsi, quelques-unes de ces molécules et de leurs dérivés ont été placées en interaction avec l'ion uranyle. La stratégie est identique à celle décrite dans le paragraphe 2.1, pour laquelle une solution aqueuse d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'uranyle ($[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$) est mise en contact avec le composé organique.

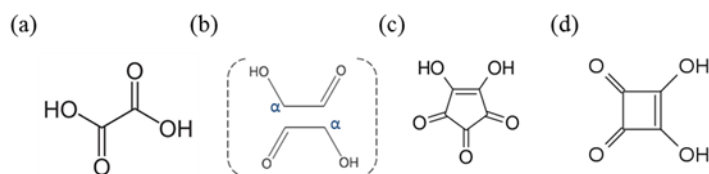


Figure 37 : Acide oxalique (a), fonction cétone comprenant un hydroxyle sur le carbone alpha (b), acide squarique (c) et acide croconique (d).

2.2.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les composés hydroxylés et carbonylés

Les molécules organiques hydroxylés et carbonylés testées sont relativement solubles en milieu nitrique concentré. Comme dans le cas des acides carboxyliques, la quasi-totalité des molécules présentant une fonction alcool ou cétone seule n'ont pas permis d'aboutir à une précipitation de l'uranium(VI) dans cette série d'essais (Tableau 8). De même, l'emploi d'un éther couronne, le **18-couronne-6** a été envisagé. En effet, ces molécules sont constituées de plusieurs fonctions éther pour former un cycle avec une cavité centrale qui leur permet de chélater des ions tels que Na^+ ou Li^+ . Les propriétés complexantes de certains éthers-couronnes vis-à-vis de l'uranium et du plutonium avaient été démontrées. Un brevet avait d'ailleurs été déposé en 1989 par la COGEMA proposant l'utilisation de certains de ces éthers couronnes pour l'extraction de l'uranium et du plutonium [122]. Bien que cette molécule soit soluble en milieu nitrique, elle n'a pas permis de précipiter l'uranium(VI) dans les conditions explorées.

Toutefois, si les essais avec les cétones α -hydroxylés cycliques à 4 et 5 carbones n'ont pas été concluants, l'emploi de **cétones α -hydroxylés cycliques** à 6 carbones a permis d'observer la précipitation de l'ion uranyle dans les conditions explorées. En effet, l'**acide rhodizonique** fait précipiter une fraction de l'uranium(VI) dans les mêmes proportions que l'acide oxalique, laissant $[\text{U}]_{\text{exp}} = 13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'U dans le filtrat après 24 heures, soit un rendement de précipitation de 35%. Cependant, seule la forme disodique (produit commercialement disponible) de cet acide rhodizonique, n'a été utilisée pour cette étude préliminaire et les investigations avec cette molécule n'ont pas été poursuivies, afin de ne pas introduire de cations Na^+ dans le complexe issu de la précipitation.

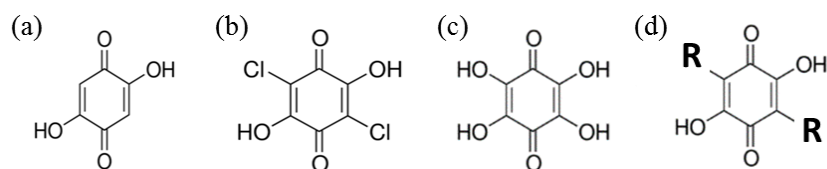


Figure 38 : Représentation de 2,5-dihydroxy-3,6-benzoquinone (a), acide chloranilique (b), tétrahydroxybenzoquinone (c) et formule générale des dérivés de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (d).

Finalement, dans cette série d'essais, trois molécules organiques ont permis de faire précipiter massivement l'uranium(VI) dans les conditions expérimentales explorées. Ces ligands appartiennent à la famille des benzoquinones : les dérivés de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (Figure 38). Les deux dérivés hydroxylés, **2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone** et **2,3,5,6-tétrahydroxy-1,4-benzoquinone** donnent lieu à un précipité d'un complexe d'uranyle, avec un rendement massique de 64% et 55% de l'uranium introduit initialement. Le dérivé chloré, **3,6-dichloro-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone**, conduit à la précipitation de plus de 80% de l'uranium(VI) introduit initialement. Bien que la présence de chlore ne respecte pas le cahier des charges imposé dans cette étude, il serait potentiellement possible de remplacer ceux-ci par des groupements « CHON » compatibles avec l'étape de conversion thermique. Ces trois molécules ont été retenues comme système d'intérêt pour la suite de l'étude, et sont décrites dans le paragraphe suivant 2.2.3. L'article de revue de Kitagawa *et al.* [123] mentionne l'existence d'autres dérivés de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Cependant, ces molécules ne sont pas disponibles commercialement, limitant ainsi l'étude préliminaire à ces trois molécules.

Tableau 8 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents composé carbonylés et hydroxylés utilisés (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	Classe de molécules	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
Ether 18-Couronne-6	Ester	<i>Aucun précipité dans le réacteur : ligand soluble dans les conditions du screening soit R(%) = 0</i>	0 %
α -Angelicalactone	Ester		
Catéchol	Alcool		
Hydroxyquinoléine	Alcool		
Inositol	Alcool		
Pentaérythritol	Alcool		
Acide Croconique (<i>sel de sodium</i>)	Cétone		
2,5-Diphenyloxazolé	Ester	20 ± 2	0 %
2,4,5-Triméthoxybenzaldéhyde	Aldéhyde	$17 \pm 1,7$	15 %
5-Méthyl-2-Furaldéhyde	Aldéhyde	$19 \pm 1,9$	< 5 %
Hydroquinone	Alcool	$19,4 \pm 1,9$	< 5 %
Dipentaérythritol	Alcool	$19,7 \pm 2$	< 5 %
2-6 Bis(hydroxyméthyl)-p-cresol	Alcool	$19 \pm 1,9$	< 5 %
1,4-Cyclohexanedione	Cétone	20 ± 2	0 %
2-Hydroxybenzophénone	Cétone	20 ± 2	0 %
Benzoïne	Cétone	20 ± 2	0 %
3,4-Dihydro-3-cyclobutène -1,2-dione	Cétone	20 ± 2	0 %
Acide Rhodizonique (sel de sodium)	Cétone	13 ± 2	35 %
2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone	Benzoquinone	$7,3 \pm 0,7$	64%
Acide chloranilique	Benzoquinone	$3,6 \pm 0,4$	82%
Tétrahydroxy-p-quinone	Benzoquinone	$9,1 \pm 0,9$	55 %
Benzoquinone	Benzoquinone	$18,3 \pm 1,8$	< 10 %
Toluquinone	Benzoquinone	$19,0 \pm 1,9$	< 10 %
2-Hydroxy-1,4-naphtoquinone	Benzoquinone	20 ± 2	0 %
Quinhydrone	Benzoquinone	$18,7 \pm 1,9$	< 10 %
2,6-diméthoxy-p-benzoquinone	Benzoquinone	20 ± 2	0 %
Fluoranil	Benzoquinone	20 ± 2	0 %
2,3-diméthoxy-5-méthyl-1,4- benzoquinone	Benzoquinone	20 ± 2	0 %
Duroquinone	Benzoquinone	20 ± 2	0 %

2.2.3 Description des systèmes d'intérêt issus de la précipitation des dérivés hydroxylés de la benzoquinone avec l'ion uranyle

▪ 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone(DHBQ)

Le plus simple de ces composés, le **2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone** (DHBQ) est un diacide avec des pKa évalués à $pK_1 = 5,18$ et $pK_2 = 2,73$. Dans la littérature, de nombreux complexes de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone sont recensés, principalement avec les métaux de transition : des complexes mononucléaires de cuivre et de nickel [124], des complexes binucléaires de cobalt [125] ou de platine [126], etc. Ses cinq modes de coordination (Figure 39) permettent d'obtenir des structures variées par des liaisons covalentes.

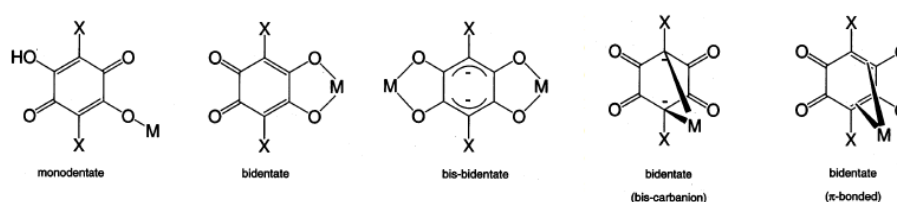


Figure 39 : Différents modes de coordination des benzoquinones [123].

Peu d'études ont été consacrées à l'utilisation de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone en présence d'actinides. Néanmoins, une étude menée par Jain *et al.* en 1959 [127] montre que le DHBQ précipite seul et complètement le thorium(IV) en solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹, même en présence de grandes quantités de cérium(III) et autres lanthanides, et d'oxyde d'uranium UO₂. La même étude mentionne brièvement que le nitrate d'uranyle est quant à lui précipité totalement vers un pH égal à 7. En 2001, Abrahams *et al.* [128] ont recensé une série de structures à base de DHBQ associé à des terres rares (Ln = Y, La, Ce, Gd, Yb et Lu) formées par ajout lent d'une solution diluée de DHBQ à une solution aqueuse de terres rares. Ces complexes apparaissent après quelques jours et possèdent une formule du type Ln₂(DHBQ)₃·24H₂O correspondant à un polymère de coordination bidimensionnel avec des molécules d'eau intercalées entre les couches. Malgré la variation importante du rayon ionique des lanthanides (de La à Lu), la série est isostructurale. En revanche, aucun modèle structural n'est décrit avec les actinides dans la littérature. Cependant, étant donné sa capacité à faire précipiter l'ion uranyle dans les conditions expérimentales du screening et le thorium en milieu acide chlorhydrique, cette molécule est retenue comme système d'intérêt pour le reste de cette étude.

▪ 3,6-dichloro-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone(*clan*)

A l'instar de la molécule de 2,5-dihydroxy-3,6-benzoquinone, des études présentent des structures cristallines bien établies à base de métaux et de 3,6-dichloro-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Ce ligand, également référencé sous le terme **acide chloranilique** (*clan*) se retrouve dans de nombreux arrangements impliquant différents métaux comme le béryllium [129], le palladium [130], le cuivre [131], etc. Une grande série de structures est ainsi recensée dans l'article de revue de Kitagawa *et al.* [123]. Avec les actinides, il est intéressant de noter une structure à base de ce ligand et d'uranium(VI) de formule (UO₂)₂(*clan*)₂(H₂O)₂·(bpmd)·4H₂O rapportée par Zucchi *et al.* dans les bases de données cristallographiques CCDC [132]. Cependant, ces travaux n'ayant pas été publiés, aucune information n'est disponible quant au mode de synthèse de ce complexe de coordination.

Ce dernier se présente sous la forme de chaînes de longueur infinie dans lequel l'ion uranyle cristallise dans une géométrie classique de type bipyramide à base pentagonale. Des molécules d'eau et de bipyrimide sont intercalées autour de ces files neutres de chloroanilate d'uranyle. Cet arrangement est similaire à celui observé dans l'oxalate d'uranyle (voir chapitre I – paragraphe 2.1.1) de formule assez proche $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui dénote une autre similitude entre l'acide oxalique et les cétones α -hydroxylés (Figure 40).

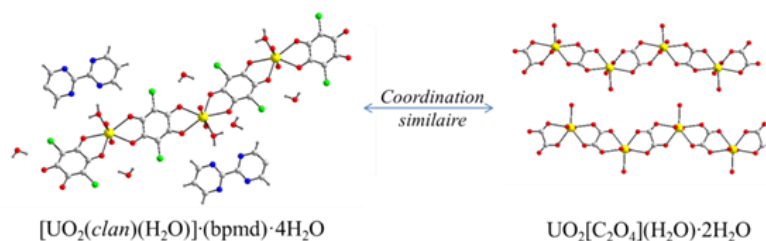


Figure 40 : Représentation des chaînes infinies dans le chloranilate d'uranyle [132] et l'oxalate d'uranyle[86].

L'acide chloranilique trouve une application pratique en voltampérométrie à redissolution cathodique. Ces techniques d'analyse par électrodéposition-redissolution sont conçues dans le but de pouvoir soumettre à la réaction davantage d'ions provenant d'une solution donnée et d'obtenir ainsi une limite de détection nettement supérieure aux techniques classiques. Ainsi, l'uranium forme un complexe particulièrement stable avec l'acide chloranilique durant la première étape de concentration, permettant par la suite de doser le cation uranyle jusqu'à des concentrations inférieures au $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, reflétant une forte affinité de l'acide chloranilique avec l'ion uranyle [133].

Cependant, aucune publication n'a été recensée concernant une utilisation de l'acide chloranilique pour la précipitation de l'uranium en milieu acide. De plus, la présence de chlore dans le ligand initial n'en fait pas un candidat idéal pour une application industrielle car celui-ci peut être évacué sous forme de gaz corrosif (HCl) ou être un élément intrusif dans l'oxyde lors de la conversion thermique (formation d'oxychlorures). Néanmoins, étant donné le rendement de précipitation élevé mesuré (82% en U), il est toutefois retenu comme système d'intérêt pour cette étude.

- **2,3,5,6-tétrahydroxy-1,4-benzoquinone (THQB)**

Enfin, parmi les complexes métalliques impliquant les dihydroxybenzoquinones décrits dans la littérature, peu d'articles rapportent des structures cristallines contenant le **2,3,5,6-tétrahydroxy-1,4-benzoquinone** (THQB). Néanmoins, cette molécule est capable de former des complexes stables avec différents ions métalliques dans plusieurs modes de coordination, dus aux quatre groupements hydroxy et aux deux atomes d'oxygène donneurs de la molécule [134]. Seule une étude mentionne l'existence de complexes de cérium, d'uranium et de thorium associés avec la tétrahydroxy-1,4-benzoquinone [135]. Dans cet article, les auteurs décrivent des synthèses réalisées à partir de mélanges de solutions aqueuses de nitrate de ces métaux 4f et 5f avec le THQB dans l'éthanol mis à reflux donnant lieu à l'apparition de précipités qui n'ont été caractérisés que par analyses élémentaires et spectroscopie infrarouge. Les formules déduites sont du type $[\text{Ce}(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_3)](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Th}_2(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_2)](\text{NO}_3)_6$ et $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_2)](\text{NO}_3)_2$ qui associent à la fois le ligand THQB et les ions nitrates autour du centre métallique. Malgré le peu de données disponibles dans la littérature, cette molécule est également retenue comme système d'intérêt étant donné sa capacité à faire précipiter l'ion uranyle (55% en U) durant le screening ainsi que ses possibles réactions avec le thorium.

2.3 Amides

2.3.1 Intérêt de la famille de molécules du type amide

Les amides sont des dérivés d'acide contenant une fonction carboxyle avec un azote en position alpha. Ces composés constituent la famille de dérivés d'acide la moins réactive et par conséquent la plus stable, notamment en milieu acide. Ces molécules possèdent deux atomes donneurs, un azote et un oxygène, qui peuvent se coordiner aisément avec des métaux. La paire non liante sur l'atome d'azote est délocalisée sur l'ensemble des trois atomes de la fonction. Dans la configuration de résonance, cela se traduit par l'existence de deux formes limites (Figure 41).

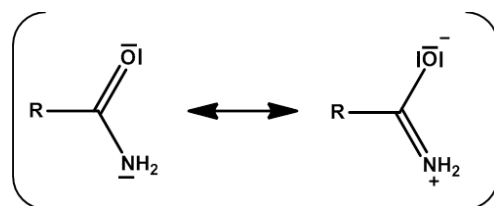


Figure 41 : Formes limites possibles des amides.

La N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) présentée dans le paragraphe 2.2 du chapitre I est un lactame, amide cyclique, qui est utilisé pour la précipitation U/Pu au degré hexavalent. Il existe d'autres ligands organiques de ce type, référencés dans la littérature, qui ont démontré leur capacité à se coordiner à de nombreux métaux, parmi lesquels les actinides qui ont fait l'objet d'études structurales [136][137][138]. Il est à noter qu'en milieu acide nitrique, la plupart des structures à base de monoamide et d'uranium se présentent sous une formule générale $UO_2(L)_2(NO_3)_2$ où l'ion uranyle est entouré de deux groupements nitrate (NO_3^-) et de deux monoamides notés L, dans une géométrie de type bipyramide à base hexagonale. Ces études structurales sont toujours d'actualité et la littérature a récemment rapporté des résolutions structurales de nouveaux complexes de coordination à base de dérivés d'amide et de plutonium(IV) [139]. Ainsi, bien qu'un grand nombre de complexes ait été identifié sur la base de leurs structures cristallographiques, de nombreux travaux ont surtout relaté les propriétés d'extraction des actinides par les molécules d'amides à partir d'une phase organique.

Dans le procédé PUREX décrit dans le chapitre I, le ligand organo-phosphoré tributyl-phosphate (TBP, dilué à 30% dans le TPH ou le dodécane) est utilisé industriellement pour séparer l'U(VI) et le Pu(IV) des autres composants du combustible nucléaire utilisé après l'étape de dissolution. C'est une molécule extrêmement efficace de par sa capacité à extraire sélectivement les actinides hexavalents et tétravalents et de par sa résistance à l'acidité. Néanmoins, sa composition à base de phosphore empêche une calcination totale et augmente donc considérablement le volume d'effluents. La solubilité élevée en milieu organique des amides, leur forte affinité spécifique envers les actinides et leur composition de type « CHON » les rendant totalement calcinables sont autant de critères qui ont permis d'envisager leur application en tant que remplaçant potentiel du tributyl-phosphate (TBP), notamment la N,N-dihexyl-octanamide (DHOA) [140][141]. D'autres propriétés des amides ont été explorées pour de nouvelles applications. Par exemple, l'acide acétamido-phosphonique est incorporé dans un SAMMS (*self-assembled monolayer on mesoporous supports*) pour la capture sélective des actinides dans le sang en cas d'accident de contamination [142]. Devant la capacité de ces composés à réagir avec les cations d'intérêt, et leur tenue à l'acidité, la réactivité de l'ion uranyle avec plusieurs amides a été analysée au cours de cette étude.

2.3.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les amides

L'ensemble des amides testés et les rendements de précipitation de l'uranium(VI) à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ associés sont répertoriés dans le Tableau 9. Il apparaît ainsi que peu de molécules amide ont permis d'obtenir une précipitation de l'uranium(VI) dans les conditions imposées malgré les investigations menées sur plusieurs catégories d'amides durant ces essais (imidazolidone, pyrimidinone, etc.).

A côté des amides linéaires classiques, la réactivité des amides cycliques tels que le **1,3-Diméthyl-2-Imidazolidinone** (DMI) a été testée. Cette molécule a été démontrée comme étant capable de précipiter l'uranium(VI) en milieu nitrique peu concentré, car la phase formée se redissout après 24 heures dans le cas d'une acidité égale à 3 mol.L^{-1} [143]. Un dérivé de l'urée, le **1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone** (DMPU) a également été utilisé pour une autre étude [144]. Les auteurs montrent alors que cette molécule permet de précipiter la quasi-totalité de l'uranium(VI) dans une solution d'acidité nitrique comprise entre 1 et 5 mol.L^{-1} . Cependant les essais de précipitation réalisés avec ces deux molécules dans les conditions du screening se sont révélés négatifs. Ces différences avec les résultats de la littérature pourraient s'expliquer par une différence de conditions expérimentales employées (temps de synthèse, température, agitation etc.). Ces éléments peuvent laisser supposer une précipitation lente de la phase $\text{UO}_2(\text{DMPU})_2(\text{NO}_3)_2$ qui n'aurait pas été observée dans le cadre du screening.

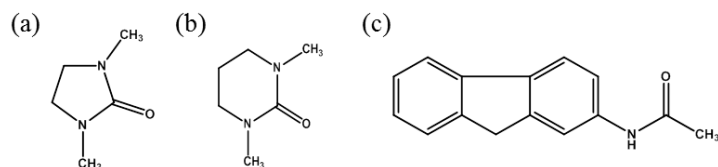


Figure 42 : Formules de la DMI(a), de la DMPU (b), et de la N-(2-Fluorenyl) acétamide (c).

Les amides rendent possible l'extraction sélective de l'uranium(VI) et du plutonium(IV), et l'ensemble des travaux d'Ikeda *et al.* sur les pyrrolidones décrit dans le chapitre I montre que ces composés ont une forte affinité envers l'ion uranyle. Ces auteurs ont tenté d'expliquer cette forte affinité et parmi les raisons envisagées, l'hydrophobicité élevée des pyrrolidones pourrait être à l'origine de cette capacité à précipiter l'uranium(VI). Le paramètre $\log P$ ou coefficient de partage octanol/eau (Équation 1) a été utilisé pour estimer l'hydrophobicité des pyrrolidones, celui-ci permettant de transcrire le caractère hydrophile ou lipophile d'une molécule. Les auteurs en ont conclu que l'augmentation de l'hydrophobicité du composé de base pourrait permettre d'atteindre de meilleurs rendements de précipitation de l'uranium(VI) [25]. Cette hypothèse a conduit à utiliser des amides plus hydrophobes dans le cas de cette étude préliminaire, tels que l'adamantane acétamide ou encore la N-(2-Fluorenyl)-acétamide. Bien que ce coefficient puisse être déterminé expérimentalement, une valeur théorique, alors appelée $\text{clog}P$, peut être calculée *via* la méthode des fragments, le $\log P$ d'un composé étant plus ou moins égal à la somme des $\log P$ de ses fragments [145].

$$\log P_{\text{oct/eau}} = \frac{[\text{Soluté}]_{\text{octanol}}^{\text{non-ionisé}}}{[\text{Soluté}]_{\text{eau}}^{\text{non-ionisé}}}$$

Équation 1 : Formule du coefficient de partition ($\log P$).

Tableau 9 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents amides utilisés au cours de cette étude (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	Classe de molécules	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
N-Méthylbenzamide	Amide	<i>Aucun précipité dans le réacteur : ligand soluble dans les conditions du screening soit R(%) = 0</i>	
Acétamide	Amide		
N,N-Diéthylacétamide	Amide		
N-Ethylacétamide	Amide		
2-Bromopropionamide	Amide		
Pirazinamide	Amide		
2-Aminobenzoamide	Amide		
Acide Acétohydroxamique	Amide		
Diacétamide	Diamide		
Urée	Diamide		
4-Amino-1,3-Diméthyl-2,6-Dioxo-1,2,3,4-Tétrahydropyrimidine-2,4-dione	Pyrimidinone		
Acide urique	Pyrimidinone		
Alloxan tétrahydraté	Pyrimidinone		
3-Hydro-1,2-diméthyl-4(1H)-pyridone	Pyridone		
Piracétam	Pyrrolidone		
Diamide Imidodicarbonique	Amide	20 ± 2	0 %
Phthalimide	Amide	20 ± 2	0 %
N-(2-Bromoéthyl)-Phthalimide	Amide	20 ± 2	0 %
Benzanilide	Amide	20 ± 2	0 %
Acétanilide	Amide	$17 \pm 1,7$	15 %
Adamantane Acétamide	Amide	$15,1 \pm 1,5$	25 %
N-(2-Fluorényl) Acétamide	Amide	$18,1 \pm 1,8$	< 10 %
1-Naphtalène Acétamide	Amide	20 ± 2	0 %
4-Acetamido Benzaldéhyde	Amide	20 ± 2	0 %
Trimethylene Urée	Amide	20 ± 2	0 %
Diméthylurée	Diamide	20 ± 2	0 %
Oxanilide	Diamide	20 ± 2	0 %
2-Imidazolidone	Imidazolidone	20 ± 2	0 %
1,3-Diméthyl-2-Imidazolidinone	Imidazolidone	20 ± 2	0 %
1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone	Pyrimidinone	20 ± 2	0 %
Uracil	Pyrimidinone	$19,9 \pm 2$	< 5 %
4-Hydroxy-6-Méthyl-3-Nitro-2-Pyridone	Pyridone	$17 \pm 1,7$	15 %
1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-one	Triazinone	$19,7 \pm 2$	< 5 %
N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone	Pyrrolidone	$12,7 \pm 1,3$	37 %

A partir de la série d'essais utilisant des molécules de type amide (Tableau 9), seuls deux ligands ont été retenus comme système d'intérêt pour la suite de cette étude : l'**adamantane acétamide** et la **N-cyclohexylpyrrolidone**. La N-cyclohexylpyrrolidone, dont le comportement avec les actinides a été décrit dans le paragraphe 2.2 du chapitre I a permis d'obtenir un rendement de précipitation de 37% de l'uranium introduit initialement (Tableau 9), valeur légèrement inférieure à celle de 45% obtenue par Morita *et al.* lors d'une précipitation dans un milieu d'acidité nitrique égale à 3 mol.L⁻¹ [27], avec une concentration initiale en U(VI) de 238 g.L⁻¹. L'autre composé, l'adamantane acétamide, a permis de faire précipiter environ 25% de l'uranium dans cette étude préliminaire. Ce résultat est nouveau et intéressant car aucun résultat similaire n'est répertorié dans la littérature. Ce ligand est constitué d'une fonction amide, permettant la complexation de l'uranium(VI) d'une part, et d'autre part un groupement adamantane fortement hydrophobe. Il est intéressant de noter que ce ligand possède une certaine filiation structurale avec la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (Figure 43). En effet, dans le cas de l'adamantane acétamide, deux groupes cyclohexyle sont ajoutés au groupe cyclohexyle initial afin de former la « cage adamantane », la partie lactame disparaît alors pour laisser libre la fonction amide.

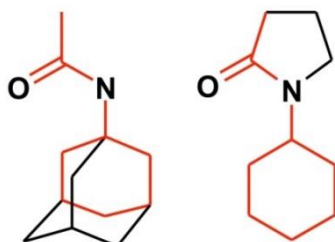


Figure 43 : Représentation schématique de l'adamantane acétamide (à gauche) et de la N-cyclohexylpyrrolidone (à droite). Le squelette carboné commun entre ces deux ligands est représenté en rouge.

Enfin, il est intéressant de remarquer que bien que les deux composés retenus présentent un coefficient de partage $clogP$ élevés (égal à 1,54 dans le cas de la NCP et 1,58 dans le cas de l'adamantane acétamide- *valeurs calculées avec le logiciel Chemdraw Ultra*), l'utilisation de composés présentant une valeur de $clogP$ similaires ou plus élevés n'a pas conduit à la précipitation de l'uranium(VI) en milieu nitrique dans les conditions explorées (Figure 44). Ainsi, le coefficient de partage ne peut à lui seul être considéré comme un facteur pertinent, permettant de déterminer la capacité d'un ligand à précipiter l'ion uranyle. D'autres paramètres tels que la compacité du ligand, permettant de réduire l'encombrement stérique, peuvent également être pris en compte pour la sélection d'un ligand capable de précipiter l'uranium(VI).

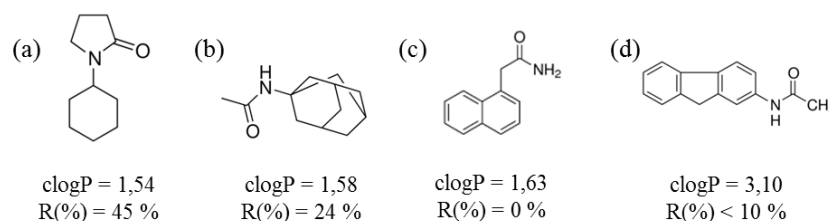


Figure 44 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) et coefficient de partage $clogP$ calculés pour différents ligands contenant une fonction amide (en (c) la 1-Naphtène Acétamide).

2.3.3 Cristallisation de complexes de coordination à base d'amides et d'uranium(VI)

L'examen des résultats indiqués dans le Tableau 9 montre que la plupart des essais avec les composés amide utilisés dans cette étude sont négatifs et ne conduisent pas à la précipitation de l'ion uranyle. Cependant, pour certaines de ces molécules amide, la lente évaporation à température ambiante des différents mélanges de solutions claires de nitrate d'uranyle et de ligands organiques a permis la formation de cristaux jaunes qui ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 45). Trois nouveaux complexes de coordination, qui n'avaient pas été répertoriés dans la littérature ont ainsi fait l'objet d'étude structurale.

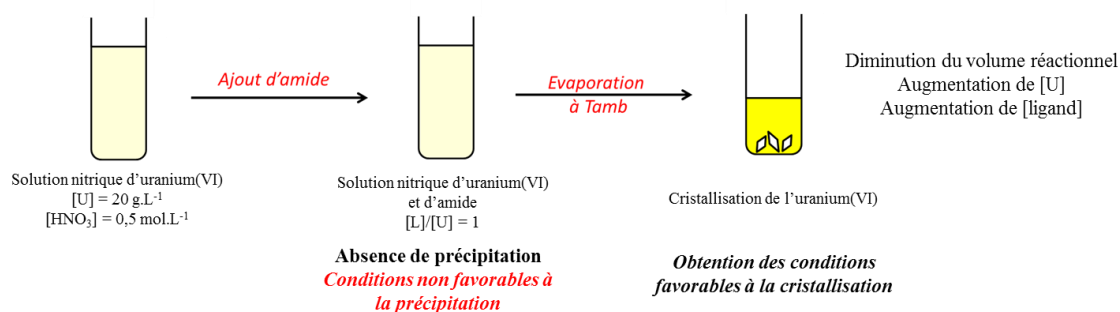
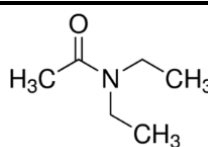
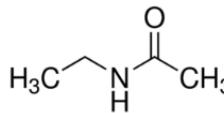
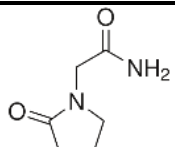


Figure 45 : Schéma du protocole de synthèse de monocristaux par évaporation lente.

Ces nouveaux composés résultent de la réaction de l'ion uranyle avec la diéthylacétamide (*dam*), l'éthylacétamide (*eam*) et le piracetam (*pam*). Typiquement, ces cristaux sont obtenus à partir de 211 mg de nitrate d'uranyle (0,84 mmol) mélangé à environ 97 mg de *dam*, ou 73 mg de *eam*, ou 119 mg de *pam* (rapport [L]/[U] = 1) dans 5 mL d'acide nitrique ([HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹). Après évaporation à température ambiante pendant quelques jours, des cristaux jaunes sont observés avec des caractéristiques cristallographiques reportées dans le Tableau 10. Dans cette partie, seules les structures y sont décrites et les informations complémentaires sur ces structures sont reportées en annexe III.

Tableau 10 : Données cristallographiques des composés cristallisés.

Ligand utilisé			
	<i>Diéthylacétamide</i>	<i>Ethylacétamide</i>	<i>Piracetam</i>
Formule	UC ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₁₀	UC ₈ H ₁₈ N ₄ O ₁₀	UC ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₁₂
Taille du cristal (µm)	230 x 150 x 130	70 x 50 x 35	122 x 53 x 48
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
Masse molaire (g.mol⁻¹)	622,38	568,3	622,38
<i>a</i> (Å)	17,2670(2)	6,9873(4)	6,0269(2)
<i>b</i> (Å)	10,5169(2)	8,5042(4)	12,7531(5)
<i>c</i> (Å)	11,4114(2)	8,7610(4)	13,3821(5)
<i>α</i> (°)	90	116,571(3)	90
<i>β</i> (°)	90,0258(7)	108,809(2)	101,115(2)
<i>γ</i> (°)	90	93,274(4)	90
Volume (Å³)	2072,26(6)	428,10(4)	2072,26(6)

▪ *Diéthylacétamide – Formation du complexe $UO_2(dam)_2(NO_3)_2$*

Dans ce complexe, l'ion uranyle est entouré de deux groupements nitrate NO_3^- localisés en position *cis* par rapport au plan équatorial, avec une longueur de liaison $U-O_{nitrate}$ égale à 2,536(3) Å. La sphère de coordination de l'ion uranyle est complétée par deux ligands diéthylacétamide (noté *dam*), reliés par l'oxygène de la fonction amide du ligand, avec une longueur de liaison $U-O_{amide}$ de 2,362(3) Å. Les deux liaisons classiques trans-uranyle sont observées, avec des distances $U=O = 1,760(3)$ Å, et terminent l'environnement bipyramide à base hexagonale (Figure 46). Cependant, la position *cis* des groupes amide et nitrate est inhabituelle, puisque la configuration *trans* est couramment observée dans le cas des composés monoamides. Néanmoins, une telle configuration a déjà été reportée dans la littérature dans le cas de phases à base de diamides [146][147].

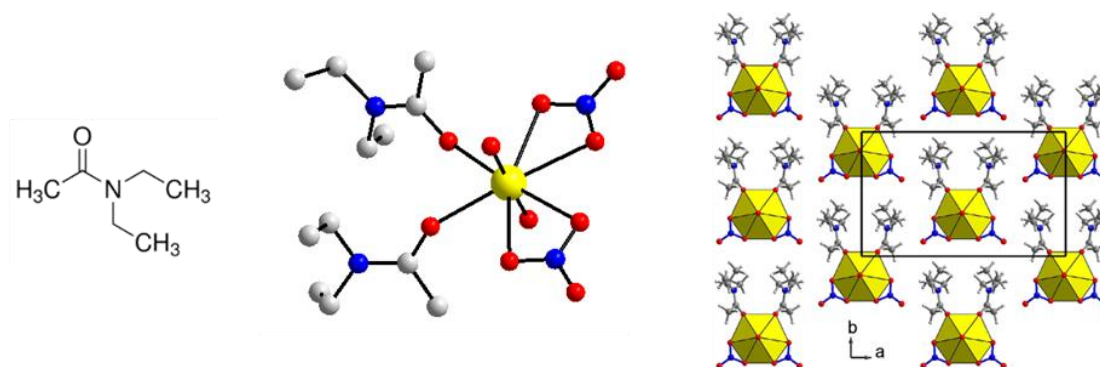


Figure 46 : Formule de la diéthylacétamide, représentation du complexe de coordination moléculaire avec l'ion uranyle $UO_2(dam)_2(NO_3)_2$ et vue de la structure selon l'axe *c*.

▪ *Ethylacétamide – Formation du complexe $UO_2(eam)_2(NO_3)_2$*

L'éthylacétamide (noté *eam*) a également permis la cristallisation de l'uranium(VI) (Figure 47). La structure se présente sous la forme d'un complexe moléculaire de formule $UO_2(eam)_2(NO_3)_2$. L'ion uranyle est cette fois-ci entouré de deux groupements nitrate NO_3^- localisés en position *trans* par rapport au plan équatorial, avec des longueurs de liaisons $U-O_{nitrate}$ égales à 2,526(4) et 2,539(4) Å et une distance $U-O_{amide}$ de 2,363(3) Å. Le polyèdre de coordination autour du centre uranyle est une bipyramide à base hexagonale, avec les deux liaisons *trans* $U=O$ d'une longueur de 1,747(3) Å.

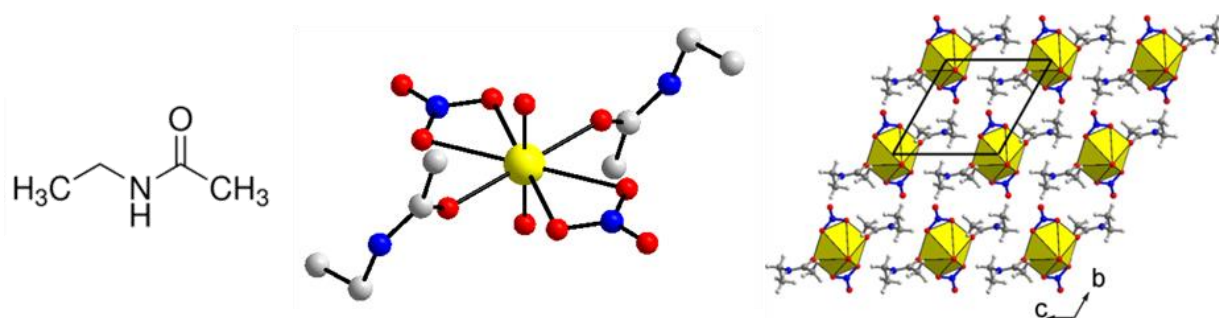


Figure 47 : Formule de l'éthylacétamide, représentation du complexe moléculaire $UO_2(eam)_2(NO_3)_2$ et vue de la structure selon l'axe *a*.

▪ Piracetam – Formation du complexe $UO_2(pam)_2(NO_3)_2$

Enfin le piracetam (noté *pam*) a été utilisé pour cristalliser l'uranium(VI) (Figure 48). Contrairement aux deux molécules précédentes, cette molécule présente deux fonctions amide. Une première fonction lactame tertiaire similaire à l'amide de la N-cyclohexylpyrrolidone et une fonction amide primaire linéaire. Cette structure se présente sous la forme de cluster moléculaire où l'ion uranyle est entouré de deux fonctions nitrate NO_3^- avec des longueurs de liaison de 2,548(2) et 2,548(3) Å. Le plan équatorial de la bipyramide est complété par deux ligands piracetam reliés par l'atome d'oxygène de la fonction lactame avec une longueur de liaison égale à 2,374(2) Å. Les distances des deux liaisons *trans* U=O sont de 1,753(4) Å.

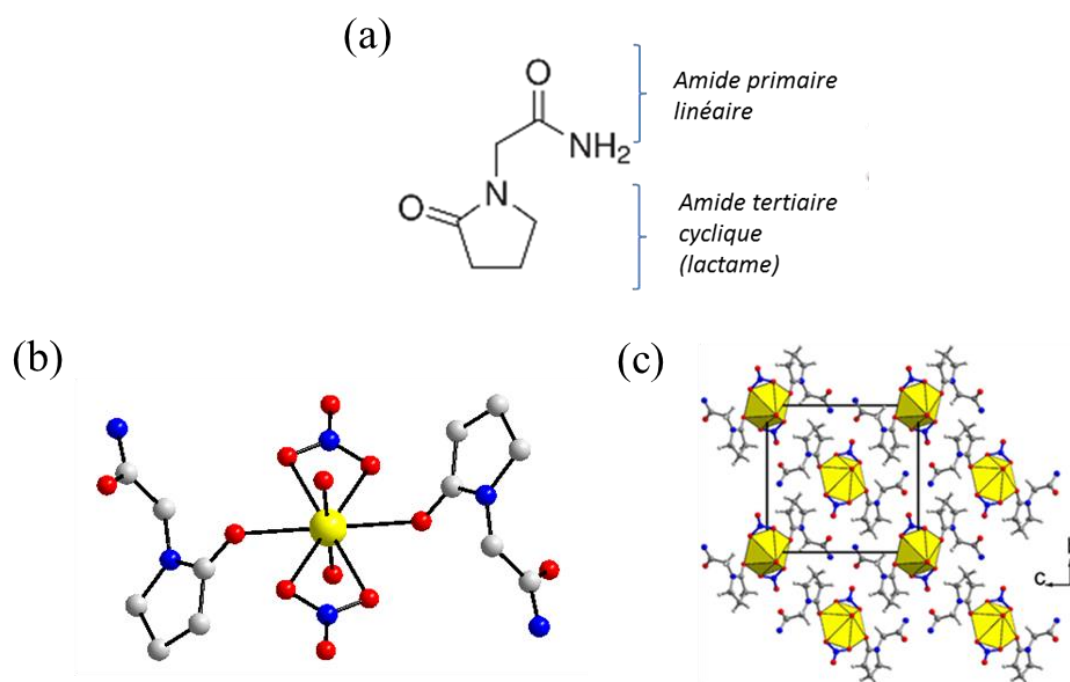


Figure 48 : Formule de la piracetam, représentation du complexe moléculaire $UO_2(pam)_2(NO_3)_2$ et vue de la structure selon l'axe *a*.

Ces trois complexes de coordination cristallisés présentent une formule générale $UO_2(L)_2(NO_3)_2$ similaire à la structure de la N-cyclohexylpyrrolidone avec l'ion uranyle [24]. Ces structures reflètent la bonne réactivité de l'uranium(VI) et avec différents amides. Néanmoins, les phases formées sont bien trop solubles dans les conditions de précipitation explorées (solubilité > [U]initiale soit 20 g.L⁻¹) pour être des ligands potentiellement intéressants pour cette étude.

L'évaporation d'autres solutions d'amides (acétamide, diacétamide, acétanilide ...) et de nitrate d'uranyle a également permis d'aboutir à la formation de cristaux. Cependant la qualité relativement mauvaise des cristaux formés n'a pas permis d'entreprendre une résolution structurale par diffraction des rayons X.

2.4 Acides aminés

2.4.1 Choix de la famille de molécules

Les amines sont des composés contenant un atome d'azote et représentent ainsi une grande catégorie de molécules organiques. Si une fonction carbonyle est présente sur le carbone alpha de la fonction amine, le composé est alors un amide, composés décrits dans le paragraphe précédent 2.3. En revanche, s'il s'agit d'une fonction carboxylique, ce composé est alors un **acide α -aminé**, fonction constituant la brique élémentaire de toutes les protéines. De manière générale, un acide aminé est donc une molécule comprenant à la fois une fonction amine et une fonction carboxylique (Figure 49).

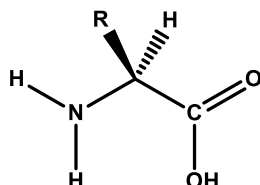
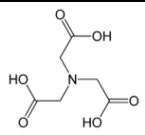
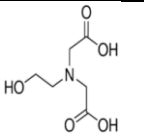
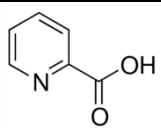
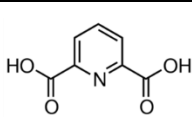


Figure 49 : Formule générale d'un acide aminé.

Ces composés constituent les éléments d'études portant sur les actinides et font surtout l'objet d'un brevet déposé en 1997 par Taylor *et al.* portant sur le retraitement de l'uranium et du plutonium [148]. Ce brevet se rapproche de la problématique de cette étude puisqu'il a pour but de simplifier les étapes de séparation de l'uranium et du plutonium du procédé PUREX et la différence de traitement entre ces deux actinides.

Les auteurs proposent ainsi d'utiliser un ligand capable de précipiter ensemble les actinides d'intérêt à l'issue des étapes de dissolution et purification des combustibles usés sans étape d'ajustement valentiel. Les principaux résultats sont décrits dans le Tableau 11. Cependant, aucune donnée expérimentale précise n'est mentionnée dans ce brevet à propos de l'acidité et des concentrations d'actinides initiales. Il est seulement précisé qu'une solution aqueuse contenant un acide aminé est ajoutée dans une solution d'actinides U(VI) ou Th(IV).

Tableau 11 : Principaux ligands étudiés par Taylor *et al.* et rendements de précipitation de l'uranium(VI) associés pour un rapport [ligand]/[U] = 1 [148].

Ligand				
Nom de la molécule	Acide nitrilotriacétique	Acide hydroxyéthyl-iminodiacétique	Acide picolinique	Acide dipicolinique
Rendement de précipitation de l'U(VI)	99 %	99 %	95 %	95%
Durée de la réaction	10 minutes	2 jours	Instantanée	30 minutes

2.4.2 Résultats des essais de précipitation de l'uranium(VI) par les acides aminés

Les résultats des rendements de précipitation élevés obtenus par Taylor *et al.* ont conduit à mener un certain nombre de tests avec les acides aminés lors de cette étude préliminaire. L'ensemble des molécules et le rendement de précipitation de l'uranium(VI) correspondant sont répertoriés dans le Tableau 12. Bien que le brevet de Taylor *et al.* indique que ces composés permettent de précipiter rapidement et quasi-quantitativement l'uranium et le thorium à leur degré d'oxydation les plus stables, aucune publication scientifique à ce sujet n'a pu être identifiée. De plus, cette proposition présente quelques inconvénients. Le procédé est décrit comme fonctionnant par *batch* et non de façon continue. De plus, il ne fait mention que de solutions aqueuses, sans préciser l'acidité à laquelle se déroule la précipitation ni les concentrations initiales d'actinides.

Parmi les molécules testées, les acides aminés simples, bien que solubles en milieu nitrique, n'ont pas permis de générer une précipitation de l'uranium(VI). Ainsi, l'**acide nitrilotriacétique** (NTA), cité par Taylor *et al.*, n'a dans un premier temps, pas permis la précipitation de l'ion uranyle. Cependant l'observation de la formation d'un précipité après plusieurs semaines a conduit à une nouvelle mesure du rendement de précipitation, estimée cette fois à 11,8 % de l'uranium(VI) introduit initialement traduisant une cinétique de précipitation extrêmement lente. De la même manière, l'**acide hydroxyéthyl-iminodiacétique** n'a pas permis de précipiter l'uranium(VI) dans les conditions explorées.

L'**acide 2,6-pyridinedicarboxylique**, appelé **acide dipicolinique** dans le reste de ce manuscrit, permet de précipiter 82,5% de l'uranium(VI) introduit initialement. Cette valeur présente le rendement de précipitation le plus élevé dans les conditions du screening initial. Il s'agit d'une molécule remarquable qui a été retenue comme système d'intérêt pour cette étude, et qui est décrit en détail dans le paragraphe 2.4.3. Au regard du résultat obtenu avec cette molécule durant le screening, des dérivés de celle-ci ont été envisagés durant ces travaux préliminaires, en faisant varier à la fois le nombre de groupements carboxylate ainsi que leur position sur le cycle aromatique (Figure 50).

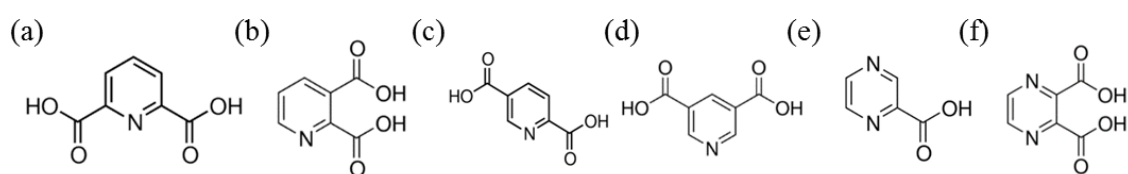


Figure 50 : Représentation schématique de l'acide dipicolinique (a) et de dérivés testés : Acide 2,3-Pyridinedicarboxylique (b), Acide 2,5-Pyridinedicarboxylique (c), Acide Pyridine-3,5-dicarboxylique (d), Acide Pyrazine-2-carboxylique (e) et Acide 2,3-Pyrazinedicarboxylique (f).

A la lecture des résultats rassemblés dans le Tableau 12, il apparaît en définitive que seul l'acide dipicolinique a permis une précipitation massive de l'uranium(VI) contrastant ainsi avec les résultats du brevet de Taylor *et al.*. Les résultats plus élevés présentés dans ce brevet proviennent sans doute de la précipitation de l'uranyle dans des conditions différentes de la présente étude, notamment à des acidités beaucoup plus faibles. Par exemple, l'**acide picolinique**, ne présentant qu'une fonction carboxylate, n'a permis aucune précipitation de l'uranium(VI) dans les conditions du screening, alors que Taylor le décrit comme un excellent candidat (rendement de précipitation de l'uranium(VI) supérieur à 95% et précipitation instantanée).

Tableau 12 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents acides aminés utilisés au cours de cette étude (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire $L/U = 1$).

Nom de la molécule	Classe de molécules	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
D,L-Serine	Acide aminé	<i>Aucun précipité dans le réacteur : ligand soluble dans les conditions du screening soit R(%) = 0</i>	
D,L-Leucine	Acide aminé		
B-Alanine	Acide aminé		
Acide D,L-Aspartique	Acide aminé		
Acide Iminodiacétique	Acide aminoacétique		
Acide N-(2-Hydroxyéthyl)-Éthylène-Diamine Triacétique	Acide aminoacétique		
Anhydride diéthylènetriaminopentaacétique	Acide aminoacétique		
Tétraacéthyléthylène Diamine	Acide aminoacétique		
Acide 2-Picolinique	Hétérocycle azoté		
Acide Nicotinique	Hétérocycle azoté		
Picolinate d'Éthyle	Hétérocycle azoté		
Acide oxonique (<i>sel de potassium</i>)	Hétérocycle azoté		
Iso Nicotinate d'éthyle	Hétérocycle azoté		
2-Pyridinecarboxaldéhyde	Hétérocycle azoté		
Acide 2,3-Pyridinedicarboxylique	Hétérocycle azoté		
Acide 2,3-Pyrazinedicarboxylique	Hétérocycle azoté		
Acide 4,5-Imidazole dicarboxylique	Hétérocycle azoté		
L-Histidine	Acide aminé		
L-Phénylalanine	Acide aminé	20 ± 2	0 %
L-Proline	Acide aminé	20 ± 2	0 %
Acide Nitrilotriacétique	Acide aminoacétique	17,7 ± 1,8	11,8 %
Acide N-(2-Hydroxyéthyl)iminodiacétique	Acide aminoacétique	20 ± 2	0 %
Acide Aminoacétique	Acide aminoacétique	19,6 ± 1,9	< 5 %
Acide Éthylène-Diamine-Tétra-Acétique	Acide aminoacétique	20 ± 2	0 %
Acide 1,3-Diamino-2-Propanol-Tétra-acétique	Acide aminoacétique	19,8 ± 1,9	< 5%
Acide Éthylène-Bis-Oxyéthylènenitrilo-Tétra-acétique	Acide aminoacétique	19,7 ± 1,9	< 5%
Acide 2,6-Pyridinedicarboxylique	Hétérocycle azoté	3,5 ± 0,4	82,5%
Acide 2,5-Pyridinedicarboxylique	Hétérocycle azoté	20 ± 2	0 %
Acide Pyridine-3,5-dicarboxylique	Hétérocycle azoté	19,5 ± 2	< 5 %
Acide Pyrazine-2-carboxylique	Hétérocycle azoté	19,2 ± 1,9	< 5 %
Acide 3,5-Pyrazole dicarboxylique	Hétérocycle azoté	20 ± 2	0 %
Imidazole dicarboxylique	Hétérocycle azoté	20 ± 2	0 %
Acide 5-Benzimidazolecarboxylique	Hétérocycle azoté	19,4 ± 1,9	< 5%
Acide Amino-1,2,4-triazole-5-carboxylique	Hétérocycle azoté	17,6 ± 1,8	12 %

2.4.3 Description du système d'intérêt issus des composés polyaminocarboxyliques

Parmi l'ensemble des ligands utilisés par Taylor *et al.*, l'**acide dipicolinique** (noté H_2dpa) semble se distinguer. En biologie, cette molécule est un des constituants de certaines spores, les rendant ainsi résistantes à la chaleur et aux radiations et laissant supposer une grande robustesse de ce ligand. De plus, il s'agit d'une molécule répandue dans les recherches menées sur les actinides. En effet, ce composé possède deux groupements carboxyliques et un noyau pyridine potentiellement chélatant, permettant d'aboutir à une grande variété de modes de coordination avec les métaux. De ce fait, des complexes de métaux lourds, de lanthanides et d'actinides sous différents degrés d'oxydation ont été mis à jour [149][150]. Sa composition dite « CHON » ne génère que des effluents gazeux facilement gérables lors de sa calcination, ce qui en fait une molécule d'intérêt pour ces travaux.

L'acide dipicolinique permet la précipitation de l'uranium(VI) avec un rendement de plus de 80% (Tableau 12), qui est équivalent à celui observé avec l'acide chloranilique (Tableau 8). Selon les essais indiqués dans le brevet de Taylor *et al.* [148], l'acide dipicolinique permet de précipiter 95% de l'uranium présent en solution et la totalité du thorium(IV), utilisé alors comme simulant du plutonium(IV). Cette observation laisse supposer que le rendement déterminé au cours de cette étude préliminaire peut être amélioré notamment en modifiant les conditions de précipitation. Deux composés à base d'uranium(VI) sont formés selon le rapport acide dipicolinique/uranium initial dans cette même étude : des cristaux jaunes se forment pour un rapport $[ligand]/[uranium] = 1$ en trente minutes environ, de formule $UO_2(dpa)(H_2O)$ et d'autres cristaux verdâtres de formule $[UO_2(Hdpa)_2] \cdot 4H_2O$ apparaissent en 120 minutes pour un rapport $[ligand]/[uranium] = 2$. Ces deux complexes cristallisent sans ajout de base initialement. D'autres structures à base d'uranium(VI) et d'acide dipicolinique sont répertoriées dans la littérature [151][152], montrant la richesse cristallographique possible avec ce ligand.

De plus, Andreev *et al.* ont synthétisé en 2010 **un composé à valence mixte d'uranium (IV)/(VI)** avec le ligand dipicolinate liant deux centres métalliques U(IV) et U(VI) présents au sein d'un unique complexe moléculaire (Figure 51). Ce composé, formé à partir d'oxalate d'uranium(IV) ($U(C_2O_4) \cdot 6H_2O$) et de dipicolinate de méthylimidazole ($HMeIm$) $_2(dpa)$, est de formule $(HMeIm)K[(UO_2)(H_2O)U(dpa)_4] \cdot 2H_2O$ [153]. Ce ligand permet ainsi de lier un centre tétravalent et un centre hexavalent au sein d'une même structure cristalline, ce qui en fait un cas unique dans la chimie des carboxylates.

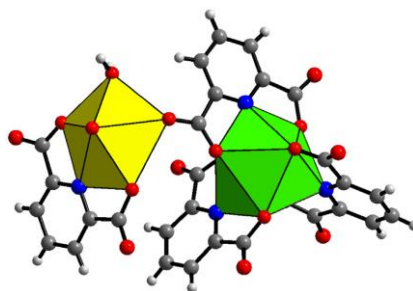


Figure 51 : Représentation structurale de l'anion $[(UO_2)(H_2O)U(dpa)_4]^{2-}$ dans la structure $(HMeIm)K[(UO_2)(H_2O)U(dpa)_4]$ [153].

En outre, il existe de nombreuses autres études impliquant l'acide dipicolinique et les actinides, en particulier avec les éléments transuraniens (Pu, Am, Cf, ...). En effet, une étude récente menée par Albrecht-Schmitt *et al.* a révélé la cristallisation de complexes impliquant des élémentstransplutoniens tels que l'américium, le curium et le californium mis en contact avec l'acide dipicolinique (Figure 52) [154]. Les composés formés sont isotypes et de formules $An(Hdpa)_3 \cdot H_2O$, dans lesquels les actinides trivalents sont reliés à trois ligands *Hdpa* monoprotonés tridentates. D'autres travaux de la même équipe datant de 2017 ont permis d'aboutir à la formation de composés à valence mixtes Pu(III)/Pu(IV) avec l'acide dipicolinique au sein d'un unique complexe moléculaire [155].

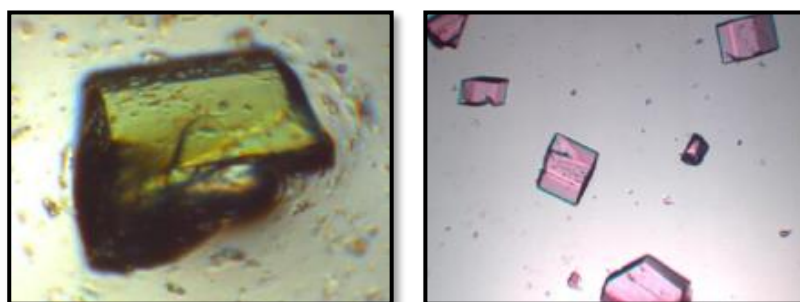


Figure 52 : Cristaux de $Cf(Hdpa)_3 \cdot H_2O$ (à gauche) et $Am(Hdpa)_3 \cdot H_2O$ (à droite)[154].

L'acide dipicolinique peut donc réagir avec l'ensemble des degrés d'oxydation usuels des actinides (de +III à +VI). Yusev *et al.* se sont intéressés à la complexation des actinides tétravalents, pentavalents et hexavalents par l'acide dipicolinique. Une étude par spectrophotométrie montre que les actinides tétravalents forment des complexes particulièrement stables en solution nitrique [156]. Des cristaux de ces composés ont été obtenus à partir d'acide dipicolinique et de cation imidazolium. A partir d'une solution de pH environ égal à 2, des cristaux d'actinides pentavalents de formule $Li_3[AnO_2(dpa)_2] \cdot nH_2O$ ($n = 4$ et 6) et ($An = Np, Pu$ et Am) ont été synthétisés [157]. Il a été montré que l'acide dipicolinique peut former des complexes d'actinides hexavalents de formules $AnO_2(dpa)$ et $AnO_2(dpa)_2^{2-}$ ($An = U, Np, Pu$) qui ont également été caractérisés par Yusev *et al.* [158].

En termes d'applications, des dérivés de l'acide dipicolinique permettent d'extraire les actinides lourds [159] et l'uranium en milieu nitrique [160]. De la même manière qu'avec l'acide chloranilique, l'acide dipicolinique peut trouver une application pratique en voltampérométrie à redissolution cathodique. Il est ainsi possible de détecter l'uranium sélectivement et rapidement jusqu'à de très basses concentrations de l'ordre du microgramme par litre, dénotant une nouvelle fois une forte affinité de l'acide dipicolinique avec l'ion uranyle [161].

En conclusion, l'acide dipicolinique est un ligand organique bien référencé dans la littérature, à la fois pour sa robustesse, sa capacité à faire précipiter massivement l'uranium et le thorium, mais aussi pour sa capacité à se lier aux actinides de différents degrés d'oxydation. L'utilisation de cette molécule a ainsi fait l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre III de ce manuscrit.

2.5 Autres familles de ligands organiques

D'autres familles de molécules ont été explorées au cours cette prospection et mais n'ont montré qu'une très faible efficacité pour la précipitation de l'uranium(VI). Ces ligands peuvent être regroupés selon trois familles : les composés soufrés, les composés aminés, et les macromolécules naturelles. Cette partie décrit ces différentes classes de molécules utilisées pour la précipitation de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle en milieu acide nitrique 0,5 mol.L⁻¹.

2.5.1 Composés soufrés : Cas de l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique

Le soufre est un atome donneur tel que l'azote ou l'oxygène et permet ainsi la complexation de cations. Quelques molécules comprenant un atome de soufre ont donc été testées dans cette étude bien que ces ligands ne soient pas de composition « CHON ». Parmi les composés utilisés, seul l'**acide thiophène-2,5-dicarboxylique** a permis une précipitation de l'uranium(VI) avec un rendement de 18% massique. Ce composé est, par exemple, connu pour former une structure à base d'uranium(VI) lorsqu'il est placé avec des ligands N-donneur comme la 2,2':6,2'-terpyridine ou son dérivé chloré [162]. L'ensemble des cinq ligands soufrés testés et le rendement de précipitation de l'uranium(VI) correspondant sont répertoriés dans le Tableau 13.

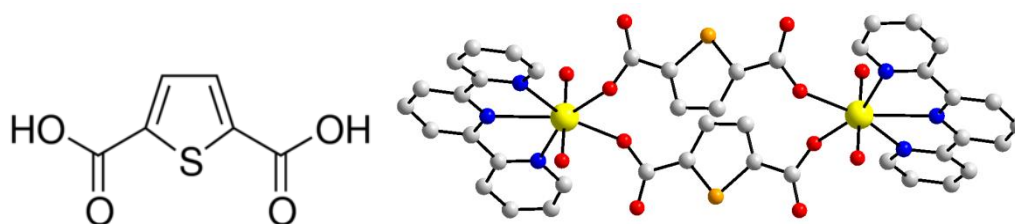


Figure 53 : Représentation de l'acide thiophène-2,5-dicarboxylique et de la structure formée à base d'uranium(VI) [162].

Néanmoins, compte tenu du rendement de précipitation mesuré relativement faible et de la présence de soufre dans le ligand, ce composé n'a pas été retenu comme système d'intérêt pour cette étude. En effet, le soufre est un composé susceptible d'être un élément intrusif dans l'oxyde lors de l'étape de calcination ou de se dégager sous la forme de gaz toxiques (H₂S) et/ou corrosif. Il est cependant intéressant de noter la similitude structurale entre ce dicarboxylate et l'acide dipicolinique (paragraphe 2.4.3), reflétant une configuration favorable pour la précipitation de l'uranium(VI) (Figure 53).

Tableau 13 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents ligands soufrés utilisés au cours de cette étude (Conditions de synthèse : [U] = 20 g.L⁻¹, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	[U] _{exp} (en g.L ⁻¹)	R(%)
2-Thiophèncarboxamide	20 ± 2	0 %
Acide Thiophène-2,5-dicarboxylique	16,3 ± 1,6	18%
5-Méthyl-2-ThiophèneCarboxaldéhyde	20 ± 2	0 %
Thénoyltrifluoroacétone	20 ± 2	0 %
Acide 2-Aminothiazole-4-yl Acétique	20 ± 2	0 %

2.5.2 Composés aminés : Cas des dipyrrométhanes

Différentes amines, présentant un atome N-donneur, ont été testées au cours cette étude préliminaire mais n'ont pas permis de précipiter l'uranium(VI). Cependant, des molécules à base d'amines plus complexes, du type porphyrines, sont répertoriées et font l'objet d'un article de revue par Sessler *et al.* [163]. Les porphyrines sont des molécules polycycliques responsables du transport du dioxygène dans l'organisme car rentrant dans la composition de l'hémoglobine. Elles sont constituées de quatre briques élémentaires pyrroles reliées entre elles. La synthèse de ces composés passe par l'association de deux briques élémentaires pyrroles formant ainsi des dipyrroles ou des dipyrrométhanes selon le degré d'insaturation (Figure 54).

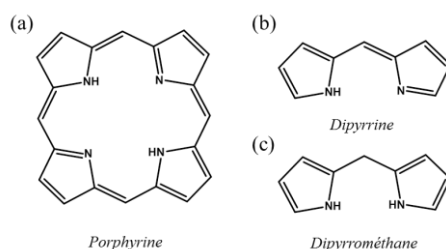


Figure 54 : Formules générales des porphyrines (a), des dipyrroles (b) et des dipyrrométhanes (c).

Les porphyrines ont la particularité de présenter une cavité centrale au sein de laquelle peuvent se lier différents cations comme les éthers-couronnes. Relativement peu de données concernent l'association de lanthanides et d'actinides avec cette famille de molécules, bien qu'une publication rapporte la cristallisation du thorium(IV) par un dérivé de porphyrine [164]. Cette cristallisation est réalisée sous atmosphère inerte (argon) afin d'éviter toute dégradation du ligand. Le précurseur ThCl_4 est mis en contact du porphyrine dans du benzonitrile afin de former un composé intermédiaire. Celui-ci est ajouté à une solution contenant de l'acétylacétonate de sodium dans du tétrahydrofurane (THF). Après recristallisation dans du chloroforme, il en résulte des cristaux dans lesquels le thorium se retrouve au centre de l'unité porphyrine. La sphère de coordination du thorium est alors complétée par deux groupements acétylacétonate. Il s'agit ainsi d'un composé se formant dans des conditions particulières d'atmosphère et de solvant, éloignées des conditions chimiques de cette étude.

Parmi les nombreux dérivés possibles décrits dans les articles des équipes canadiennes de Wood *et al.* [165] et Jasat *et al.* [166], il peut être cité la molécule de **5-phényldipyrrométhane**, qui permet de complexer différents éléments tels que le fer(III) ou le cobalt(III) par exemple. Cette molécule n'étant pas directement accessible dans le commerce, sa synthèse a été entreprise au laboratoire (Figure 55) à partir de benzaldéhyde placé dans un large excès de pyrrole selon la méthode de Lindsey *et al.* [167].

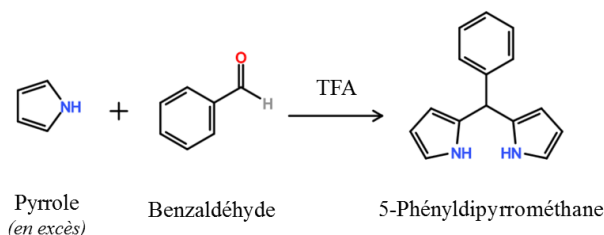


Figure 55 : Synthèse de la 5-phényldipyrrométhane selon la méthode de Lindsey *et al.* [167].

Le protocole de synthèse de la molécule est décrit plus en détail dans l'annexe IV de ce manuscrit. Une fois obtenue, la molécule de 5-phényldipyrrométhane a permis la précipitation d'environ 30% de l'uranium(VI). Malgré un rendement de précipitation relativement élevé par rapport à l'ensemble des molécules testées, celle-ci n'a cependant pas été retenue dans la suite de cette étude, en raison de sa décomposition sous les effets de la lumière et de l'air ambiant. L'ensemble des composés aminés utilisés et le rendement de précipitation de l'uranium(VI) associé sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différents ligands aminés utilisés au cours de cette étude (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
2-4-6-Collidine	<i>Aucun précipité dans le réacteur :</i> ligand soluble dans les conditions du screening soit $R(\%) = 0$	
1-Adamantaneamine		
Nitrate de guanidine		
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane		
5,5'-Diméthyl-2,2'-dipyridil		
s-Triazine		
(4-Aminobenzoyl)hydrazide		
Benzoylhydrazine		
4-Amino-4H-1,2,4-Triazole		
2-Amino-3-hydroxypyridine		
1,3-Diméthyl-2-nitrobenzène		
Ethyl 4-aminobenzoate		
3-Pyridinealdoxime		
2-Méthylimidazole		
Acétoneoxime		
Salicylaldoxime		
4-Méthoxybenzhydrazide	20 ± 2	0 %
(2-Aminobenzoyl)hydrazide	20 ± 2	0 %
Oxalyl dihydrazide	$19,1 \pm 1,9$	< 5 %
Térephtalonitrile	$18,1 \pm 1,8$	< 10%
5-phényldipyrrométhane	$14,1 \pm 1,4$	29%
Cupferron	$17 \pm 1,7$	15%
Mélatamine	20 ± 2	0 %
1-10 Diaminodécane	$18,1 \pm 1,8$	< 10 %
4,5-Diamino-6-Hydroxy-2-mercaptopyrimidine	$19,7 \pm 2$	< 5%
Diphénylamine	$17 \pm 1,7$	15%

2.5.3 Macromolécules naturelles : Cas de l'acide humique

Les substances humiques sont les constituants majeurs de la matière organique contenue dans les sols. Ces substances se forment suite à la dégradation et à la transformation de la matière végétale, et sont présentes dans tous les écosystèmes sous forme de macromolécules carbonées [168]. Ces macromolécules possèdent des propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques étant donné la nature acide de leurs groupes fonctionnels O-/N-donneur leur conférant un caractère anionique. Les substances humiques jouent ainsi un rôle fondamental dans les processus de consommation et de relâchement des ions métalliques en milieu naturel. Ce rôle est assuré par la présence simultanée de nombreux sites chélatants introduits précédemment (fonction acide carboxylique, phénolique, amine, hydroxy) dans leur structure.

MacCarthy proposent de classer les substances humiques selon trois fractions classiquement mises en évidence [169] : l'humine, fraction de couleur noire, insoluble dans l'eau quelle que soit la valeur de pH, les acides humiques (AH), bruns ou noirs, solubles en milieu basique et faiblement soluble dans le domaine des pH acides ($\text{pH} < 2$) et les acides fulviques (AF), de couleur jaune, solubles dans l'eau quelle que soit la valeur de pH (Figure 56).

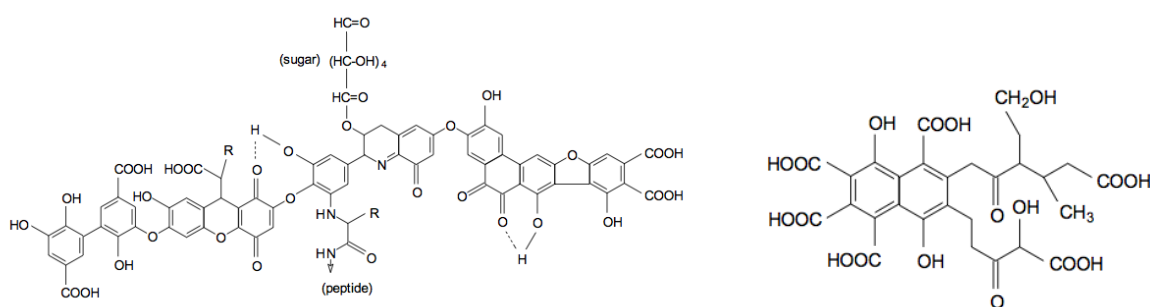


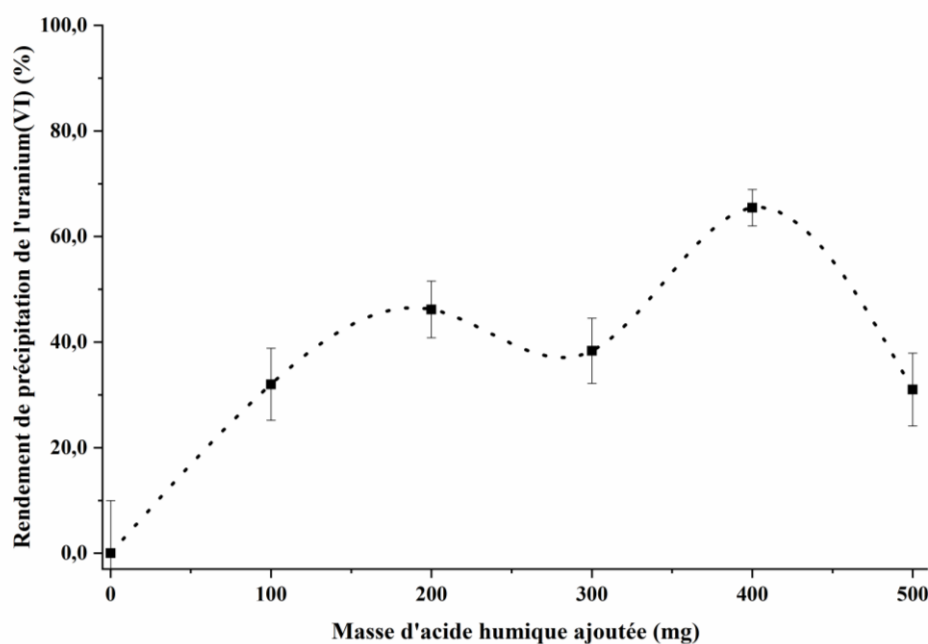
Figure 56 : Exemples de modèles structuraux d'acide humique (à gauche) et d'acide fulvique (à droite).

Il a ainsi été décidé d'utiliser quelques-unes de ces molécules pour la précipitation de l'uranium(VI). Seul **l'acide humique** a permis l'observation d'une chute de la concentration de l'ion uranyle dans le filtrat à l'issue des essais. Une étude sur la capacité de liaison des substances humiques avec l'ion uranyle a été menée au CEA dans les années 60 [170]. L'étude montre que les acides humiques fixent l'uranium sous forme uranyle. Au contact de solutions uranifères peu concentrées, l'acide humique est capable de fixer l'uranium avec un rendement extractif supérieur à 95 %. Dans tous les cas, la fixation de l'uranium par les acides humiques ainsi préparés correspond à une **biosorption** des cations uranyle. La biosorption est un processus physico-chimique naturel, n'ayant pas besoin d'énergie, agissant chez certaines espèces de plantes ou d'animaux, et permettant de concentrer passivement certains métaux ou radionucléides, afin de les piéger [171]. L'ensemble des macromolécules naturelles utilisées et le rendement de précipitation de l'uranium(VI) associé sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) par les différentes molécules « naturelles » utilisées durant cette étude (Conditions de synthèse : $[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport molaire L/U = 1).

Nom de la molécule	$[U]_{\text{exp}}$ (en g.L^{-1})	R(%)
Acide tannique	<i>Aucun précipité dans le réacteur : ligand soluble dans les conditions du screening soit R(%) = 0</i>	
Acide fulvique		
Acide humique	13,6 ± 1,4	32%
Lignine alcaline	20 ± 2	0 %

La structure non homogène des acides humiques et fulviques ne permet pas d'établir une formulation clairement définie. Cette hétérogénéité est issue du milieu de formation des substances humiques qui dépend du pH des sols, de la température etc. et dont les mécanismes sont encore mal définis. Ainsi, il n'est pas possible d'appliquer un rapport [ligand]/[U] exact et il a été décidé dans ce cas de faire varier la masse d'acide humique introduite (0-500 mg) et de mesurer le rendement de précipitation de l'uranium(VI) à partir d'une solution d'acide nitrique $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, avec une concentration d'uranium(VI) fixée à 20 g.L^{-1} , après 24 heures de réaction (Figure 57).

Figure 57 : Rendement de précipitation de l'uranium(VI) mesuré en fonction de la masse d'acide humique introduite initialement à partir d'une solution d'acide nitrique $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Bien qu'il ait été possible de mesurer une baisse important de la concentration d'uranium(VI) dans le filtrat après 24 heures de réaction (*jusqu'à plus de 60% de l'uranium(VI) introduit initialement*), l'acide humique n'a pas été retenu comme un système d'intérêt. En effet, il a été observé un problème de répétabilité des résultats de précipitation et ce système reste difficile à étudier en raison de la connaissance partielle de la formulation exacte de ces molécules dérivées des acides humiques.

3. Bilan du screening de molécules et systèmes retenus

Le premier objectif de l'étude était d'identifier des molécules organiques (L) capables de précipiter massivement l'uranium(VI) en milieu acide nitrique concentré. Afin de déterminer des systèmes d'intérêt, une prospection a ainsi été menée sur plus de 160 ligands appartenant à différentes familles de ligands organiques (acides carboxyliques, amides, amines...) (Figure 58). La plupart de ces espèces organiques avait été rapportée dans la littérature, mais dans des conditions d'acidité moins sévères. Le facteur discriminant de cette étude fut l'examen systématique de la réactivité de ces ligands organiques dans des solutions aqueuses d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

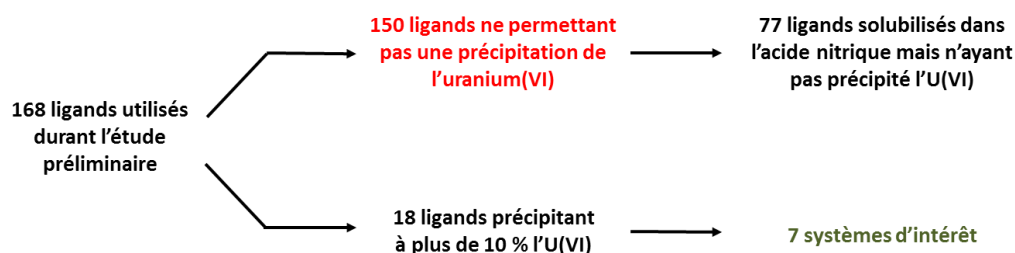


Figure 58 : Bilan de la recherche de l'étude préliminaire.

Pour rappel, cette évaluation n'a considéré, dans un premier temps, que le rendement de précipitation de l'uranium(VI) à $T = 50^\circ\text{C}$ après un temps fixé à 24 heures jugé suffisant pour atteindre l'équilibre, et un rapport molaire arbitraire U/L fixé à 1. Sur l'ensemble des **168 ligands** cités dans ce chapitre, différentes situations ont été observées :

- L'emploi d'une grande majorité des molécules organiques n'a pas induit la précipitation de l'uranium(VI) puisque **150 d'entre elles ont abouti à un rendement nul ou inférieur à 10%**. Il est important de relever que sur les molécules n'ayant pas abouti à une précipitation, une grande partie d'entre elles ne se sont pas solubilisées totalement dans le milieu nitrique. Ainsi, outre la capacité des ligands à récupérer intégralement l'uranium(VI), l'insolubilité des ligands considérés dans l'acide nitrique concentré est l'une des autres principales difficultés de cette étude.
- Seules 18 molécules ont permis de constater une diminution de plus de 10% de la concentration initiale fixée en nitrate d'uranyle. Parmi ces molécules, trois ligands n'ont pas été retenus malgré une valeur de précipitation relativement élevée de l'ion uranyle : **l'acide rhodizonique** n'a pas été conservé car n'étant disponible que sous la forme de sels ; **l'acide humique**, en raison du manque de répétabilité des essais de précipitation dû à une formulation peu précise du composé ; et enfin **le 5-phényldipyrrrométhane** étant donné sa relative instabilité à la lumière et à l'air. Le rendement de précipitation trop faible mesuré pour les autres molécules (entre 10% et 20% de l'uranium(VI) introduit initialement) ont conduit à ne pas les retenir pour la suite de cette étude.
- Sept ligands se sont avérés capables de précipiter significativement l'uranium(VI) en milieu acide nitrique et ont donc été retenus pour la suite de cette étude. Ainsi, malgré de nombreuses molécules sélectionnées et testées sur la base des données de la littérature, il apparaît que moins de 5 % de celles-ci se sont montrées capables de faire précipiter massivement l'uranium(VI) dans les conditions opératoires. Cette faible proportion souligne la difficulté à trouver un précipitant organique efficace de l'ion uranyle en milieu acide.

Parmi les ligands organiques étudiés dans la suite de ces travaux (Figure 59), **l'acide oxalique** a été retenu comme composé de référence pour sa capacité à faire précipiter quantitativement le plutonium(IV). Une autre molécule possédant des fonctions carboxylate, **l'acide dipicolinique**, a été décrite dans la littérature comme une espèce capable de former des complexes de coordination cristallisés à valence mixte dans le cas de l'uranium (couple U(VI)/U(IV)) [153] ou du plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) [155], et a permis dans cette étude de faire précipiter plus de 80% de l'uranium(VI) introduit initialement.

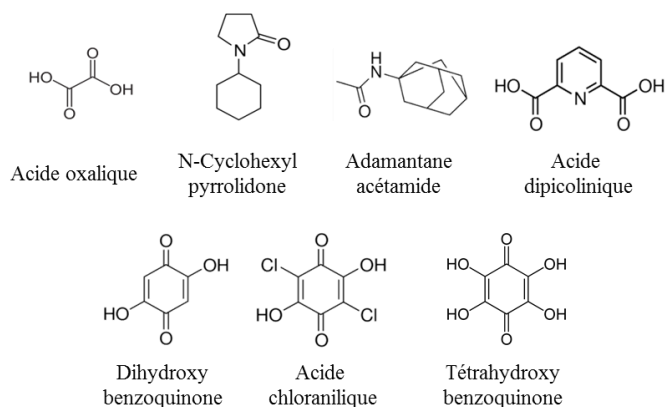


Figure 59 : Ligands organiques permettant la précipitation de l'uranium(VI) identifiés au cours de cette étude préliminaire.

Des dérivés de benzoquinone ont également été retenus. Certes, les benzoquinones simples ne permettent pas une complexation de l'uranium(VI) mais les dihydroxybenzoquinones possédant deux fonctions alcool supplémentaires sont des molécules possédant une configuration favorable à la complexation de l'uranium. Ces composés présentent une architecture moléculaire relativement proche de celle de l'acide oxalique, si l'on considère « l'insertion » de groupements fonctionnels supplémentaires. Il apparaît ainsi que les trois dérivés de dihydroxybenzoquinones prospectés (**dihydroxybenzoquinone**, **acide chloranilique**, **tétrahydroxybenzoquinone**) présentent de bons rendements de précipitation (55-82%), laissant apparaître les dihydroxybenzoquinones comme une famille d'intérêt pour cette étude.

La **N-cyclohexylpyrrolidone** est une molécule qui a fait l'objet d'importantes recherches concernant la précipitation quantitative de l'uranium(VI) en milieu nitrique. Cette molécule a également été considérée au cours de cette première évaluation et retenue comme système d'intérêt. Enfin, parmi les familles étudiées au cours de cette étude, quelques amides ont permis la cristallisation de l'ion uranyle dans des complexes de coordination moléculaires dont la structure atomique a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristaux. Ces composés ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle, reflétant la forte solubilité de ces complexes en milieu acide. Finalement, la suite des investigations a permis d'identifier des amides à caractère hydrophobe, conduisant à la précipitation d'ion uranyle dont notamment **l'adamantane acétamide**.

Les systèmes chimiques ligand-uranyle permettant une précipitation de l'uranium(VI) étant établis, la poursuite de l'évaluation des autres critères (cinétique de précipitation de l'uranium(VI), précipitation d'un actinide tétravalent, solubilité de la molécule organique...) mentionnés dans la première partie du chapitre a ensuite été réalisée et fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit.

CHAPITRE III

Études des paramètres
influençant la précipitation du
nitrate d'uranyle à partir d'une
sélection de ligands organiques

CHAPITRE III

Études des paramètres influençant la précipitation du nitrate d'uranyle à partir d'une sélection de ligands organiques

À la suite de la prospection des ligands organiques, sept molécules ont été sélectionnées pour leur capacité à précipiter l'uranium(VI) avec des rendements significatifs (acide oxalique, N-cyclohexylpyrrolidone, acide dipicolinique, adamantane acétamide, et dérivés de dihydroxybenzoinone). Cette série d'expériences préliminaires avait été réalisée avec une acidité nitrique donnée ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et un rapport molaire Ligand/U arbitrairement fixé à 1. Ce chapitre décrit l'ensemble des études menées sur les différents ligands organiques choisis afin de déterminer le système le plus robuste en vue d'une transposition au plutonium(IV).

Après avoir caractérisé les précipités obtenus au cours de l'étape de présélection, la quantité de ligands initialement introduite a été optimisée afin d'obtenir le rendement de précipitation de l'uranium(VI) maximal. D'autres paramètres ont également été évalués, tels que la cinétique de précipitation de l'ion uranyle, la solubilité en milieu acide nitrique des molécules organiques ciblées ainsi que la résistance à l'acidité des différentes phases formées. Les investigations ont été étendues à l'étude de la précipitation du thorium(IV), simulant du plutonium(IV), afin de vérifier si les ligands organiques retenus étaient capables de co-précipiter les cations d'actinides au degré tétravalent. Enfin, une première évaluation de la décomposition thermique des phases précipitées a été réalisée par calcination sous air.

1. Caractérisations des précipités obtenus (Diffraction RX et MEB)

A l'issue de l'étape de présélection des molécules organiques, la caractérisation des différents composés solides précipités obtenus a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre afin de vérifier s'ils ont déjà été répertoriés dans la littérature et de vérifier leur pureté. Pour les solides cristallisés non identifiés, des essais complémentaires de cristallisation ont été menés en parallèle afin de synthétiser des cristaux de qualité suffisante pour permettre la détermination de leur structure cristalline par analyse par diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans un second temps, la microscopie électronique à balayage a été mise en œuvre afin de déterminer la taille et la morphologie des particules précipitées. Il est important de souligner que les composés ont été formés par précipitation statique (c'est-à-dire sans agitation), ce qui conduit à une cristallisation ralentie et favorise donc la croissance cristalline de composés présentant une taille importante (généralement supérieure à $100 \mu\text{m}$).

1.1 Acide oxalique – Formation de l'oxalate d'uranyle $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La réaction d'une solution de nitrate d'uranyle ($[\text{U}] = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) avec l'acide oxalique dans l'acide nitrique ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) conduit à la formation d'une poudre jaune (rendement de précipitation égal à 36% pour le rapport $[\text{L}]/[\text{U}] = 1$, voir paragraphe 2). L'analyse par diffraction des rayons X de cet échantillon pulvérulent permet de confirmer la nature de l'oxalate d'uranyle hydraté avec la formulation générale $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [86] (système cristallin monoclinique $P2_1/c$), mentionnée dans le premier chapitre (voir Chapitre I – paragraphe 2.1.1). La comparaison du diffractogramme RX expérimental de la phase précipitée à celui simulé à partir de la structure cristalline [86] indique que la poudre est monophasée (Figure 60).

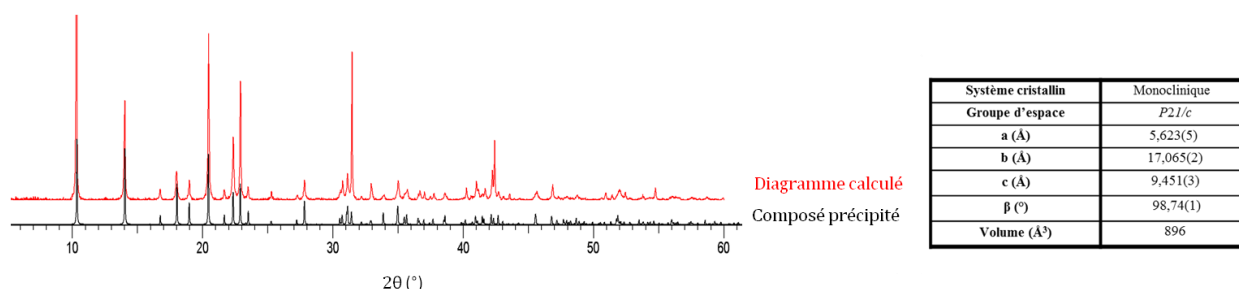


Figure 60 : Diffractogramme DRX du composé issu de la réaction avec acide l'oxalique (en noir), en comparaison avec celui de la phase $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en rouge) et données cristallographiques (à droite).

L'examen de la structure cristalline de $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ indique que l'ion uranyle cristallise dans une géométrie de bipyramide à base pentagonale de coordinence VII (Figure 61). Les centres uranyle sont ainsi reliés par l'intermédiaire de deux molécules d'oxalate bis-bidentates, placées dans le plan pentagonal et formant des chaînes de longueur infinie se développant selon l'axe c . Une molécule d'eau terminale complète le plan pentagonal de la bipyramide, avec les deux liaisons $\text{U}=\text{O}$ perpendiculaires, classiques de l'ion uranyle.

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de montrer que la phase $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ précipite sous la forme de plaquettes de plusieurs centaines de micromètres de longueur. Ces plaquettes largement agglomérées sont très fines, puisque ne faisant qu'à peine quelques micromètres d'épaisseur et s'apparentent alors à des feuillets.

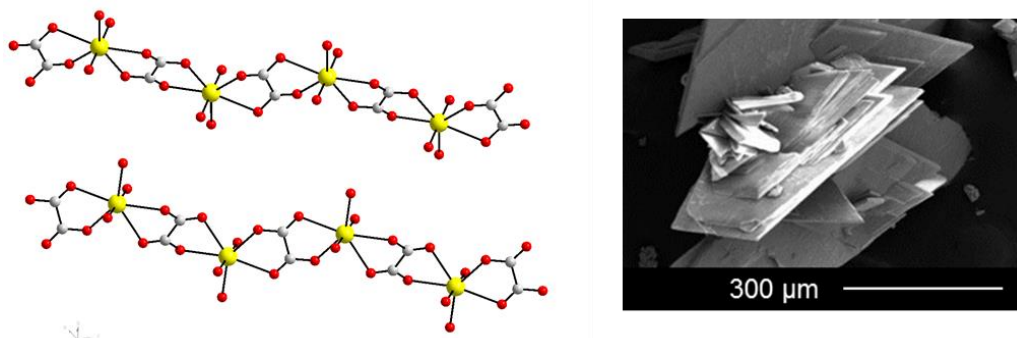


Figure 61 : Représentation de la structure atomique de la phase $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (à gauche) et micrographie par microscopie électronique à balayage du composé précipité (à droite).

1.2 N-cyclohexylpyrrolidone – Formation de phases polymorphiques $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$

Dans les conditions de synthèse retenues pour l'étape de présélection ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NCP}]/[\text{U}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, durée de synthèse de 24 heures), l'emploi de la N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) a permis de précipiter l'ion uranylesous la forme d'une phase cristallisée bien définie avec la formule $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ par Ikeda *et al.* [24]. Ce solide est décrit dans une symétrie triclinique $P-1$ par ces auteurs. Cependant, au cours de cette étude (rapport U/L > 1, $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, paragraphe 2.4), il a été mis en évidence l'existence d'un second composé, proche de son analogue au plutonium(VI) et cristallisant dans une symétrie monoclinique $P2_1/c$ (Figure 62).

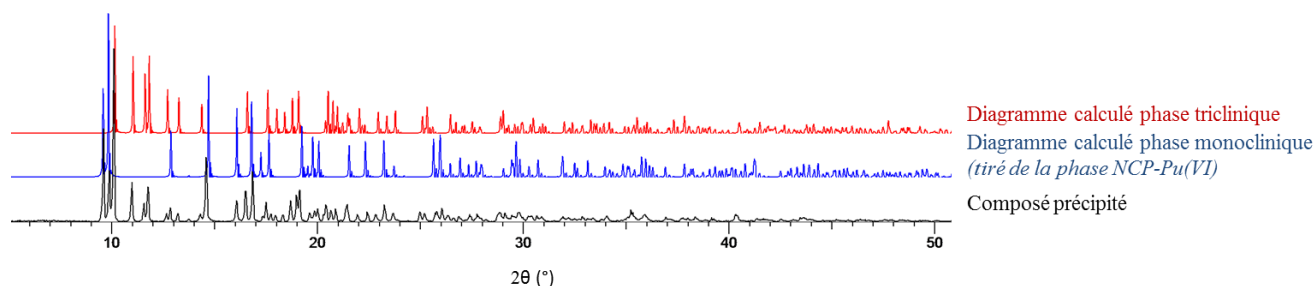


Figure 62 : Diffractogramme RX du précipité obtenu avec la N-cyclohexylpyrrolidone (en noir), en comparaison avec les diagrammes calculés des phases $\text{AnO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique (en bleu) et triclinique (en rouge).

Cette seconde phase monoclinique correspond à une phase isotype à celle publiée avec l'ion plutonyle Pu(VI) de formule similaire $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ [29]. L'ensemble des données cristallographiques de ces deux structures est présenté dans le Tableau 16. Ainsi, avec la N-cyclohexylpyrrolidone, il est possible de faire précipiter le nitrate d'uranyle dans un mélange de solides de formule commune $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ avec deux systèmes cristallins distincts.

Tableau 16 : Données cristallographiques issues de la littérature des phases formées avec la N-cyclohexylpyrrolidone associée à l'ion uranyle [24] et à l'ion plutonyle [29].

Cation	Système	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)	Angle U-O-C (°)
U(VI)	Triclinique $P-1$	8,679(1)	8,849(1)	9,752(1)	113,86(1)	93,31(1)	109,06(1)	631,6(1)	149,3(5)
Pu(VI)	Monoclinique $P2_1/c$	7,024(1)	18,431(1)	10,510(1)	90	102,255(2)	90	1329,5(2)	133,7(5)

Dans les deux cas, ces structures se présentent sous la forme de clusters monodimensionnels semblables. L'ion uranyle cristallise dans une bipyramide à base hexagonale et est relié à deux molécules de N-cyclohexylpyrrolidone, en position *trans*. La sphère de coordination du cation est complétée par deux groupements nitrate NO_3^- . La seule différence est la conformation des ligands organiques vis-à-vis de la base hexagonale de la bipyramide, qui induit un changement de symétrie, et l'existence de deux phases polymorphiques.

En effet, si l'on considère l'orientation des molécules de NCP autour de l'ion actinyle, le plan du cycle est aligné dans le plan équatorial de l'ion uranyle pour la phase triclinique et perpendiculaire pour la phase monoclinique (Figure 63). De plus, dans le cas de la phase triclinique, l'angle formé entre l'atome d'uranium, l'atome d'oxygène de la NCP et le carbone de la fonction amide est de $149,3^\circ$ alors qu'il est de $133,7^\circ$ dans le cas de la phase monoclinique.

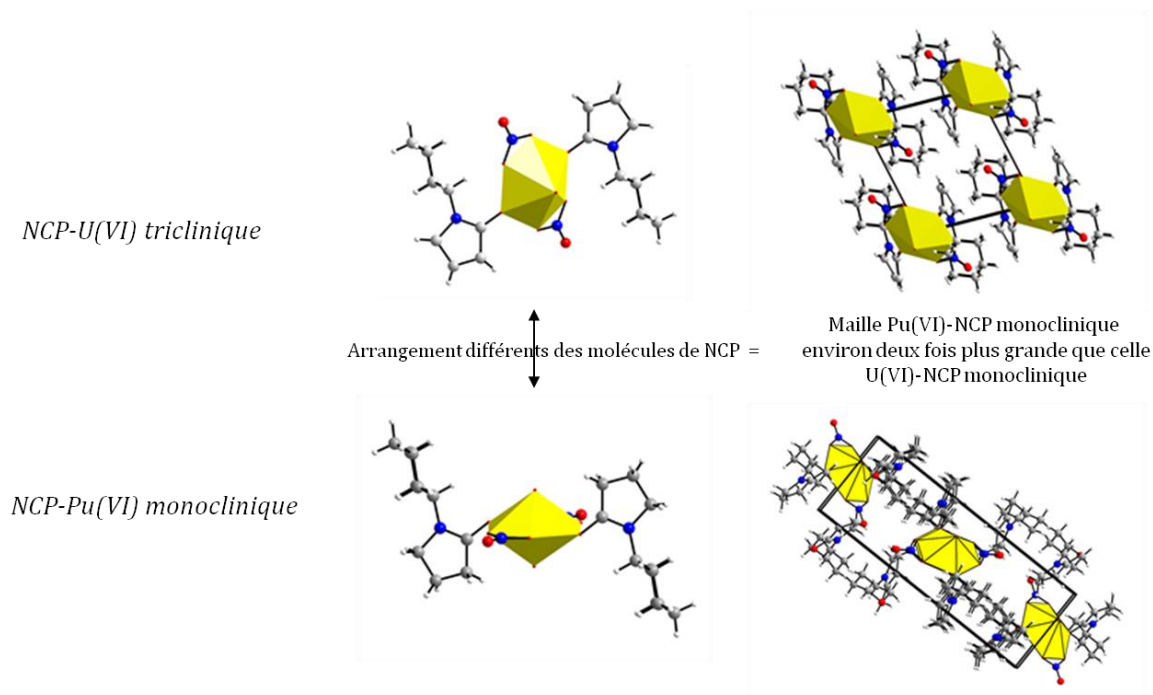


Figure 63 : Comparaison des deux structures cristallines $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (triclinique *P*-1 [24]) et $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (monoclinique $P2_1/c$ [29]).

L'analyse par microscopie électronique à balayage du solide précipité dans les conditions du screening permet de montrer que les composés $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ cristallisent sous la forme de gros blocs de plusieurs centaines de micromètres. Les différents clichés réalisés n'ont pas permis d'observer une différence de morphologie apparente entre les deux phases formées triclinique et monoclinique (Figure 64). Il est à souligner que l'équipe de Ikeda, à l'origine de ces travaux avec la NCP, n'avait pas mentionné l'existence de ce possible polytypisme pour la phase de formulation $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$. L'existence de celui-ci est discutée plus en détails dans le paragraphe 6.5 de ce chapitre ainsi que dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre IV.

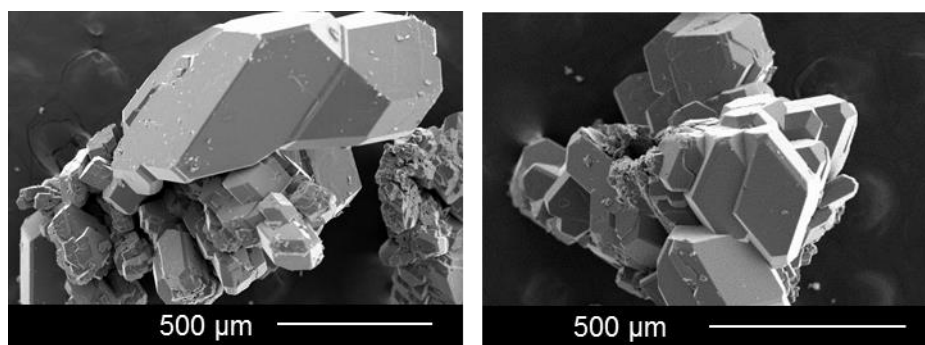


Figure 64 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du mélange des composés $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$.

1.3 Acide dipicolinique – Formation de $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Dans les conditions de l'étape de présélection ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]/[\text{U}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, durée de synthèse de 24 heures), la réaction d'une solution de nitrate d'uranyle avec l'acide dipicolinique donne lieu à la formation du précipité cristallisé $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, qui est référencé dans la littérature [151]. Dans cette structure, l'ion uranyle est en coordination VII et est relié à une première molécule d'acide dipicolinique par deux atomes d'oxygène et un atome d'azote. Il est également connecté à une seconde molécule d'acide dipicolinique par l'intermédiaire d'un seul pont oxo d'un des groupements carboxylate, qui adopte un mode de liaison bidentate, et permet ainsi la formation d'une file infinie uranyle-dipicolinate. Enfin, une molécule d'eau complète la sphère de coordination de l'ion uranyle. Cet ensemble permet de former des chaînons hélicoïdaux parallèles à l'axe 6_1 (Figure 65).

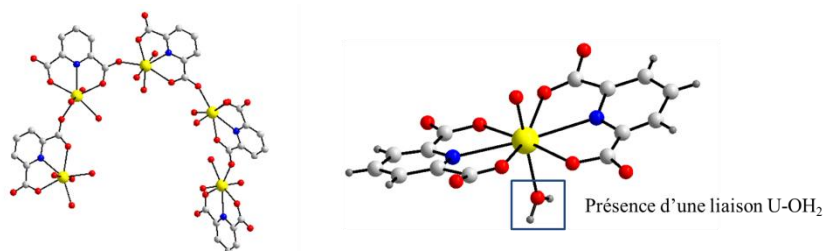


Figure 65 : Représentation d'un fragment de chaîne de la structure atomique de la phase $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ [151] (à gauche) de la structure atomique de la phase $\text{U}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{dpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (à droite) [172].

De plus, lors de l'étude de l'influence du rapport molaire $[\text{ligand}]/[\text{U}]$ (voir paragraphe 2), il a été constaté que ce ligand peut faire précipiter l'uranium(VI) dans différentes phases cristallines, puisqu'une signature DRX différente a pu être relevée dans le cas d'ajout d'un équivalent molaire de ligand supplémentaire (Figure 66).

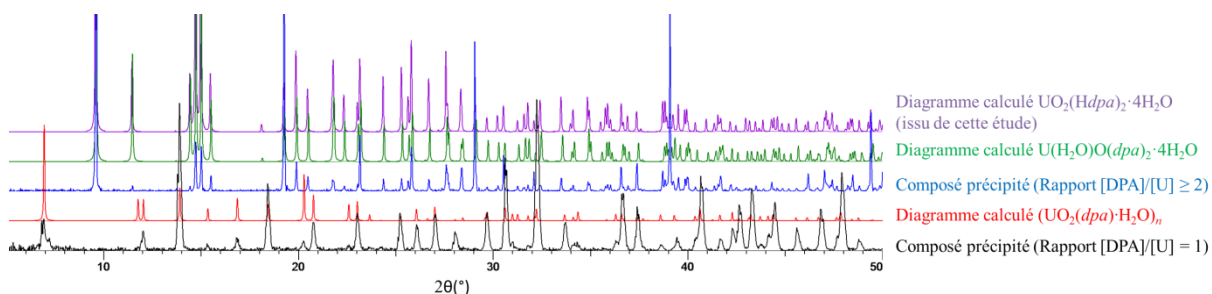
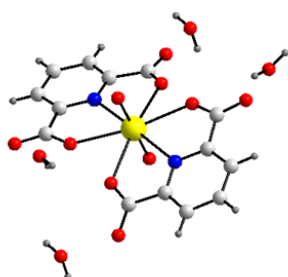


Figure 66 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé précipité avec l'acide dipicolinique pour le rapport $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 1$ (en noir) en comparaison avec le diagramme simulé pour la structure $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (en rouge), et du composé précipité avec l'acide dipicolinique pour le rapport $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 2$ (en bleu) en comparaison avec les diagrammes simulés pour le composé $\text{U}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{dpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et celui calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude (en violet).

En effet, l'introduction d'un excès d'acide dipicolinique entraîne la précipitation d'une autre phase cristallisée. Pour un rapport initial $[\text{ligand}]/[\text{U}]$ supérieur à 1, le diagramme de diffraction des rayons X est différent et attribué au composé du type $\text{U}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{dpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (dpa = dipicolinate) également référencé dans la littérature [172]. La structure, telle qu'elle est publiée par les auteurs, semble présenter néanmoins une erreur. L'atome d'uranium dans la structure n'apparaît pas présent sous la forme d'un ion uranyle avec ses deux liaisons $\text{U}=\text{O}$ *trans* typiques plus courtes. Un des deux atomes d'oxygène 'yle' a été attribué par les auteurs à une molécule d'eau (distance $\text{U}-\text{OH}_2 = 2,337(6) \text{ \AA}$), reflétant une configuration inédite pour l'ion uranyle (Figure 65).

Ce constat a incité à revisiter la structure cristalline de ce dipicolinate d'uranyle et collecter les intensités de diffraction RX à partir d'un monocristal. L'analyse de la structure révèle l'existence d'un atome d'uranium(VI) sous la forme classique d'ion uranyle, avec deux liaisons U=O de 1,755(3) et 1,773(3) Å. Les auteurs de la précédente publication [172] avaient donc, semble-t-il, commis une erreur avec l'attribution d'une molécule d'eau à la place de l'oxygène 'yle'. Cette structure se présente sous la forme de complexes monodimensionnels où l'ion uranyle est relié à deux molécules de dipicolinates tridentates, occupant le plan hexagonal *via* des hétéroatomes N et O (Figure 67). Les distances U-O_{dipicolinate} sont de 2,433(2) Å et 2,499(2) Å et les distances U-N sont égales à 2,632(2) Å.

La bipyramide hexagonale est légèrement déformée puisque les deux molécules dipicolinates ne sont pas parfaitement alignées dans le plan équatorial de l'ion uranyle. Les deux groupements dipicolinate possèdent chacun deux atomes d'oxygène carboxyles libres avec des distances variables C-O de 1,272(3) Å et 1,224(3) Å. Ce contraste de longueurs de liaison C-O reflète la monoprotonation du ligand organique, qui assure par conséquent l'électroneutralité du complexe. Enfin, quatre molécules d'eau libres sont présentes entre ces clusters, conduisant à la formulation finale UO₂(Hdpa)₂·4H₂O. Les données cristallographiques (affinement, distances interatomiques) sont reportées dans l'annexe III.



Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	18,4745(2)
b (Å)	6,9017(1)
c (Å)	15,4748(2)
β (°)	94,07(0)
Volume (Å ³)	1968,14(11)

Figure 67 : Structure cristalline de la phase UO₂(Hdpa)₂·4H₂O et données cristallographiques correspondantes.

Le polymorphisme de ces deux phases à base d'uranium(VI) et d'acide dipicolinique a été observé par MEB. En effet, dans un rapport [ligand]/[U] = 1, la cristallisation de l'ion uranyle par l'acide dipicolinique conduit à la formation de baguettes très fines (composé [UO₂(dpa)·H₂O]_n) d'une longueur supérieure à 100 µm et de moins de 10 µm de largeur (Figure 68). A partir d'un rapport [ligand]/[U] = 2, la cristallisation de l'ion uranyle par l'acide dipicolinique conduit à la formation de cristaux d'une morphologie différente (composé UO₂(Hdpa)₂·4H₂O), sous la forme de blocs larges d'une taille supérieure à 100 µm. Ces observations sont ainsi en accord avec les résultats obtenus par DRX. Cependant quelques baguettes semblent encore être visibles, traduisant une difficulté à obtenir la phase UO₂(Hdpa)₂·4H₂O totalement pure.

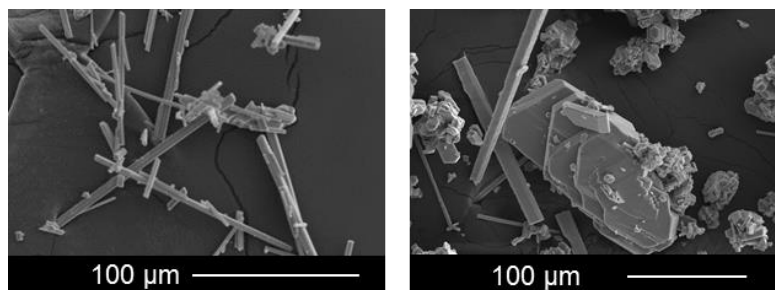


Figure 68 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du composé [UO₂(dpa)·H₂O]_n (à gauche) et du composé UO₂(Hdpa)₂·4H₂O (à droite).

1.4 Adamantane acétamide – Formation de $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$

La réaction d'une solution de nitrate d'uranyle ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]/[\text{U}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, durée de synthèse de 24 heures) avec l'adamantane acétamide donne lieu à la formation d'un précipité cristallisé. Son analyse par diffraction des rayons X sur poudre met en évidence la signature d'une structure non répertoriée dans la littérature. L'ion uranyle cristallise sous la forme d'agglomérats de gros blocs de plusieurs centaines de micromètres (Figure 69), d'une morphologie similaire à la phase formée avec la N-cyclohexylpyrrolidone (Figure 64). Il a été possible d'isoler l'un de ces cristaux et d'en résoudre la structure par diffraction des rayons X sur monocristal (Tableau 17).

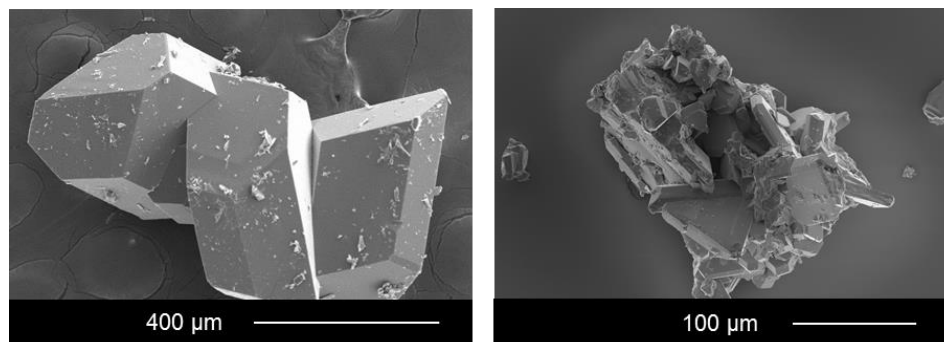


Figure 69 : Micrographies par microscopie électronique à balayage de l'adamantane acétamide d'actinyle : avec l'uranium(VI) (à gauche) et avec le plutonium(VI) (à droite).

La structure atomique du complexe $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ résultant (*adaam* = adamantane acétamide) se présente sous la forme de complexes de coordination monodimensionnels où l'ion uranyle cristallise dans une géométrie bipyramidale à base hexagonale. La sphère de coordination autour de l'ion uranyle, intègre deux groupements NO_3^- ($\text{U-O}_{\text{nitrate}} = 2,536(1) \text{ \AA}$ et $2,515(1) \text{ \AA}$) et deux molécules d'adamantane acétamide interagissant *via* l'oxygène de la fonction amide ($\text{U-O}_{\text{amide}} = 2,367(1) \text{ \AA}$), en position *trans* autour du plan équatorial. Les distances de type uranyle U=O sont de $1,763(1) \text{ \AA}$. Il est intéressant de noter que, contrairement à la plupart des autres amides d'uranyle pour lesquels la structure a été déterminée au cours de cette étude (voir chapitre II - paragraphe 2.3.3 et paragraphe 5.3.3 de ce chapitre), cette structure cristalline comporte également deux molécules d'adamantane acétamide libres reliées par une liaison hydrogène au cluster (Figure 70).

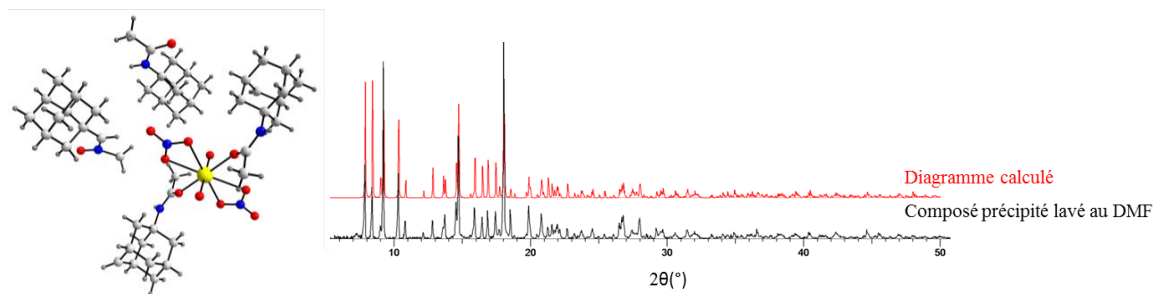


Figure 70 : A gauche, représentation de la structure atomique de la phase $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$. A droite, diffractogramme RX du précipité $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ (en noir) en comparaison avec le diagramme calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude.

La comparaison du diagramme obtenu par DRX de la phase précipitée à partir du nitrate d'uranyle, avec celui de la structure résolue, montre qu'il s'agit d'une poudre monophasée (Figure 70). Il faut noter qu'il a été nécessaire de rincer le précipité avec le *N,N*-diméthylformamide (DMF) afin de solubiliser la part de ligand organique n'ayant pas réagi. Contrairement à l'acide dipicolinique et à la *N*-cyclohexylpyrrolidone, la structure à base de cette molécule associée à un actinide(VI) était inconnue dans la littérature. La méthode de synthèse a donc également été utilisée pour cristalliser un complexe identique avec le plutonium au degré hexavalent (voir paragraphe 7.3). Ces expériences ont eu lieu en boîte à gants dans le laboratoire L15 de l'installation ATALANTE. Le protocole s'appuie sur le mélange d'une solution de nitrate de plutonium(VI) ($[Pu(VI)] = 20 \text{ g.L}^{-1}$) dans une solution d'acide nitrique (1 mol.L^{-1}) avec un rapport $[ligand]/[Pu(VI)]$ égal à 2. Après quelques heures, des cristaux de petites tailles se forment dans le réacteur (*de plusieurs centaines de micromètres dans le cas de l'ion uranyle et de quelques dizaines de micromètres dans le cas de l'ion plutonyle* - Figure 69). La résolution structurale par diffraction RX sur monocristal a tout de même pu être entreprise.

Ainsi, dans ces conditions de synthèse, la cristallisation du Pu(VI) par l'adamantane acétamide conduit à la formation de l'analogue $[PuO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$, isotype du complexe à base d'uranium(VI), dont les caractéristiques structurales (Tableau 17) sont similaires. Les données cristallographiques (affinement, distances interatomiques) sont reportées dans l'annexe III. Les structures formées sont donc très proches. Il y a certes des variations de longueurs de liaison caractéristiques, des paramètres et du volume de maille, mais en accord avec l'évolution du rayon ionique décroissant le long de la série des actinides. Bien qu'il ne mentionne pas le rayon ionique du plutonium(VI) en coordinence VIII, les travaux de Shannon *et al.* montrent que les rayons ioniques de l'uranium(VI) et du plutonium(VI) en coordinence VI sont de 0,73 Å et 0,71 Å respectivement [94]. Ainsi, les distances Pu-O_{nitrate} sont de 2,492(2) Å et 2,519(3) Å, celles de Pu-O_{amide} de 2,368(2) Å et Pu=O de 1,735(3) Å. Tel qu'attendu, les distances An=O diminuent de l'uranium(VI) (U=O égal à 1,763(1) Å) vers le plutonium(VI) (Pu=O égal à 1,735(3) Å).

Tableau 17: Données cristallographiques des phases formées avec l'adamantane acétamide associé à l'uranium(VI) ou le plutonium(VI).

Formule	$[UO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$	$[PuO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$
Symétrie	Triclinique <i>P</i> -1	Triclinique <i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10,1363(5)	10,0759(3)
<i>b</i> (Å)	11,5945(3)	11,5308(3)
<i>c</i> (Å)	12,8737(4)	12,5976(4)
α (°)	65,0378(13)	65,6457(10)
β (°)	70,8664(13)	71,2496(10)
γ (°)	79,4058(14)	79,1508(10)
Volume (Å ³)	1294,05(7)	1259,99(6)

1.5 Acide chloranilique – Formation de $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$

Le mélange de l'acide chloranilique avec une solution de nitrate d'uranyle ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]/[\text{U}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, durée de synthèse de 24 heures) a conduit à la formation d'un précipité cristallisé. Au contact de cet acide, l'ion uranyle cristallise sous la forme de petites plaquettes hexagonales d'une taille inférieure à $10 \mu\text{m}$ (Figure 71). Malgré la taille relativement faible des cristaux, il a été possible d'entreprendre la résolution structurale de la phase formée par DRX sur monocristal.

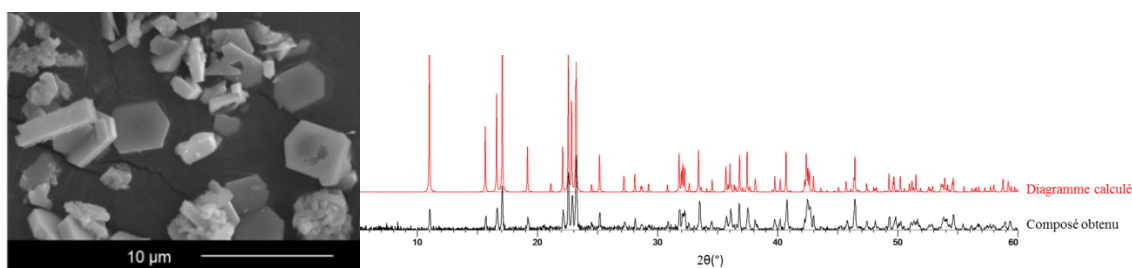


Figure 71 : A gauche, micrographie par microscopie électronique à balayage du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$. A droite, diffractogramme des rayons X sur poudre du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (en noir) en comparaison avec le diagramme calculé à partir de la structure atomique déterminée dans cette étude (en bleu).

La structure du complexe de coordination $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (*clan* = chloranilate) se présente sous la forme d'un ion uranyle placé dans un environnement bipyramidal à base pentagonale. Les distances des deux liaisons $\text{U}=\text{O}$ sont de $1,759(1) \text{ \AA}$ et $1,735(1) \text{ \AA}$. Les centres uranyle sont reliés entre eux par l'intermédiaire de deux molécules de chloranilate chélatantes ($\text{U}-\text{O}_{\text{clan}} = 2,413(1) \text{ \AA}$). Une molécule d'eau terminale ($\text{U}-\text{OH}_2 = 2,355(1) \text{ \AA}$) complète la coordination de l'uranium. Les molécules organiques sont planes et tétradentates, reliant deux centres uranyle et formant ainsi des chaînes neutres de longueur infinie selon l'axe *b*. Cet arrangement est similaire à une structure existante, rapportée par Zucchi *et al.* [132] qui a décrit ces chaînes de chloranilate d'uranyle intercalées par des molécules de 2,2'-bipyrimidine.

La comparaison du diagramme de la phase précipitée avec celui calculé à partir de la structure résolue, montre que la poudre précipitée est monophasée (Figure 71). Il est intéressant de noter que cette structure présente également des similarités avec celle de l'oxalate d'uranyle (Figure 72). En effet, ces deux arrangements ont en commun l'existence de chaînes infinies de centres uranyle possédant une molécule d'eau terminale et liés entre eux par un ligand tétradentate. Pour le composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$, la présence de chlore n'est cependant pas souhaitée dans le procédé de conversion. Il pourrait être alors intéressant d'essayer de substituer ce groupement tout en maintenant cette coordination qui semble être favorable à la précipitation de l'ion uranyle.

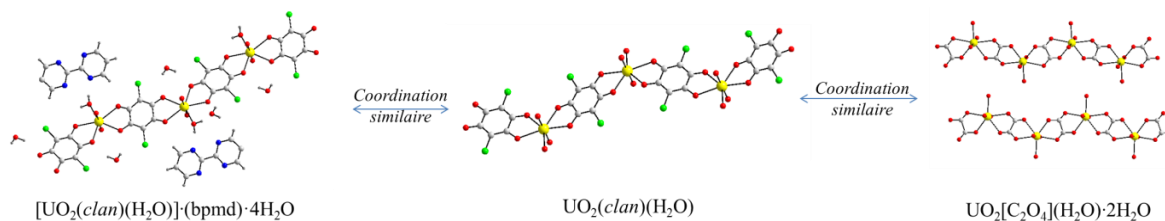


Figure 72 : Comparaison de la structure à base d'uranium(VI) et d'acide chloranilique obtenue par Zucchi *et al.* [132] (a) avec la structure cristalline de la phase $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ obtenue dans cette étude (b) et avec celle de l'oxalate de l'uranyle $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c).

1.6 Poly-hydroxybenzoquinone

Les composés formés avec les deux autres molécules de la famille des dihydroxybenzoquinones utilisées dans cette étude, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone et la tétrahydroxybenzoquinone, ne correspondent à aucun composé répertorié dans la littérature.

1.6.1 2,5-dihydroxybenzoquinone (DHBQ)

Dans les conditions du screening ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, durée de synthèse de 24 heures), l'analyse par diffraction X du précipité montre un solide bien cristallisé avec des pics de Bragg assez fins. Le diagramme du précipité pour un rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 1$ peut s'indexer dans une maille quadratique avec $a = b = 8,9054(9) \text{ \AA}$ et $c = 6,8236(12) \text{ \AA}$ ($V = 541,15 \text{ \AA}^3$) en utilisant le logiciel d'indexation TREOR90 (figures de mérite $M(21) = 50$ et $F(21) = 59$). Cependant, de la même manière que pour l'acide dipicolinique (voir paragraphe 1.3), ce ligand peut potentiellement précipiter l'uranium(VI) dans différentes phases cristallines, puisqu'une signature DRX différente a été obtenue dans le cas d'ajout d'un équivalent molaire de ligand supplémentaire (Figure 73). Bien que le rendement de précipitation de l'uranium(VI) augmente dans ce cas (de 63% à 75% – voir paragraphe 2.3), la présence de nombreux pics de Bragg de largeurs plus importantes reflètent une moins bonne cristallinité du précipité formé.

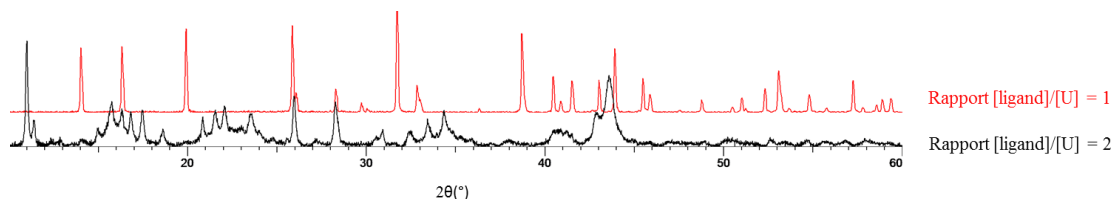


Figure 73 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé formé avec la 2,5-dihydroxybenzoquinone dans les conditions du screening (rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 1$) et avec un rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 2$.

A ce rapport $[\text{L}]/[\text{U}] = 2$, le ligand permet de faire précipiter l'uranium(VI) sous la forme de petites baguettes plates d'une dizaine de micromètres de longueur, mais ne diffractant pas suffisamment pour aboutir à une résolution structurale sur monocristal (Figure 74-a). Les travaux de thèse de Thomas Demars [173] font mention de l'utilisation de ce ligand pour la cristallisation de lanthanides(III) et de thorium(IV) mais ne proposent pas de modèle structural pour le composé à base d'uranium(VI). Malgré divers essais de cristallisation (*modification de la température, essais par synthèse hydrothermale, diffusion à travers une membrane...*) et l'utilisation d'une autre source d'uranium telle que l'acétate d'uranium, il n'a pas été possible de modifier la croissance cristalline de ce composé, afin d'en déterminer la structure.

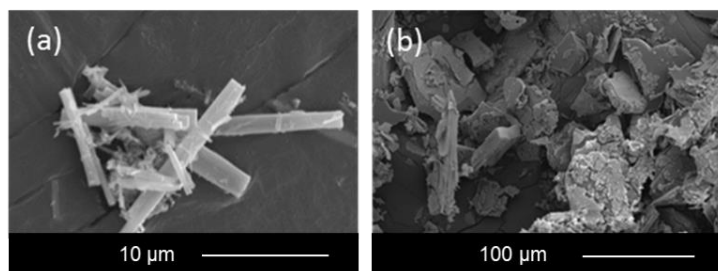


Figure 74 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des précipités formés au cours de la réaction du nitrate d'uranyle avec les molécules de 2,5-dihydroxybenzoquinone (a) et de tétrahydroxybenzoquinone (b).

1.6.2 Tétrahydroxybenzoquinone (THBQ)

La molécule de tétrahydroxybenzoquinone permet de faire précipiter l'uranium(VI) sous la forme d'un solide sans morphologie particulière, avec la formation de plaquettes épaisses et des blocs mal définis (Figure 74-b), laissant supposer la présence de plusieurs phases au sein de la poudre formée. Cependant, le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre précipitée ne montre de manière surprenante aucune raie, indiquant la formation d'un composé amorphe (diagramme rouge de la Figure 75). Le ligand seul présente cependant une signature DRX bien définie (diagramme noir de la Figure 75). Il ne s'agit pas d'un phénomène d'amorphisation au cours du temps puisque l'échantillon pulvérulent directement sorti de la solution de précipitation a également été analysé par DRX sur la poudre et correspond également à un composé amorphe (diagramme bleu de la Figure 75).

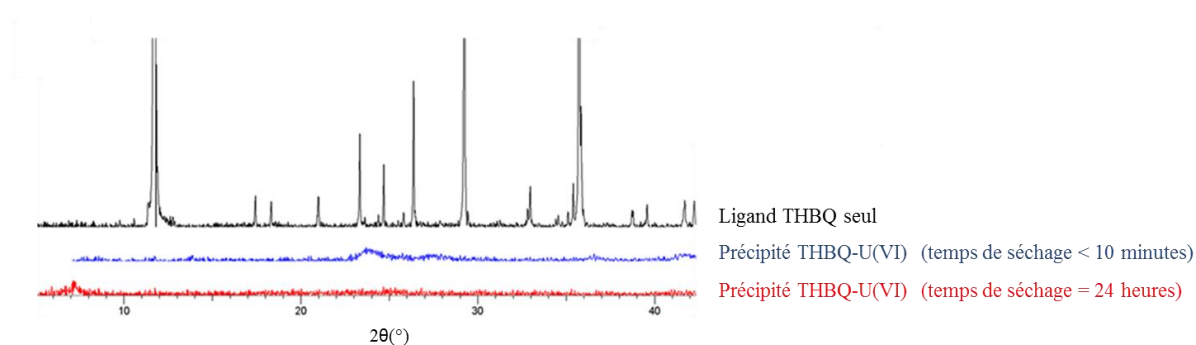


Figure 75 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du ligand tétrahydroxybenzoquinone seul (en noir), de la poudre obtenue après un temps de séchage « court » (en bleu), et de la poudre après un temps de séchage de 24 heures (en rouge).

Des analyses supplémentaires ont été menées pour tenter de proposer une formule du composé précipité. L'analyse élémentaire C,H réalisée indique une composition de 21,5% de carbone massique et 2,5% d'hydrogène massique. L'analyse thermogravimétrique sous air jusque 800°C à 5°C.min⁻¹ (Figure 76) montre une perte continue jusqu'à 400°C environ, avec une estimation d'une perte proche de 60% attribuée à la formation de l'oxyde U₃O₈. Par analogie avec la structure du composé UO₂(*clan*)(H₂O) (paragraphe 1.5), il peut être proposé une formulation du type UO₂(*thbq*)_x(H₂O)·yH₂O pour ce composé (*thbq* = tétrahydroxybenzoquinone).

La valeur de la masse restante de 40,1% de l'ATG est en accord avec une formule UO₂(*thbq*)₂(H₂O)·1H₂O (masse restante calculée 1/3 U₃O₈ = 39,8%). La composition en carbone serait alors de 20,4 % qui est une valeur relativement proche de celle obtenue par analyse élémentaire (21.5%). Si l'on considère que la molécule de tétrahydroxybenzoquinone reste protonée deux fois (soit deux fonctions OH non coordonnées), pour respecter l'analogie avec la phase UO₂(*clan*)(H₂O), la valeur calculée serait de 1,1% pour la composition en hydrogène, qui est une valeur éloignée de celle mesurée par analyse élémentaire. Dans ce calcul, l'hypothèse d'un centre uranyle en coordinence VII (bipyramide pentagonale) avec une molécule d'eau terminale est conservée, comme dans les cas des composés UO₂(*clan*)(H₂O) ou UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O (paragraphe 1.1 et 1.5 de ce chapitre).

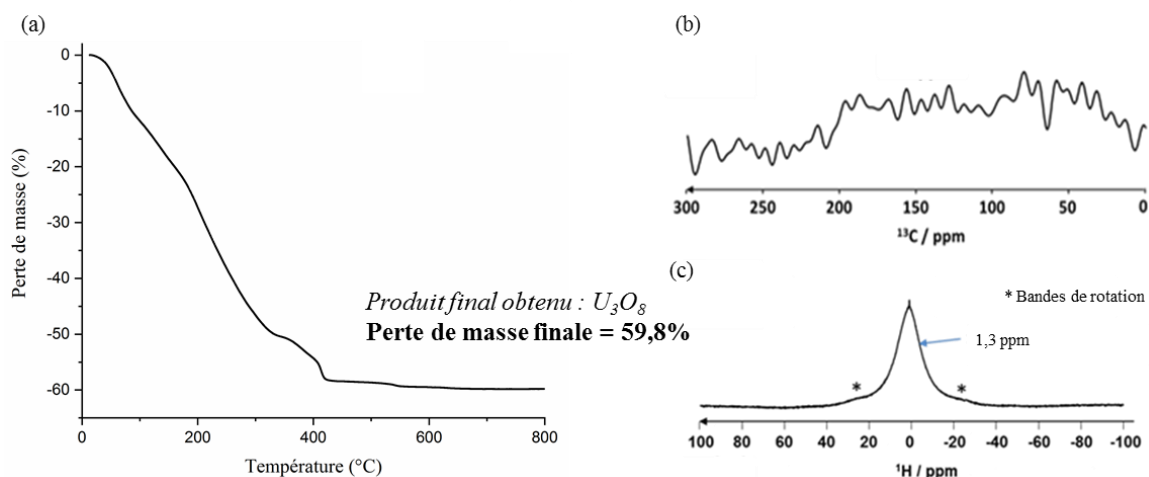


Figure 76 : Analyse thermogravimétrique sous air à 800°C (rampe de 5°C.min⁻¹) (a), spectre RMN ¹H (b) et spectre RMN ¹³C (c) du précipité obtenu avec la molécule de tétrahydroxybenzoquinone associée à l'ion uranyle après séchage du composé ([U] = 20 g.L⁻¹, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹).

Néanmoins les analyses RMN ¹H et ¹³C du composé précipité tendent à montrer qu'il ne s'agit pas d'un solide monphasé mais d'une coordination totalement désordonnée ou d'une dégradation partielle du ligand en fragments non identifiables. En effet, le spectre RMN ¹H montre un élargissement drastique du signal mesuré ne permettant pas d'attribuer l'origine du pic, et aucun signal interprétable n'est observé malgré une accumulation de plus de 13000 scans sur le spectre RMN ¹³C (Figure 76).

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la molécule de tétrahydroxybenzoquinone est constituée de 4 groupements hydroxy et 2 groupements C=O. Elle possède potentiellement de nombreux sites de coordination avec un cation, contrairement aux deux autres benzoquinones utilisées dans cette étude (Figure 77). Une coordination totalement désordonnée rendrait donc possible la précipitation de plusieurs phases, expliquant ainsi les différentes morphologies observées par microscopie électronique à balayage. Elle pourrait également expliquer le caractère amorphe du précipité. En effet, l'absence de construction d'un réseau cristallin parfaitement ordonné empêche l'obtention d'un signal par diffraction des rayons X.

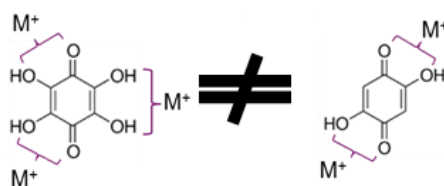


Figure 77 : Différence de modes de coordination possibles entre la molécule de tétrahydroxybenzoquinone (à gauche) et celle de 2,5-dihydroxybenzoquinone (à droite).

Il est donc possible de remplacer les groupements chlorés de l'acide chloranilique par des fonctions -OH, tout en maintenant une précipitation de l'ion uranyle. Cependant, les difficultés de caractérisation des phases formées avec les deux autres dérivés des poly-hydroxybenzoquinones n'ont pas permis de confirmer l'hypothèse d'un mode de coordination similaire entre l'ion uranyle et ces différents ligands organiques.

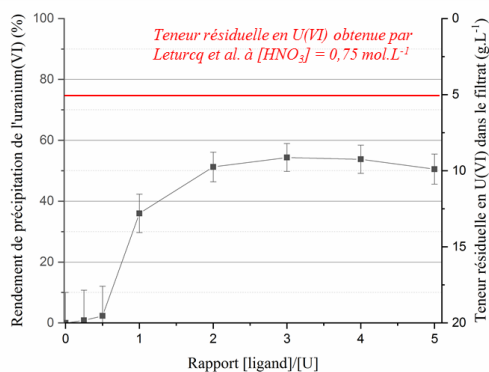
2. Optimisation du rapport molaire [ligand]/[U]

La plupart des phases cristallines formées avec les ligands organiques sélectionnés ont été identifiées à partir de travaux précédents ou caractérisées par diffraction des rayons X sur monocristal au cours de cette étude. La détermination des compositions chimiques peut permettre d'ajuster les conditions de précipitation, en fonction de la stœchiométrie L/U observée dans la structure cristalline. Cependant, afin d'avoir une vision large sur ces systèmes, l'optimisation des conditions de précipitation a été entreprise en faisant varier le rapport molaire [ligand]/[U] de 0,25 à 5 tout en maintenant les autres paramètres fixés ([U] = 20 g.L⁻¹ et [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹). En suivant un protocole identique aux essais de présélection (voir chapitre II), l'ensemble des échantillons a été placé à 50°C pendant 24 heures. Une partie du filtrat a ensuite été prélevée puis analysée par ICP-AES afin de déterminer le rendement de précipitation de l'uranium(VI).

2.1. Précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique

Aucun précipité n'est visible lors de l'essai sous-stœchiométrique pour lequel [oxalate]/[U] = 0,25. La phase UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O commence à apparaître légèrement lorsque le rapport molaire [oxalate]/[U] est égal à 0,5. Le maximum de précipitation (51-54%) est obtenu à partir de deux équivalents molaires d'acide oxalique introduits dans le milieu d'acide nitrique 0,5 mol.L⁻¹, soit un large excès par rapport à la stœchiométrie ligand/uranium égale à 1 au sein de la structure cristalline de UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O. Dans les conditions des essais menés, l'acide oxalique permet donc de précipiter au maximum 54,4% de l'uranium(VI) introduit initialement pour un rapport [oxalate]/[U] égal à 3. Le composé formé UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O présente alors une solubilité d'environ 9 g.L⁻¹.

Cette valeur est relativement élevée par rapport à celle observée dans les travaux de Leturcq *et al.* [10], où plusieurs essais de précipitation de l'oxalate d'uranyle ont été menés selon différentes conditions d'acidité et d'acide oxalique (voir chapitre I – paragraphe 2.1.1). La précipitation de l'uranium(VI) à une acidité [HNO₃] de 0,75 mol.L⁻¹ (*acidité la plus proche de celle employée dans ce paragraphe*) et à des concentrations d'uranium et d'acide oxalique proches ([U] = 24 g.L⁻¹, rapport [oxalate]/[U] = 2) conduit à une solubilité d'environ 5 g.L⁻¹ (ce qui correspondrait ici à un rendement de précipitation de l'uranium(VI) égal à 75%). Une acidité plus élevée pourrait favoriser la formation de cette phase et diminuer la solubilité. L'influence de cette acidité est ainsi étudiée dans le paragraphe 3.1 de ce chapitre.

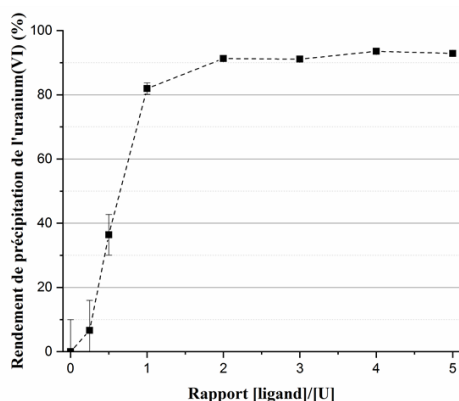


Rapport [ligand]/[U]	[U] mesurée (g.L ⁻¹)	Rendement de précipitation (%)
0,25	19,8 ± 2,0	0,8
0,5	19,5 ± 2,0	2,3
1	12,6 ± 1,3	36,0
2	9,7 ± 1,0	51,3
3	9,1 ± 0,9	54,4
4	9,2 ± 0,9	53,8
5	9,9 ± 1	50,5

Figure 78 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique en fonction du rapport [acide oxalique]/[U] ([U] = 20 g.L⁻¹, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures) et comparaison avec la valeur obtenue par Leturcq *et al.* à [HNO₃] = 0,75 mol.L⁻¹[10].

2.2 Précipitation de l'uranium(VI) par l'acide dipicolinique

Lorsque le rapport molaire [dipicolinate]/[U] augmente, le rendement de précipitation atteint des valeurs supérieures à 80%, dès le rapport 1/1, pour ensuite se stabiliser autour de 91-93% à partir d'un rapport [dipicolinate]/[U] supérieur à 2. Cette dernière valeur correspond à la stœchiométrie de la structure cristalline de $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ décrite dans le paragraphe 1.3.



Rapport [ligand]/[U]	[U] mesurée (g.L ⁻¹)	Rendement de précipitation (%)
0,25	18,7 ± 1,9	6,7
0,5	12,7 ± 1,3	36,4
1	3,6 ± 0,4	81,9
2	1,7 ± 0,2	91,3
3	1,8 ± 0,2	91,1
4	1,3 ± 0,1	93,6
5	1,4 ± 0,1	92,9

Figure 79 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) en fonction du rapport [dipicolinate]/[U] ([U] = 20 g.L⁻¹, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).

L'introduction d'un excès d'acide dipicolinique entraîne peu de variation dans la teneur en uranium résiduelle (1,7 et 1,4 g.L⁻¹ mesurés pour des rapports [dipicolinate]/[U] respectivement de 2 et 5). Contrairement à l'acide oxalique, l'atteinte de l'équilibre ne nécessite pas un excès de ligand important. Ainsi, cette phase est soluble à environ 2 g.L⁻¹ en milieu nitrique concentré 0,5 mol.L⁻¹. La phase formée au cours des essais pour lesquels le rapport [dipicolinate]/[U] est supérieur ou égal à 2 correspond au solide cristallisé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (voir paragraphe 1.3). Cependant, il est intéressant de noter que les rendements de précipitation des essais aux rapports [dipicolinate]/[U] fixés à 1 et 2 ne sont que peu différents (respectivement de 82% et 91%).

Ce constat s'explique par la formation de phases distinctes en accord avec les résultats décrits dans le brevet de Taylor et *al.* [148]. En effet, ces auteurs proposent la formation du composé $[\text{UO}_2(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_n]$ lors d'une précipitation à un rapport [dipicolinate]/[U] égal à 1. Cette phase, décrite par Immirzi *et al.* dans la littérature [151] correspond à la formation de chaînes de longueurs infinies, similaires à l'oxalate d'uranyle dont la solubilité est d'environ 4 g.L⁻¹.

L'introduction d'un excès d'acide dipicolinique supplémentaire permet cependant d'obtenir la phase $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, d'une solubilité d'environ 2 g.L⁻¹ et donc légèrement plus insoluble dans les conditions explorées au cours de cette étude. Parmi les ligands organiques considérés, il est intéressant de noter que l'acide dipicolinique est la seule molécule pour laquelle un précipité se forme massivement dès la mise en contact avec l'uranium(VI). Cela traduit une cinétique de précipitation visiblement élevée, et qui est étudiée dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

2.3 Précipitation de l'uranium(VI) par les benzoquinones

Les trois dérivés de benzoquinone utilisés permettent de précipiter une majeure partie de l'uranium(VI) dans une solution d'acide nitrique $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. L'évolution du rendement de précipitation est similaire pour l'acide chloranilique et la 2,5-dihydroxybenzoquinone, avec une augmentation rapide du rendement jusqu'au rapport [ligand]/[U] égal à 1, avec les valeurs respectives de précipitation de 82,1 et 63,3% (Figure 80). Puis, pour des rapports [ligand]/[U] supérieurs à 2, les rendements de précipitation atteignent un plateau autour de 90-92% pour l'acide chloranilique, et 75-77% pour la 2,5-dihydroxybenzoquinone, cette dernière molécule formant un complexe plus soluble.

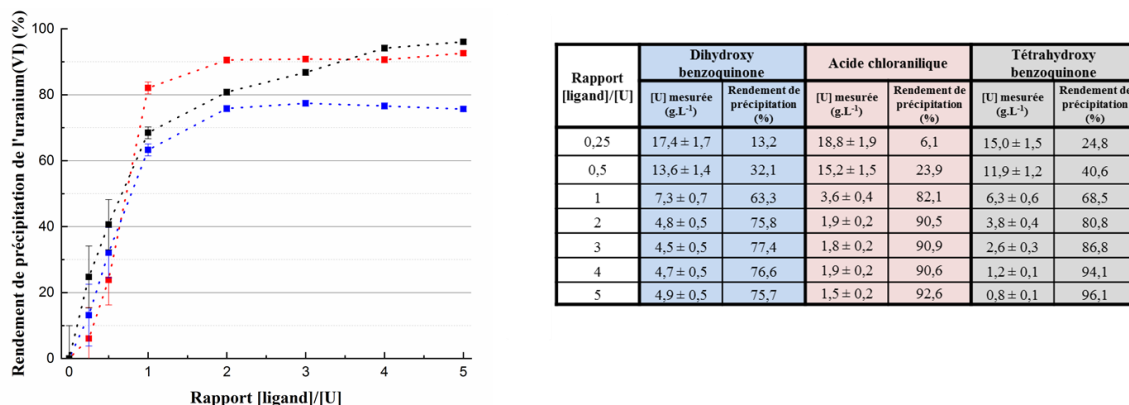


Figure 80 : Évolution du rendement de précipitation de l'U(VI) en fonction du rapport [ligand]/[U] pour la 2,5-dihydroxybenzoquinone (en bleu), l'acide chloranilique (en rouge) et la tétrahydroxybenzoquinone (en noir) ([U] = 20 g.L⁻¹, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹ et T = 50°C pendant 24 heures).

Cependant, la précipitation de l'ion uranyle par la tétrahydroxybenzoquinone ne suit pas cette tendance. En effet, à partir d'un rapport [ligand]/[U] égal à 1 (68,5%), le rendement de précipitation mesuré continue d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum pour cinq équivalents (96,1%), aboutissant à une teneur résiduelle de moins d'un gramme par litre d'uranium en fin de précipitation.

Cette différence de rendement de précipitation entre ces trois molécules pourrait s'expliquer par la nature des groupements fonctionnels R de la benzoquinone. En effet, alors que la 2,5-dihydroxybenzoquinone (R = -H) précipite au maximum, environ 77% de l'uranium introduit initialement, ce rendement est nettement plus élevé dans le cas de l'acide chloranilique et de la tétrahydroxybenzoquinone, pour lesquels les groupements respectifs sont R = -Cl (90-92 %) et R = -OH (96 %). Ces groupements fonctionnels présentent des effets électronégatifs et mésomères *a priori* plus importants et seraient favorables à la complexation de l'ion uranyle (Figure 81).

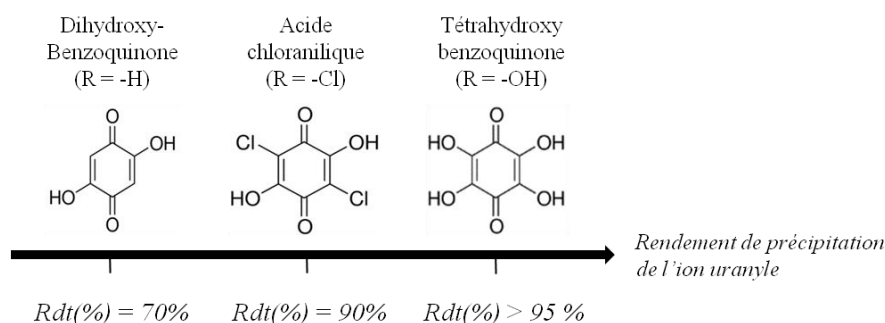
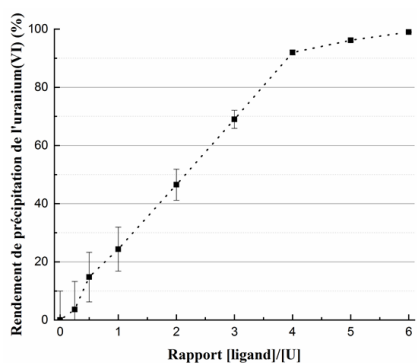


Figure 81 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du groupement fonctionnel présent sur le ligand.

2.4 Précipitation de l'uranium(VI) par l'adamantane acétamide et la NCP

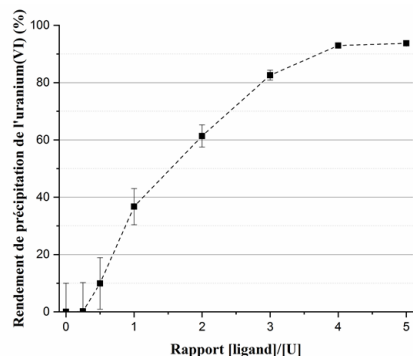
Les deux amides N-cyclohexylpyrrolidone et adamantane acétamide conduisent à des rendements de précipitation très élevés. L'adamantane acétamide nécessite cependant au minimum 4 équivalents de ligand pour précipiter massivement l'uranium(VI) à hauteur de 92%, en raison de la présence de molécules organiques libres observées au sein de la structure cristalline $[UO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$ (voir paragraphe 1.4), qui contient alors quatre groupements amide pour un atome d'uranium. Un excès d'adamantane acétamide ($[ligand]/[U] \geq 5$) permet d'atteindre, dans les conditions fixées, jusqu'à plus de 99% de rendement de précipitation de l'ion uranyle, laissant ainsi moins de 500 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) dans le filtrat (Figure 82).



Rapport [ligand]/[U]	[U] mesurée (g.L ⁻¹)	Rendement de précipitation (%)
0,25	19,3 ± 1,9	3,6
0,5	17,0 ± 1,7	14,8
1	15,1 ± 1,5	24,4
2	10,7 ± 1,1	46,5
3	6,2 ± 0,6	69,0
4	1,6 ± 0,2	92,0
5	0,8 ± 0,1	96,1
6	0,2 ± 0,05	99,0

Figure 82 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du rapport $[adaam]/[U]$ ($[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).

Parallèlement, la précipitation de l'uranium(VI) par la N-cyclohexylpyrrolidone nécessite, de manière surprenante, un excès beaucoup plus important de ligand que le rapport provenant de l'analyse de la structure de $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$, dans laquelle la stœchiométrie NCP/U est de 2 (voir paragraphe 1.2). En effet, pour un rapport molaire $[NCP]/[U]$ égal à 2, un rendement de précipitation de 61,4% est mesuré et celui-ci s'accroît continûment jusqu'à 93% pour un rapport molaire $[NCP]/[U]$ égal à 4, soit environ 1 g.L⁻¹ restant dans le filtrat dans les conditions de cette étude (Figure 83). Cette solubilité reste néanmoins supérieure à la valeur obtenue dans les travaux d'Ikeda sur ce composé, d'environ 0,2 g.L⁻¹ [26], à partir d'une solution d'uranium(VI) à 238 g.L⁻¹ en milieu acide nitrique $[HNO_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$. Cet écart pourrait s'expliquer par la faible acidité de la solution de précipitation ($[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) utilisée pour les essais de ce paragraphe. Cette observation confirme ainsi la nécessité de considérer la concentration de l'acide nitrique comme un paramètre important dans la suite de cette étude (voir paragraphe 3).



Rapport [ligand]/[U]	[U] mesurée (g.L ⁻¹)	Rendement de précipitation (%)
0,25	20,0 ± 2	0,0
0,5	18,0 ± 1,8	9,9
1	12,7 ± 1,3	36,7
2	7,7 ± 0,8	61,4
3	3,5 ± 0,4	82,6
4	1,4 ± 0,1	93,0
5	1,3 ± 0,1	93,7

Figure 83 : Évolution du rendement de précipitation de l'ion uranyle en fonction du rapport $[NCP]/[U]$ ($[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).

2.5 Conclusion sur les rendements de précipitation

Les essais réalisés ont donc permis d'optimiser le rapport molaire [ligand]/[U] optimum pour atteindre les rendements de précipitation maximum dans le cas d'une acidité fixée à $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. De manière attendue, les valeurs élevées de rendement de précipitation sont obtenues à partir du rapport stœchiométrique Ligand/U observé dans la structure du composé formé qui est souvent très bien cristallisé (excepté avec la tétrahydroxybenzoquinone). Ces différents rapports [ligand]/[U] sont toutefois à considérer avec attention. En effet, des fractions de ligands organiques non solubilisés sont observées dans le fond des réacteurs en fin de précipitation lors des essais avec certaines molécules, parmi lesquelles l'adamantane acétamide et l'acide chloranilique (Figure 84). Les rapports optimum [ligand]/[U] déterminés au cours de ce paragraphe correspondent ainsi à une masse de ligand nécessaire en début de réaction pour atteindre l'équilibre et non à une quantité totale de ligand solubilisée en amont de l'étape de précipitation.

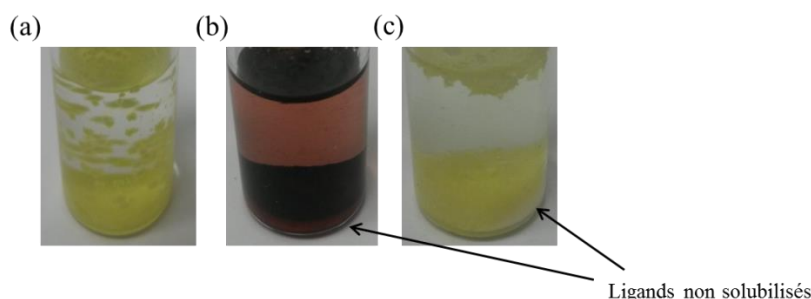


Figure 84 : Photographies des réacteurs en fin de réaction pour des essais [ligand]/[U] = 5 avec : la N-cyclohexylpyrrolidone (a), l'acide chloranilique (b) et l'adamantane acétamide (c).

Sur les sept ligands sélectionnés, cinq d'entre eux permettent de précipiter plus de 90% de l'uranium(VI) dans les conditions explorées. Parmi ceux-ci, seul l'adamantane acétamide permet d'atteindre une teneur résiduelle en uranium(VI) inférieure à l'objectif fixé de 500 mg.L^{-1} . L'ensemble des rapports [ligand]/[U] optimum et des rendements maximum de précipitation observés sont résumés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Rapports [ligand]/[U] optimum et rendements de précipitation maximum atteints avec les ligands d'intérêt dans les conditions de précipitation étudiées ([U] = 20 g.L^{-1} , $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).

Ligands	Rapport [ligand]/[U] optimum	Rendement de précipitation de l'uranium(VI)	Teneur en uranium résiduelle (g.L^{-1})
Acide oxalique	2	55 %	9
2,5-dihydroxybenzoquinone	2	76 %	4,9
Acide chloranilique	2	90 %	2
Acide dipicolinique	2	90 %	2
N-cyclohexylpyrrolidone	5	94 %	1,3
Tétrahydroxybenzoquinone	5	96 %	0,8
Adamantane acétamide	6	> 99 %	< 0,2

3. Influence de la concentration d'acide nitrique

L'étude précédente a permis de déterminer le rendement maximum de précipitation de l'uranium(VI) en fonction du rapport molaire [ligand]/[U]. Dans le procédé utilisé à l'échelle industrielle, la précipitation oxalique se déroule en milieu acide ($[\text{HNO}_3] \approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$). Néanmoins, la concentration d'acide nitrique initiale a été fixée à une valeur volontairement peu élevée de $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, dans la première série d'investigations. Cette acidité est minimale pour éviter l'hydrolyse du plutonium(IV). Cependant, cette acidité nitrique peu élevée semble avoir une influence notable sur les rendements obtenus, compte tenu des différences constatées avec certains résultats de la littérature. Il est donc important d'évaluer l'impact de ce paramètre sur la précipitation de l'ion uranyle par les ligands d'intérêt. Durant cette série d'essais, la gamme de concentration d'acide nitrique a été fixée entre 0 mol.L^{-1} et 5 mol.L^{-1} , avec une concentration de solution d'uranium(VI) toujours égale à 20 g.L^{-1} . Le rapport [ligand]/[U] imposé correspond à celui optimisé déterminé dans le paragraphe 2. Le rendement de précipitation est classiquement déterminé par analyse ICP-AES des filtrats après 24 heures de réaction.

3.1 Influence de $[\text{HNO}_3]$ sur la précipitation par les acides oxalique et dipicolinique

Dans le cas de l'utilisation des acides oxalique et dipicolinique ($[\text{L}]/[\text{U}] = 2$), l'augmentation de la concentration d'acide nitrique impacte le rendement de précipitation de l'uranium(VI) (Figure 85). Avec l'acide dipicolinique, le rendement de précipitation du cation diminue à 90% entre 0 mol.L^{-1} et 2 mol.L^{-1} d'acide nitrique avant de chuter à 85% et à 78% pour des concentrations d'acide nitrique égales respectivement à 4 mol.L^{-1} et 5 mol.L^{-1} .

Cette évolution est particulièrement prononcée lors de l'emploi de l'acide oxalique (Figure 85). Le rendement de précipitation est d'environ 51-55% pour les concentrations d'acide nitrique $[\text{HNO}_3]$ dans le domaine $0-1 \text{ mol.L}^{-1}$. La précipitation de l'oxalate d'uranyle $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diminue drastiquement avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique, à partir d'une acidité de 2 mol.L^{-1} pour laquelle le rendement mesuré est égal à 37% soit une solubilité d'environ 12 g.L^{-1} . Ainsi, quelles que soient les concentrations d'acidité nitrique employées, il n'a pas été possible d'atteindre une valeur de solubilité proche de 5 g.L^{-1} obtenue par Leturcq *et al.* [10]. Cette différence pourrait alors s'expliquer par le fait que les essais présentés dans l'étude de Leturcq *et al.* ont été menés à température ambiante. L'augmentation de la température pourrait alors justifier cette augmentation significative de la solubilité, les essais présents ayant été réalisés à 50°C .

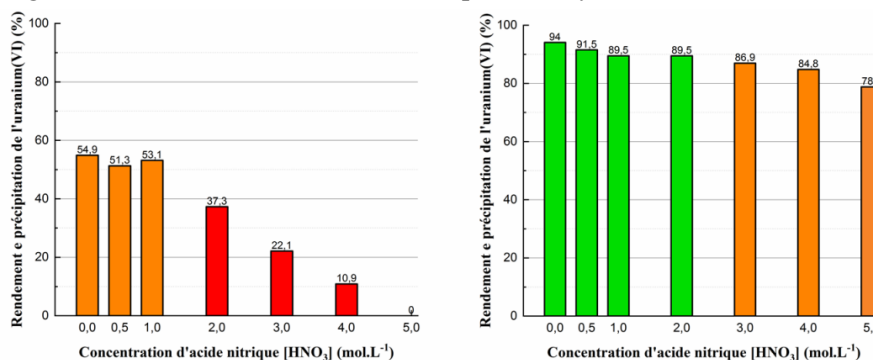


Figure 85 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide oxalique (à gauche) et par l'acide dipicolinique (à droite) en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{U}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).

3.2 Influence de $[\text{HNO}_3]$ sur la précipitation par les deux ligands amide

Dans la gamme d'acidité nitrique 0-5 mol.L⁻¹, les rendements de précipitation de l'uranium(VI) avec l'utilisation des ligands N-cyclohexylpyrrolidone et l'adamantane acétamide sont très élevés. Ces rendements augmentent légèrement par rapport aux essais de présélection (augmentation de 96,1% à 98,7% pour l'adamantane acétamide et de 92% à 94,8% pour la N-cyclohexylpyrrolidone) lorsque l'acidité augmente de 0,5 mol.L⁻¹ à 1 mol.L⁻¹. Ensuite, ils se stabilisent à des niveaux très élevés dans la gamme d'acidité nitrique 1-5 mol.L⁻¹ (Figure 86).

Avec la N-cyclohexylpyrrolidone (rapport $[\text{NCP}]/[\text{U}] = 5$), le maximum de rendement de précipitation est obtenu pour une acidité comprise entre 2 et 3 mol.L⁻¹ (97%) aboutissant à une teneur en uranium(VI) résiduelle proche de la valeur cible de 500 mg.L⁻¹. Cette teneur résiduelle tend à augmenter légèrement au-delà de cette acidité.

Les essais avec l'adamantane acétamide ont été réalisés avec un rapport $[\text{ligand}]/[\text{U}]$ fixé à 5, soit inférieur au rapport optimal de 6 relevé dans le paragraphe 2.4. Cependant, l'augmentation de l'acidité nitrique améliore le rendement de précipitation de l'uranium(VI), et reste globalement stable pour des concentrations d'acide nitrique entre 1 mol.L⁻¹ et 5 mol.L⁻¹ (98-99%). Les deux dernières mesures ($[\text{HNO}_3] = 4$ et 5 mol.L⁻¹) ont conduit à une valeur inférieure à la limite de détection. Dans tous les cas, les essais conduisent à la formation des deux phases $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique et monoclinique ou de la phase $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$, traduisant une bonne stabilité chimique vis-à-vis de la concentration en acide nitrique.

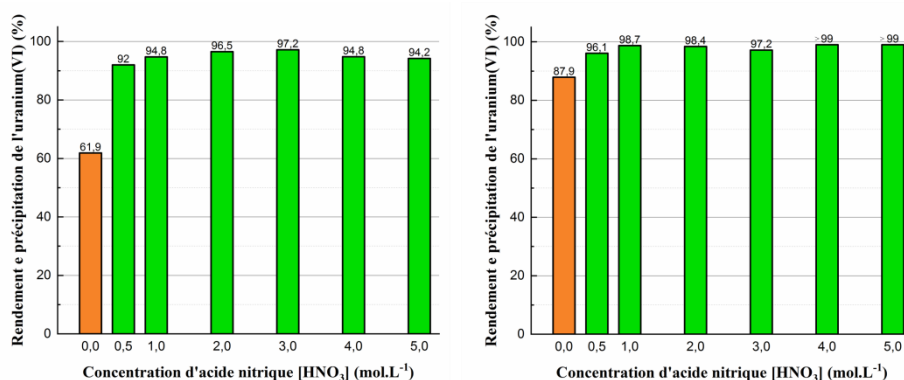


Figure 86 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la N-cyclohexylpyrrolidone (à gauche) et par l'adamantane acétamide (à droite) en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{U}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures).

Cependant, il est important de noter une diminution du rendement mesuré dans le cas de la précipitation en l'absence d'acide nitrique (87,9 % pour l'adamantane acétamide et 61,9% pour la N-cyclohexylpyrrolidone). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les phases sont formées à l'aide d'anions NO_3^- qui sont présents dans la sphère de coordination de l'uranyle. Ainsi, l'absence d'acide nitrique entraînerait une diminution de l'apport possible en nitrate et donc limiterait le rendement de précipitation final obtenu. Ceci correspond aux résultats annoncés par l'étude de Varga *et al.* selon laquelle la précipitation de l'uranium(VI) n'est pas observée dans des milieux autres que l'acide nitrique [23], tels que chlorhydrique HCl, perchlorique HClO_4 , sulfurique H_2SO_4 , trifluoroacétate CF_3CO_2^- et méthanesulphonate CH_3SO_3^- .

3.3 Influence de $[\text{HNO}_3]$ sur la précipitation par les dihydroxybenzoquinones

3.3.1 Rendements de précipitation obtenus

Il est enfin important de souligner le comportement commun des trois molécules de dihydroxy-benzoquinones utilisées dans cette étude (acide chloranilique, 2,5-dihydroxybenzoquinone, tétrahydroxybenzoquinone). En effet, il a été constaté une chute très importante du rendement de précipitation à partir d'une concentration d'acide nitrique supérieure à 1 mol.L^{-1} , jusqu'à l'absence de précipitation à partir d'une concentration de 4 mol.L^{-1} (Figure 87). Néanmoins les essais sans acide nitrique ont conduit à des teneurs en uranium(VI) résiduelles inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES, dans le cas de l'acide chloranilique et la tétrahydroxybenzoquinone. Ainsi, ces deux molécules conduisent à une précipitation quantitative de l'uranium(VI) en milieu peu acide.

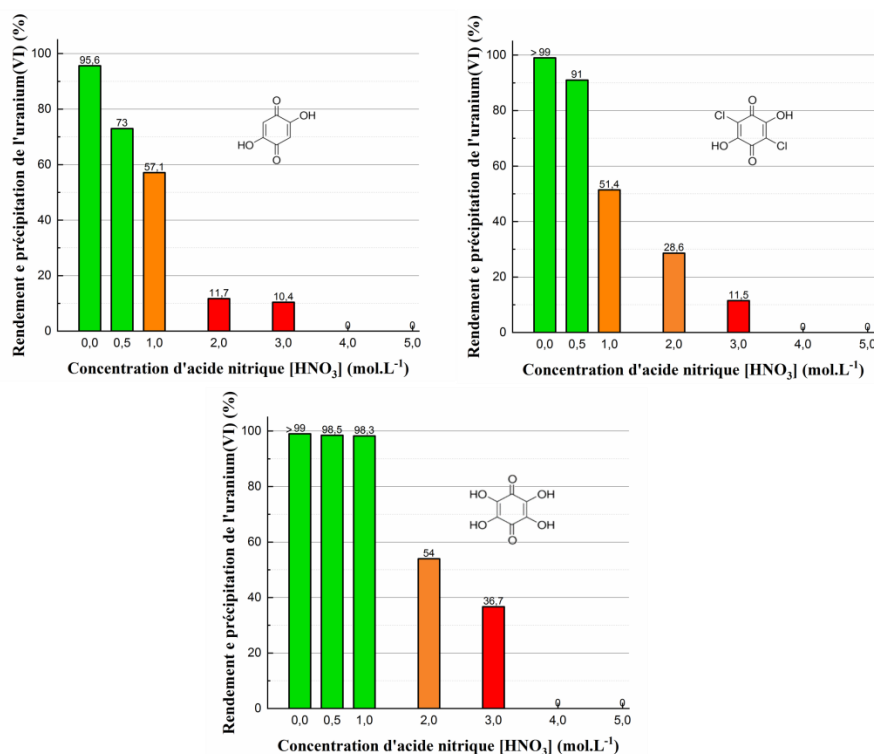


Figure 87 : Évolution du rendement de précipitation de l'uranium(VI) par les trois dihydroxybenzoquinones (*dihydroxybenzoquinone*, *acide chloranilique* et *tétrahydroxybenzoquinone*) en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{U}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures, rapport $[\text{DHBQ}]/[\text{U}] = 2$, $[\text{ClAn}]/[\text{U}] = 2$, $[\text{THBQ}]/[\text{U}] = 5$).

Avec la tétrahydroxybenzoquinone, l'ajout de la molécule dans les solutions de nitrate d'uranyle d'acidités différentes a conduit à la dégradation visible d'une partie de la molécule. La solution initialement noire dans l'essai initial devient progressivement jaune s'accompagnant d'un dégagement gazeux et de l'apparition d'un précipité blanc insoluble (Figure 88).

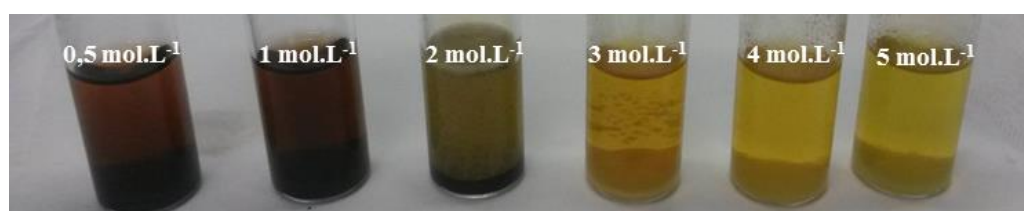


Figure 88 : Évolution de la solution contenant la molécule de tétrahydroxybenzoquinone en fonction de la concentration d'acide nitrique (de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à gauche jusqu'à 5 mol.L^{-1} à droite).

3.3.2 Formation d'acide oxalique in situ lors de l'augmentation de l'acidité nitrique

Le précipité blanc formé lors de la dégradation de la molécule de tétrahydroxybenzoquinone se solubilise ensuite peu à peu, puis un léger précipité jaune se forme après 24 heures. Un phénomène semblable est observé avec l'utilisation de l'acide chloranilique et de 2,5-dihydroxybenzoquinone. Avec l'acide chloranilique, l'analyse par diffraction des rayons X des précipités obtenus à une concentration d'acide nitrique supérieure ou égale à 3 mol.L⁻¹ conduit à l'obtention d'un diagramme identique à celui de l'oxalate d'uranyle, UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O. Ce diffractogramme ne possède aucun pic supplémentaire visible, et laisse supposer une décomposition totale de l'acide chloranilique en acide oxalique, en milieu acide nitrique concentré (Figure 89).

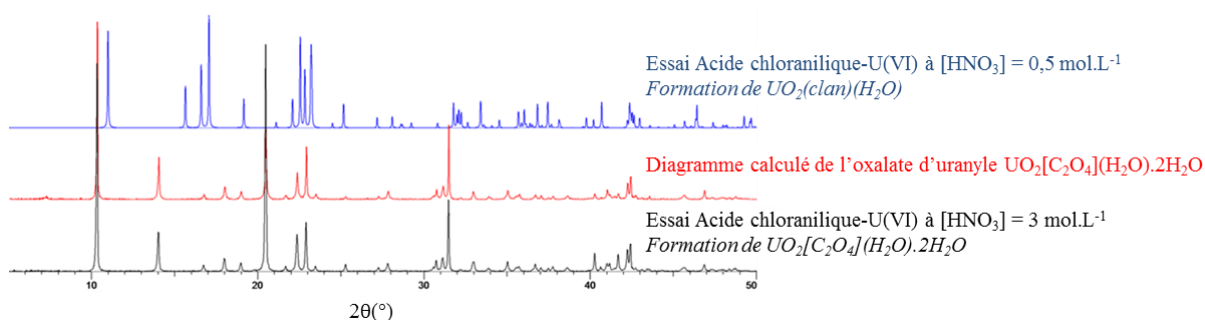


Figure 89 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé UO₂(clan)(H₂O) formé avec l'acide chloranilique (paragraphe 1.5) à [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹ (en bleu) et à 3 mol.L⁻¹ (en noir) et comparaison avec le diagramme de l'oxalate d'uranyle, UO₂[C₂O₄](H₂O)·2H₂O (en rouge).

De plus, la morphologie des précipités formés a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage (Figure 90-a et b). Il apparaît dans le cas des concentrations d'acide nitrique élevées ([HNO₃] ≥ 3 mol.L⁻¹) des plaquettes de grandes tailles, de plusieurs centaines de micromètres, similaires à celles obtenues avec l'acide oxalique (Figure 90-c) mais différentes de celles obtenues par le composé UO₂(clan)(H₂O), confirmant l'hypothèse de la dégradation de l'acide chloranilique.

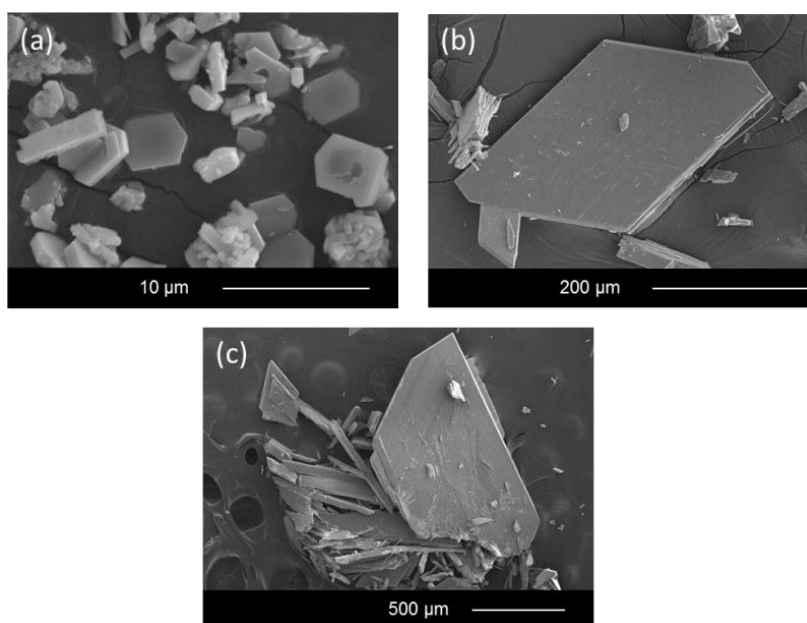


Figure 90 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du composé formé avec l'acide chloranilique à [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹ (a) et à 3 mol.L⁻¹ (b) et comparaison avec l'oxalate d'uranyle (c).

3.4 Conclusions sur la tenue à l'acidité des ligands sélectionnés

En résumé, sur les sept ligands d'intérêt choisis, l'adamantane acétamide et la N-cyclohexylpyrrolidone présentent une bonne stabilité chimique vis-à-vis l'augmentation de la concentration de l'acidité nitrique, les phases observées précipitant jusqu'à une acidité nitrique de 5 mol.L⁻¹. L'acidité nitrique dégrade modérément les performances de précipitation de l'acide dipicolinique pour des acidités supérieures à 2 mol.L⁻¹ et de manière prononcée celles de l'acide oxalique à partir d'une acidité supérieure à 1 mol.L⁻¹.

En revanche, les trois dérivés de la benzoquinone se dégradent très rapidement lors d'une augmentation de l'acidité, induisant la formation d'acide oxalique *in situ*. Les précipitations en l'absence d'acide nitrique conduisent à des rendements quasi-quantitatifs lors de l'utilisation de ces molécules. Un récapitulatif des rendements des molécules organiques sélectionnées pour la précipitation de l'uranium(VI) avec la gamme de concentration d'acide nitrique optimale correspondante est proposé dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Gamme d'acidité permettant d'atteindre le maximum de rendement de précipitation de l'ion uranyle avec les ligands sélectionnés ([U] = 20 g.L⁻¹, T = 50°C pendant 24 heures).

Ligand	Gamme de concentration [HNO ₃] optimale	Rendement de précipitation
Acide chloranilique	0 à 0,5 mol.L ⁻¹	90 %
2,5-dihydroxybenzoquinone	0 à 0,5 mol.L ⁻¹	70 %
Tétrahydroxybenzoquinone	0 à 1 mol.L ⁻¹	95 %
Acide oxalique	0 à 1 mol.L ⁻¹	50 %
Acide dipicolinique	0 à 2 mol.L ⁻¹	90 %
Adamantane acétamide	0,5 à 5 mol.L ⁻¹	> 99 %
N-Cyclohexylpyrrolidone	0,5 à 5 mol.L ⁻¹	95 %

4. Cinétiques de précipitation de l'uranium(VI)

Les essais menés lors de la présélection ont été réalisés de manière statique, le ligand étant introduit sous forme solide et l'ensemble étant laissé au repos pendant 24 heures à 50°C. Cependant, dans le cadre de cette étude, une cinétique de précipitation rapide est ciblée afin de permettre des cadences de conversion des actinides et donc deretraitement du combustible les plus élevées possibles. Ainsi, pour chacun des systèmes chimiques ligand-uranyle sélectionnés, le suivi du rendement de précipitation a été réalisé dans le cas d'une précipitation « statique », similaire aux essais préliminaires, et dans le cas d'une précipitation avec mise sous agitation magnétique du réacteur.

4.1. Dispositif expérimental et choix du modèle

Un premier dispositif expérimental à partir de plusieurs solutions de nitrate d'uranyle a été testé. Chaque réaction a été stoppée à un temps donné pour permettre un prélèvement destiné à une analyse ICP-AES. Il est néanmoins apparu que les différences inévitables de masses de ligands introduites initialement, dues aux incertitudes de la balance ainsi qu'aux manipulations des solutions, ont conduit à des courbes de cinétique de mauvaises qualités.

Afin de pallier ces incertitudes, les différents prélèvements ont ensuite été réalisés au sein d'un même échantillon sous forme de prise d'essai de 10 μL , représentant 0,2 % du volume initial, ce qui entraîne très peu de perturbations dans le système de précipitation contenant initialement 5 mL de solution. Les essais ont été réalisés dans les conditions définies pour réaliser la présélection, avec une concentration d'uranium fixée ($[U] = 20 \text{ g.L}^{-1}$), une acidité fixée ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), dans un réacteur de 5 mL thermostaté à 50°C et un rapport $[L]/[U]$ déterminé dans le paragraphe 2. Dans le cas d'essais sous agitation, la taille du barreau aimanté est adaptée à la largeur du réacteur, et la vitesse de rotation est fixée à 750 tr.min^{-1} , valeur permettant la mise en suspension du précipité formé.

Le dosage par ICP-AES de la teneur restante en uranium(VI) dans les différents prélèvements de surnageant successifs a permis de déterminer les cinétiques de précipitation avec l'ensemble des molécules. Les constantes cinétiques sont ensuite déterminées à partir de l'équation d'Avrami-Erofeev [174][175][176], exprimée par la formule $\alpha = 1 - \exp(-(kt)^n)$. Ce modèle permet de décrire, entre autres, les changements d'état à température constante, et plus particulièrement de modéliser des cinétiques de cristallisation. Bien que ce modèle soit initialement développé dans des systèmes de transition solide-solide (type alliage métalliques, céramiques...), il fut abondamment utilisé dans des systèmes de cristallisation de composés à partir de solution claire, et notamment appliqué à la cristallisation de zéolithes, de métallophosphates microporeux ou polymères de coordination poreux [177][178][179][180][181][182].

Dans cette expression, α est le taux d'avancement de la réaction, calculé par la teneur en U(VI) mesurée au temps t sur la teneur finale déterminée dans le paragraphe 2, pouvant ainsi varier de 0 en début de réaction jusqu'à 1 une fois l'équilibre atteint. Les deux autres paramètres font l'objet des deux paragraphes suivants :

- k est la constante cinétique de précipitation exprimée en min^{-1} , paramètre pré-exponentiel, dépendant de la température, ainsi que des taux de nucléation et de croissance.
- n est le coefficient d'Avrami, traduisant le taux de nucléation et/ou la dimension de croissance du précipité.

4.2. Détermination des constantes cinétiques k

4.2.1 Systèmes précipitant rapidement l'uranium(VI)

Dans le cas de la précipitation avec l'acide dipicolinique ou avec la N-cyclohexylpyrrolidone, la mise sous agitation magnétique à environ $750 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ entraîne l'apparition d'une phase solide de manière quasi-instantanée. L'équilibre est atteint de manière très rapide (< 1 minute) et il n'a pas été possible de déterminer un profil de cinétique bien défini, qui se décrit par une marche avec un plateau. Le premier prélèvement réalisé une minute après l'introduction du ligand dans la solution nitrique d'uranium(VI) indique déjà des teneurs résiduelles proches de la valeur minimale obtenue dans le paragraphe 2 (Figure 91). Ainsi, dans les conditions chimiques retenues, l'utilisation des ligands acide dipicolinique et N-cyclohexylpyrrolidone permet une précipitation quasi-instantanée de l'ion uranyle en milieu nitrique.

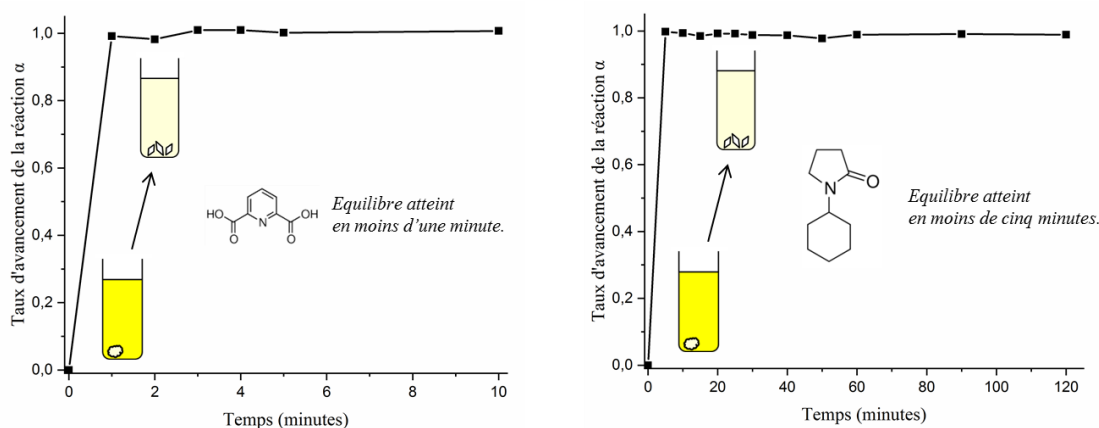


Figure 91 : Rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'acide dipicolinique (à gauche) et par la N-cyclohexylpyrrolidone (à droite) en fonction du temps dans le cas d'une précipitation sous agitation magnétique.

Dans le cas d'une précipitation statique, l'emploi de ces deux ligands permet également une précipitation assez rapide, avec un équilibre atteint au bout de 2 heures pour la N-cyclohexylpyrrolidone et 4 heures pour l'acide dipicolinique (Figure 92). L'application du modèle d'Avrami donne des constantes de vitesse de $0,0601(29) \text{ min}^{-1}$ et $0,0278(13) \text{ min}^{-1}$, pour la NCP et l'acide dipicolinique et des coefficients d'accord respectivement de 0,987 et 0,986.

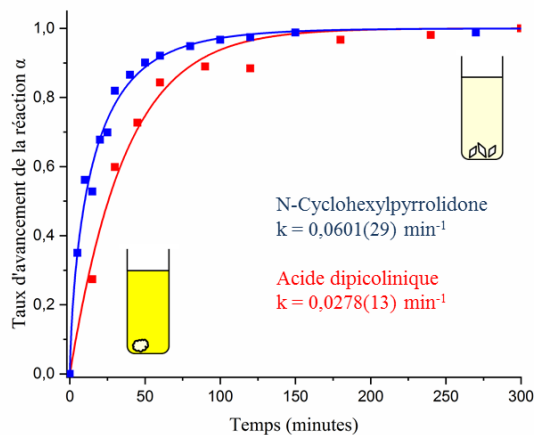


Figure 92 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'acide dipicolinique et la N-cyclohexylpyrrolidone dans le cas de précipitation sans agitation. Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.

4.2.2 Systèmes précipitant lentement l'uranium(VI)

Il est apparu que le suivi de la cinétique de précipitation de l'uranium(VI) avec les autres molécules organiques sélectionnées nécessite *a priori* plus de dix heures pour atteindre l'équilibre dans un mode statique, traduisant des systèmes relativement lents. Sous agitation magnétique, la précipitation de l'ion uranyle est, de manière attendue, accélérée.

Il est intéressant de noter le comportement singulier de l'acide oxalique. En effet, cette molécule permet une précipitation relativement rapide de l'ion uranyle puisque l'équilibre est atteint en moins de trente minutes sous agitation magnétique (Figure 93) ce qui est inférieur au seuil de 30 minutes fixé dans le cas de cette étude. En mode statique, la vitesse de précipitation est beaucoup plus lente d'un facteur d'environ 25. L'application du modèle d'Avrami donne des constantes de vitesse de $0,0090(5) \text{ min}^{-1}$ et $0,2204(170) \text{ min}^{-1}$ pour des suivis cinétiques respectivement sans agitation et avec agitation magnétique. Les coefficients d'accord correspondant sont respectivement de 0,995 et 0,980.

Bien que l'équilibre soit atteint de manière relativement rapide, la différence de cinétique entre la formation de l'oxalate d'uranyle et celle de l'oxalate de plutonium(IV) est très importante, cette dernière étant quasi-instantanée [1]. Une synprécipitation du couple U(VI)/Pu(IV) par l'acide oxalique conduirait ainsi non seulement à une perte importante d'uranium dans le filtrat (estimée à 8 g.L^{-1} dans le cas de cette étude) mais également à une hétérogénéité de distribution des deux cations dans le mélange de solides formé, le plutonium étant précipité beaucoup plus rapidement.

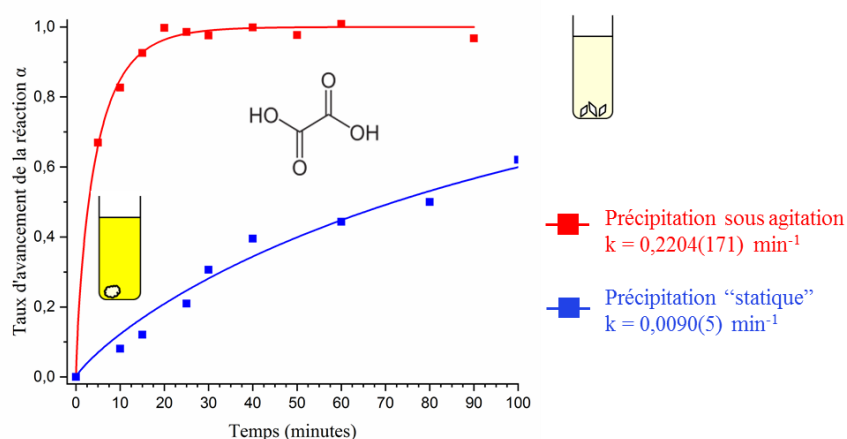


Figure 93 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'acide oxalique dans le cas d'une précipitation avec mise sous agitation (en rouge) et de manière statique (en bleu). Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.

Le même suivi cinétique réalisé lors d'une précipitation de l'uranium(VI) par l'adamantane acétamide montre qu'il s'agit d'un système lent (Figure 94-a). En effet, sans agitation, plus de dix heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre, ce qui traduit une formation lente de la phase $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$. Sous agitation, la précipitation est complète à partir de 4 heures. En mode statique, la vitesse de précipitation est d'un facteur d'environ 2,5 plus lente. L'application du modèle d'Avrami donne des constantes de vitesse de $0,0049(2) \text{ min}^{-1}$ et $0,0166(6) \text{ min}^{-1}$ pour des suivis cinétiques respectivement sans agitation et avec agitation magnétique. Les coefficients d'accord correspondant sont respectivement de 0,969 et 0,987.

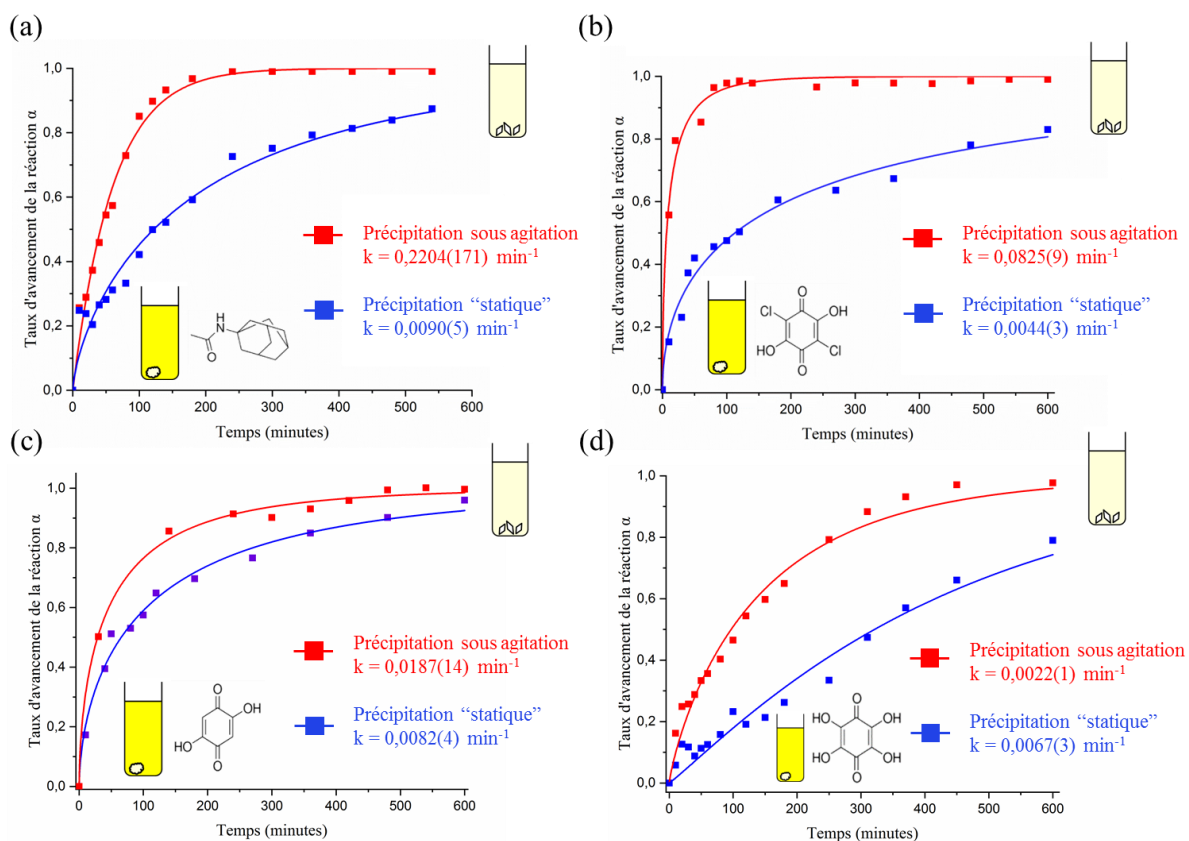


Figure 94 : Cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par l'adamantane acétamide (a), l'acide chloranilique (b), la dihydroxybenzoquinone (c), et pour la tétrahydrobenzoquinone (d). Pour chacune de ces molécules, le cas d'une précipitation sous agitation magnétique est représenté en rouge et l'essai sans agitation en bleu. Les courbes sont calculées en appliquant le modèle d'Avrami.

Finalement, les suivis cinétiques des précipitations de l'ion uranyle par les dérivés de benzoquinone ont été réalisés (Figure 94-b-c-d). Il apparaît une nouvelle fois que ces précipitations sont des phénomènes lents puisque sans agitation, plus de dix heures sont également nécessaires pour atteindre l'équilibre. Pour les molécules d'acide chloranilique, de dihydroxybenzoquinone et de tétrahydrobenzoquinone, les coefficients d'accord correspondant sont respectivement de 0,995, 0,995 et 0,980.

En revanche, dans le cas d'une précipitation sous agitation, l'acide chloranilique se distingue des deux autres ligands puisque ce ligand permet d'atteindre l'équilibre en 1h30 environ. En revanche, six heures sont nécessaires pour compléter la précipitation dans le cas de la DHBQ et huit dans le cas de la THBQ. L'application du modèle d'Avrami donne des constantes de vitesse de 0,0825(9) min⁻¹ pour l'acide chloranilique, 0,0187(14) min⁻¹ pour la DHBQ et 0,0022(1) min⁻¹ pour la THBQ avec des coefficients d'accord respectifs de 0,988, 0,995 et 0,985. Ainsi, bien que la THBQ permette de potentiellement remplacer les chlores indésirables de l'acide chloranilique, cela se traduit par une nette diminution de la cinétique de précipitation de l'uranium(VI). En conclusion, peu de systèmes d'intérêt permettent une précipitation rapide du cation considéré, traduisant la difficulté de mettre au point un système aboutissant à la fois à une précipitation rapide et quantitative de l'ion uranyle. En effet, la formation du précipité $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est rapide mais entraîne des teneurs trop élevées en uranium(VI) dans le filtrat puisque seul 90% de l'uranium(VI) est précipité (voir paragraphe 2.1).

4.3. Détermination des constantes d'Avrami n

Le modèle d'Avrami permet de déterminer une constante n liée aux mécanismes de croissance cristalline et de nucléation. Ce modèle se base sur deux considérations simplificatrices à savoir un taux de nucléation nul ou constant et une croissance des cristaux proportionnelle au temps. Cependant les valeurs relevées et présentées dans le Tableau 20 ne permettent pas de les relier aux morphologies des précipités présentées dans le paragraphe 1. Ces valeurs sont globalement comprises entre 0,5 et 1,1 et bien inférieures aux valeurs généralement obtenues avec ce modèle. Une étude réalisée par Sun *et al.* [183] recense l'existence de plusieurs exposants d'Avrami anormalement faibles et les auteurs proposent qu'une inhomogénéité du nombre de nucléi résulte en deux effets : la diminution du coefficient d'Avrami et sa non-linéarité au cours du temps.

Initialement développé pour des mécanismes de réaction solide-solide, la signification physique de ce paramètre n pour des cristallisations hétérogènes d'un solide à partir d'un liquide est limitée. Cependant, des valeurs aussi faibles se rapprochent du cas d'une croissance cristalline contrôlée par la diffusion d'espèces réactives mais avec un taux de nucléation décroissant. Le phénomène de mûrissement d'Ostwald peut expliquer la signification physique d'un taux de nucléation décroissant [184]. Selon cette théorie, certains germes présents en solution grossissent, en devenant alors des centres effectifs de croissance cristalline, au détriment d'autres nucléi qui disparaissent, entraînant la diminution du taux de nucléation durant la réaction.

Les limites du modèle d'Avrami sont ainsi atteintes dans cette étude, puisqu'il ne permet pas d'une part de modéliser les courbes cinétiques des molécules précipitant rapidement l'uranium(VI), objectif principal de cette étude, et d'autre part aboutit à des valeurs anormalement basses de coefficients d'Avrami n . D'autres modèles existent, notamment le modèle développé par Gualtieri, basé sur le modèle pour la modélisation de la cristallisation de zéolite [185] et repris dans d'autres études similaires [186][187] mais celui-ci n'a pas permis de modéliser correctement les différentes courbes, l'équilibre des différents essais cinétiques étant atteint trop rapidement.

Ainsi, s'il n'est pas possible en l'état de conclure quant à l'interprétation physique des différentes valeurs de n , il reste tout de même possible de comparer les constantes de vitesse entre elles, les différents essais ayant été réalisés dans les conditions les plus proches possibles de température, d'agitation et de conditions chimiques.

Tableau 20 : Constantes d'Avrami déterminées dans le cas des cinétiques en mode statique.

Ligand organique considéré	Constante d'Avrami déterminée	Morphologie du précipité
Acide chloranilique	$0,52 \pm 0,03$	plaquettes
2,5-Dihydroxybenzoquinone	$0,59 \pm 0,03$	baguettes
N-cyclohexylpyrrolidone	$0,71 \pm 0,05$	blocs
Adamantane acétamide	$0,71 \pm 0,04$	blocs
Acide oxalique	$0,85 \pm 0,06$	plaquettes
Tétrahydroxybenzoquinone	$1,08 \pm 0,08$	blocs
Acide dipicolinique	$1,1 \pm 0,1$	blocs

4.4. Conclusions sur les considérations cinétiques

Seul l'emploi de deux molécules organiques a permis une précipitation rapide de l'uranium(VI) : l'**acide dipicolinique** et la **N-cyclohexylpyrrolidone**. Ces molécules permettent, dans le cas de précipitation en mode statique, d'atteindre l'équilibre en deux heures environ pour la NCP et quatre heures pour l'acide dipicolinique. Sous agitation magnétique, ces ligands précipitent pratiquement instantanément l'ion uranyle, et les maximums de rendement de précipitation sont ainsi obtenus en moins de dix minutes. Dans la vue d'une transposition au plutonium et d'un développement de procédé de conversion des actinides, des cinétiques aussi rapides se traduisent par des séjours en réacteur possiblement très courts permettant ainsi des cadences de retraitement très élevées.

A l'inverse, les autres ligands considérés précipitent de manière massive l'uranium(VI) mais avec des vitesses relativement lentes. Ces cinétiques peuvent être dues à une faible solubilité des ligands organiques sélectionnés en milieu aqueux. En effet, ces essais n'ont pas considéré la solubilisation de la molécule avant son introduction dans la solution de nitrate d'uranyle. L'ajout des différentes molécules sous forme solide entraîne ainsi une étape supplémentaire de solubilisation de celles-ci avant la précipitation. Dans le cas de molécules faiblement solubles, cela se traduit par une sursaturation faible au sein de la solution, allongeant ainsi le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Afin de confirmer cette hypothèse, la détermination de la solubilité des molécules constitue l'objet de la partie suivante. Un récapitulatif des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre et des constantes cinétiques de précipitation de l'ion uranyle par les molécules sélectionnées est proposé dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Temps nécessaires pour atteindre l'équilibre et constantes cinétiques associées déterminées par le modèle d'Avrami pour les différents ligands sélectionnés dans le cas de précipitations en mode statique et sous agitation magnétique dans une solution aqueuse d'acide nitrique $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $[U]_{\text{initial}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$ et le rapport $[\text{ligand}]/[U]$ déterminés au paragraphe 2 de ce chapitre.

Ligand considéré	Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre		Constante cinétique de précipitation k (min^{-1})	
	Statique	Agitation	Statique	Agitation
Tétrahydroxybenzoquinone	> 10 heures	8 heures	0,0022(1)	0,0067(3)
2,5-dihydroxybenzoquinone	> 10 heures	6 heures	0,0082(4)	0,0187(14)
Adamantane acétamide	> 10 heures	4 heures	0,0049(2)	0,0166(6)
Acide chloranilique	> 10 heures	1 heure 30	0,0044(2)	0,0825(52)
Acide oxalique	> 10 heures	20 minutes	0,0090(5)	0,2204(170)
Acide dipicolinique	4 heures	< 1 minute	0,0278(13)	-
N-cyclohexylpyrrolidone	2 heures 30	< 1 minute	0,0601(3)	-

5. Solubilité et fonctionnalisation des ligands organiques d'intérêt

5.1. Solubilité en milieu aqueux

Les différents essais présentés tout au long de ce chapitre ont été réalisés d'une manière similaire à partir d'une solution d'uranium(VI) de concentration d'acide nitrique et d'actinide ciblées. A ces différentes solutions est ajouté un ligand organique avec un rapport [ligand]/[U] ciblé. L'ensemble est agité puis chauffé à 50°C pendant 24 heures. Ces essais n'ont donc pas considéré la solubilisation préalable des ligands ciblés. Néanmoins, il est important d'estimer la solubilité des différents ligands organiques en milieu aqueux afin d'évaluer son impact sur la faisabilité du procédé. En effet, dans le cas de molécules peu solubles, cela nécessiterait l'utilisation de grandes quantités de solution aqueuse de réactifs, augmentant ainsi significativement le volume d'effluents générés.

Les deux seules molécules organiques fortement solubles en milieu aqueux sont l'acide oxalique (solubilité supérieure à 0,8 mol.L⁻¹) et la N-cyclohexylpyrrolidone (solubilité supérieure à 6 mol.L⁻¹) (Tableau 22). Tel qu'il a été observé durant les différents essais, les autres ligands organiques présentent une solubilité très faible en milieu aqueux. L'adamantane acétamide est très peu soluble en milieu aqueux, la solubilité ayant été estimée inférieure à 0,01 mol.L⁻¹, et l'acide dipicolinique est également peu soluble dans l'eau (environ 0,05 mol.L⁻¹).

Les benzoquinones présentent une solubilité à peine supérieure et un peu plus élevée lors d'une augmentation de la température de la solution (de 0,10 mol.L⁻¹ pour T = 20°C à 0,20 mol.L⁻¹ pour T = 50°C). Cependant, une dégradation de ces molécules s'amorce avec l'augmentation de la température, à partir de 50°C. La littérature corrobore cette observation et indique la tendance à des réactions de polymérisation de ces composés en milieu aqueux à chaud (Figure 95) [188], traduisant la faible stabilité thermique de cette famille de molécules.

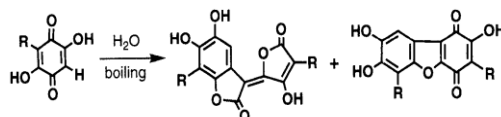


Figure 95 : Schéma de polymérisation du ligand 2,5-dihydroxybenzoquinone dans l'eau à T = 100°C [188].

Les faibles solubilités observées de ces dérivés de benzoquinone et de l'adamantane acétamide pourraient expliquer les cinétiques de précipitation très lentes mesurées dans le paragraphe 4.2.2 et sont un inconvénient supplémentaire pour le développement d'un procédé efficace de précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) à partir de ces molécules.

Tableau 22 : Solubilité en milieu aqueux des différents ligands d'intérêt à température ambiante.

Molécule organique	Solubilité
N-cyclohexylpyrrolidone	6 mol.L ⁻¹
Acide oxalique	0,8 mol.L ⁻¹
Tétrahydroxybenzoquinone	0,2 mol.L ⁻¹
2,5-dihydroxybenzoquinone	0,1 mol.L ⁻¹
Acide chloranilique	0,1 mol.L ⁻¹
Acide dipicolinique	0,05 mol.L ⁻¹
Adamantane acétamide	0,01 mol.L ⁻¹

5.2. Solubilité en milieu organique de l'adamantane acétamide

L'utilisation de solvants organiques pour la précipitation pourrait permettre la solubilisation plus efficace des ligands d'intérêt afin de diminuer le volume de solution de précipitant à employer. De plus, la solubilisation complète du ligand permettrait également d'homogénéiser les concentrations ligand/actinide au cours de la synthèse afin d'obtenir une granulométrie mieux maîtrisée. La solubilité de l'adamantane acétamide, ligand d'intérêt le plus insoluble en milieu aqueux, a ainsi été étudiée dans différents solvants.

Ce ligand a été placé dans différents solvants miscibles à l'eau. Ce mélange est introduit dans une solution de nitrate d'uranyle dissous dans le même solvant organique en milieu acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}]_{\text{initial}} = 20 \text{ g.L}^{-1}$, volume total = 5 mL, rapport $[\text{adaam}]/[\text{U}] = 5$). Le mélange a été chauffé à 50°C pendant 24 heures. Il a été vérifié que le nitrate d'uranyle seul ne précipite pas lorsqu'il est placé dans chacun de ces solvants. Il est apparu que l'adamantane acétamide était soluble dans le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, le *N,N*-diméthylformamide et la *N*-méthylpyrrolidone. Néanmoins aucun précipité n'a été observé dans ces solvants après 24 heures.

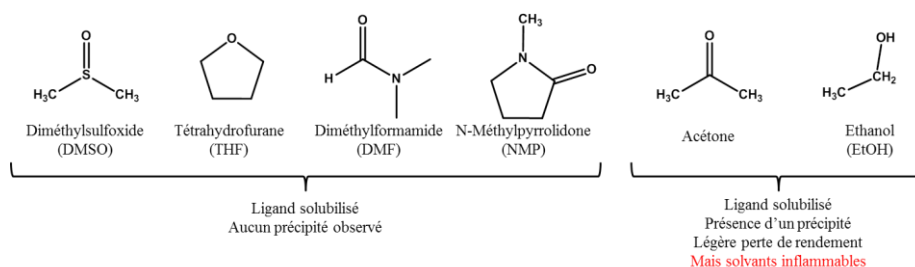


Figure 96 : Comportement de l'adamantane acétamide dans différents solvants organiques miscibles à l'eau.

Toutefois, l'acétone et l'éthanol ont également permis de solubiliser la totalité de l'adamantane acétamide nécessaire à une précipitation de l'uranium(VI) dans les conditions initiales de présélection. De plus, pour ces deux solvants, un précipité a été observé après 24h (Figure 96). Le rendement de précipitation à l'issue de ces synthèses a été mesuré par ICP-AES, et est estimé à 81% dans le cas de l'acétone et 95% dans le cas de l'éthanol. Une légère perte de rendement de précipitation est donc observée dans ces solvants par rapport à un milieu purement aqueux. Il s'agit d'essais préliminaires confirmant la possibilité de solubiliser ces ligands d'intérêt tout en précipitant l'uranium(VI). Cependant, l'éthanol et acétone sont inflammables et donc *a priori* non utilisables pour un procédé de conversion qui fait appel à une étape de calcination. Bien que non exploré dans le cas de ces travaux, il peut ainsi être permis d'envisager de solubiliser les différents ligands peu solubles en milieu aqueux dans d'autres solvants organiques avant d'entamer l'étape de précipitation des deux cations. Les rendements de précipitation de l'ion uranyle par les trois différents solvants sont reportés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Rendements de précipitation de l'ion uranyle par l'adamantane acétamide dans différents solvants.

Solvant	Rendement de précipitation de l'U(VI)
Eau (<i>rappel</i>)	99%
Ethanol	95%
Acétone	81%

5.3. Fonctionnalisation des ligands organiques sélectionnés

Sept ligands initialement identifiés lors de la présélection permettent de précipiter massivement l'ion uranyle (paragraphe 2). Néanmoins, ces derniers possèdent pour certains l'inconvénient d'être peu solubles en milieu nitrique concentré limitant les transpositions possibles à des systèmes de précipitation en continu, nécessitent des temps relativement longs pour atteindre l'équilibre ou contiennent des hétéroatomes indésirables. Les dérivés les plus proches des ligands initiaux n'étant pas disponibles commercialement, leur synthèse au laboratoire a été entreprise. Ces études ont concerné les dérivés de 2,5-dihydroxybenzoquinone, d'acide dipicolinique et d'adamantane acétamide. Les protocoles de synthèses des différentes fonctionnalisations sont décrits en annexe IV.

5.3.1 Fonctionnalisation des dihydroxybenzoquinones

L'acide chloranilique présente l'avantage de précipiter quantitativement l'uranium(VI) mais contient des atomes de chlore indésirables (voir cahier des charges du ligand « idéal », paragraphe 1.1 du chapitre II). Ces molécules étaient *a priori* la famille la plus facilement fonctionnalisable, le groupement présent sur ces molécules ayant une incidence directe sur le rendement de précipitation mesuré. Ainsi, des tentatives de synthèses de benzoquinones ont alors été entreprises pour remplacer le chlore de l'acide chloranilique par des chaînes carbonées. Cependant, celles-ci se sont révélées infructueuses, peu de données étant disponibles dans la littérature. De plus, les rendements de synthèse, très faibles, n'ont pas permis de réaliser un essai de précipitation représentatif.

5.3.2 Fonctionnalisation de l'acide dipicolinique

L'acide dipicolinique présente l'avantage de précipiter rapidement l'uranium(VI) mais la solubilité de la phase formée relativement élevée (d'environ 2 g.L⁻¹) et la faible solubilité du ligand (environ 0,05 mol.L⁻¹) (voir paragraphe 5.1) sont autant d'inconvénients pour son utilisation dans le cas d'un procédé de conversion des actinides. La synthèse de **l'acide 2,3,5,6-pyrazine tétracarboxylique** a alors été entreprise (Figure 97), par oxydation du précurseur phénazine, disponible commercialement, l'oxydation de groupements alkyl étant référencée dans la littérature [189]. L'hypothèse a été faite que ce ligand possédant quatre fonctions carboxyliques pouvait potentiellement avoir une solubilité plus élevée en milieu aqueux et que la symétrie de la molécule finale pouvait induire un mode de coordination similaire aux dérivés des dihydroxybenzoquinones.

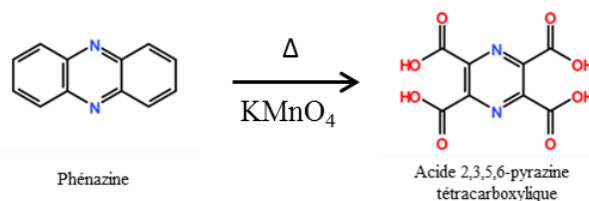


Figure 97 : Schéma de synthèse de l'acide pyrazine-tétracarboxylique par oxydation de la phénazine [189].

Au contact de ce ligand ([Ligand]/[U] = 1, [HNO₃] = 0,5 mol.L⁻¹, chauffage 50°C pendant 24 heures), une partie de l'uranium(VI) introduit initialement est précipité, avec un rendement estimé par analyse ICP-AES de 20% environ. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle mesurée autour de 90% pour l'acide dipicolinique (voir paragraphe 2.1). De plus, les cristaux formés sont de mauvaise qualité, ce qui a empêché une caractérisation structurale par DRX monocristal.

5.3.3 Fonctionnalisation de l'adamantane acétamide

- Synthèses des composés et cristallisation de l'uranium(VI)

L'adamantane acétamide présente l'avantage de précipiter quantitativement l'uranium(VI) sous la forme d'un complexe cristallisé ($[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ – paragraphe 1.4) mais nécessite un large excès de ligand pour atteindre des rendements élevés (*a minima* rapport $[\text{adaam}]/[\text{U}] = 4$). A partir de l'hypothèse que la variation de la longueur de chaîne alkyle de la molécule initiale pourrait modifier la structure cristalline du précipité et ainsi diminuer le nombre de ligands au sein de la maille, quelques dérivés d'adamantane amides ont été synthétisés. Le nombre de carbone de la chaîne alkyle a été varié entre 2 et 5 (le carbone de la fonction amide étant comptabilisé) à partir de la fonction amide. Les ligands formés, possiblement plus hydrophobes dus à une chaîne alkyle plus longue, pourraient alors précipiter massivement l'uranium(VI).

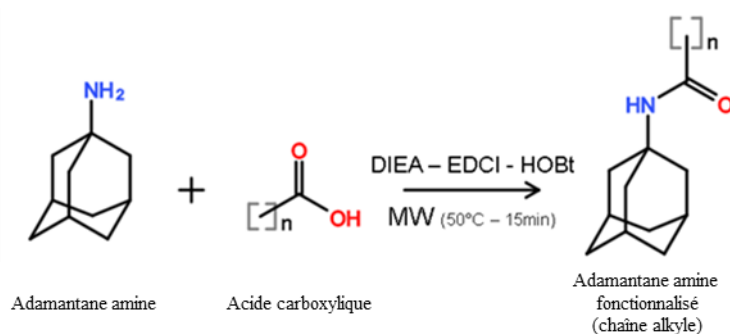


Figure 98 : Schéma de synthèse de dérivés de l'adamantane acétamide par couplage peptidique de l'adamantane amine et d'acide carboxylique de longueurs de chaîne alkyle différentes[190].

Les différents composés ont été synthétisés par couplage peptidique du précurseur adamantane amine et d'acides carboxyliques de longueurs de chaîne différentes (Figure 98). Les précurseurs sont placés dans un réacteur avec les agents de couplage chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide et hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (EDCI-HOBt), la base diisopropyléthylamine (DIEA) servant d'initiateur de réaction. L'ensemble est placé sous chauffage micro-ondes à 50°C pendant quinze minutes [190]. Après lavage acide et basique, l'ensemble est extrait au dichlorométhane, la phase organique étant ensuite évaporée sous vide. Le détail de la synthèse des ligands est indiqué en annexe IV.

Le rendement de la synthèse est très faible ($< 20\%$) dans le cas de l'adamantane propanamide (chaîne à 3 carbones, notée *adpam*), qui se présente sous la forme d'une huile brunâtre. Les rendements de synthèse dans le cas des deux autres composés de chaînes à 4 et 5 carbones (**l'adamantane butyramide** noté *adbam* et **l'adamantane pentanamide** noté *advam*) sont sensiblement supérieurs ($\sim 70\%$), avec l'observation d'un composé solide blanc similaire au ligand d'intérêt initial. Au contact des composés synthétisés, une précipitation de l'ion uranyle est observée, conduisant à la formation de cristaux dont la caractérisation a été entreprise par diffraction des rayons X sur monocristal (Tableau 24). Afin de pouvoir observer l'ensemble de la chaîne alkyle, les structures cristallines des composés formés ont été caractérisées à froid ($T = 100\text{ K}$). Les données d'affinement des structures et les distances interatomiques sont indiquées en annexe III.

Tableau 24 : Données cristallographiques des différentes structures cristallines avec les amides en fonction de la longueur de chaîne alkyle (les données concernant l'adamantane acétamide sont issues du paragraphe 1.4).

Ligand initial	Adamantane acétamide (rappel)	Adamantane propanamide	Adamantane butyramide	Adamantane pentanamide
Longueur de chaîne (n)	2 carbones	3 carbones	4 carbones	5 carbones
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10,1363(3)	10,3865(7)	10,2699(3)	10,6777(3)
<i>b</i> (Å)	11,5945(3)	11,9146(8)	14,7316(3)	14,7334(3)
<i>c</i> (Å)	12,8737(4)	13,1957(8)	10,9424(2)	11,1159(3)
α (°)	65,038(1)	112,785(3)	90	90
β (°)	70,866(1)	102,976(3)	96,841(2)	97,808(1)
γ (°)	79,406(1)	102,471(4)	90	90
Volume (Å ³)	1294,05(7)	1381,21(2)	1643,71(7)	1732,53(8)

Dans les trois membres de cette série avec $n = 3, 4$ et 5 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, le centre uranyle adopte une géométrie de bipyramide à base hexagonale, avec deux groupements NO_3^- placés en position *trans* dans le plan équatorial (Figure 99). La structure formée avec l'adamantane propanamide ($n = 3$) se présente sous la forme d'un cluster monodimensionnel où deux molécules libres d'adamantane propanamide sont intercalées entre les entités moléculaires $[\text{UO}_2(\text{adpam})_2(\text{NO}_3)_2](\text{adpam})_2$, comme rencontré dans la structure $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ (paragraphe 1.4).

A partir de $n = 4$, aucun ligand libre n'est présent dans les deux structures à base d'adamantane butyramide et adamantane pentamide, conduisant ainsi à la formation de clusters monodimensionnels avec les formules classiques du type $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$. Les distances interatomiques autour de l'ion uranyle sont $\text{U}-\text{O}_{\text{amide}} = 2,370(2)$ Å pour $n = 3$, $2,338(5)$ Å pour $n = 4$ et $2,401(3)$ Å pour $n = 5$ (voir annexe III). Ainsi, le rapport [ligand]/[U] au sein de la structure est donc égal à 4 seulement dans le cas de l'adamantane acétamide ($n = 2$) et de l'adamantane propanamide ($n = 3$).

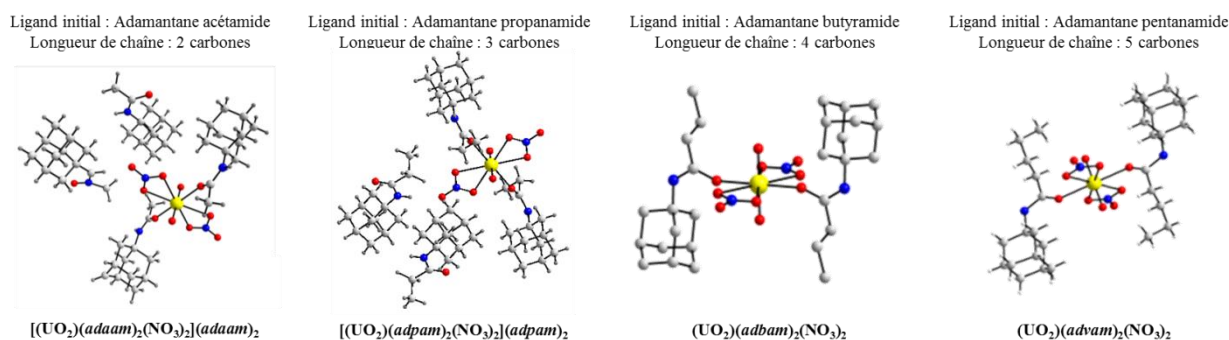


Figure 99 : Différentes structures cristallines formées avec les différents ligands adamantane amide en fonction de la longueur de chaîne alkyle (de gauche à droite, $n = 2, 3, 4$ ou 5 atomes de carbone).

▪ Précipitation de l'uranium(VI) par les différents amides

La diminution souhaitée du nombre de ligands au sein des structures à base d'adamantane butyramide et pentamide ayant été observée, la capacité de ces ligands à précipiter l'uranium(VI) a été ensuite étudiée. De la même manière que l'adamantane acétamide, le rendement de précipitation de l'uranium par l'adamantane butyramide ($n = 4$) et l'adamantane pentanamide ($n = 5$) a été mesuré en fonction du rapport [ligand]/[U]. Devant la difficulté à obtenir l'adamantane propanamide pur à l'issue de la synthèse organique, l'étude n'a pas été poursuivie pour cette molécule. Bien que la synthèse de l'adamantane décanamide (chaîne à 10 carbones) ait été également entreprise, cette molécule n'a pas permis de précipiter l'uranium(VI).

La réaction de l'adamantane butyramide avec une solution aqueuse de nitrate d'uranyle dans l'acide nitrique ($[U] = 20\text{g.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 0,5\text{ mol.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ sans agitation pendant 24 heures) conduit à la formation d'un précipité avec un rendement maximum de 70-75% de l'uranium(VI) pour un rapport [ligand]/[U] supérieur à 2. La valeur du rapport [ligand]/[U] égal à 2 est critique et correspond à la stœchiométrie ligand/U observée dans le complexe (Figure 100). Ce même constat peut être fait avec l'adamantane pentanamide, le rendement de précipitation de l'uranium(VI) croît avec une valeur maximum de 60-65% pour le rapport [ligand]/[U] égal à 4. Avec cette molécule, le rapport [ligand]/[U] égal à 5 n'a pas été mesuré en raison de la trop petite quantité de ligand synthétisée. Les phases formées avec ces composés de longueur de chaîne plus grande sont ainsi plus solubles que la phase formée avec l'adamantane acétamide. Cette différence pourrait s'expliquer par l'absence de ligand libre au sein des différentes structures, les rendant ainsi plus solubles en milieu acide nitrique.

Il est intéressant de noter que l'adamantane pentamide est *a priori* plus hydrophobe car contenant un atome de carbone supplémentaire, mais le rendement mesuré est inférieur, confirmant ainsi l'hypothèse émise (voir chapitre II – paragraphe 2.3.2) que le coefficient de partage $\log P$ ne peut à lui seul expliquer le comportement d'un ligand vis-à-vis de l'ion uranyle. En conclusion, le maximum de rendement de précipitation est atteint pour un rapport légèrement supérieur au rapport [ligand]/[U] au sein de la structure cristalline, de façon similaire aux différentes molécules identifiées au cours de ce chapitre, mais reste inférieur au composé initial adamantane acétamide.

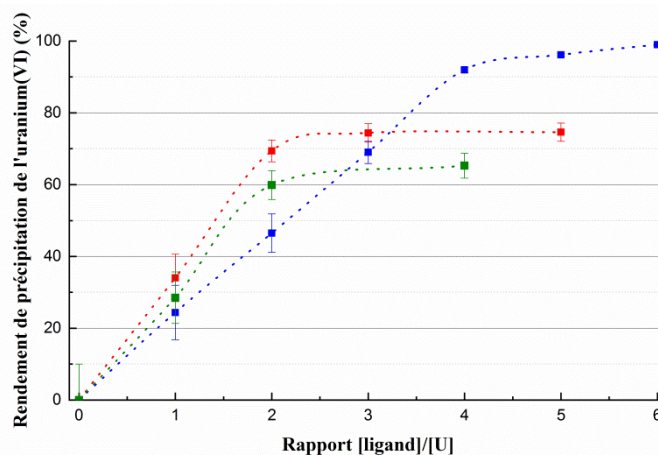


Figure 100 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) en présence d'adamantane acétamide (en bleu), d'adamantane butyramide (en rouge) et d'adamantane pentanamide (en vert) en fonction du rapport [ligand]/[U] à partir d'une solution de nitrate d'uranyle ($[U] = 20\text{ g.L}^{-1}$) et d'acide nitrique $0,5\text{ mol.L}^{-1}$.

6. Conversion en oxyde

L'étape finale du procédé de conversion proposé dans le cas de cette étude est la transformation thermique des complexes précipités en oxyde d'uranium. Il est important d'étudier le comportement à la calcination des solides issus de la précipitation afin de vérifier la présence ou non d'éléments intrusifs dans l'oxyde, ou que l'obtention de celui-ci ne résulte pas de réactions exothermiques violentes. Les composés précipités contiennent pour la plupart une grande fraction de matière organique et une calcination sous atmosphère oxydante permet en général d'évacuer le carbone le plus simplement possible [96].

Ainsi, une première étude de la transformation en oxyde d'uranium par calcination sous air a été réalisée en employant différentes techniques d'analyses : thermodiffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique, détermination de la surface spécifique par la méthode BET et microscopie électronique à balayage. Cependant, cette étude s'est limitée aux ligands organiques permettant la précipitation quasi-quantitative de l'uranium(VI) dans une phase cristalline dont la formulation initiale est connue (soit les ligands N-cyclohexylpyrrolidone, adamantane acétamide, acide dipicolinique et acide chloranilique).

6.1. Conservation de la morphologie lors de l'étape de calcination

Tel qu'il a été énoncé dans le paragraphe 1.4 du chapitre I, la conversion de l'oxalate de plutonium entraîne une **conservation de la morphologie**. Les différents résidus issus des analyses thermogravimétriques sous air jusqu'à 800°C à 5°C.min⁻¹ ont été analysés par microscopie électronique à balayage pour vérifier si la calcination de ces composés permet également une conservation de la morphologie. Dans le cas de l'acide dipicolinique, de l'adamantane acétamide et de la N-cyclohexylpyrrolidone, il est possible d'observer la conservation de la morphologie sous forme de blocs (Figure 101) au cours de la calcination. Enfin, cette relation morphologique est fortement marquée dans le cas du composé issu de la précipitation de l'uranium(VI) par l'acide chloranilique. Le précurseur se présente sous la forme de plaquettes hexagonales encore identifiables une fois converties en oxyde d'uranium. De manière attendue, les oxydes d'uranium obtenus sont de tailles nettement inférieures à leurs précurseurs respectifs, la diminution de taille étant due au départ, parfois massif, de la matière organique contenue dans les phases cristallines précipitées.

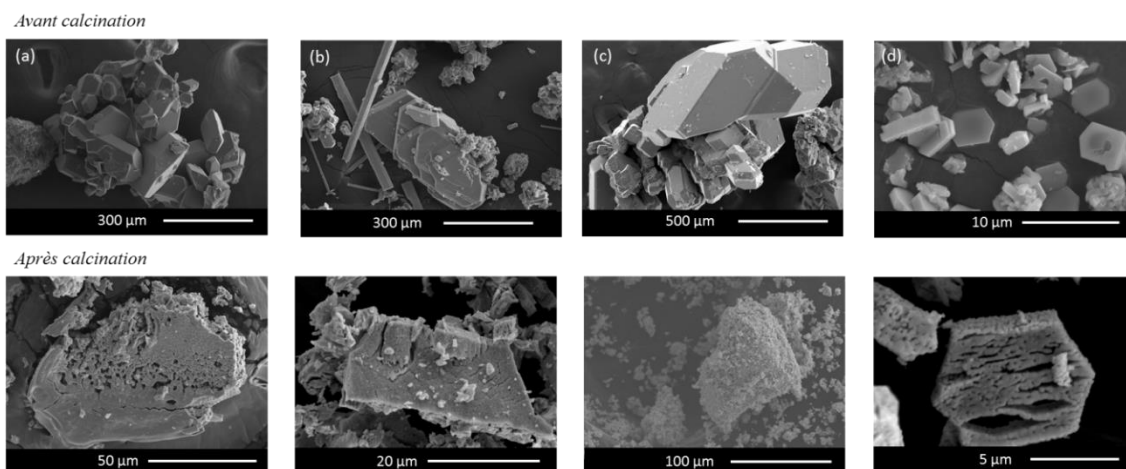


Figure 101 : Micrographies par MEB des composés avant et après calcination issus de la précipitation par l'adamantane acétamide (a), l'acide dipicolinique (b), l'adamantane acétamide (c) et l'acide chloranilique (d).

6.2. Conversion en oxyde de la phase $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$

L'obtention de la phase $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ pure est relativement délicate. En effet, celle-ci se retrouve mélangée à la fraction non solubilisée de l'acide chloranilique, pouvant être encore présent après rinçage abondant de la poudre à l'eau et à l'éthanol. L'analyse thermogravimétrique sous air ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C) du précipité formé avec l'acide chloranilique, conduit à l'observation de quatre pertes de masse (Figure 102).

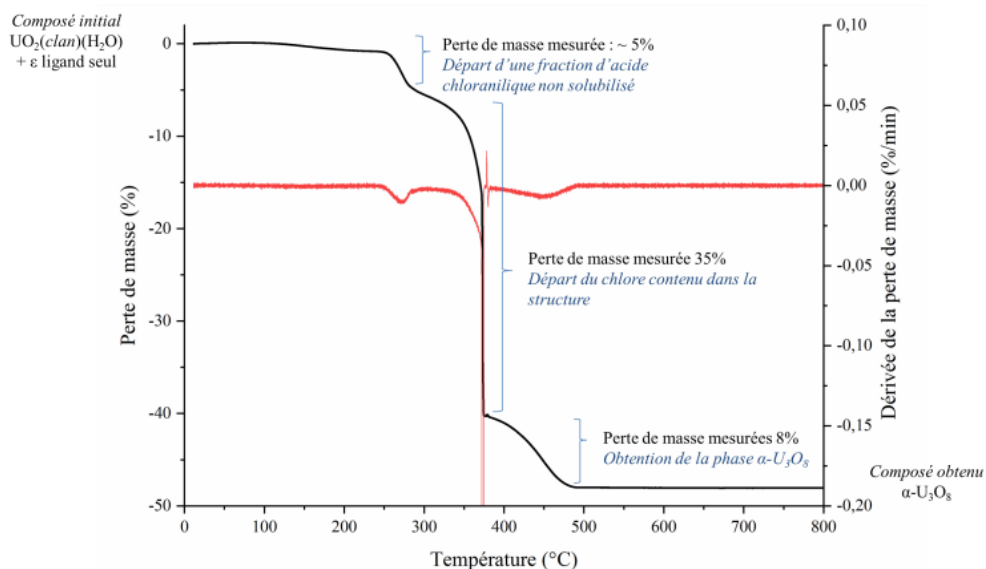


Figure 102 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et dérivée de la perte de masse du précipité $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (en rouge) (montée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C sous air).

Jusqu'à 140°C , une perte de masse préliminaire de moins de 1% de la masse totale est observée, pouvant correspondre à un départ d'eau si l'on considère une poudre légèrement hydratée au début de l'analyse. Une perte de masse de 5% est observée dans la gamme $240\text{--}300^\circ\text{C}$ et attribuée au départ de la fraction non solubilisée d'acide chloranilique (point de fusion : 285°C). Cette hypothèse est confirmée par l'expérience de thermodiffraction des rayons X qui montre que le composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ est stable jusqu'à 300°C .

Dans la gamme $330\text{--}450^\circ\text{C}$, la cristallisation d'un premier intermédiaire, corrélée à une seconde perte massive de masse de 35%, est observée à partir de 330°C . (Figure 103). L'analyse par spectrométrie de masse couplée à l'ATG révèle que le départ du chlore contenu dans la structure se déroule durant cette étape. L'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ pur est observé par thermodiffraction des rayons X à partir de 475°C après une dernière perte de masse de 8%. La perte de masse totale est de 48% et est supérieure à la valeur théorique ($\Delta m = 43,3\%$) correspondant à l'obtention d' U_3O_8 (comme le montre la thermodiffraction RX). Cet écart peut être dû alors à la fraction de ligand non solubilisé relevé par analyse TG. Elle peut également être due au phénomène très exothermique relevé lors de la perte de masse à 370°C , il est possible que celle-ci s'accompagne d'une légère éjection de la poudre hors du creuset de la mesure TG, faussant ainsi, en partie, la perte de masse totale mesurée.

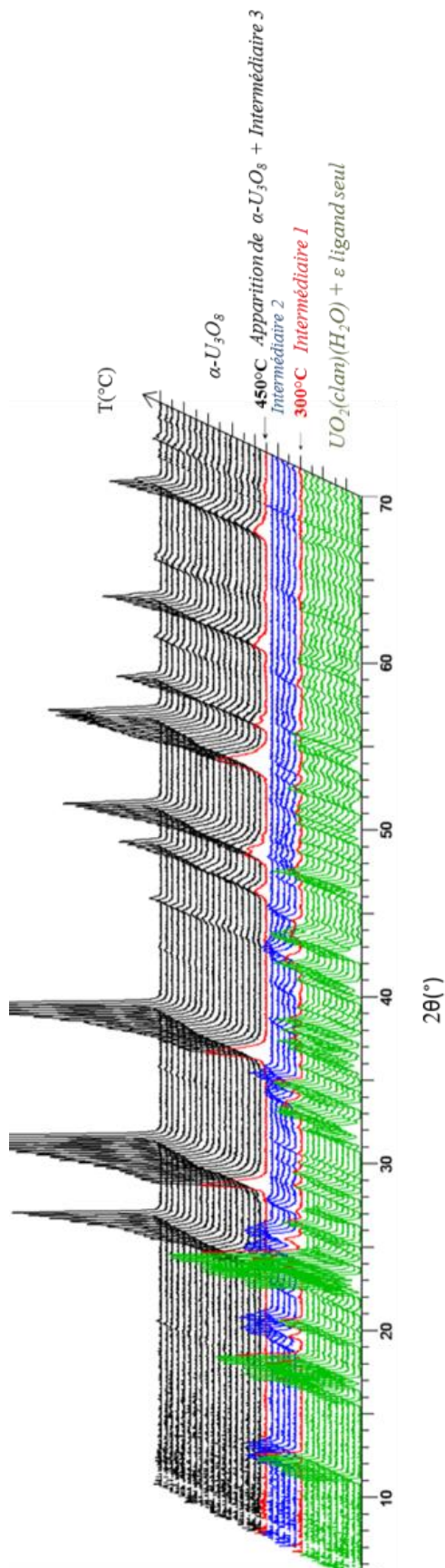


Figure 103 : Thermodiffractogrammes RX sous air jusqu'à 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$ (montée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).

6.3. Conversion en oxyde de $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermogravimétrique du précipité $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé avec l'acide dipicolinique (Figure 104), conduit à l'observation de trois pertes de masse. La première perte de masse vers 100°C correspond à la déshydratation avec le départ attendu des quatre molécules d'eau (perte de masse expérimentale : 10,0%, calculée : 10,7%). Le composé anhydre reste stable et subit une nouvelle perte de 12% de la masse initiale entre 200 et 250°C sous forme de CO et CO_2 et pour former un composé intermédiaire cristallisé, observé par thermodiffraction RX à 275°C (Figure 105).

Bien que le produit intermédiaire formé à cette température ne soit pas identifié, le couplage de l'analyse TG à la spectrométrie de masse a permis de montrer que la dernière perte de masse conduit au départ de l'azote contenu dans la phase cristalline notamment sous la forme de NO et de NO_2 mais aussi au départ de CO et de CO_2 . Cette perte de masse, entre 380°C et 460°C est un phénomène fortement exothermique, conduisant à la formation de l'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. Ce dernier est observé cristallisé par thermodiffraction des rayons X à partir de 500°C (Figure 105). La masse totale restante est 45,1% et est supérieure à la valeur théorique attendue pour l'oxyde U_3O_8 (41,7%).

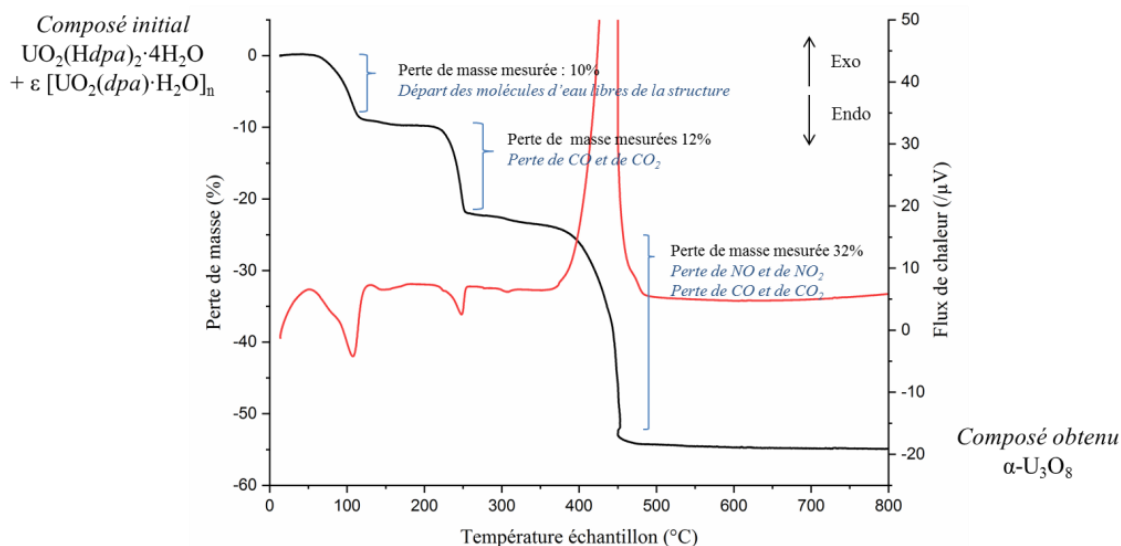


Figure 104 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en rouge) (montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).

Il a été mentionné la difficulté à obtenir la phase $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pure dans le paragraphe 1.3. Cet écart pourrait s'expliquer alors par une possible présence de la phase $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ au sein du composé analysé. Cette dernière, d'une masse molaire inférieure à celle du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, diminuerait alors la perte de masse totale observée par ATG. Dans une proportion minoritaire ($< 10\%$), il se pourrait que cette phase ne soit pas observée par diffraction des rayons X.

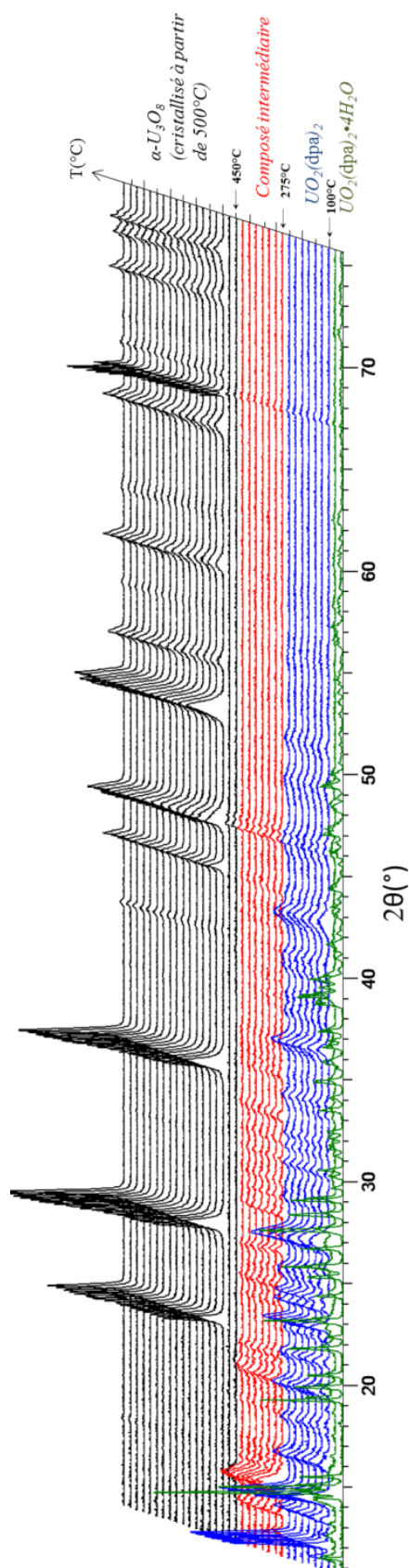


Figure 105 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).

6.4. Conversion en oxyde de $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$

Lors d'une calcination sous air à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la phase formée avec l'adamantane acétamide est stable jusque 150°C . Une première perte de masse de 3% est visible par ATG à 170°C (Figure 106), formant un composé intermédiaire observé sur le diagramme DRX réalisé à 200°C avec des pics de Bragg notamment situés à $2\theta = 10^\circ$ et 12° (Figure 107). A partir de cette température, une perte de 56% de la masse totale est mesurée. Cette perte de masse peut correspondre au départ d'une majeure partie des ligands organiques libres présents entre les clusters de la structure étant donné que le point de fusion du ligand adamantane acétamide pur est de 190°C .

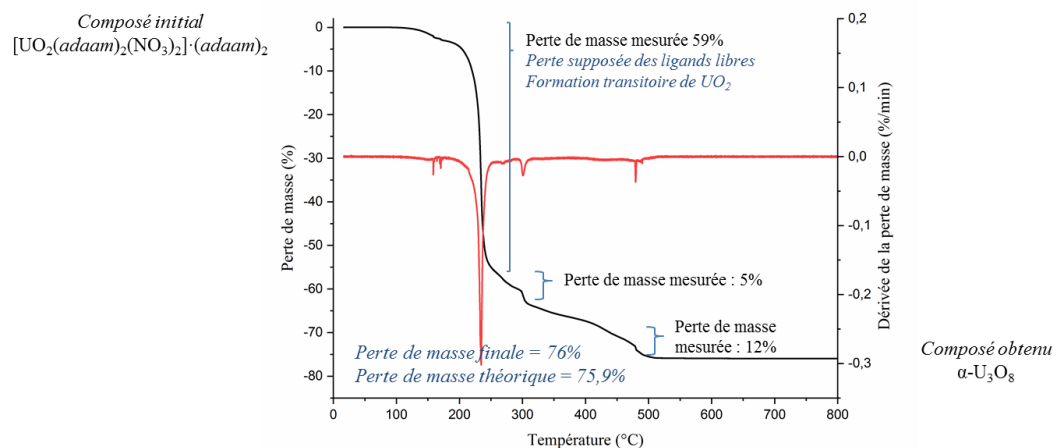


Figure 106 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et dérivée de la perte de masse du composé $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ (en rouge) (montée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).

De manière surprenante, cette perte de masse conduit, entre autres, à une phase UO_2 mal cristallisée entre 200°C et 450°C . Il est intéressant de souligner la présence de cette phase qui montre une réduction transitoire de l'uranium. Cette réduction est corrélée à la calcination de la partie organique de la phase cristalline, s'évacuant alors massivement sous forme de gaz réducteur H_2 , CO_2 ou CO provoquant ainsi une réduction temporaire de l'uranium.

Cette phase se réoxyde alors classiquement sous air, lors de la montée en température, lorsque le reste de la matière organique est évacué. Il se forme alors l'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, observé par thermodiffraction des rayons X à partir de 450°C , de la même manière que pour le dipicolinate d'uranyle, bien que relativement mal cristallisé à cette température. La dernière perte de masse de 4% conduit à l'obtention de la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ pure avec une masse résultante de 24% en très bon accord avec celle calculée à partir de la structure cristalline (24,1%).

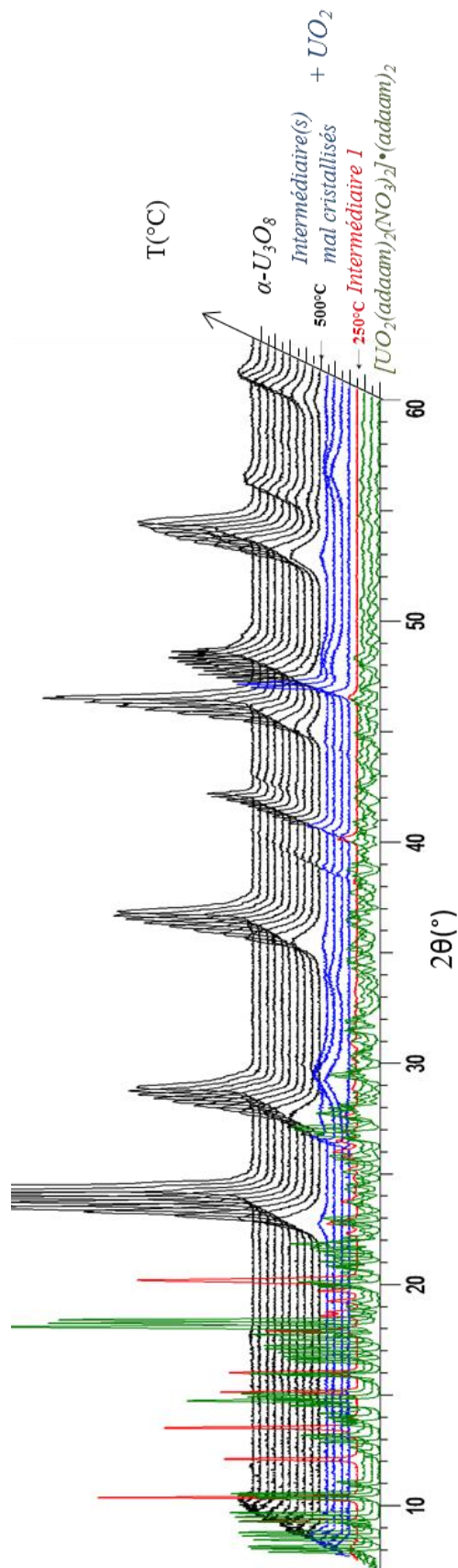


Figure 107 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque $900^\circ C$ du composé $[UO_2(adaam)_2(NO_3)_2] \cdot (adaam)_2$ (montée à $5^\circ C \cdot min^{-1}$ et scans réalisés tous les $50^\circ C$).

6.5. Conversion en oxyde de $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$

La N-cyclohexylpyrrolidone étant sous une forme d'huile miscible à l'eau, l'obtention de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ pure est plus aisée, aucun ligand libre n'étant présent dans le précipité obtenu. L'étude de la conversion en oxyde sous air du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ issu de la précipitation avec la N-cyclohexylpyrrolidone a été effectuée.

Bien qu'aucune perte de masse ne soit observée jusqu'à 200°C par ATG (Figure 108), il est intéressant de noter une transition de phase entre la température ambiante et 200°C par analyse DRX-HT (Figure 109). La phase initialement décrite avec la symétrie triclinique reste visible jusqu'à 125°C, et transite vers la symétrie monoclinique, observée entre 150°C et 175°C.

Ainsi, cette première analyse par thermodiffraction des rayons X semble mettre à jour un polytypisme de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$, sous les formes cristallines tricliniques et monocliniques, décrit précédemment et développé dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre IV. A partir de 200°C et jusqu'à 250°C, la poudre subit une première perte de 38% de sa masse totale.

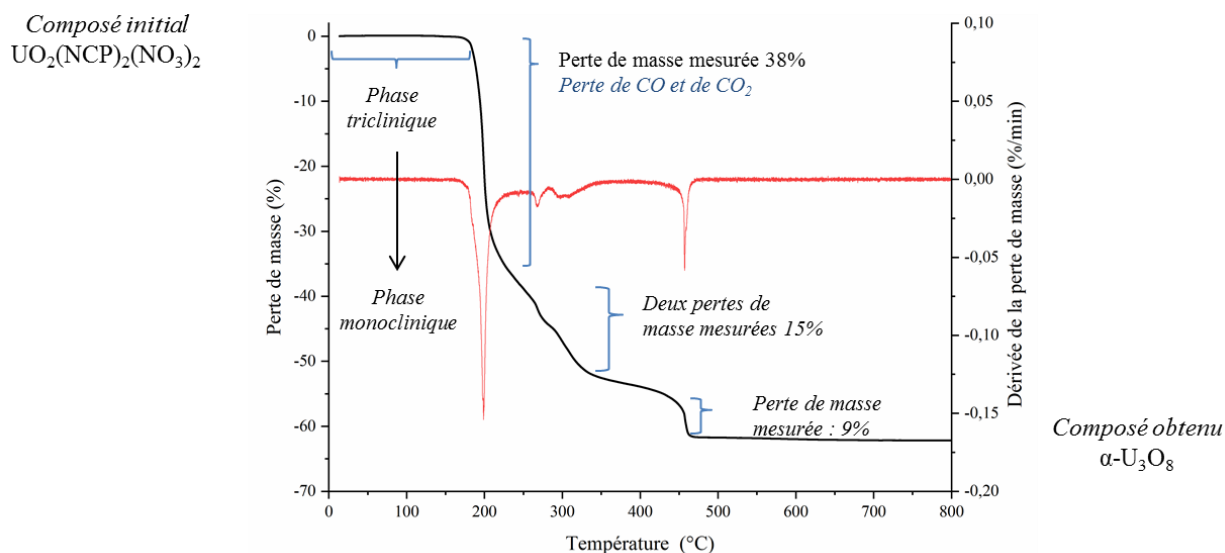


Figure 108 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et DTG du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (en rouge) (montée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 800°C sous air).

L'ensemble des diffractogrammes RX suivant montrent la présence de composés amorphes ou mal cristallisés dans la gamme 200-525°C. Le composé formé à 250°C subit alors deux pertes de masse successives à 260°C et 290°C avant d'aboutir à l'oxyde d'uranium $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ formé à partir de 475°C (ATG) et suffisamment cristallisé à partir de 525°C selon l'analyse de thermodiffraction des rayons X après une dernière perte de masse de 9%. La masse résultante est de 38%, très proche de la valeur théorique (38,5%) attendue pour l'uranium $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

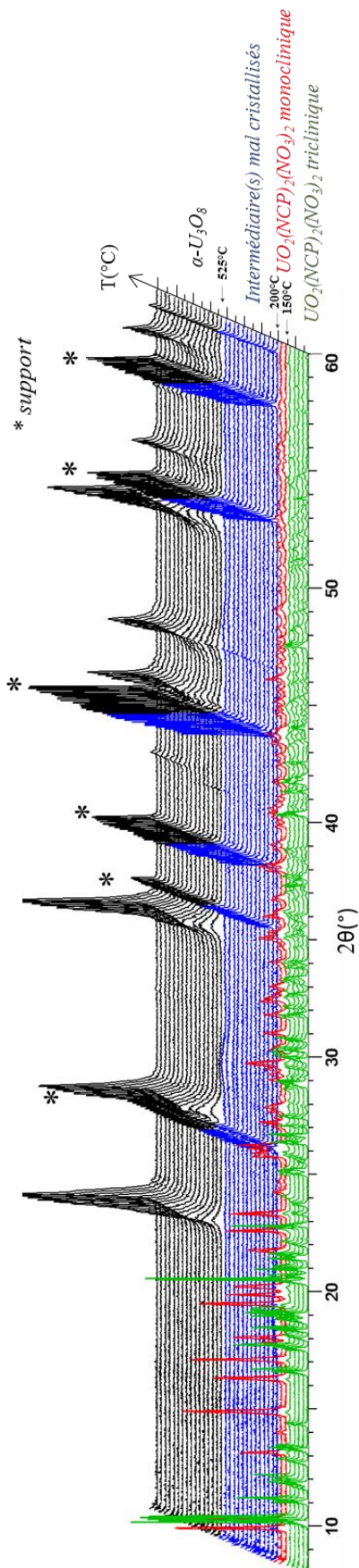


Figure 109 : Thermodiffraction des rayons X sous air jusque 900°C du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (montée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).

6.6 Conclusions sur la conversion en oxyde d'uranium à partir du traitement des précipités de complexes d'uranyle

Les surfaces spécifiques des oxydes d'uranium U_3O_8 , formés lors de calcinations dans un four alumine et dans les mêmes conditions que les ATG (calcination à $5^\circ C \cdot min^{-1}$ jusque $800^\circ C$) ont été mesurées par la méthode BET en utilisant le krypton. Les valeurs obtenues sont relativement variables selon les ligands puisqu'allant de $0,6 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ pour le solide obtenu avec la NCP jusqu'à $3,9 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ dans le cas de celui obtenu avec l'adamantane acétamide. Cette variabilité de surface spécifique n'est pas surprenante, celle-ci étant dépendante de nombreux paramètres tels que la morphologie du précurseur organique et les conditions de calcination employées [191]. Un résumé des surfaces spécifiques mesurées et des températures d'apparition de l'oxyde U_3O_8 est proposé dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées par BET après calcination sous air à $800^\circ C$ et des températures d'apparition des oxydes d'uranium.

Molécule organique	Surface spécifique à $800^\circ C$ ($\text{m}^2 \cdot g^{-1}$)	Température d'obtention de l'oxyde $\alpha - U_3O_8$ par ATG	Observation de la phase $\alpha - U_3O_8$ par DRX-HT
N-cyclohexylpyrrolidone	0,6 ($\pm 0,5$)	$500^\circ C$	$525^\circ C$
Acide dipicolinique	1,4 ($\pm 0,5$)	$470^\circ C$	$500^\circ C$
Acide chloranilique	3,5 ($\pm 0,5$)	$490^\circ C$	$475^\circ C$
Adamantane acétamide	3,9 ($\pm 0,5$)	$500^\circ C$	$450^\circ C$

Cette étude sur la conversion thermique des complexes d'uranyle issus de la précipitation, a permis de déterminer la température de formation de l'oxyde U_3O_8 dans une gamme de température $450-525^\circ C$, dans les conditions expérimentales de chauffage explorées. Cependant, les valeurs des surfaces spécifiques des résidus de calcination sont très différentes puisque variant presque d'un ordre de grandeur entre les deux valeurs extrêmes mesurées.

Il est intéressant de noter que la calcination sous air de l'ensemble de ces composés entraîne l'apparition de dépôts noirs sur les parois froides du four, tout particulièrement dans le cas de l'adamantane acétamide et de la N-cyclohexylpyrrolidone. En effet, ces deux ligands, bien que très performants pour précipiter l'uranium(VI), conduisent à la formation de deux complexes contenant une grande quantité de matière organique (*respectivement 75% et 60%*). Il semble être délicat d'évacuer dans ces conditions de calcination toute la matière carbonée. Cette forte présence de carbone nécessiterait ainsi des traitements spécifiques afin d'être évacué le plus possible durant l'étape de calcination.

Parmi les améliorations possibles, il peut être envisagé de calciner à plus haute température et/ou d'augmenter le pourcentage d'oxygène lors de la calcination afin de favoriser au mieux l'oxydation des espèces organiques sous formes gazeuses CO et CO_2 . Enfin, une rampe de calcination spécifique peut être envisagée, notamment en ralentissant la vitesse de chauffe lors du départ massif de la matière organique. Ces propositions d'améliorations ont été étudiées dans le paragraphe 2.5 du chapitre V sur un échantillon à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV).

7. Transposition aux autres éléments (Th(IV), Ln(III) et Pu(VI))

Cette dernière partie retranscrit les études menées sur d'autres cations métalliques. Dans un premier temps, le comportement des ligands pour la précipitation du thorium(IV) a été évalué. Ensuite, la réactivité du cation trivalent néodyme a été estimée en présence de la N-cyclohexylpyrrolidone et de l'adamantane acétamide, afin de vérifier si ces molécules organiques sont sélectives de l'uranium(VI). Enfin, la transposition de cette étude au plutonium(VI), un autre cation hexavalent, a été entreprise pour l'adamantane acétamide dans le but de mesurer sa capacité à précipiter l'uranium(VI) et le plutonium(VI).

7.1. Précipitation du thorium(IV)

La présente étude s'oriente vers la précipitation de l'uranium et du plutonium sans ajustement valentiel. Le comportement des différents ligands d'intérêt au contact d'un simulant du plutonium(IV), en l'occurrence le thorium(IV), a donc été examiné. Cette investigation a permis de vérifier la capacité des différentes molécules organiques à précipiter les deux cations d'intérêt et de déterminer s'il s'agit d'une précipitation U(VI)/Th(IV) au sein d'une même phase (cas d'une *co-précipitation*) ou de deux phases différentes (cas d'une *syn-précipitation*).

Pour l'ensemble des ligands d'intérêt, le rapport [ligand]/[Th] a été ajusté de 1 à 5 tout en maintenant constants les autres paramètres comme la concentration de thorium à 20 g.L⁻¹ (soit 0,082 mol.L⁻¹) dans l'eau, la température à 50°C et l'acidité nitrique à 0,5 mol.L⁻¹. La source de thorium est la forme nitrate, Th(NO₃)₄·5H₂O, utilisée dans un tube en verre d'une contenance de 5 mL sans agitation du réacteur. Après 24 heures, une partie du filtrat a été prélevée puis analysée par ICP-AES afin de déterminer le rendement de précipitation du thorium(IV).

Pour un rapport [ligand]/[Th] = 2, il apparaît, comme attendu, que l'acide oxalique précipite quantitativement et quasi-instantanément le thorium(IV) sous la forme d'un oxalate de thorium(IV) de formule Th(C₂O₄)₂·6H₂O (Rdt = 100%). L'utilisation des trois dérivés de benzoquinones (acide chloranilique et tétrahydroxybenzoquinone – Rdt = 100%, 2,5-dihydroxybenzoquinone – Rdt = 82%) conduit également à une précipitation quantitative du thorium(IV) dans ces conditions. Ce comportement de précipitation d'un cation tétravalent souligne une nouvelle fois la similarité entre l'acide oxalique et certains des dérivés des benzoquinones (acide chloranilique et tétrahydroxybenzoquinone).

Pour un rapport [ligand]/[Th] = 2, l'acide dipicolinique permet de précipiter presque la même proportion de thorium(IV) que d'uranium(VI), avec des rendements respectifs de précipitation mesurés de 90% et 92,9%. Avec l'ensemble de ces molécules organiques, il n'a pas été possible d'estimer les cinétiques de précipitation de ces composés, étant donné la formation quasi-instantanée des différents composés. Les différents phénomènes de précipitation du thorium(IV) sont ainsi beaucoup plus rapides que ceux de l'uranium(VI) pour ces molécules organiques.

En revanche, s'il a été montré que les molécules d'adamantane acétamide et de N-cyclohexylpyrrolidone permettaient de précipiter massivement l'ion uranyle en milieu acide nitrique (voir paragraphe 2.4), les valeurs de rendements de précipitation pour le thorium sont quant à elles très décevantes, avec des taux inférieurs à 10%. En modulant les concentrations de ligand avec des excès jusqu'à [Ligand]/[Th] = 5, les teneurs en thorium(IV) précipités restent toujours très faibles (< 10 %).

Ce résultat contraste avec celui décrit dans la littérature [144] pour la précipitation de l'uranium(IV) par la NCP à hauteur de 78%, mais avec des acidités plus élevées ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Pour la NCP, il a effectivement été observé que lors de l'ajout d'un large excès de NCP ($[\text{NCP}]/[\text{Th}] \geq 10$) en milieu acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$), un précipité visqueux commence à apparaître. Cependant celui-ci s'est révélé impossible à filtrer car très collant. Un récapitulatif des rendements de précipitation maximum mesurés du Th(IV) et de l'U(VI) est proposé Figure 110.

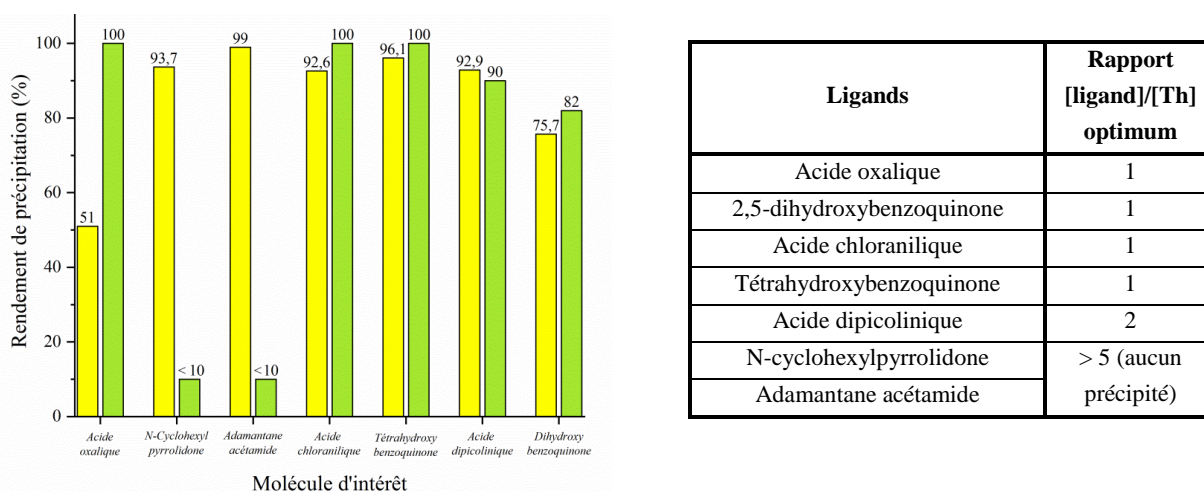


Figure 110 : A gauche, bilan des rendements de précipitation des cations étudiés par les différentes molécules : en jaune les rendements de l'uranium(VI) (tirés du paragraphe 2) et en vert ceux du thorium(IV) dans les mêmes conditions d'acidité et de température ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{An}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ sans agitation pendant 24 heures). A droite, rapport optimum [ligand]/[Th] observé à $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Enfin, des essais supplémentaires de précipitation d'un mélange des deux cations U(VI)/Th(IV) par l'acide dipicolinique ont été menés ($[\text{U(VI)}] = [\text{Th(IV)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, volume total = 5 mL, $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Ces essais aboutissent à la formation de la phase à base d'uranium(VI), $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ présentée dans le paragraphe 1.3 ainsi que la formation d'une phase distincte, spécifique avec le thorium, de formule $\text{Th}(\text{Hdpa})_2(4\text{H}_2\text{O})$, répertoriée dans la littérature [192]. Ainsi, même si l'acide dipicolinique est connu dans la littérature pour permettre une co-cristallisation de l'uranium (VI) et (IV) au sein d'une même structure cristalline [153], il est important de noter que ce composé s'est formé dans des conditions bien particulières. Dans cette étude, l'uranium a été dissout dans une solution de dipicolinate de méthylimidazolium, puis laissée à évaporation. Ces conditions, éloignées de celles fixées dans la présente étude, justifie ainsi l'absence d'un co-précipité U(VI)/Th(IV) au profit d'une syn-précipitation de deux phases distinctes (Figure 111).

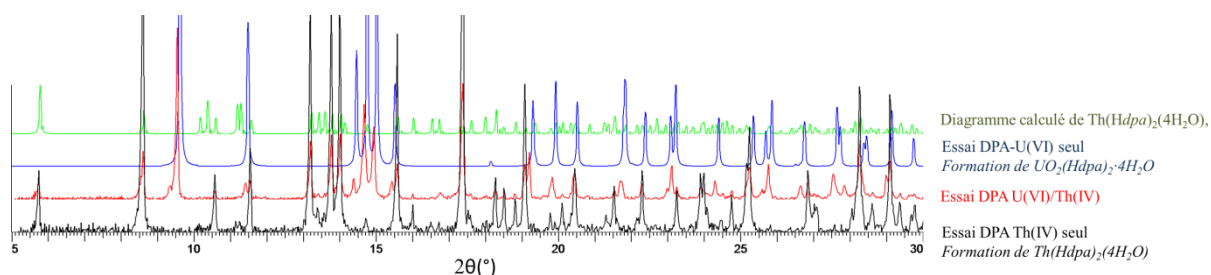


Figure 111 : Diffractogrammes RX des précipités formés avec l'acide dipicolinique et l'uranium seul (en bleu), le thorium seul (composé mal cristallisé) (en noir), les deux cations en mélange (en rouge), en comparaison avec le diagramme calculé de la phase $\text{Th}(\text{Hdpa})_2(4\text{H}_2\text{O})$ [192] (en vert).

7.2 Précipitation des lanthanides(III)

La précipitation sélective des actinides d'intérêt présente l'avantage de pouvoir potentiellement ajouter un facteur de décontamination supplémentaire vis-à-vis des autres éléments comme les lanthanides(III), les actinides(III) et les produits de fission. La littérature sur l'acide oxalique et l'acide dipicolinique montrent de nombreuses structures cristallines à base d'éléments trivalents, dont notamment de transuraniens [193][154], et des structures à base de Ln(III) et de benzoquinones sont répertoriées dans les bases de données [128]. Néanmoins, aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la précipitation des lanthanides par l'adamantane acétamide et la N-cyclohexylpyrrolidone. Les premiers essais de précipitation du nitrate de néodyme(III) ont ainsi été menés avec ces deux molécules organiques. L'adamantane acétamide ne permet pas de précipiter le néodyme dans les conditions fixées pour les essais de présélection ($[Nd] = 20 \text{ g.L}^{-1}$; rapport $[adaam]/[Nd] = 1$ et $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). La solution de couleur rosâtre a été analysée par spectroscopie UV-visible. Aucun décalage de la bande caractéristique du néodyme(III) à 575nm n'est observé, même dans le cas d'introduction de larges excès de ligand (jusque $[adaam]/[Nd] = 10$) et d'augmentation d'acidité (jusque $[HNO_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$), traduisant l'absence de formation d'un complexe en solution et donc la faible affinité de ce composé pour les lanthanides trivalents.

A l'inverse, avec la N-cyclohexylpyrrolidone, il est apparu qu'il était possible de précipiter le néodyme(III) sous la forme d'une poudre rosâtre (Figure 112-b) dont la structure n'est pas répertoriée dans la littérature ($[Nd] = 20 \text{ g.L}^{-1}$; rapport $[NCP]/[Nd] = 2$; sans ajout d'acide nitrique). Ce solide pulvérulent est relativement bien cristallisé comme le montre l'analyse par DRX sur poudre (Figure 112-a). Le suivi de la conversion en oxyde par ATG sous air jusqu'à 800°C a permis de montrer la formation de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 caractéristique d'une calcination sous air avec une perte de masse totale de 75,5%. Contrairement à la conversion en oxyde du composé à base d'uranium, et malgré les conditions de traitement thermique similaire, aucun dépôt noir n'a été observé dans l'enceinte de l'ATG (Figure 112-c), empêchant ainsi d'optimiser les protocoles de calcination sur la base d'un système simulant. Ce comportement de la N-cyclohexylpyrrolidone a également été observé dans le cas d'un autre lanthanide, en l'occurrence le gadolinium(III).

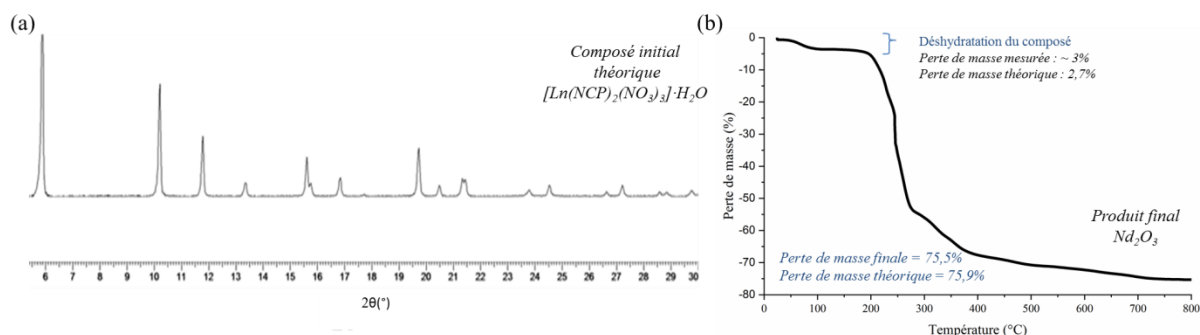


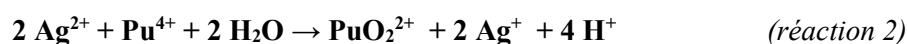
Figure 112 : Diffractogramme RX (a) et ATG (b) du composé issu de la précipitation du Nd(III) par la NCP.

Bien que la caractérisation structurale n'ait pas été entreprise sur ces composés, une proposition de formule pour le complexe incorporant le néodyme(III) est possible. En effet, sur la base de la perte de masse mesurée par ATG et par dosage du néodyme(III) dans le précipité formé par redissolution de celui-ci, la formule $[Ln(NCP)_2(NO_3)_3] \cdot H_2O$ permettrait de correspondre à la perte de masse mesurée ($\Delta m = 75,5\%$ contre Δm théorique = 75,9%) avec la formation du résidu final Nd_2O_3 .

7.3 Précipitation du plutonium(VI)

La N-cyclohexylpyrrolidone est une molécule organique qui permet de précipiter quantitativement l'uranium et le plutonium sous leur degré hexavalent [31]. De plus, le rendement de précipitation de l'uranium(VI) par l'adamantane acétamide est très élevé, supérieur à 99%. Néanmoins, ce ligand organique ne permet de précipiter ni le néodyme(III) ni le thorium(IV) dans les mêmes conditions de précipitation. Cette molécule semble ainsi sélective pour les degrés hexavalents. Afin de vérifier cette hypothèse, le comportement de l'adamantane acétamide au contact du plutonium(VI) a été étudié. La cristallisation du Pu(VI) avec ce ligand a été mentionnée dans le paragraphe 1.4 de ce chapitre et cette partie se focalise sur l'influence du rapport $[adaam]/[Pu(VI)]$ pour la précipitation de ce cation.

Le plutonium étant majoritairement stable en milieu nitrique sous le degré d'oxydation tétravalent, la synthèse de la solution de nitrate de plutonium(VI) a été réalisée par oxydation du plutonium(IV) par ajout d'oxyde d'argent. L'oxyde d'argent placé en milieu acide se dissout pour former l'ion Ag^{2+} (réaction 1). Au contact du plutonium(IV), ce dernier amène à la formation de l'ion plutonyle PuO_2^{2+} et de l'ion Ag^+ (réaction 2). Les ions argent sont précipités par ajout d'acide chlorhydrique, sous la forme d' $AgCl$ (réaction 3). La solution de nitrate de plutonium(VI) résultante après filtration est de couleur marron, et peut être facilement caractérisée par spectroscopie UV-Vis.



En raison de la similarité des structures cristallines des complexes d'uranium(VI) et plutonium(VI) (paragraphe 1.4), la capacité de l'adamantane acétamide à précipiter l'ion plutonyle a été étudiée. De la même manière que pour l'uranium(VI), le rapport $[ligand]/[Pu]$ a été ajusté de 1 à 5 tout en maintenant les autres conditions constantes comme la concentration de plutonium(VI) à 20 g.L^{-1} , la température à $20\text{-}22^\circ\text{C}$ et l'acidité nitrique à 1 mol.L^{-1} , afin d'éviter le d'hydrolyse du plutonium.

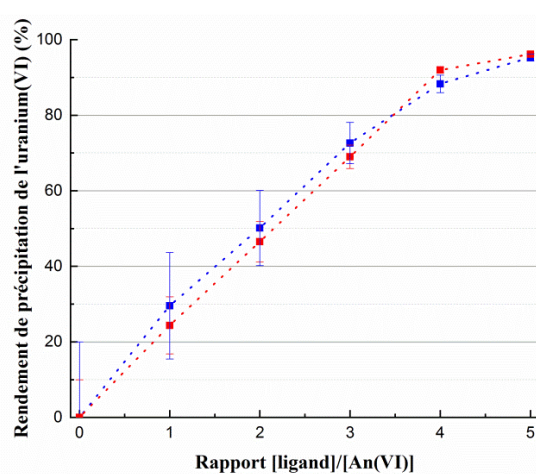


Figure 113 : Rendements de précipitation de l'uranium(VI) (en bleu) et du plutonium(VI) (en rouge) par l'adamantane acétamide ($[Pu(VI)] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, au bout de 24 heures sans agitation, résultats en U(VI) tirés du paragraphe 2.4).

Les filtrats après 24h de réaction ont été prélevés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer le rendement de précipitation du plutonium(VI). Un protocole d'étalonnage a été établi dans le laboratoire ATALANTE pour la mesure de la concentration d'ion plutonyle en solution aqueuse et s'appuie sur l'évolution de la bande à 830 nm, caractéristique de ce cation. Les différents rendements de précipitation de l'ion plutonyle sont relativement proches de ceux obtenus lors des essais avec l'uranium(VI), pouvant atteindre jusqu'à plus de 95% du plutonium introduit initialement (Figure 113). L'adamantane acétamide est donc un ligand ayant une affinité prononcée pour les actinides hexavalents U(VI) et Pu(VI).

L'analyse par diffraction des rayons X du précipité formé dans le cas de l'essai avec un rapport [ligand]/[Pu] = 4 montre que le composé formé n'est pas monophasique (Figure 114). En effet, bien que la phase $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$, pour laquelle la structure a été résolue, semble être majoritairement présente dans l'échantillon, une phase secondaire a pu être observée. Ce composé, non identifié actuellement, n'est pas attribué au ligand organique seul n'ayant pas réagi.

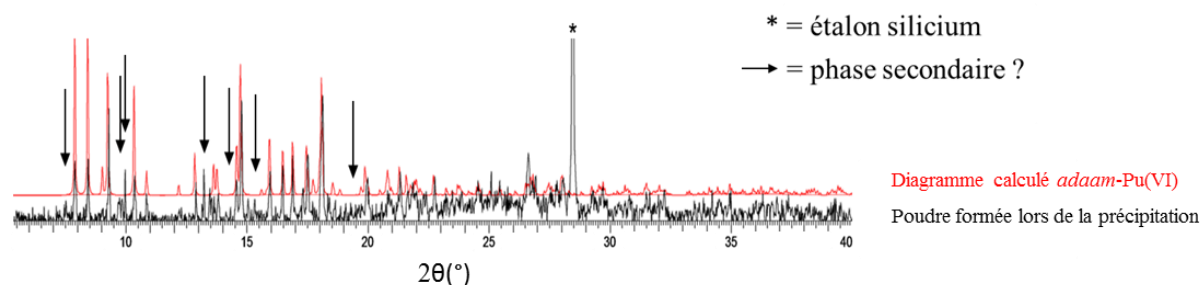


Figure 114 : Diffractogramme des rayons X de la poudre obtenue (en noir) et comparaison avec le diagramme calculé du complexe $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.

Enfin, un dernier essai de précipitation à partir du mélange U(VI)/Pu(VI) a été réalisé pour une solution aqueuse d'acide nitrique 1 mol.L^{-1} , contenant une concentration $[\text{U(VI)}] = [\text{Pu(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$ et un rapport [ligand]/[U+Pu] fixé à 10. Le rendement de précipitation mesuré après la réaction avec l'adamantane acétamide est alors nettement plus faible, puisque seulement 75% du plutonium(VI) est précipité. Cette baisse du rendement peut être justifiée par le fait que ces différentes précipitations se déroulent de manière statique et qu'elles nécessitent de manière théorique un très large excès d'adamantane acétamide pour précipiter chacun des deux cations (rapport $[\text{adaam}]/[\text{An(VI)}] = 4$ dans chacune des deux structures cristallines $[\text{AnO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$).

La molécule d'adamantane acétamide étant très insoluble en milieu aqueux (environ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, voir paragraphe 5.1). L'ajout de ce ligand sous forme solide entraîne ainsi une étape supplémentaire de solubilisation avant l'étape de précipitation. Ainsi, la concentration faible d'adamantane acétamide au sein de la solution U(VI)/Pu(VI) pourrait allonger le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La durée fixée à 24 heures avant la mesure du rendement pourrait ne pas être suffisante pour précipiter quantitativement chacun des deux cations.

8. Conclusions sur les études menées et choix du système pour la transposition au Pu(IV)

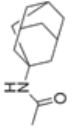
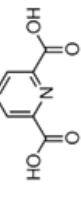
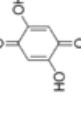
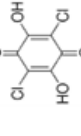
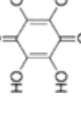
Sept ligands organiques potentiellement intéressants ont été étudiés en fonction de plusieurs paramètres. Les trois dérivés de benzoquinone (2,5-dihydroxybenzoquinone, acide chloranilique et tétrahydroxybenzoquinone) choisis pour cette étude permettent une précipitation importante, voire quantitative, de l'uranium(VI). La 2,5-dihydroxybenzoquinone, dont la structure n'a pas encore été résolue actuellement, cristallise l'uranium sous la forme de baguettes (Rdt ~ 75,7%). L'acide chloranilique permet une précipitation quasi-quantitative (Rdt ~ 92,6%) de l'uranium(VI) dans les différents essais réalisés. Enfin, la tétrahydroxybenzoquinone précipite massivement l'uranium(VI) (Rdt > 96 %) mais la phase amorphe formée tend à montrer qu'il s'agit d'un phénomène complexe, combinant la dégradation de la molécule et une complexation désordonnée. Ces deux derniers composés présentent l'avantage de précipiter également le thorium(IV) quantitativement (Rdt = 100 %) et presque instantanément pouvant permettre une co-précipitation de l'uranium et du plutonium. Néanmoins, la faible solubilité et la faible robustesse de ces ligands vis à vis de la température et de l'acidité sont des inconvénients majeurs à une transposition des résultats en plutonium. En effet, ces composés se dégradent rapidement lors de l'augmentation de l'acidité nitrique pour former de l'acide oxalique *in situ* et peuvent polymériser lorsque la température de précipitation augmente.

L'acide dipicolinique permet de précipiter rapidement et massivement l'uranium(VI) (Rdt ~ 93%) et le thorium(IV) (Rdt ~ 90%) au sein de deux complexes distincts. Mais les phases formées sont trop solubles en milieu acide nitrique pour atteindre une précipitation quantitative. L'adamantane acétamide permet une précipitation quantitative de l'uranium(VI) en milieu acide nitrique (Rdt > 99%). La phase formée est relativement robuste puisque les rendements sont maintenus jusqu'à $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$. La transposition au plutonium(VI) a été réalisée sur ce composé, et les rendements élevés (Rdt > 95%) indiquent que cette molécule précipite préférentiellement les cations hexavalents, aucun précipité ou complexe n'ayant été identifié lors de l'ajout de thorium(IV) ou de lanthanides(III).

Malgré les rendements de précipitation de l'uranium(VI) très élevés, ces ligands organiques possèdent pour la plupart deux inconvénients majeurs. D'une part, ces molécules sont très peu solubles dans l'eau, impactant fortement la compacité du procédé proposé. D'autre part, les cinétiques de précipitation de l'uranium(VI) sont lentes dans la plupart des systèmes, ce qui nécessiterait alors des temps de passage en réacteur très longs pour récupérer l'intégralité de l'uranium(VI). Bien qu'il soit possible d'envisager l'utilisation de ces ligands en milieu organique afin de les solubiliser intégralement, l'étude s'est focalisée sur l'utilisation du **couple de ligands acide oxalique/ N-cyclohexylpyrrolidone**.

En effet, ces deux molécules possèdent une solubilité élevée en milieu aqueux et conduisent à des rendements de précipitation importants et des cinétiques de précipitation rapides des deux cations étudiés. Ces deux ligands ont ainsi été sélectionnés pour étudier **la syn-précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV)**. Cette étude fait l'objet du chapitre IV de ce manuscrit. Un bilan des principaux résultats obtenus avec les autres ligands organiques (*adamantane acétamide, acide dipicolinique, acide chloranilique, dihydroxybenzoquinone et tétrahydroxybenzoquinone*) est regroupé dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus au cours de ce chapitre.

		Système d'intérêt				
		 Adamantane acétamide	 Acide dipicolinique	 Dihydroxybenzoquinone	 Acide chlorantrique	 Tétrahydroxybenzoquinone
Paramètres clés		"CHON"	"CHON"	"CHON"	Présence de chlore	"CHON"
Composition		Stable HNO ₃ et T(°C)	Stable HNO ₃ et T(°C)	Instable HNO ₃ et T(°C)	Instable HNO ₃ et T(°C)	Instable HNO ₃ et T(°C)
Stabilité		> 99%	~ 90%	70%	> 90 %	> 95 %
Rendement de précipitation de l'U(VI)		< 10 %	~ 90%	80%	> 99 %	> 99 %
Rendement de précipitation du Th(IV)						
Solubilité en milieu aqueux		Très faible (0,01 mol.L ⁻¹)	Faible (0,01 mol.L ⁻¹)	Faible (0,01 mol.L ⁻¹)	Faible (0,01 mol.L ⁻¹)	Faible (0,01 mol.L ⁻¹)
Structure formée avec l'uranium(VI)		[UO ₂ (adam) ₂ (NO ₃) ₂](adam) ₂	UO ₂ (H ₂ pa) ₂ ·4H ₂ O	Non déterminée	UO ₂ (clan)(H ₂ O)	Non déterminée
Morphologie du précipité		Agglomérats (>>100µm)	Bâtonnets (< 10µm)	Bâtonnets (< 10µm)	Plaquette (< 10µm)	Blocs et plaquettes (taille non définie)
Cinétique de précipitation de l'U(VI)		Très lente (4h)	Très rapide (< 10min)	Lente (6h)	Lente (2h)	Très lente (8h)
Température d'apparition de l'oxyde		500°C	470°C	Non déterminée	490°C	Non déterminée
Surface spécifique		3,9 m ² /g	1,4 m ² /g	Non déterminée	3,5 m ² /g	Non déterminée

CHAPITRE IV

Étude de la syn-précipitation

Ox/NCP :

Étape de précipitation

CHAPITRE IV

Étude de la syn-précipitation Ox/NCP : Étape de précipitation

À la suite des différentes études sur les systèmes considérés, l'association des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone (NCP) a été sélectionnée pour la précipitation d'un mélange d'actinides au degré d'oxydation +IV et +VI. Dans un premier temps, ce quatrième chapitre décrit les motivations quant au choix de l'utilisation de ce couple de ligands. Dans un second temps, une étude approfondie de l'utilisation de ce mélange de molécules pour la précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) a été réalisée afin de déterminer les conditions chimiques optimales en vue de la transposition au plutonium(IV).

1. Choix du système Acide oxalique (Ox) /N-cyclohexylpyrrolidone(NCP)

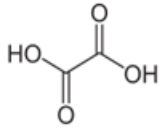
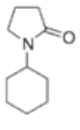
En considérant l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre III, l'utilisation d'un seul ligand organique pour la précipitation quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) aurait pu être envisagée avec certaines molécules telles que l'acide chloranilique ou la tétrahydroxybenzoquinone. Néanmoins, il a été montré que ces agents complexants possèdent une faible solubilité en milieu aqueux (voir Chapitre III – paragraphe 5.1) et sont peu résistants à l'acidité et à la température. Elles n'ont alors pas été retenues pour le développement d'une voie innovante de conversion de l'uranium et du plutonium.

Il apparaît toutefois une certaine complémentarité entre les résultats obtenus pour l'acide oxalique et la N-cyclohexylpyrrolidone (NCP). Prises séparément, ces deux molécules sont très solubles en milieu nitrique et présentent une bonne résistance vis-à-vis de la radiolyse [28][194], mais elles possèdent néanmoins des affinités différentes avec les deux cations d'intérêt UO_2^{2+} et Pu^{4+} de cette étude. En effet, l'acide oxalique permet une précipitation quantitative des éléments tétravalents. Un retour d'expérience (REX) industriel important de son utilisation pour la conversion du plutonium ainsi que de nombreux travaux de thèse et de publications sont disponibles[1], faisant ainsi de cette molécule l'un des ligands les plus performants pour la précipitation du plutonium(IV). Cependant, les études présentées dans le chapitre III tendent à confirmer que l'utilisation de l'acide oxalique pour la précipitation de l'uranium(VI) aboutit à la formation du composé $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ soluble en milieu acide nitrique et pour lequel la cinétique de précipitation est relativement lente.

A l'inverse, l'emploi de la NCP conduit à une précipitation rapide et quantitative de l'uranium(VI) en milieu acide nitrique mais ne permet pas la précipitation du Th(IV) dans les conditions explorées. Il est toutefois possible de précipiter le plutonium(IV) avec un très large excès de NCP [27]. En effet, un essai de précipitation du système NCP-Pu(IV) ($[Pu]_{init} = 25 \text{ g.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[NCP]/[Pu] = 10$) a été mené à titre de vérification et a effectivement conduit à la formation d'un composé particulièrement visqueux et non manipulable car impossible à filtrer.

A ce stade du manuscrit, un premier bilan peut être réalisé sur les capacités des ligands acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone à précipiter les deux cations actinides U(VI) et Pu(IV). A partir des données bibliographiques et des premiers résultats obtenus dans les études précédentes, un récapitulatif est présenté dans le Tableau 27 ci-dessous.

Tableau 27 : Récapitulatif des résultats sur les ligands acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone (* = [9]).

		Ligand	
		 Acide oxalique	 N-Cyclohexylpyrrolidone
Paramètres clés	Composition	"CHON"	"CHON"
	Stabilité	Stable HNO ₃ , T(°C)	Stable HNO ₃ , T(°C)
	Solubilité	Elevée (> 0,8 mol.L ⁻¹)	Elevée (> 6 mol.L ⁻¹)
	Tenue à la radiolyse	Elevée	Elevée
	<i>Du composé formé avec</i>	<i>Pu(IV)</i>	<i>U(VI)</i>
	Formule	Pu(C ₂ O ₄)·6H ₂ O	UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂
	Rendement de précipitation	> 99 %	> 99 %
	Morphologie	Plaquettes (< 10 µm)	Agglomérats (~ 50 µm)
	Cinétique	Rapide (quelques minutes)	Rapide (quelques minutes)
	Conversion en oxyde	Connue *	Aucune donnée

Les deux ligands organiques acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone sont susceptibles de précipiter préférentiellement chacun des deux degrés d'oxydation IV et VI des actinides dans certaines conditions. En effet, la cinétique de formation assez lente de l'oxalate d'uranyle permet de faire l'hypothèse que la NCP ait une affinité prépondérante pour l'uranium(VI). A l'inverse, la précipitation du plutonium(IV) serait alors privilégiée avec l'oxalate, puisque le composé NCP-Pu(IV) ne se forme qu'à des excès très élevés en NCP. Ces observations ont alors incité à considérer un système chimique associant ces deux ligands organiques sélectifs de chacun des deux cations d'intérêt, uranium(VI) et plutonium(IV).

L'utilisation d'un mélange de ces deux molécules acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone a nécessité de vérifier au préalable que celles-ci soient compatibles, c'est-à-dire pouvant être solubilisées tout en ne réagissant pas entre elles. L'acide oxalique (H₂C₂O₄·2H₂O) se présente sous la forme d'un solide blanc cristallin, et possède une solubilité en milieu aqueux relativement élevée, de l'ordre de 0,8 mol.L⁻¹ à température ambiante. La NCP se trouve sous la forme d'une huile visqueuse, miscible en toute proportion avec l'eau, d'une densité légèrement supérieure à l'eau (d = 1,007).

Lors de l'ajout de concentrations d'acide oxalique (Ox) proches de sa solubilité en milieu acide nitrique dans une solution chargée en NCP ($[Ox] = \sim 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP] = \sim 3 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HNO_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$), le mélange des molécules Ox/NCP peut démixer pour former deux phases : une phase liquide limpide et une phase chargée en acide oxalique recristallisé. Cependant il a été tout même possible de solubiliser l'acide oxalique dans un mélange eau/NCP dans l'ensemble de la gamme de concentration explorée durant cette étude, permettant ainsi d'aboutir à une solution stable au cours du temps. Le volume de réactifs ajouté est équivalent à celui de la solution d'actinides à précipiter et il en résulte alors un système compact, limitant la génération d'effluents à l'issue de l'étape de précipitation.

2. Etudes préliminaires sur le système uranium(VI)/thorium(IV)

L'objet de cette partie est la vérification de l'hypothèse d'une syn-précipitation sélective d'un mélange d'actinides avec des degrés d'oxydation différents (IV et VI) par l'acide oxalique et la N-cyclohexylpyrrolidone. Il s'agit également d'évaluer l'impact de l'utilisation de ce mélange de ligands organiques sur les teneurs résiduelles des deux cations en solution et sur les cinétiques de précipitation des différents complexes.

2.1. Démarche expérimentale et réactifs utilisés

Une première étude paramétrique a été menée sur le système uranium(VI)/thorium(IV) afin de déterminer les conditions chimiques optimales en vue d'une transposition au système uranium(VI)/plutonium(IV).

Durant cette étude, les deux actinides utilisés proviennent de précurseurs nitrates solides, le nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de thorium(IV) ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). L'acide nitrique utilisé est un acide nitrique pur à 65% soit $[\text{HNO}_3] \sim 14,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich). L'acide oxalique est utilisé sous sa forme dihydraté de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo VWR, pur à 99%) et la N-cyclohexylpyrrolidone sous la forme d'une huile miscible à l'eau (Sigma Aldrich, pur à 99%). L'ensemble de ces composés est utilisé sans purification supplémentaire.

L'utilisation des molécules acide oxalique et NCP, particulièrement solubles dans l'eau, a permis de mettre en œuvre un montage expérimental spécifique pour la précipitation des deux cations uranium(VI) et thorium(IV) (Figure 115). Une solution aqueuse d'acide nitrique (C), dite « solution tampon » dans laquelle se déroule la réaction ($V = 5 \text{ mL}$), contient une quantité initiale de réactifs appelé dans ce chapitre « excès de ligands ». Cet excès est utilisé afin de conserver une fraction de réactifs supplémentaire permettant de maintenir constantes les conditions chimiques au cours de la précipitation, en considérant alors des réactions de précipitation des cations infiniment rapides et quantitatives. Cette solution « tampon » est mise sous agitation et maintenue à 25°C .

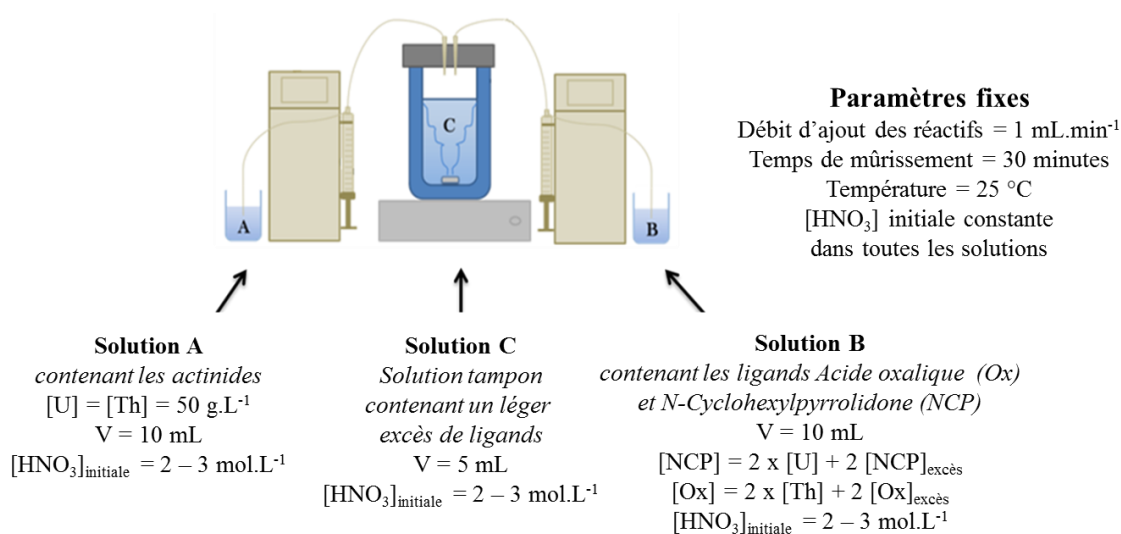
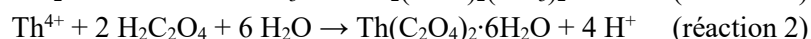
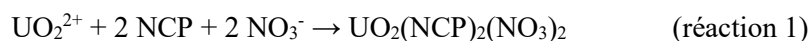


Figure 115 : Schéma du montage expérimental de précipitation U(VI)/Th(IV) par le mélange acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.

Dans cette solution C sont ajoutées deux autres solutions à débit équivalent : une première solution (A) contenant les deux cations uranium(VI) et thorium(IV) avec des concentrations identiques fixées dans cette étude à 50 g.L^{-1} (soit une concentration molaire de $0,210 \text{ mol.L}^{-1}$ d'uranium et $0,215 \text{ mol.L}^{-1}$ de thorium) placés dans une solution d'acide nitrique ($V = 10 \text{ mL}$) ; et une seconde solution (B) contenant les deux molécules organiques acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone, introduites en excès ($V = 10 \text{ mL}$). Cet « excès de ligands » désigne la concentration de réactif ajoutée en plus de celle nécessaire à la formation stœchiométrique du complexe de coordination en considérant les réactions de syn-précipitation suivantes :



En prenant l'exemple de la précipitation de l'uranium(VI) par la NCP, la concentration de ligand NCP « stœchiométrique » dans la solution B est égale à deux fois celle de la concentration d'U(VI) dans la solution A, soit :

$$[\text{NCP}]_{\text{stœchiométrique}} = 2 \times [\text{U}]_{\text{initiale}} \quad (\text{deux NCP étant nécessaires pour la précipitation})$$

$$\text{soit } [\text{NCP}]_{\text{stœchiométrique}} = 2 \times 0,210 = 0,420 \text{ mol.L}^{-1}$$

A cette quantité initiale de ligand vient s'ajouter deux « excès de ligands » afin de maintenir l'excès voulu dans le réacteur tout au long de la synthèse lors de l'ajout des solutions A et B dans le réacteur de précipitation, soit une concentration totale de NCP en solution A égale à :

$$[\text{NCP}]_{\text{totale}} = [\text{NCP}]_{\text{stœchiométrique}} + 2 \times [\text{NCP}]_{\text{excès}}$$

Ainsi, quelle que soit la concentration d'actinide envisagée pour la précipitation, la concentration de NCP et d'acide oxalique est maintenue stable au cours du temps. La même démarche est considérée pour la concentration d'acide oxalique à ajouter, deux équivalents de ce ligand étant également nécessaires à la précipitation stœchiométrique du thorium(IV).

A l'inverse des essais menés dans le chapitre III, ce système permet d'homogénéiser le mélange précipité en continu par agitation magnétique, et limite les disparités en termes de granulométrie, les actinides étant en contact avec la même quantité de ligands organiques tout au long de l'ajout. De plus, le barreau aimanté est d'une longueur proche de celle du diamètre interne du réacteur et la vitesse de rotation est fixée à 750 t.min^{-1} afin d'éviter un phénomène de sédimentation d'une fraction du précipité dans le fond du réacteur.

Trois paramètres ont été optimisés durant cette étude : **la concentration d'acide nitrique initiale** des différentes solutions et **l'excès des deux ligands organiques imposé** durant l'étape de précipitation. Après injection, le milieu de précipitation est laissé sous agitation pendant une durée appelée « temps de mûrissement », fixé à 30 minutes dans cette étude. Le précipité est ensuite séché à température ambiante pendant quelques heures (généralement une nuit). Différentes caractérisations sont alors entreprises : sur le surnageant afin de déterminer le rendement de précipitation de l'uranium et du thorium en fin de précipitation, et sur le composé formé afin de déterminer la nature des phases cristallines le constituant ainsi que sa morphologie. L'ensemble des résultats de ces analyses est présenté au fil des paragraphes suivants.

Les conditions chimiques explorées durant cette étude paramétrique sont issues des différentes données de la littérature. En effet, l'utilisation de l'acide oxalique pour la précipitation des actinides tétravalents bénéficie du retour d'expérience à l'échelle industrielle. L'excès d'acide oxalique initialement placé dans la troisième solution a été fixé dans le domaine correspondant à l'optimum de l'insolubilité des oxalates d'actinide(IV) [2]. Il en résulte une zone préférentielle, située aux alentours de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour laquelle la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) est la plus faible avec une valeur de l'ordre de 10 mg.L^{-1} .

De plus, la redissolution de la phase $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$, placée sous agitation vigoureuse pendant une heure dans des eaux-mères de concentrations d'acide nitrique et de NCP différentes a été étudiée par Takao *et al.* [26]. Cette étude a permis de mesurer la solubilité minimale du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$, estimée à environ 200 mg.L^{-1} , mesurée dans des eaux-mères contenant une concentration de NCP égale à $[\text{NCP}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 116). Une autre étude menée par les mêmes auteurs montre qu'il faut *a minima* un rapport $[\text{NCP}]/[\text{UO}_2^{2+}] = 3$ pour précipiter quantitativement l'ion uranyle en milieu nitrique concentré $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ [27].

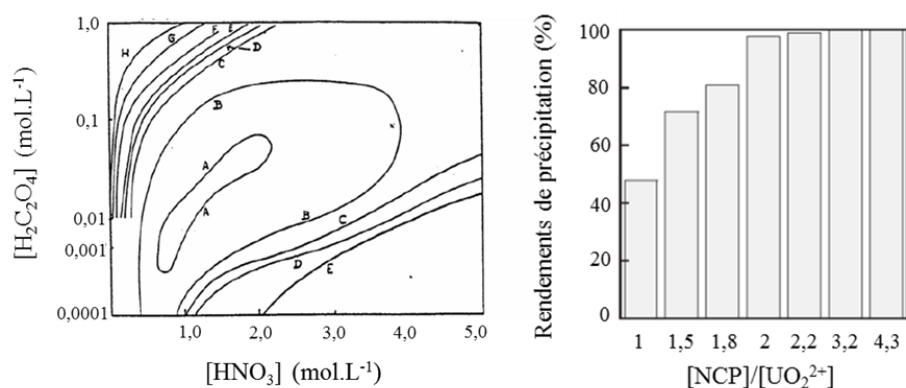


Figure 116 : Évolution de la fraction de $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous en fonction de l'acidité et de la concentration d'acide oxalique à 27°C [2] et influence du rapport molaire $[\text{NCP}]/[\text{U}]$ sur le rendement de précipitation de l'uranium(VI) par la NCP ($[\text{U}] = 238 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$, 25°C) [27].

Enfin, la précipitation oxalique du Pu(IV) est industriellement réalisée à une acidité nitrique de l'ordre de 2 mol.L^{-1} et les teneurs les plus faibles d'uranium(VI) restantes dans les filtrats des essais avec la NCP sont observées pour une concentration d'acide nitrique égale à $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ [26].

Ainsi, les conditions optimales pour la précipitation des deux cations actinides sont relativement proches en termes d'acidité nitrique et les quantités de ligands nécessaires pour précipiter massivement les deux cations sont aisément mises en solution. En définitive, durant cette étude paramétrique du système U(VI)/Th(IV), l'influence de trois paramètres d'intérêt ($[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}}$, excès de NCP et d'acide oxalique) à travers trois valeurs différentes, proches des valeurs optimales relevées dans la littérature, a donc été étudiée pour un total de 27 essais :

- **Concentration d'uranium(VI)** : 50 g.L^{-1} soit $0,210 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Concentration de thorium(IV)** : 50 g.L^{-1} soit $0,215 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Acidité nitrique** : $2 \text{ mol.L}^{-1} / 2,5 \text{ mol.L}^{-1} / 3 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Excès d'acide oxalique** : $0 \text{ mol.L}^{-1} / 0,075 \text{ mol.L}^{-1} / 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Excès de N-cyclohexylpyrrolidone** : $0,25 \text{ mol.L}^{-1} / 0,50 \text{ mol.L}^{-1} / 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$

2.2. Rendements de précipitation des composés

A l'issue de ces essais, le premier paramètre considéré est le rendement de précipitation des deux cations d'intérêt uranium(VI) et thorium(IV). L'objectif est d'obtenir des filtrats après précipitation contenant moins de 500 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et moins de 50 mg.L⁻¹ de thorium(IV). Ces teneurs relativement proches permettent non seulement de récupérer au maximum les deux actinides mais également de contrôler le rapport final [U]/[Th] au sein du précipité formé, la totalité des cations métalliques initialement présente en solution étant alors incorporée dans la poudre précipitée.

Dès les premières secondes de la précipitation, il apparaît clairement la formation d'un mélange d'un solide blanc caractéristique de l'oxalate de thorium et d'un précipité jaune caractéristique du composé formé entre la NCP et l'ion uranyle, traduisant **des cinétiques de précipitation très élevées et similaires**. A la fin de l'ajout des réactifs, un premier prélèvement du filtrat est réalisé au bout de 10 minutes de temps de mûrissement, le second étant réalisé au bout de 30 minutes. Dans le cas de cette étude préliminaire, les échantillons sont préparés pour les analyses ICP avec un protocole identique à celui décrit dans le chapitre III, avec le prélèvement d'une fraction de 10 µL de surnageant, ensuite diluée 1000 fois. Etant donné les valeurs très faibles attendues de cations restant en solution, les rendements de précipitation correspondant attendus sont largement supérieurs à 99%, les résultats sont alors exprimés en **teneurs résiduelles de cations** en fin de précipitation. Ces différentes teneurs ainsi que les concentrations des réactifs correspondantes sont résumées dans le Tableau 28, pour un temps de mûrissement de 10 et 30 minutes. Enfin, il est important de noter que les différences de teneurs en uranium(VI) et thorium(IV) entre les prélèvements à 10 minutes et 30 minutes de mûrissement sont globalement faibles, confirmant des cinétiques de précipitations élevées. Dans ce paragraphe, seules les valeurs à 30 minutes (temps où les différents précipités formés sont filtrés) sont discutées.

Pour le thorium(IV), il reste environ 45 mg.L⁻¹ de thorium en moyenne après précipitation oxalique. Le rendement de précipitation est donc supérieur à 99,5% du thorium(IV) introduit initialement. Cette valeur est certainement surestimée du fait des dilutions réalisées pour les analyses ICP-AES (concentrations proches de la limite de détection). En effet, la solubilité de l'oxalate de thorium(IV) (pKs = 24) diffère de celle de l'oxalate de plutonium(IV) avec un pKs plus faible (pKs = 20,3) [14]. La solubilité attendue est donc de l'ordre du milligramme. Cette constatation a motivé le choix d'une seconde étude dans laquelle les filtrats récupérés en fin de précipitation n'ont pas été dilués avant les analyses ICP-AES (voir paragraphe 2.5).

Concernant les rendements de précipitation de l'uranium(VI), il apparaît qu'en moyenne il reste environ 200 mg.L⁻¹ d'uranium dans le filtrat au bout de 30 minutes de mûrissement (Figure 117), en accord avec la littérature [26]. Seul le filtrat de l'essai avec une concentration de [HNO₃] = 2 mol.L⁻¹ et un faible excès de 0,25 mol.L⁻¹, contient plus de 500 mg.L⁻¹ d'uranium qui est la valeur maximale ciblée. La précipitation quantitative de l'uranium(VI) est alors assurée sur l'ensemble des gammes de concentrations chimiques explorées.

Tableau 28 : Récapitulatif des conditions chimiques des essais menés et des teneurs en thorium(IV) et en uranium(VI) résiduelles dans les filtrats déterminées par analyses ICP-AES.

Valeurs exprimées après correction du facteur de dilution des échantillons.

(en vert : conditions de référence, LD = limite de détection, R(%) = rendement de précipitation).

Essai	Conditions (mol.L ⁻¹)			Th(IV) dans le filtrat avant dilution (mg.L ⁻¹)		U(VI) dans le filtrat avant dilution (mg.L ⁻¹)	
	[Ox]excès	[NCP]excès	[HNO ₃]init	10min	30min	10min	30min
1	0	0,25	2	< LD	< LD	517 ± 52	526 ± 52
2	0,075	0,25	2	45 ± 5	39 ± 4	216 ± 22	228 ± 23
3	0,15	0,25	2	54 ± 5	59 ± 6	410 ± 41	392 ± 39
4	0	0,25	2,5	32 ± 3	38 ± 4	176 ± 18	226 ± 23
5	0,075	0,25	2,5	< LD	68 ± 7	176 ± 18	294 ± 29
6	0,15	0,25	2,5	63 ± 6	38 ± 4	555 ± 55	224 ± 22
7	0	0,25	3	< LD	61 ± 6	70 ± 7	374 ± 37
8	0,075	0,25	3	49 ± 5	57 ± 6	289 ± 29	297 ± 30
9	0,15	0,25	3	67 ± 7	71 ± 7	395 ± 40	379 ± 38
10	0	0,5	2	30 ± 3	32 ± 3	98 ± 10	229 ± 23
11	0,075	0,5	2	89 ± 9	97 ± 10	286 ± 29	285 ± 29
12	0,15	0,5	2	83 ± 8	39 ± 4	387 ± 39	241 ± 24
13	0	0,5	2,5	< LD	40 ± 4	114 ± 12	128 ± 13
14	<i>Conditions de référence</i>			< LD	34 ± 4	112 ± 11	116 ± 12
	0,075	0,5	2,5	<i>Soit R(%) > 99,9 %</i>		<i>Soit R(%) > 99,7 %</i>	
15	0,15	0,5	2,5	46 ± 5	45 ± 5	146 ± 15	150 ± 15
16	0	0,5	3	58 ± 6	42 ± 4	159 ± 16	141 ± 14
17	0,075	0,5	3	56 ± 6	45 ± 5	128 ± 13	126 ± 13
18	0,15	0,5	3	54 ± 5	50 ± 5	148 ± 15	133 ± 13
19	0	0,75	2	< LD	< LD	109 ± 11	100 ± 10
20	0,075	0,75	2	< LD	< LD	133 ± 13	126 ± 13
21	0,15	0,75	2	38 ± 4	43 ± 4	179 ± 18	175 ± 18
22	0	0,75	2,5	43 ± 4	30 ± 3	91 ± 9	89 ± 9
23	0,075	0,75	2,5	< LD	39 ± 4	110 ± 11	87 ± 9
24	0,15	0,75	2,5	38 ± 4	< LD	148 ± 15	138 ± 14
25	0	0,75	3	59 ± 6	41 ± 4	129 ± 13	108 ± 11
26	0,075	0,75	3	48 ± 5	41 ± 4	134 ± 13	97 ± 10
27	0,15	0,75	3	41 ± 4	42 ± 4	93 ± 9	120 ± 12

Il est intéressant de noter une certaine rupture dans les teneurs en uranium(VI) mesurées au cours des essais. Les essais contenant initialement une acidité élevée ($[\text{HNO}_3] = 2,5$ et 3 mol.L^{-1}) et un fort excès en NCP ($[\text{NCP}]_{\text{excès}} \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) aboutissent à une valeur moyenne d'environ 120 mg.L^{-1} d'uranium(VI) restant dans la solution à la fin de précipitation.

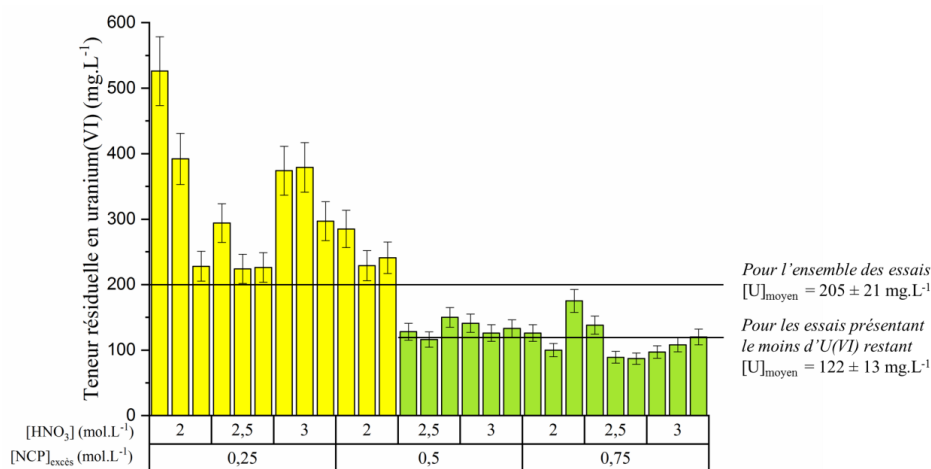


Figure 117 : Teneurs résiduelles en uranium(VI) restantes mesurées par ICP-AES en fonction de l'excès de NCP et de l'acidité nitrique initiale, à $t = 30$ minutes.

Cependant, l'emploi d'un excès de NCP égal à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ entraîne quelques inconvénients durant l'étape de précipitation. En effet, à cette concentration, l'apparition massive d'un précipité jaune durant les premières secondes de l'ajout de réactifs entrave fortement l'agitation appliquée dans le réacteur. Bien que les rendements obtenus ne soient pas altérés en fin de précipitation, cette concentration de NCP n'a pas été retenue pour les essais avec le plutonium(IV). En effet, l'emploi d'une concentration de NCP plus faible ($[\text{NCP}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'une acidité plus élevée ($[\text{HNO}_3] \geq 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$) ont permis d'atteindre des teneurs similaires, d'environ 120 mg.L^{-1} en uranium(VI) dans les différents filtrats tout en s'affranchissant du problème d'agitation.

Ainsi, les paramètres choisis pour cette étude préliminaire confirment la possibilité de syn-précipiter quantitativement l'U(VI) et le Th(IV) sur une relative large gamme de concentrations à la fois d'acide nitrique mais aussi d'excès d'oxalate et de NCP. Les teneurs moyennes résiduelles en solution après précipitation sont inférieures aux seuils fixés, de 500 mg.L^{-1} d'uranium(VI) et de 50 mg.L^{-1} d'actinide(IV). L'un des essais présentant les meilleurs rendements de précipitation correspond aux conditions chimiques médianes, présentant l'avantage d'aboutir à un système relativement robuste puisque des variations de concentrations chimiques autour de ce point n'entraîneraient que peu de variations des rendements obtenus. Ces conditions ont été fixées par la suite comme conditions de référence pour les essais sur le système U(VI)/Pu(IV) :

- **Acidité nitrique initiale retenue** : $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Excès d'acide oxalique retenu** : $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$
- **Excès de N-cyclohexylpyrrolidone retenu** : $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour ces concentrations, l'apparition d'un précipité dès les premières secondes d'ajouts des réactifs et les rendements quasi-quantitatifs au bout de 10 minutes de temps de mûrissement laissent supposer que les cinétiques de précipitation sont relativement élevées. Cette cinétique a été estimée pour un essai spécifique en U(VI)/Pu(IV) et présentée dans le paragraphe 3.4.

2.3. Structures cristallines des composés obtenus

2.3.1. Phases présentes au sein des différents précipités

La possibilité de précipiter quantitativement l'uranium(VI) et le thorium(IV) ayant été vérifiée, les analyses se sont ensuite portées sur la caractérisation de la poudre formée durant les différentes synthèses. Il est intéressant de souligner que **la filtration sous vide sur Büchner a permis de récupérer aisément les précipités** en fin de réaction, suivie d'un séchage pendant quelques heures à température ambiante.

La caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre a permis d'identifier la nature des phases cristallisées par précipitation. Comme attendu, les différentes synthèses conduisent à la formation d'un oxalate de thorium(IV) et du complexe uranyle-NCP, qui se présente sous ses deux polytypes (triclinique et/ou monoclinique). Un résumé des différentes phases obtenues est présenté dans le Tableau 30. Les paramètres de maille de ces phases ont été affinés en utilisant le logiciel JANA2006 [195]. L'annexe V explicite le choix de la méthodologie d'affinement, les principes théoriques associés ainsi que quelques affinements réalisés sur ces composés. L'affinement de type « pattern matching » permet de modéliser le diffractogramme expérimental à partir des paramètres de maille, du groupe d'espace et de la microstructure. Seul l'essai OxNCP-UTH-8 ($[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) a permis d'observer les deux formes triclinique/monoclinique dans un rapport suffisant pour pouvoir réaliser un affinement de paramètres de maille fiable (Figure 118).

Pour les oxalates d'actinides tétravalents, la symétrie la plus élevée référencée est décrite dans le système monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ [3]. Tous les précipités contiennent alors l'élément tétravalent sous forme d'un oxalate de thorium hexahydraté de formule $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ [4] et isotype à l'oxalate de plutonium précipité dans les usines de La Hague de formule $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ référencé dans la littérature [3] (voir chapitre I - paragraphe 1.3). Les travaux récents de thèse de Blaise Haidon [7] ont permis de montrer que l'affinement des paramètres de maille de l'oxalate de thorium(IV) en utilisant le groupe spatial $C2/m$ explique seulement deux réflexions sur quatre dans le massif situé à $2\theta = 17^\circ$, alors que l'affinement dans la maille triclinique $P-1$ permet de les expliquer toutes. Cependant, si la présence de l'oxalate de thorium(IV) est vérifiée dans l'ensemble des échantillons, la détermination exacte de la symétrie de cette phase cristalline est rendue délicate de par la présence de pics des deux autres phases à base d'uranium(VI) qui sont également observés dans ce massif. L'affinement est alors réalisé en utilisant le groupe d'espace le plus symétrique $C2/m$ avec les paramètres de maille présentés en comparaison des données structurales de l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté.

La série d'oxalate d'actinides tétravalents est isotype. L'analogue à base d'uranium(IV), pour lequel une résolution structurale dans le même groupe d'espace $C2/m$ a été proposée par Duvieubourg-Garela *et al.* [6], a été choisi comme référence pour cet affinement. Les paramètres de maille déterminés sont alors proches du composé de référence et le volume de la maille $V = 667,5(3) \text{ \AA}^3$ est supérieur d'environ 3% à celui de l'oxalate d'uranium(IV) égal à $V = 645,8(2) \text{ \AA}^3$ ce qui est en accord avec l'observation de Bressat *et al.* [4]. Cette observation est expliquée en considérant le rayon ionique du Th(IV) qui est supérieur à celui de l'U(IV) (*respectivement de 1,03 \AA et 1,00 \AA en coordinence VIII* [94]).

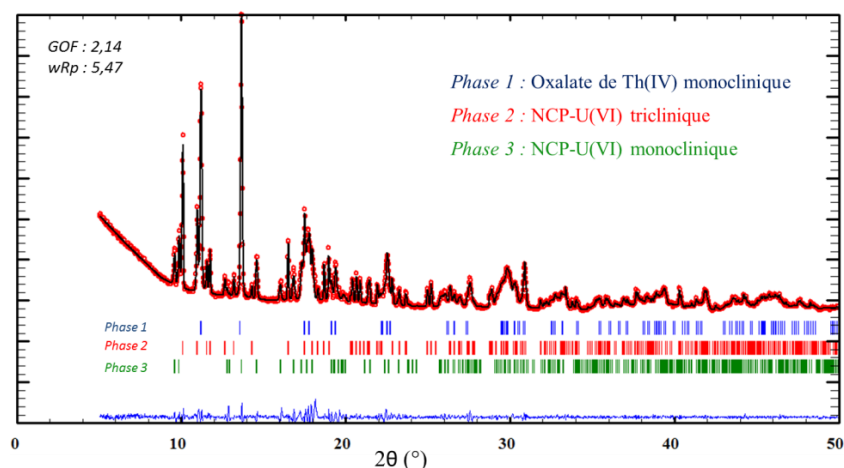


Figure 118 : Affinement du diffractogramme RX sur poudre du précipité obtenu lors de l'essai OxNCP-UTh-8 (avec $[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental, et en bleu : différence (longueur d'onde : Cu).

Les paramètres de maille calculés, et résumés dans le Tableau 29, sont proches de ceux d'un oxalate de thorium hexahydraté proposé par Tyrpekl *et al.* [196]. De plus, en utilisant la matrice de transformation de la maille monoclinique $C2/m$ de l'oxalate d'actinide tétravalent vers la maille triclinique $P-1$ (voir chapitre I - paragraphe 1.3) les paramètres de maille obtenus sont $a = b = 6,058 \text{ \AA}$ et $c = 7,882 \text{ \AA}$, correspondant à ceux proposés par Bressat *et al.* [4]. Deux autres composés sont observés : les formes triclinique et/ou monoclinique du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ (voir chapitre III - paragraphe 1.2) insérant l'ion uranyle. La phase monoclinique se forme la plupart du temps dans le cas des essais à faible teneur en NCP et à faible acidité. Les paramètres de maille obtenus pour ces deux phases sont similaires à ceux référencés dans les bases de données.

Tableau 29 : Paramètres de maille calculés pour les complexes $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ et de l'oxalate de thorium(IV) à partir du diagramme DRX sur poudre et comparaison avec les valeurs de la littérature.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
NCP-U(VI) triclinique observée	8,717(1)	8,891(1)	9,794(9)	113,91(1)	93,25(7)	109,05(1)	640,1(3)
Référence NCP-U(VI) triclinique [24]	8,679(1)	8,849(1)	9,752(1)	113,86(1)	93,31(1)	109,06(1)	631,6(1)
NCP-U(VI) monoclinique observée	7,083(1)	18,373(5)	10,480(2)	90	102,79(2)	90	1329,8(4)
Référence NCP-Pu(VI) monoclinique [29]	7,024(1)	18,431(1)	10,510(1)	90	102,25(1)	90	1329,5(2)
Oxalate de Th(IV) observé	9,145(2)	9,263(3)	7,882(1)	90	91,38(3)	90	667,5(3)
Référence Oxalate de Th(IV) hexahydraté [196]	9,20	9,13	7,93	90	91,4	90	-
Référence Oxalate d'U(IV) hexahydraté [6]	9,095(1)	8,990(2)	7,905(1)	90	92,21(1)	90	645,8(2)

En conclusion, l'identification des phases formées au sein des différents échantillons confirme l'hypothèse d'une syn-précipitation sélective de l'uranium(VI) par la NCP, avec la formation du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ et du thorium par l'oxalate, aucune autre phase n'ayant été observée par diffraction des rayons X. Il peut toutefois être possible qu'un complexe existant sous une forme minoritaire ou amorphe, non observée par diffraction des rayons X, soit présent dans le précipité. Afin de pallier cette éventualité, la spectroscopie Raman a été utilisée en complément de la diffraction des rayons X dans une étude dédiée à la détermination de la sélectivité des réactifs pour chacun des cations, et présentée dans le paragraphe 2.6.

Tableau 30 : Récapitulatif des phases obtenues au sein des différents essais de précipitation
 (en vert : conditions de référence).

Essai	Conditions (mol.L ⁻¹)			Phases présentes dans le précipité			
	[Ox] _{excès}	[NCP] _{excès}	[HNO ₃] _{init}	Ox-Th(IV)	NCP-U(VI) triclinique	NCP-U(VI) monoclinique	Autres phases
1	0	0,25	2	X		X	
2	0,075	0,25	2	X		X	
3	0,15	0,25	2	X	X		
4	0	0,25	2,5	X		X	
5	0,075	0,25	2,5	X	X	X	
6	0,15	0,25	2,5	X	X	X	
7	0	0,25	3	X		X	
8	0,075	0,25	3	X	X	X	
9	0,15	0,25	3	X	X		
10	0	0,5	2	X	X	X	
11	0,075	0,5	2	X	X	X	
12	0,15	0,5	2	X	X	X	
13	0	0,5	2,5	X	X		
14	Conditions de référence			X	X		
	0,075	0,5	2,5				
15	0,15	0,5	2,5	X	X	X	
16	0	0,5	3	X	X		
17	0,075	0,5	3	X	X		
18	0,15	0,5	3	X	X	X	
19	0	0,75	2	X	X	X	
20	0,075	0,75	2	X	X		
21	0,15	0,75	2	X	X		
22	0	0,75	2,5	X	X		
23	0,075	0,75	2,5	X	X		
24	0,15	0,75	2,5	X	X		
25	0	0,75	3	X	X		
26	0,075	0,75	3	X	X		
27	0,15	0,75	3	X	X		

2.3.2. Polytypisme du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$

Lors des différents essais sur le système U(VI)/Th(IV), il a été constaté que ceux effectués à une acidité aux alentours de $[HNO_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ conduisaient à un mélange des deux phases $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ sous la forme triclinique et monoclinique, alors que de nombreux essais à $[HNO_3] = 2,5$ et 3 mol.L^{-1} permettaient de synthétiser la phase triclinique seule. L'observation de la présence de ces deux types de complexes $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ a nécessité de déterminer la différence de nature entre ces deux phases.

La géométrie des clusters moléculaires $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ (triclinique) [24] et $PuO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ (monoclinique) [29] (*la structure analogue du cluster $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ monoclinique n'ayant pas été déterminée*) a été optimisée par calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, fonctionnelle B3LYP [197]). Les calculs ont été réalisés avec l'aide de Dominique Guillaumont du CEA Marcoule. Les optimisations de géométrie ont été suivies par un calcul de fréquences de vibration, la base atomique étant de qualité TZVP (def2-TZVP) et les électrons de cœur de l'uranium et du plutonium ont été décrits par un pseudopotentiel petit cœur. Les calculs ont été effectués en présence d'un continuum diélectrique autour des clusters moléculaires afin de modéliser un effet de milieu.

Ces optimisations ont été réalisées avec le logiciel Gaussian [198] en partant de deux points de départ correspondant aux deux structures observées en DRX (structure DRX triclinique pour UO_2^{2+} Figure 119-a et structure DRX monoclinique pour PuO_2^{2+} Figure 119-c). Ces deux structures diffèrent par l'orientation du ligand pyrrolidone par rapport à UO_2^{2+} ou PuO_2^{2+} . Elles se distinguent principalement par l'angle dièdre $\gamma = U - O - C - N$, $\gamma = \pm 71,3(9)^\circ$ pour UO_2^{2+} et $\gamma = \pm 158,8(3)^\circ$ pour PuO_2^{2+} . Il en résulte des distances U-N et Pu-N différentes, U-N = 4,2330(4) Å et Pu-N = 4,5597(2) Å.

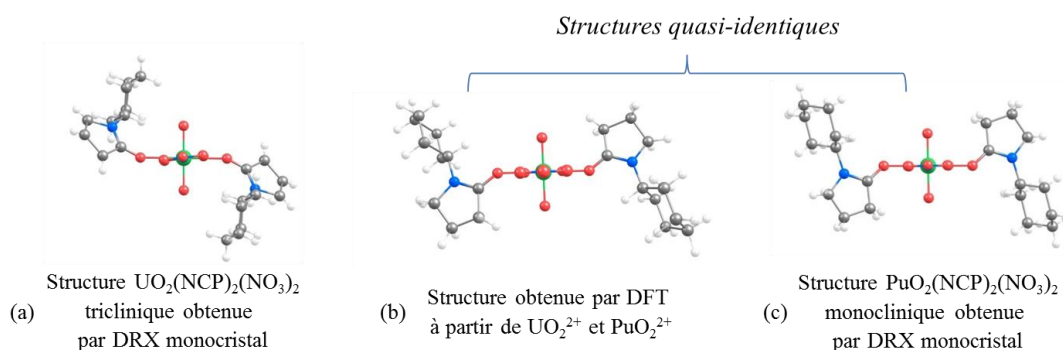


Figure 119 : Structure DFT NCP-U(VI) obtenue après optimisation de géométrie (b) et comparaison avec les deux structures NCP-U(VI) triclinique [24] (a) et NCP-Pu(VI) monoclinique [29] (c) issues de la littérature.

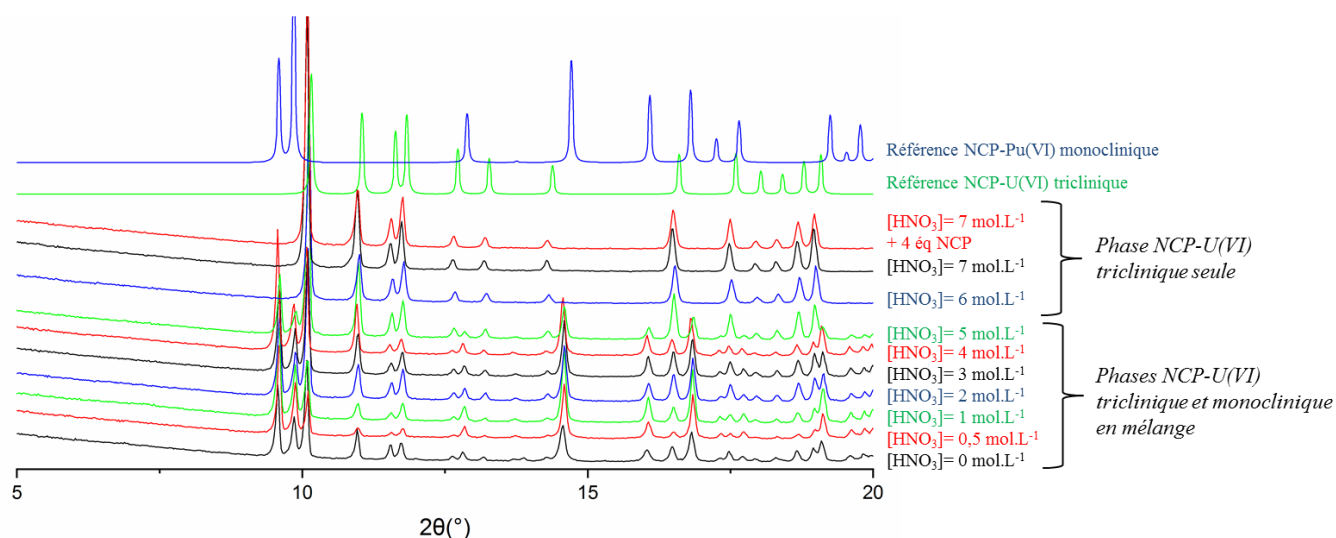
Pour les deux formes UO_2^{2+} et PuO_2^{2+} , la structure finale après optimisation est identique quel que soit le point de départ. Il n'existe qu'une conformation stable, représentée Figure 119-b, très proche de la forme monoclinique (Tableau 31). En optimisant la géométrie du complexe en fixant l'angle dièdre à 71° (structure triclinique), l'énergie du cluster en configuration 'triclinique' est de 13 kJ.mol^{-1} plus élevée que celle du cluster monoclinique stable. Le cluster $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ triclinique est donc moins stable que son analogue monoclinique, bien qu'il pourrait être stabilisé lors de calculs comprenant des interactions spécifiques en sphère externe, en prenant par exemple en compte de nombreux clusters $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ tricliniques.

Tableau 31 : Longueurs de liaisons, angles obtenus et énergies associées après optimisation de la géométrie en partant de la structure triclinique, de la structure monoclinique et comparaison avec les données de la littérature.

	Optimisation à partir de U(VI)-NCP triclinique	Optimisation à partir de Pu(VI)-NCP monoclinique	Référence PuO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂ monoclinique	Référence UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂ triclinique
An-N(NCP)	4,660Å	4,659 Å	4,5597(2)Å	4,2330(4) Å
An-O(NCP)	2,389Å	2,398 Å	2,3765(1)Å	2,3473(3)Å
$\gamma = \text{U} - \text{O} - \text{C} - \text{N}$	$\pm 177^\circ$	$\pm 177^\circ$	$\pm 158,8(3)^\circ$	$\pm 71,3(9)^\circ$

Ces calculs théoriques ont été vérifiés par quelques essais supplémentaires de précipitation de solutions d'uranium(VI) ($[\text{U}] = 20\text{g.L}^{-1}$ soit $0,084\text{ mol.L}^{-1}$) par la N-cyclohexylpyrrolidone. A température ambiante et sans agitation appliquée au système, la forme triclinique apparaît rapidement quelle que soit l'acidité initiale ($[\text{HNO}_3] = 1, 3$ et 5 mol.L^{-1}) pour un rapport $[\text{NCP}]/[\text{U(VI)}]$ égal à 2. L'analyse par diffraction des rayons X de différents prélèvements de poudre au sein du réacteur au cours du temps, pendant deux mois, n'a pas permis d'observer la formation de la phase monoclinique.

A 50°C , température à laquelle se déroule la précipitation du plutonium(IV) durant le procédé industriel et à laquelle les essais du chapitre III ont été réalisés, deux équivalents de NCP ont été introduits dans des solutions de nitrate d'uranyle d'acidité variant entre $[\text{HNO}_3] = 0$ et 7 mol.L^{-1} . L'analyse par diffraction des rayons X des poudres obtenues montre, pour une concentration d'acide nitrique comprise entre 0 et 5 mol.L^{-1} , un mélange des deux phases monoclinique et triclinique (Figure 120). En revanche, les essais à $[\text{HNO}_3] = 6$ et 7 mol.L^{-1} ainsi que celui comportant quatre équivalents de NCP à $[\text{HNO}_3] = 7\text{ mol.L}^{-1}$ n'ont abouti qu'à la formation de la phase triclinique seule.


 Figure 120 : Focus sur la zone $5 \leq 2\theta \leq 20$ des diffractogrammes des rayons X des poudres NCP-U(VI) pour une acidité nitrique comprise entre 0 et 7 mol.L^{-1} et à $T = 50^\circ$ pendant 24 heures.

En dernier lieu, un essai de précipitation a été réalisé à une température fixée à 70 °C, avec une acidité nitrique fixée à 3 mol.L⁻¹ et un rapport [NCP]/[U(VI)] égal à 2. Durant cet essai, un précipité se forme rapidement et les diagrammes réalisés durant les six premières heures indiquent qu'il s'agit de la phase triclinique seule. Après 24 heures, la transition de phase a eu lieu puisque l'analyse des prélèvements de poudre montre la présence de la phase monoclinique seule (Figure 121). Cette poudre, laissée après analyse à température ambiante, reste stable au cours du temps.

Ces résultats sont en accord avec l'analyse DXHT présentée dans le paragraphe 6.5 du chapitre III, durant laquelle une transition entre ces deux phases a pu être observée (*Pour rappel : la phase initialement triclinique reste stable jusqu'au diagramme réalisé à 125°C, et elle transite vers la structure monoclinique qui est observée pure sur les diagrammes à 150°C et 175°C*). Ainsi la différence de nature entre ces deux phases a pu être déterminée. La phase triclinique se forme dès les premières minutes des essais et a tendance à transiter vers la phase monoclinique, thermodynamiquement plus stable. Ce phénomène de transition de phase pour le complexe U(VI)-NCP n'est pas un cas isolé. En effet, il existe de nombreux autres exemples de composés dont la forme change lors de l'élévation de température ou de pression tel que le carbone [199] (graphite ou diamant) ou le carbonate de calcium CaCO₃ [200] (calcite, aragonite, ou vaterite) etc.

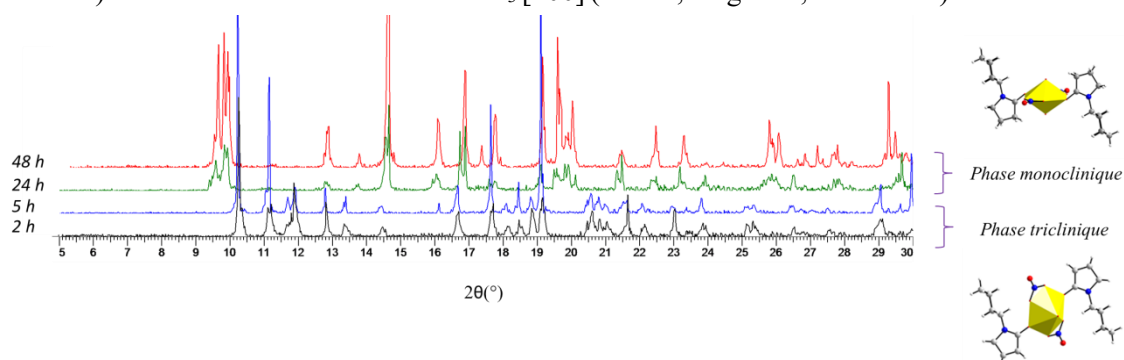


Figure 121 : Suivi de la phase cristalline par diffraction des rayons X sur poudre pour différents prélèvements de précipité au sein d'un même essai NCP-U(VI) placé à T = 70°C (avec [HNO₃] = 3 mol.L⁻¹ et [NCP]/[U] = 2).

En théorie, dans le cas d'un solide polyphasé, la phase thermodynamiquement la plus stable est celle qui présente la solubilité la plus faible. Cependant, selon le postulat d'Ostwald, cette phase stable ne se forme pas en premier, et ce pour des raisons cinétiques [201]. En pratique, la phase métastable peut alors persister dans le mélange sur une période variable allant de quelques heures à plusieurs années. Il pourrait être alors attendu que la phase monoclinique, thermodynamiquement stable, soit obtenue avec des valeurs de rendements de précipitation de l'uranium(VI) les plus élevées. Il paraît donc important de mettre cette observation en lien avec les résultats des analyses ICP-AES réalisées dans le paragraphe précédent (voir paragraphe 2.2).

En réalité, les teneurs résiduelles en uranium(VI) des essais présentant la phase monoclinique seule ou en mélange sont très proches de celles des essais présentant uniquement la phase triclinique. En conclusion, l'obtention d'un mélange des deux phases triclinique et monoclinique n'entrave pas l'atteinte d'une précipitation quantitative de l'uranium(VI) puisque les solubilités estimées de ces deux phases restent du même ordre de grandeur, d'environ 120 mg.L⁻¹. La morphologie des composés obtenus a été déterminée dans la partie suivante afin notamment de vérifier qu'il n'y a pas de différence majeure entre ces deux phases.

2.4. Morphologie des composés précipités

Dans le cadre de synthèses par syn-précipitation, il est important d'essayer d'obtenir un mélange le plus intime possible des composés à base de thorium et d'uranium afin d'aboutir à la formation d'oxydes homogènes en termes de répartition U/Th après conversion thermique. L'homogénéité des poudres obtenues lors de ces essais a été évaluée par microsonde de Castaing (Figure 122). Il est apparu deux cas différents selon les échantillons : soit la poudre obtenue présente en grande partie une répartition homogène de l'uranium et du thorium, soit dans certains cas la précipitation donne lieu à une présence de gros agglomérats d'uranium.

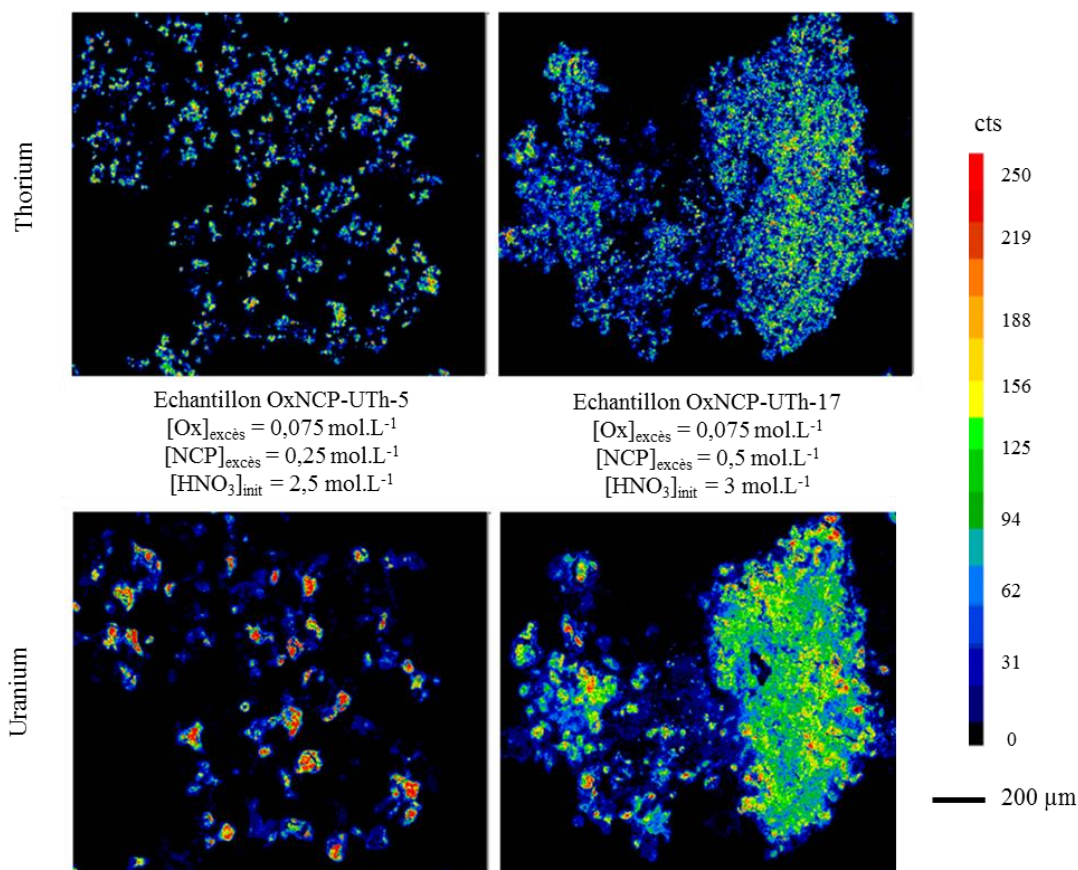


Figure 122 : Analyses par microsonde de Castaing de deux poudres organiques issues des précipitations OxNCP-UTh-5 (à gauche) et OxNCP-UTh-17 (à droite).

Ces deux cas ont été observés par microscopie électronique à balayage dans différents précipités. L'ensemble des clichés montrent la présence de plaquettes fines, caractéristiques de l'oxalate de thorium(IV), de quelques micromètres de longueur. Ces plaquettes sont agglomérées autour du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ présents sous la forme de blocs de taille homogène de quelques dizaines de micromètres (Figure 123-a). Néanmoins, dans certaines conditions chimiques, certains blocs formés à partir de la NCP et de l'uranium(VI) peuvent atteindre une taille largement supérieure (de plusieurs centaines de micromètres) à celle des plaquettes d'oxalate de thorium(IV) (Figure 123-b). Aucune autre morphologie particulière n'a été observée dans l'ensemble des échantillons analysés. Dans un souci de concision, quelques clichés MEB supplémentaires sont reportés en annexe VI.

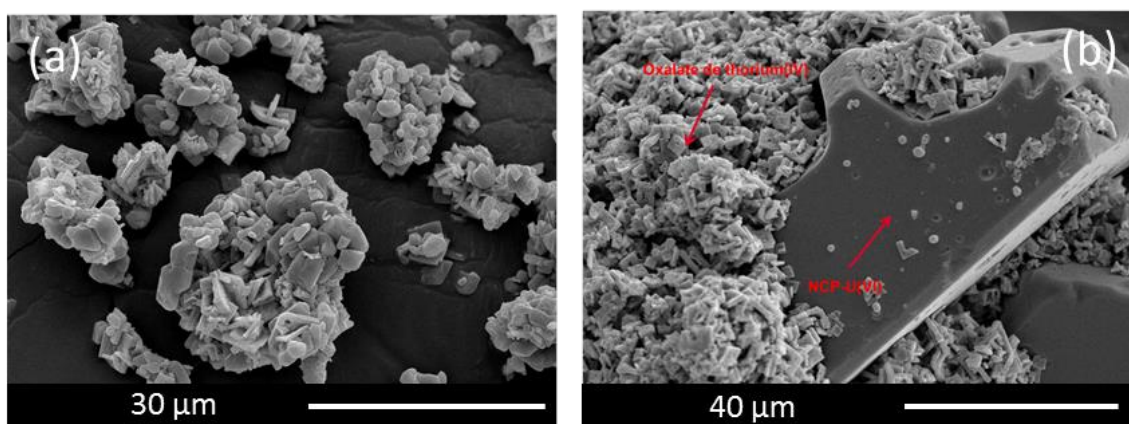


Figure 123 : Micrographies par microscopie électronique à balayage de deux composés obtenus lors de précipitations U(VI)/Th(IV) : composé formé lors de l'essai OxNCP-UTH-8 (avec $[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) (a) et composé formé lors de l'essai OxNCP-UTH-3 (avec $[Ox]_{excès} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$) (b).

Il est important de noter qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence une différence quelconque de morphologie dans le cas de la précipitation de la phase triclinique ou monoclinique du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$. Ces phases offrent visiblement ainsi une morphologie identique, sous la forme de blocs mais avec une taille pouvant évoluer au cours du temps, en fonction des conditions chimiques. Toutefois, il n'est pas totalement exclu que l'échantillonnage pour analyse MEB ne soit pas complètement représentatif de la totalité de la poudre.

Dans le but de confirmer la corrélation entre la morphologie des particules et la nature du précipité, des cartographies et des pointés EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*) ont été réalisées sur certains échantillons (Figure 124). Ces différentes analyses confirment cette corrélation puisque les pointés centrés sur les blocs indiquent uniquement la présence d'uranium(VI) et, à l'inverse, ceux centrés sur les plaquettes n'indiquent que la présence de thorium(IV).

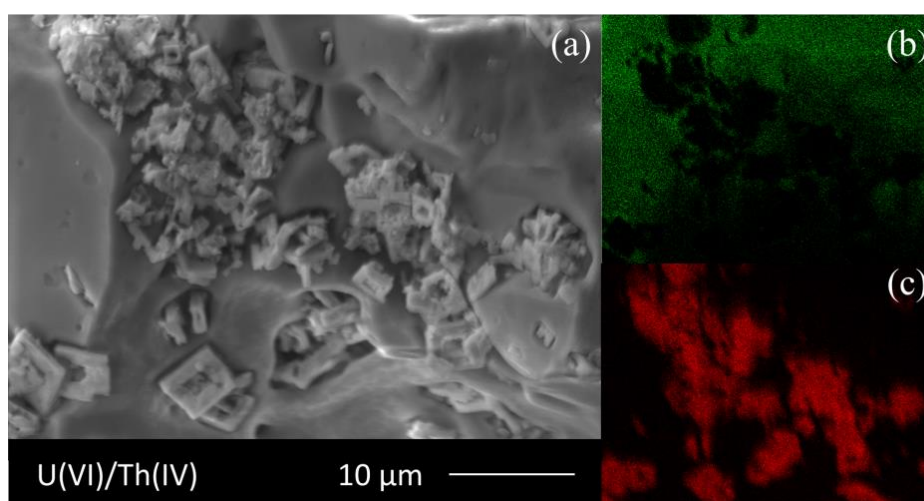


Figure 124 : Micrographie en mode électrons secondaires du composé formé lors de l'essai OxNCP-UTH-14 (avec $[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{init} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (a), cartographie uranium (b) et cartographie thorium (c).

2.5. Influence du rapport $[U]/([U]+[Th])$

Les analyses précédentes ont permis de montrer qu'il était possible de précipiter l'uranium(VI) et le thorium(IV) sur une large gamme de conditions chimiques. Durant ces différentes synthèses, ces deux cations ont été introduits dans des proportions égales ($[U] = [Th] = 50 \text{ g.L}^{-1}$). Il a été vérifié qu'il était également possible de réaliser ces précipitations à différents rapports $[U]/([U]+[Th])$. Durant cette série d'essais, les concentrations d'actinides initiales ont ainsi été fixées à $[U]_{\text{init}} + [Th]_{\text{init}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$ mais la proportion d'uranium(VI) a été modifiée entre $[U]/([U]+[Th]) = 100 \%$ (soit une précipitation de l'uranium(VI) seul) et $[U]/([U]+[Th]) = 0 \%$ (soit une précipitation du thorium(IV) seul) ce qui se traduit en termes de concentration d'uranium par une variation entre 0 et 100 g.L^{-1} .

Durant ces essais, les solutions de cations et de réactifs sont ajoutées à un débit contrôlé de 1 mL.min^{-1} à la troisième solution qui est laissée à température ambiante. Les conditions chimiques sont celles déterminées à l'issue du paragraphe 2.2, à savoir des excès d'acide oxalique et de N-cyclohexylpyrrolidone respectivement de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une acidité nitrique initiale de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Étant donné la libération d'ions H^+ lors de la précipitation du thorium(IV) par l'acide oxalique (quatre H^+ générés par atome de thorium précipité), l'acidité finale est comprise entre $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $3,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

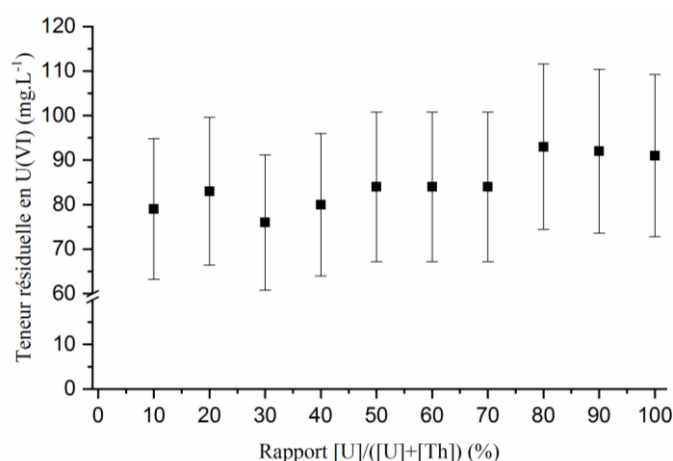


Figure 125 : Évolution de la teneur résiduelle finale en uranium(VI) en fonction du rapport $[U]/([U]+[Th])$ (avec $[Ox]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_3]_{\text{init}} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[U]_{\text{init}} + [Th]_{\text{init}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$; temps de mûrissement de 30 minutes).

Les différents filtrats en fin de précipitation ont été analysés par ICP-AES sans dilution préalable. Il apparaît que la concentration finale d'uranium(VI) obtenue pour l'ensemble des essais est stable quel que soit le rapport imposé en début de précipitation. Elle est en moyenne égale à 85 mg.L^{-1} (Figure 125), du même ordre de grandeur que la valeur de 116 mg.L^{-1} obtenue précédemment dans les mêmes conditions chimiques (paragraphe 2.2), et en accord global avec le Tableau 28. Concernant les rendements de précipitation du thorium(IV), toutes les analyses réalisées ont abouti à des concentrations inférieures à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, limite de détection de l'appareil utilisé dans le cas de cette étude, confirmant une précipitation quantitative du thorium(IV) dans les conditions chimiques explorées. **A partir des conditions chimiques retenues pour la transposition au plutonium (IV), il est ainsi possible de précipiter quantitativement l'uranium(VI) et le thorium(IV) sur une large gamme de rapport $[U]/([U]+[Th])$, traduisant alors une nouvelle fois un système chimique relativement robuste.**



Figure 126 : Poudres précipitées obtenues à l'issue de l'essai contenant 70% de thorium(IV) (à gauche) et de l'essai contenant 30% de thorium(IV) (à droite).

Cependant, en termes pratiques, certains essais se sont révélés plus difficiles à mener. En effet, pour les essais avec une concentration initiale $[U]_{\text{init}} \geq 70 \text{ g.L}^{-1}$, la formation rapide du composé $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ entrave complètement l'agitation appliquée au réacteur, et a nécessité d'augmenter la vitesse d'agitation à 1000 t.min^{-1} pour réaliser la précipitation. Ainsi, il y a peu d'inconvénients à faire varier le rapport $[U]/([U]+[\text{Th}])$ avec les conditions chimiques retenues. Cependant, travailler en milieu fortement concentrés (c'est-à-dire $[U]+[\text{Th}] \geq 100 \text{ g.L}^{-1}$), avec plus de 60 g.L^{-1} d'uranium(VI) nécessiterait quelques aménagements en termes de conditions opératoires.

En effet, bien que la récupération des différents composés par filtration sous vide n'ait pas été entravée, ces composés se sont présentés sous des formes relativement différentes (Figure 126). Alors que les essais contenant initialement $[U]_{\text{init}} \leq 60 \text{ g.L}^{-1}$ ont conduit à la formation d'une poudre facilement manipulable, les essais les plus concentrés en uranium(VI) se sont présentés sous la forme d'une poudre compacte, difficilement manipulable et nécessitant un broyage avant calcination en oxyde. Bien que non exploré durant cette étude préliminaire, il pourrait alors être permis d'optimiser différents paramètres (vitesse d'agitation, temps de mûrissement, vitesse d'ajout des réactifs ...) relevant du génie chimique pour éviter ces inconvénients. **Afin d'éviter ces différents inconvénients, il a été décidé de fixer le rapport $[U]/([U]+[\text{Pu}])$ proche de 50% et la concentration totale d'actinides $[U]+[\text{Pu}]$ inférieure ou égale à 100 g.L^{-1} pour les expériences impliquant le Pu(IV) à la place du Th(IV).**

Les analyses par DRX des poudres où $[U]/([U]+[\text{Th}]) \leq 80\%$ soit $[U]_{\text{init}} \leq 80 \text{ g.L}^{-1}$ montrent que les synthèses à différentes proportions d'actinides génèrent la formation de l'oxalate de thorium(IV) et d'un mélange des phases $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique et monoclinique (Figure 127). Les deux essais à $[U]/([U]+[\text{Th}]) > 80\%$ soit $[U]_{\text{init}} > 80 \text{ g.L}^{-1}$ conduisent à la formation de la forme triclinique seule. Cette différence pourrait se justifier par les difficultés à homogénéiser le mélange à ces concentrations, limitant ainsi l'énergie apportée par l'agitation lors de la synthèse et donc l'apparition de la phase monoclinique.

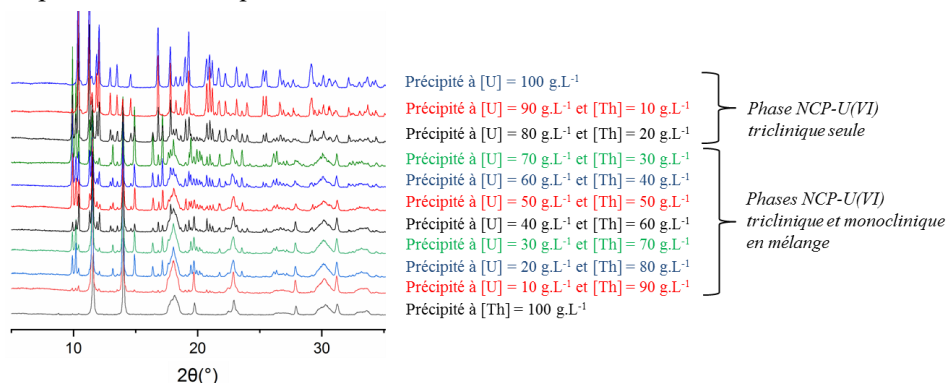


Figure 127 : Diffractogrammes RX des composés formés lors des essais en fonction du rapport $[U]/([U]+[\text{Th}])$.

Le composé obtenu lors de l'essai avec un rapport $[U]/([U]+[Th]) = 50\%$ a été analysé par spectroscopie Raman, utilisé en complément des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la poudre, afin de vérifier l'absence d'une phase amorphe dans les différents produits synthétisés. Quelques autres précurseurs purs (*complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ monoclinique*, *phase $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ triclinique*, *oxalate de thorium(IV)*, *oxalate d'uranyle...*) ont également été analysés pour permettre l'attribution des différentes bandes.

Les spectres Raman indiquent trois massifs identifiables (Figure 128). La zone analysée présente deux bandes situées à 846 cm^{-1} et 856 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations symétriques de l'uranyle UO_2^{2+} dans deux phases $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ de symétries différentes. Par comparaison avec les précurseurs purs, la bande à 856 cm^{-1} est alors attribuée à la phase monoclinique et la bande à 846 cm^{-1} est attribuée à la phase triclinique. De plus, selon la loi empirique proposée par Bartlett *et al.* [202], il est possible de relier cette bande à la longueur de la liaison $U=O$ de l'uranyle, et la bande à 846 cm^{-1} correspond selon cette loi à une longueur de liaison de $1,76(3)\text{ \AA}$, proche de la valeur de $1,748(4)\text{ \AA}$ de la structure $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ triclinique, publiée par Varga *et al.* [24].

L'analyse de l'oxalate d'uranyle indique une bande vers 866 cm^{-1} non observée dans le syn-précipité, ce qui permet d'exclure la précipitation de l'uranium par l'acide oxalique dans le cas de cet essai. Selon les mêmes auteurs, la bande observée aux alentours de 1040 cm^{-1} peut être attribuée à la bande d'élongation symétrique du groupement NO_3^- , présente dans le complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$. Le massif de bandes vers 1480 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de déformation $\delta(CH_2)$ des lactames [203] ainsi qu'à la bande d'élongation symétrique de la liaison C-O de l'oxalate de thorium(IV) en accord avec les observations de Carrigan *et al.* [204].

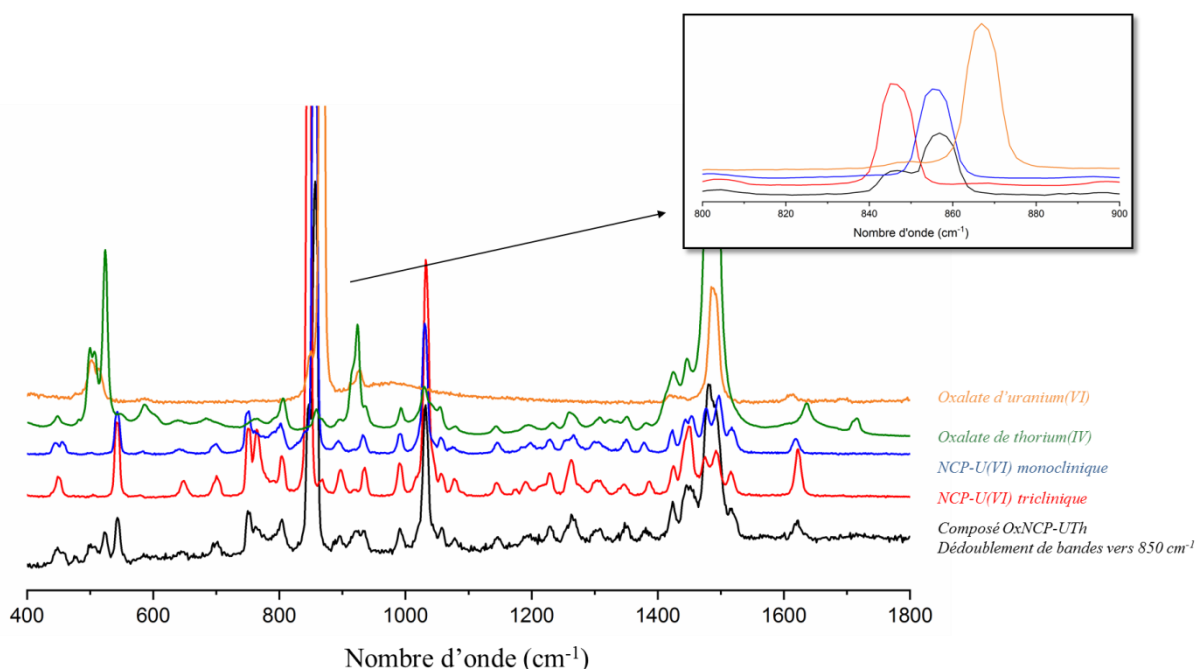


Figure 128 : Spectres Raman réalisés sur différents composés : composés issus de la précipitation U(VI)/Th(IV) (en noir), phase NCP-U(VI) monoclinique (en rouge), phase NCP-U(VI) triclinique (en bleu), oxalate de thorium(IV) (en vert), oxalate d'uranyle (en orange), et en encart zoom sur la zone $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

2.6. Confirmation d'une syn-précipitation sélective U(VI)/Th(IV)

Les études menées sur le système oxalate/NCP ont permis de montrer qu'il était possible de réaliser une syn-précipitation rapide et quantitative de l'uranium(VI) et du thorium(IV). Avant de transposer l'ensemble de ces résultats au plutonium(IV), il a été décidé dans un dernier temps de vérifier la sélectivité des deux ligands organiques utilisés pour chacun des deux actinides. Il est considéré que durant l'étape de précipitation, l'uranium(VI) est immédiatement et intégralement précipité par la N-cyclohexylpyrrolidone dès son ajout dans le réacteur. Il ne reste alors que l'excès initialement imposé de NCP en solution. Ce même phénomène est attendu pour la précipitation du thorium(IV) par l'acide oxalique. Ainsi, pour conforter cette hypothèse de précipitation sélective, deux essais supplémentaires ont été réalisés dans lesquelles seulement l'un des deux actinides est présent. La concentration de l'actinide choisi est fixée à $[An] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ et les conditions chimiques appliquées sont une acidité initiale HNO_3 de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et des excès d'acide oxalique et de N-cyclohexylpyrrolidone respectivement de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Différents prélèvements de poudre au sein du réacteur ont été réalisés au cours du temps ($t = 5, 10, 20$ et 30 minutes) afin de vérifier que le solide précipité est homogène durant l'ensemble de la synthèse, à savoir durant l'ajout des réactifs et durant le temps de mûrissement.

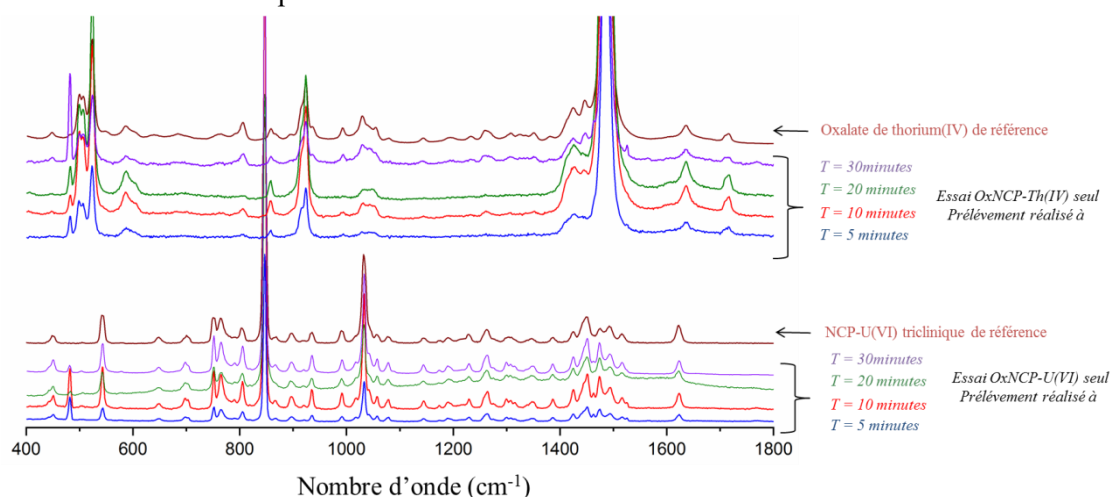


Figure 129 : Spectres Raman réalisés sur la poudre précipitée à différents temps de mûrissement lors de l'essai OxNCP-U(VI) seul (en bas) et OxNCP-Th(IV) seul (en haut).

Les spectres Raman réalisés sur les poudres formées à différents temps de prélèvement au cours de la précipitation de l'uranium(VI) sont identiques (Figure 129). L'absence de bande située vers 866 cm^{-1} indique que l'oxalate d'uranyle n'a pas été formé durant la synthèse U(VI)-Ox/NCP. Une seule bande vers 846 cm^{-1} est observée et correspond alors à la vibration d'élongation symétrique de l'uranyle UO_2^{2+} contenu dans la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique. Cette dernière se formant rapidement, il est permis d'affirmer que les conditions chimiques dans le réacteur au cours de la synthèse ne permettent pas d'aboutir à la précipitation de l'oxalate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, qui possède une cinétique plus lente (voir chapitre III - 4.2.2). Concernant la précipitation du cation Th^{4+} seul, les différentes zones analysées ont permis d'observer seulement la formation de l'oxalate de thorium $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bien que le composé à base de NCP et de thorium(IV) soit supposé amorphe, l'absence de bandes caractéristiques des vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ des lactames aux alentours de 1450 cm^{-1} , permet de confirmer que la N-cyclohexylpyrrolidone n'est présente dans aucun des échantillons analysés.

Par diffraction des rayons X sur la poudre (Figure 130), il apparaît que le solide pulvérulent obtenu dès les premières minutes pour l'essai ne contenant que l'uranium(VI) correspond à la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique, en accord avec la présence de la bande à 846 cm^{-1} observée par spectroscopie Raman. A l'inverse, seul l'oxalate de thorium(IV) est obtenu dans l'essai contenant uniquement le thorium(IV) initialement.

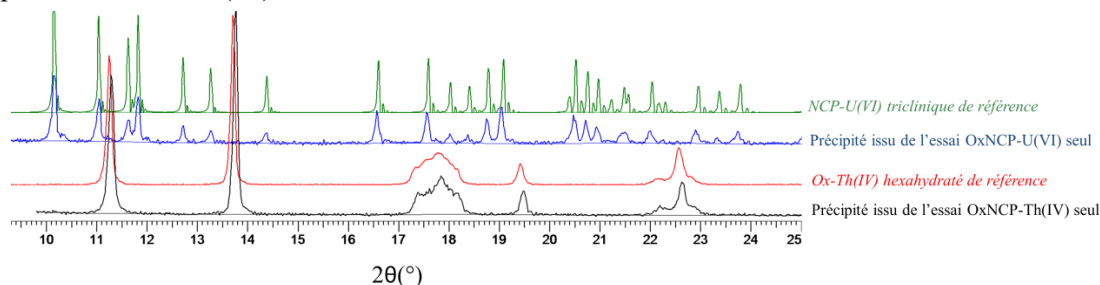


Figure 130 : Diffractogrammes des rayons X des composés formés lors de l'essai Ox/NCP-Th(IV) (en noir) et du composé formé lors de l'essai Ox/NCP-U(VI) (en bleu) en comparaison avec l'oxalate de thorium hexahydraté (rouge) et de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique (en vert).

Enfin, la sélectivité de chacun des ligands pour la précipitation des cations a été confortée par analyse thermogravimétrique sous air des solides précipités (Figure 131). L'expérience réalisée sur le solide lors de l'essai OxNCP-U(VI) seul, induit une perte de masse de 65%, valeur similaire à celle observée pour le complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ (de 62%, voir chapitre III – paragraphe 6.5). L'écart de 3,5 % avec la valeur théorique de perte de masse pour former l'oxyde U_3O_8 ($\Delta m_{\text{théo}} = 61,5\%$), peut s'expliquer par une perte de masse plus élevée qu'attendue à $T < 100^\circ\text{C}$, qui pourrait être attribuée à un taux d'hydratation différent de la poudre. Ce phénomène n'avait pas été observé lors de la calcination du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$. Pour pallier ce phénomène d'hydratation, le produit issu de l'essai OxNCP-Th(IV) a été séché en étuve à 50°C . L'analyse thermogravimétrique conduit à une perte de masse expérimentale finale de 46,5%, pour former un oxyde ThO_2 ($\Delta m_{\text{théo}} = 49\%$). L'écart serait dû à une poudre qui se serait cette fois déshydratée durant le séchage à l'étuve, la première perte de masse observée étant de 18,5% au lieu de la valeur théorique de 21% attendue. Cependant, aucune autre perte de masse ne diffère des composés de référence sur ces deux échantillons.

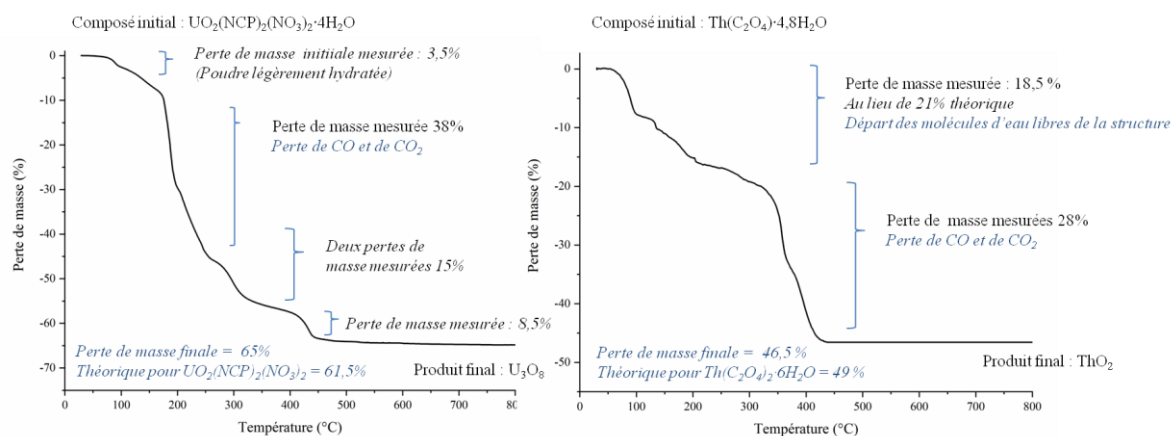


Figure 131 : Analyses thermogravimétriques sous air jusque 800°C (rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) du composé formé lors de l'essai OxNCP-U(VI) (à gauche) et du composé formé lors de l'essai OxNCP-Th(IV) (à droite).

En conclusion, sur la base de ces différentes analyses, il est permis d'affirmer que les conditions chimiques retenues permettent d'aboutir à la précipitation sélective de l'uranium(VI) par la NCP et à la précipitation sélective du thorium(IV) par l'acide oxalique.

3. Précipitation du couple U(VI)/Pu(IV) par le système oxalate/NCP

Cette partie est consacrée à la transposition au plutonium(IV) des principaux résultats obtenus sur le système simulant U(VI)/Th(IV). Le but de cette étude est de confirmer que l'utilisation du mélange des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone permet d'atteindre les critères fixés initialement. Il est attendu une récupération quantitative et rapide des deux actinides U/Pu sans ajustement valentiel, tout en produisant des poudres de bonnes qualités pour l'étape de mise en forme.

3.1. Aspects techniques et essais réalisés

Les essais préliminaires avec le thorium(IV) utilisé comme simulant du plutonium(IV) ont permis de montrer qu'il était possible de précipiter quantitativement les deux cations U/Th sur une relative large gamme de concentrations des réactifs (ligand, HNO₃...) et pour différents rapports U/(U+Th). Différents essais de syn-précipitation du couple uranium/plutonium ont alors été réalisés en reprenant les conditions optimales déterminées auparavant avec le Th(IV) ($[HNO_3]_{initiale} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans ces différents essais, les mélanges d'actinides U(VI)/Pu(IV) sont préparés à partir d'une solution aqueuse de Pu(IV) dans l'acide nitrique, avec les caractéristiques qui sont présentées dans le Tableau 32, et dans laquelle est dissout une fraction de nitrate d'uranyle solide, pour viser un rapport final $[U]/([U]+[Pu])$ proche de 50%.

Tableau 32 : Caractérisations (acidité, [Pu], isotopie) des différentes solutions aqueuses nitriques de Pu(IV) utilisées durant les différents essais.

	Solution Pu 1 <i>(Essais OxNCP-UPu-1 à 3)</i>	Solution Pu 2 <i>(Essais OxNCP-UPu-4 à 8)</i>
[Pu] (g.L ⁻¹)	101,9 ± 10	71,9 ± 7
[HNO ₃] (mol.L ⁻¹)	3,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1
[Pu] ₂₃₈ (% at)	0,181 ± 0,010	0,165 ± 0,008
[Pu] ₂₃₉ (% at)	76,420 ± 0,216	76,430 ± 0,216
[Pu] ₂₄₀ (% at)	21,431 ± 0,095	21,279 ± 0,094
[Pu] ₂₄₁ (% at)	1,232 ± 0,015	1,436 ± 0,017
[Pu] ₂₄₂ (% at)	0,736 ± 0,011	0,690 ± 0,011

Sauf indication contraire, les précipitations sont réalisées à température ambiante, sans contrôle de la température par un bain thermostaté. Les conditions opératoires retenues sont similaires aux essais à base de thorium(IV), les solutions d'actinides et de réactifs acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone étant ajoutées à débit constant de 1 mL.min⁻¹ à une solution « tampon » (voir paragraphe 2.1). La longueur du barreau aimanté est proche du diamètre interne du réacteur de précipitation afin d'éviter le phénomène de sédimentation et la vitesse d'ajout est fixée à 750 t.min⁻¹ (*sauf dans le cas de l'essai OxNCP-UPu-2*). Il en résulte alors un réacteur en fin de précipitation peu encrassé, le précipité étant récupéré aisément. Il est à noter que les précipitations du couple U(VI)/Pu(IV) sont toutes réalisées au laboratoire L15 de l'installation climatisée ATALANTE au CEA Marcoule, avec une température ambiante comprise entre 20°C et 22°C. Les composés formés dans ces conditions possèdent une bonne filtrabilité apparente lors d'une filtration sous vide sur Büchner et sont parfaitement secs après quelques heures à température ambiante (Figure 132).

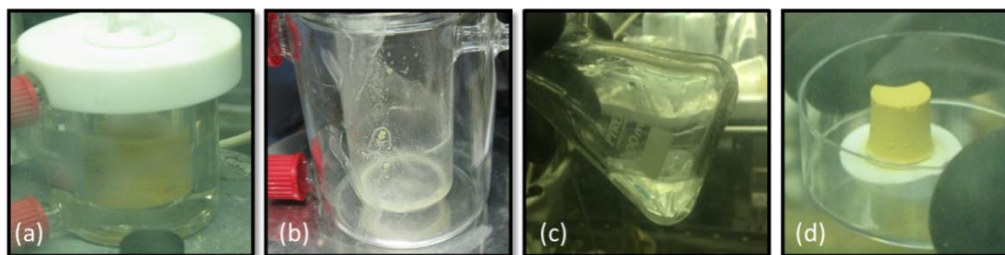


Figure 132 : Réacteur de précipitation à double enveloppe utilisé pour la précipitation (a), réacteur en fin de précipitation (*peu encrassé*) (b), filtrat transparent récupéré (c) et poudre obtenue après filtration sous vide (d).

Après avoir réalisé un essai de transposition des résultats obtenus en U(VI)/Th(IV) (essai OxNCP-UPu-1), différents paramètres ont été explorés, tels que l'influence d'une agitation très élevée en cours de précipitation (OxNCP-UPu-2), et de la température de synthèse (OxNCP-UPu-4 et 5) sur les rendements de précipitation et la morphologie du composé obtenu. La synthèse d'une fraction de poudre plus importante durant l'essai OxNCP-UPu-3 a permis une caractérisation plus précise du précipité formé à température ambiante.

De plus, un suivi cinétique de la précipitation a été réalisé au cours de l'essai OxNCP-UPu-6 afin de confirmer l'atteinte rapide de l'équilibre dans le réacteur. L'impact de la présence de cations supplémentaires sur les rendements de précipitation ainsi que les facteurs de décontamination vis-à-vis de ces éléments apportés par la précipitation ont été déterminés durant l'essai OxNCP-UPu-7.

Enfin, la conversion thermique des précipités, menés sur les essais OxNCP-UPu-1 à 5, et une optimisation du protocole de référence (OxNCP-UPu-8) sont décrites dans le chapitre V de ce manuscrit. Etant donné les contraintes expérimentales dues à la manipulation du plutonium, certaines caractérisations n'ont pu être menées sur la totalité des échantillons (Tableau 33).

Tableau 33 : Récapitulatif des différents essais et analyses réalisés sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV).

Essai	Rapport U/Pu	Objectif de l'essai	Principales analyses réalisées
OxNCP-UPu-1	50/50	Transposition au couple U(VI)/Pu(IV) des conditions de référence	DRX – Dosage UV-Vis – Acidité des eaux mères
OxNCP-UPu-2	55/45	Impact de l'agitation vigoureuse sur le précipité formé ($v = 1200t.min^{-1}$)	DRX - Granulométrie – MEB (Oxyde) – Acidité des eaux mères
OxNCP-UPu-3	55/45	Caractérisation complète du précipité	Granulométrie – MEB – IR – Raman – DRX – ICP-AES
OxNCP-UPu-4	50/50	Impact de la température de précipitation ($T = 50^{\circ}$)	MEB – Acidité des eaux mères – DRX – ICP-AES
OxNCP-UPu-5	50/50	Impact de la température de précipitation ($T = 5^{\circ}C$)	MEB – Acidité des eaux mères – DRX - ICP-AES
OxNCP-UPu-6	50/50	Suivi cinétique de la précipitation	Dosage ICP en fonction du temps – ATG du précipité
OxNCP-UPu-7	55/45	Précipitation en présence de cation supplémentaire (Ba^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} ...)	Dosage ICP avant et après précipitation
OxNCP-UPu-8	55/45	Optimisation de la calcination sous air (<i>augmentation du %O₂, ajout palier...</i>)	Granulométrie – Surface spécifique (sur les oxydes)

3.2. Mesures des teneurs résiduelles en U(VI) et en Pu(IV) après précipitation et filtration

3.2.1. Analyses par spectroscopie UV-Visible

Contrairement au thorium(IV), le plutonium(IV) est coloré (marron dans l'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹) et absorbe dans le visible vers 474 nm. Il est donc possible d'évaluer les teneurs résiduelles en uranium et en plutonium dans les filtrats par spectroscopie UV-visible. L'essai OxNCP-UPu-1 consiste en un test préliminaire permettant de vérifier la faisabilité de la transposition des essais avec le thorium ($[HNO_3]_{initiale} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[NCP]_{excès} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$, $[U]_{initiale} = 50 \text{ g.L}^{-1}$ et $[U]/([U]+[Pu]) = 50\%$). Néanmoins, quelques ajustements ont dû être réalisés par la suite. En effet, lors de cet essai, un défaut d'agitation a entraîné l'apparition d'un précipité jaune relativement visqueux dès les premières secondes d'ajout des réactifs, empêchant l'agitation dans le réacteur. Cette perturbation a entraîné une augmentation de la concentration d'uranium et de plutonium restante dans le filtrat et un encrassement du réacteur après filtration (Figure 133).

Le traitement factoriel du spectre UV-Visible du filtrat entre 400 et 850 nm à partir de différents spectres étalons du Pu(IV), Pu(VI), U(VI) et des complexes U(VI)-oxalate, Pu(IV)-oxalate, révèlent qu'il reste environ 1,29 g.L⁻¹ d'uranium(VI) et 155 mg.L⁻¹ de plutonium dont une petite quantité serait stabilisée sous la forme de Pu(VI). Cette faible concentration peut provenir d'un vieillissement de la solution du plutonium ou une possible interaction entre la NCP et le plutonium. Il s'agit alors du seul essai (OxNCP-UPu-1) à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) pour lequel le surnageant s'est révélée être coloré et pour lequel l'objectif de laisser moins de 500 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et de 50 mg.L⁻¹ de plutonium(IV) n'a pas été atteint.

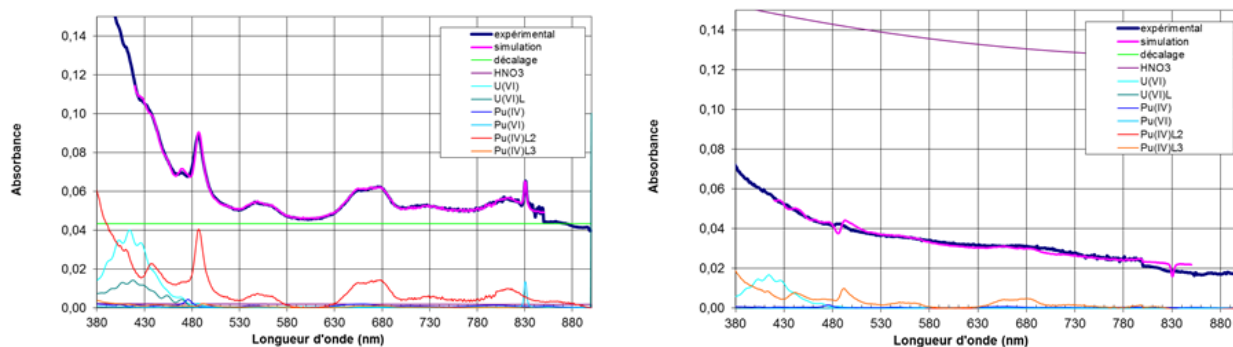


Figure 133 : Spectre UV-visible du filtrat issu du premier essai OxNCP-UPu-1 (à gauche) et de l'essai OxNCP-UPu-2 (à droite). (cuve PO = 5 cm et FD = 2 ; $L=C_2O_4^{2-}$).

Le maintien d'une agitation suffisante d'environ 750 t.min⁻¹ au sein du réacteur dans les essais suivants a permis d'éviter la formation d'un composé visqueux et ainsi d'obtenir une bonne homogénéisation du syn-précipité formé au cours du temps. Les analyses UV-Vis aboutissent alors à des spectres difficilement exploitables, les filtrats n'étant pas colorés et **la quantité d'uranium et de plutonium dans les filtrats ne dépassant pas quelques milligrammes. Les filtrats des essais suivants ont été analysés par ICP-AES afin d'obtenir une valeur précise des teneurs résiduelles en cation.**

3.2.2. Analyses par ICP-AES

A partir des essais suivants (OxNCP-UPu-x où $x \geq 3$), les teneurs résiduelles en uranium(VI) et en plutonium(IV) dans les filtrats ont été mesurées par analyse ICP-AES de la même manière que pour les essais préliminaires en thorium(IV) (voir paragraphe 2.5), c'est-à-dire sans dilution. Ces teneurs ont été mesurées lors d'essais réalisés à trois températures différentes (5°C, 20-22°C et 50°C), afin de déterminer la température idéale à considérer pour cette étape de précipitation. Cette température est régulée par l'utilisation d'un réacteur à double enveloppe thermostaté. L'ensemble des teneurs résiduelles obtenues à ces différentes températures est résumé dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Récapitulatif des teneurs résiduelles en uranium et plutonium dans les différents filtrats déterminées par dosage du filtrat et par redissolution ($LD = limite\ de\ détection$).

Essai <i>OxNCP-UPu-x</i>	Température	Uranium(VI)		Plutonium(IV)	
		Filtrat (mg.L ⁻¹)	Redissolution (mg.L ⁻¹)	Filtrat (mg.L ⁻¹)	Redissolution (mg.L ⁻¹)
1	20-22°C	1290 ± 130 <i>mesure par UV-Vis</i>	-	155 ± 16 <i>mesure par UV-Vis</i>	-
2	20-22°C	< LD <i>mesure par UV-Vis</i>	-	< LD <i>mesure par UV-Vis</i>	-
3	20-22°C	84,8 ± 9	110 ± 11	24,8 ± 2,5	12,2 ± 1,2
4	50°C	81,1 ± 9	105 ± 11	46,5 ± 4,7	17 ± 1,7
5	5°C	97,4 ± 10	59,4 ± 6	24,3 ± 2,5	5,5 ± 0,6
	Objectif	< 500 mg.L ⁻¹		< 50 mg.L ⁻¹	

A température ambiante (20-22°C), la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone permet d'obtenir en fin de précipitation un filtrat contenant environ 85 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et moins de 25 mg.L⁻¹ de plutonium(IV) (OxNCP-UPu-3). Cette valeur obtenue pour l'uranium(VI) correspond donc à celle obtenue dans les essais préliminaires à base de thorium(IV). De plus, la concentration de plutonium(IV) mesurée à 25°C, correspond à la valeur de solubilité de 20 mg.L⁻¹ proposé par Mandleberg *et al.* [2] pour des valeurs d'excès oxalique ($[H_2C_2O_4]_{excès} = 0,075\ mol.L^{-1}$) et d'acidité similaires ($[HNO_3] = 3\ mol.L^{-1}$). **Ainsi, la transposition au plutonium (IV) n'a pas impacté les rendements de précipitation obtenus.**

A 50°C (essai OxNCP-UPu-4), le rendement de précipitation de l'uranium(VI) n'est que peu influencé (82 mg.L⁻¹ restant à 50°C contre 85 mg.L⁻¹ restant à température ambiante). Il reste environ 50 mg.L⁻¹ de plutonium(IV), correspondant à la teneur résiduelle en plutonium en fin de retraitement du combustible usé à la Hague. Pour rappel, l'opération de conversion oxalique est réalisée à cette température afin de notamment faire croître les particules d'oxalate de Pu(IV).

Enfin, lors de la précipitation uranium(VI)/plutonium(IV) réalisée à froid (T = 5°C - essai OxNCP-UPu-5), il est apparu qu'un précipité particulièrement visqueux s'est formé au cours de la réaction. Il s'agit ainsi du seul essai pour lequel la filtrabilité apparente du composé s'est révélée relativement mauvaise. Cette basse température n'a pas d'impact significatif sur les teneurs résiduelles en actinides ($[U]_{filtrat} = 97\ mg.L^{-1}$ et $[Pu]_{filtrat} = 25\ mg.L^{-1}$). **Ainsi, la température ambiante semble la plus appropriée pour atteindre les meilleurs rendements de précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le système acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.**

Afin de confirmer ces résultats, la teneur résiduelle en uranium et en plutonium a également été mesurée par redissolution d'une fraction de la poudre synthétisée à température ambiante. En effet, les mesures des teneurs résiduelles dans les filtrats peuvent être légèrement surestimées par le fait que l'équilibre n'est pas atteint au bout des 30 minutes de temps de mûrissement. Une fraction de la poudre (environ 100 mg) est alors placée dans des eaux-mères contenant les ligands organiques en excès et d'acidité correspondant aux conditions initiales de précipitation (*acidité nitrique de 2,5 mol.L⁻¹ et excès d'acide oxalique et de N-cyclohexylpyrrolidone respectivement de 0,075 mol.L⁻¹ et de 0,5 mol.L⁻¹*) puis mise sous agitation. Différents prélèvements du liquide surnageant au sein du réacteur sont alors réalisés au cours d'une journée par filtre seringue, puis analysés par ICP-AES, afin d'évaluer la proportion de poudre redissoute (Figure 134).

De manière logique, la solubilité de l'oxalate de plutonium(IV) augmente en fonction de la température, les teneurs résiduelles en plutonium mesurées par redissolution étant proportionnelles à l'augmentation de la température (de 5,5 à 17 mg.L⁻¹ pour 5°C et 50°C respectivement – Tableau 34). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues par analyses ICP-AES du filtrat après précipitation (24,8 à 46,5 mg.L⁻¹ pour 5°C et 50°C respectivement) mais restent du même ordre de grandeur. L'ensemble des valeurs de concentrations mesurées en plutonium(IV) est alors inférieur à 50 mg.L⁻¹. Cette évolution de la solubilité en fonction de la température n'est pas observée dans le cas du complexe UO₂(NCP)₂(NO₃)₂ à base d'uranium(VI). Une valeur d'environ 60 mg.L⁻¹ est mesurée lors d'une redissolution à 5°C alors que les redissolutions de la poudre à 25°C et 50°C conduisent à des valeurs similaires d'environ 110 mg.L⁻¹.

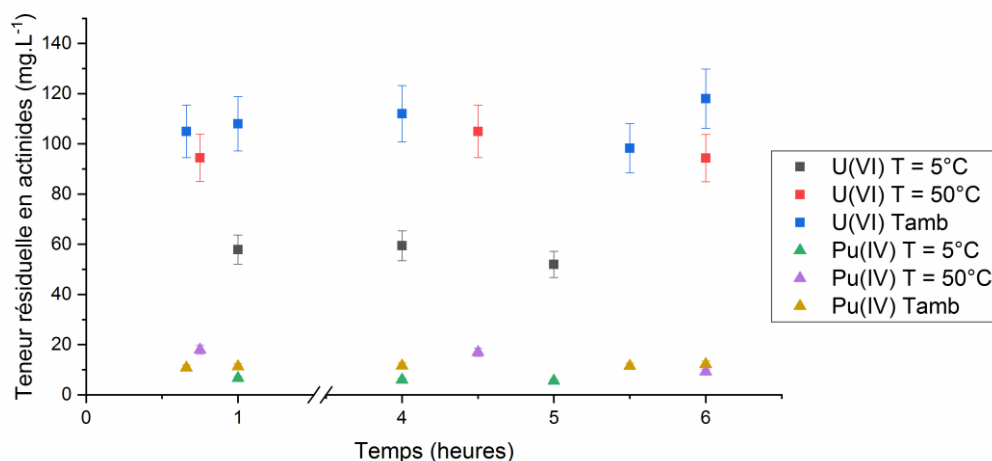
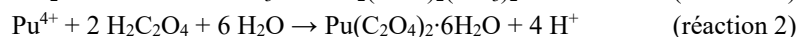


Figure 134 : Teneurs résiduelles en uranium(VI) et en plutonium(IV) mesurées par redissolution d'une fraction du précipité à différentes températures en fonction du temps.

En conclusion, le premier objectif de cette étude était d'obtenir des teneurs inférieures à 500 mg.L⁻¹ pour l'uranium(VI) et inférieures à 50 mg.L⁻¹ pour le plutonium(IV) dans le filtrat après précipitation. Cet objectif, atteint dans un premier temps avec le système simulant à base de thorium(IV), a pu être transposé avec succès au plutonium(IV). **De plus, ces expériences ont permis de confirmer que la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone est quantitative dans la gamme de température 5-50°C.**

3.3. Acidité des eaux mères

Il a été supposé que les deux ligands retenus acide oxalique et NCP pour la précipitation U(VI)/Pu(IV) sont sélectifs d'un cation chacun. Dans le cas de l'uranium, la complexation avec la molécule de NCP (réaction 1) s'établit par la liaison C=O du groupement lactame avec la formation du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ et n'entraîne donc pas de libération d'ion H^+ dans le filtrat. En revanche, la précipitation d'un oxalate de plutonium entraîne la libération de 4 ions H^+ (réaction 2).



Ainsi, en considérant une précipitation quantitative, une acidification proportionnelle à la concentration de plutonium est attendue dans le réacteur en fin de précipitation. Dans le cas d'une précipitation à $[Pu] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ (soit $0,209 \text{ mol.L}^{-1}$) dans un réacteur initialement fixé à $[HNO_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, avec des solutions de volume $V_A = V_B = 10 \text{ mL}$ et $V_C = 5 \text{ mL}$, la valeur théorique d'acidité totale attendue en fin de réaction est alors égale à la somme de l'acidité nitrique libre et de l'acidité apportée par le diacide $H_2C_2O_4$ introduit en excès ($[Ox]_{excès} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$) :

$$[H^+]_{théo\ totale} = (n_{aH^+} + n_{bH^+} + n_{cH^+}) / V_{total}$$

$$\text{soit } [H^+]_{théo\ totale} = \frac{[H^+]_{init} + 4*[Pu]_{init}*V_A + [H^+]_{init} + 4*[Ox]_{excès}*V_B + [H^+]_{init} + 2*[Ox]_{excès}*V_C}{V_{total}}$$

$$\text{soit } [H^+]_{théo\ totale} = 2,98 \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'où une acidité nitrique libre } [H^+]_{libre} = [H^+]_{théo\ totale} - 2 \times [Ox]_{excès} = 2,83 \text{ mol.L}^{-1}$$

L'acidité des eaux mères après précipitation a été vérifiée par dosage du pH des filtrats issus des essais OxNCP-UPu-1 à OxNCP-UPu-5 (Tableau 35). Les résultats des dosages acido-basiques des différents filtrats témoignent bien d'une augmentation de l'acidité du milieu réactionnel en fin de précipitation (environ à 3 mol.L^{-1}). L'augmentation d'acidité durant les essais OxNCP-UPu-4 et 5 provient de l'utilisation d'une nouvelle solution de plutonium, dont l'acidité a été sous-estimée.

Tableau 35 : Récapitulatif des dosages d'acidité des eaux-mères des filtrats des essais OxNCP-UPu-1 à 5 par une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25°C .

Essai	Acidité initiale solution A	Acidité totale théorique	Acidité totale mesurée	Soit acidité nitrique libre
OxNCP-UPu-1	$2,5 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,98 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,09 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,94 \text{ mol.L}^{-1}$
OxNCP-UPu-2	$2,5 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,98 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,09 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,94 \text{ mol.L}^{-1}$
OxNCP-UPu-3	$2,5 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,98 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,11 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,96 \text{ mol.L}^{-1}$
OxNCP-UPu-4	$2,9 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,14 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,33 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,18 \text{ mol.L}^{-1}$
OxNCP-UPu-5	$2,9 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,14 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,24 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,09 \text{ mol.L}^{-1}$

Cette acidification a été négligée dans le cas de cette étude car la variabilité de solubilité de l'oxalate de plutonium sur la gamme d'acidité $2,5 \text{ mol.L}^{-1} - 3 \text{ mol.L}^{-1}$ reste modérée [2]. De plus, cette variation a eu peu d'impact sur les rendements de précipitation de l'uranium(VI) dans le cadre des essais menés à différentes concentrations d'actinides (voir paragraphe 2.5). Cependant, cette évolution d'acidité devrait être corrigée en cas d'essais à plus grande échelle en termes de concentration d'actinides. En effet, selon les conditions de précipitation, une acidification plus importante du milieu réactionnel pourrait alors entraîner une augmentation de la teneur en plutonium(IV) résiduelle dans le filtrat, l'oxalate de plutonium(IV) étant plus soluble dans les milieux fortement acides [2].

3.4 Précipitation en présence d'impuretés

Un des avantages des procédés de conversion des actinides par précipitation est d'appliquer une décontamination supplémentaire vis-à-vis des produits de fission et des actinides mineurs. En effet, l'utilisation de réactifs uniquement sélectifs des cations considérés U(VI)/Pu(IV) permettrait de ne pas précipiter les éventuelles traces d'éléments susceptibles d'être encore présents après les étapes de séparation/purification durant le retraitement du combustible usé. Afin de mesurer la capacité du couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone à ne précipiter que les cations U/Pu, l'essai OxNCP-UPu-7 a été entrepris à température ambiante à partir une solution d'actinides contenant les cations d'intérêt U/Pu ($[U]_{\text{initiale}} = 55 \text{ g.L}^{-1}$ (soit $0,231 \text{ mol.L}^{-1}$) et $[Pu]_{\text{initiale}} = 45 \text{ g.L}^{-1}$ (soit $0,188 \text{ mol.L}^{-1}$)) ainsi que plusieurs cations à différents degrés d'oxydation :

Li^+ - hydroxyde de lithium LiOH	Mn^{3+} - nitrate de manganèse tétrahydraté $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Na^+ - chlorure de sodium NaCl	Nd^{3+} - nitrate de néodyme hexahydraté $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ba^{2+} - nitrate de barium $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Ce^{4+} - nitrate de cérium et d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$
Fe^{3+} - nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Zr^{4+} - nitrate de zirconium $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le choix de ces cations est inspiré d'une étude sur les facteurs de décontamination des pyrrolidones [28] et permet de couvrir une gamme de degré d'oxydation large (de +I à +IV). Ces cations supplémentaires sont introduits à des concentrations proches de 5 mmol.L^{-1} , afin de simuler un flux d'actinides mal purifié. Seuls les précurseurs de cations monochargés (Li^+ et Na^+), ont été introduits en plus grandes quantités ($\sim 20 \text{ mmol.L}^{-1}$). L'ensemble des concentrations avant précipitation et après précipitation a été mesuré par ICP-AES et est résumé dans le Tableau 36. Les valeurs exprimées avant précipitation dans ce tableau sont corrigées d'un facteur 2,5 pour tenir compte du facteur de dilution de la solution A ($V_A = 8 \text{ mL}$) à la fin de l'ajout des réactifs dans le réacteur ($V_{\text{total}} = 20 \text{ mL}$) afin de calculer le rendement de précipitation.

Il est attendu que certains de ces éléments, notamment trivalents et tétravalents, soient précipités par l'acide oxalique. En effet, en plus de précipiter quantitativement le thorium(IV) et le plutonium(IV), de nombreux autres oxalates d'éléments trivalents et tétravalents particulièrement insolubles sont référencés dans la littérature comme l'oxalate de néodyme ($\text{pKs} = 30,9$ [13]) ou de cérium ($\text{pKs} = 30,4$ [13]) $(\text{Ln})_2(\text{Ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$) [205]. De plus, le cérium, introduit sous sa forme tétravalente, se réduit en milieu acide pour former du Ce^{3+} [206].

Les résultats des dosages ICP-AES du filtrat à l'issue de l'étape de précipitation ont permis de montrer que les rendements de précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) ne sont pas impactés par la présence de cations supplémentaires. En effet, les teneurs résiduelles mesurées d'environ $85,5 \text{ mg.L}^{-1}$ d'U(VI) et $24,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pu(IV) sont quasi-identiques aux valeurs obtenues lors de l'essai OxNCP-UPu-3 (pour rappel : $84,8 \text{ mg.L}^{-1}$ d'U(VI) et $24,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pu(IV)) sans présence d'impuretés. Les conditions chimiques définies au cours de cette étude permettent donc d'atteindre les objectifs de récupération de l'uranium et du plutonium malgré la présence d'impuretés.

Comme attendu, il apparaît que d'autres éléments ont également précipités durant cet essai. En effet, les rendements de précipitation du Nd(III) et du Ce(III) sont comme attendu élevés et sont respectivement de 77% et 69%. De plus, il n'est pas à exclure une potentielle réaction de la NCP sur ces différents éléments tel qu'observé pour le néodyme(III) dans le paragraphe 7.2 du chapitre III.

Concernant les autres cations, seul le rendement de précipitation du zirconium est supérieur à l'erreur de mesure de l'appareil utilisé, traduisant une certaine sélectivité vis-à-vis de ces éléments. L'espèce zirconyle n'étant pas stable à des acidités élevées telles que celle maintenue durant l'étape de précipitation ($[\text{HNO}_3] \geq 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$), ce zirconium pourrait être présent sous la forme d'ions Zr^{4+} [207] qui auraient précipités sous la forme d'oxalate de zirconium [208], de la même manière que les autres éléments tétravalents.

De manière surprenante, la teneur résiduelle en sodium Na^+ est supérieure dans le filtrat issu de la précipitation par rapport à la solution de cation initiale ($197 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$ initialement contre $236 \pm 24 \text{ mg.L}^{-1}$ en fin de précipitation) soit une augmentation d'environ 20%. Outre l'erreur apportée par la mesure ICP-AES, cette augmentation notable de la teneur en sodium pourrait en partie s'expliquer par le fait que la synthèse se réalise dans un réacteur en verre borosilicaté. Ce type de verre étant composé majoritairement de silice (75 % SiO_2), de bore (~ 10 % B_2O_3) mais également d'oxydes alcalins type Na_2O . Il n'est pas impossible qu'une légère fraction de sodium ait migrée du verre du réacteur vers la suspension en cours de précipitation, justifiant alors cette augmentation.

Ainsi, l'utilisation du couple de ligands Ox/NCP permet de précipiter rapidement et quantitativement les deux cations d'intérêt U(VI)/Pu(IV) même en présence de cations supplémentaires. Cependant ce couple de ligands n'est pas totalement sélectif car certains éléments trivalents et tétravalents sont également précipités avec l'acide oxalique.

Tableau 36 : Teneurs résiduelles de différents cations mesurés par ICP-AES avant et après précipitation durant l'essai OxNCP-UPu-7 (à Tamb) et rendements de précipitation associés. Les teneurs exprimées avant précipitation sont divisées d'un facteur 2,5 pour tenir compte du facteur de dilution de la solution A.

Actinides d'intérêt	Concentration initiale (g.L^{-1})	Concentration finale (mg.L^{-1})	Rendement de précipitation (%)	Commentaire	
Pu^{4+}	45	$24,5 \pm 25$	99,95%	Précipitation quantitative maintenue	
UO^{2+}	55	$85,5 \pm 9$	99,84%	Précipitation quantitative maintenue	
D.O.	Impuretés introduites	Teneur mesurées (mg.L^{-1})		Rendement de précipitation (%)	Commentaire
		Concentration relative avant précipitation	Après précipitation		
+I	Na^+	197 ± 20	236 ± 24	-	Contamination venant du bécher ?
	Li^+	89 ± 9	81 ± 8	< 10%	Absence de précipitation
+II	Ba^{2+}	235 ± 24	235 ± 24	0%	Absence de précipitation
	Mn^{2+}	156 ± 16	157 ± 16	0%	Absence de précipitation
+III	Fe^{3+}	110 ± 11	108 ± 11	0%	Absence de précipitation
	Nd^{3+}	245 ± 25	57 ± 6	77%	Précipitation forte
+IV	Ce^{4+}	209 ± 21	64 ± 6	69%	Réduction du Ce^{4+} et précip. forte
	Zr^{4+}	178 ± 18	151 ± 15	15%	Précipitation faible

3.5. Considérations cinétiques

Lors de l'ajout des réactifs acide oxalique et N-cyclohexylpyrrolidone, un précipité apparaît instantanément dans le réacteur, traduisant ainsi des cinétiques de réaction très élevées. Un essai dédié à la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a été entrepris à température ambiante (Essai OxNCP-UPu-6). Durant celui-ci, différents prélèvements par filtre à seringue ont été réalisés afin de doser les teneurs en actinides U/Pu au cours du temps (Figure 135). Ces prélèvements ont été réalisés durant les cinq minutes d'ajout des réactifs et durant le temps de mûrissement du précipité fixé à trente minutes.

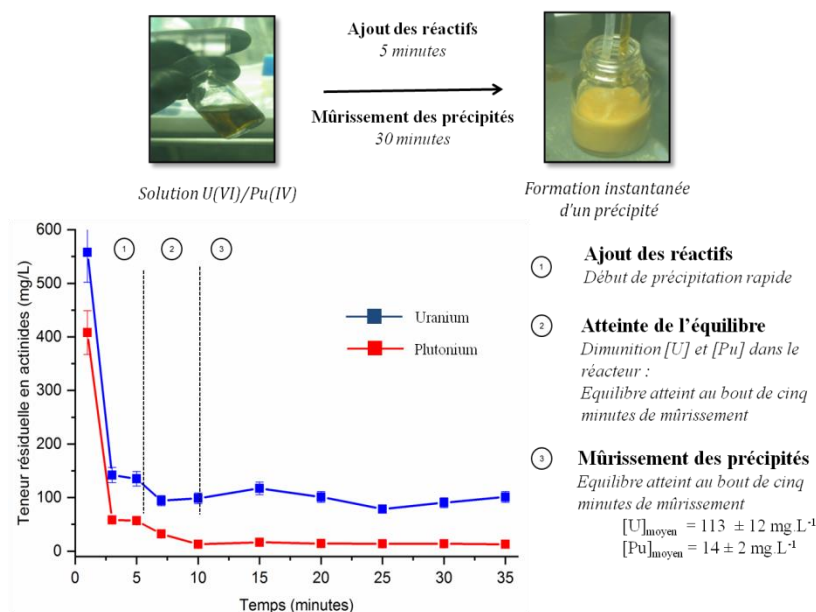


Figure 135 : Evolution de la teneur en uranium(VI) (en bleu) et en plutonium(IV) (en rouge) mesurés par ICP-AES au cours du temps.

Il apparaît trois étapes distinctes durant cet essai pour lequel les teneurs des deux cations suivent globalement la même tendance :

- Durant l'ajout des deux complexants organiques, les premières teneurs d'uranium(VI) (550 mg.L^{-1}) et de plutonium(IV) (400 mg.L^{-1}) mesurées au bout d'une minute, diminuent rapidement vers des valeurs nettement plus faibles, marquant ainsi le début de précipitation.
- Après avoir ajouté les réactifs organiques, le précipité est maintenu sous agitation afin d'atteindre les valeurs d'équilibre. Cet équilibre est rapidement atteint au sein du réacteur à partir de 5 minutes de temps de mûrissement. Le mélange est laissé sous agitation afin de faire croître les particules.
- Durant ce temps de mûrissement, les valeurs restent stables dans l'ensemble des prises d'essais réalisées. Les valeurs minimales finales obtenues sont de $101 \pm 11 \text{ mg.L}^{-1}$ d'uranium(VI) et $14 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$ de plutonium(IV), et sont ainsi du même ordre de grandeur que valeurs exprimées dans le paragraphe 3.2, de l'ordre de 85 mg.L^{-1} d'uranium(VI) et de 24 mg.L^{-1} de plutonium(IV).

Cet essai permet de confirmer la cinétique très rapide de la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/NCP, après un temps de mûrissement relativement court de cinq minutes.

3.6. Caractérisations de la poudre formée

3.6.1 Phases cristallines obtenues

Les solides pulvérulents obtenus après les différents essais de précipitation (OxNCP-UPu-1 à OxNCP-UPu-5) ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Certaines analyses DRX sur poudre ont été menées dans le laboratoire où les précipitations ont été réalisées. Le diffractomètre n'étant pas nucléarisé, il est nécessaire d'appliquer un protocole particulier de préparation des échantillons de DRX : le précipité est mélangé à une résine (*mélange Colle Scotch – acétone*) permettant le confinement de la poudre. Cependant, il est apparu que le complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ se dégrade dans cette résine (diffractogrammes rouges de la Figure 136). Les diffractogrammes RX ne laissent apparaître que l'oxalate de plutonium(IV) et une phase mal cristallisée inconnue. Les poudres des autres essais ont donc été analysées dans un autre laboratoire à partir d'un protocole de préparation d'échantillon DRX spécifique afin d'identifier la nature de la phase obtenue insérant l'uranium(VI). Ces analyses ont été réalisées après fixation dans une graisse silicone (*Pâte 70428 Silbione - Silitech*), inerte vis-à-vis du précipité formé, sur le support échantillon. Cependant, faute de disponibilité de l'appareil et compte tenu de l'amorphisation assez rapide de l'oxalate de plutonium (quelques jours, selon l'isotopie du plutonium utilisée), il n'a pas été permis d'analyser l'ensemble des échantillons.

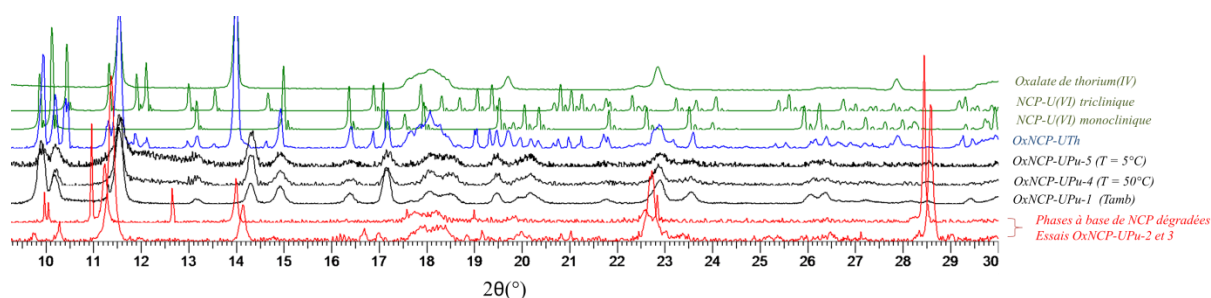


Figure 136 : Diffractogrammes des rayons X des poudres issues des essais OxNCP-UPu. En rouge : poudres dont la phase à base d'uranium(VI) est dégradée (OxNCP-UPu 2 et 3), en noir : phases non dégradées durant l'analyse, en bleu : comparaison avec un échantillon U(VI)/Th(IV) synthétisé dans les mêmes conditions, en vert diagrammes de références Ox-Pu(IV), NCP-U(VI) et NCP-Pu(VI).

Seul le diagramme issu du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-1 présente une résolution correcte (Figure 136). Cela peut s'expliquer par le fait que le filtrat de cet essai présente des teneurs résiduelles en uranium et en plutonium élevées en fin de précipitation ($1,29 \text{ g.L}^{-1}$ d'uranium et 155 mg.L^{-1} de plutonium) ce qui a pu faciliter la cristallisation des phases durant l'étape de mûrissement des précipités. A l'inverse, les analyses DRX réalisées sur les composés obtenus lors des essais OxNCP-UPu-4 et 5 (réalisé à $T = 50^\circ\text{C}$ et $T = 5^\circ\text{C}$) aboutissent à des diagrammes fortement bruités, bien qu'il soit possible de distinguer les phases présentes. Ainsi, bien que ces essais de précipitation du plutonium aient été menés dans les mêmes conditions chimiques opératoires que les essais préliminaires en thorium décrits dans le paragraphe 2.3, les phases à base d'uranium précipitées sont différentes. En effet, les essais à base de thorium(IV) dans les conditions retenues (*acidité nitrique initiale de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et excès d'acide oxalique et de N-cyclohexylpyrrolidone respectivement de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$*) conduisent à la formation du mélange de phases NCP-U(VI) triclinique et monoclinique alors que l'ensemble des analyses de diffraction X sur les essais à base de plutonium ont abouti à la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ sous sa forme monoclinique.

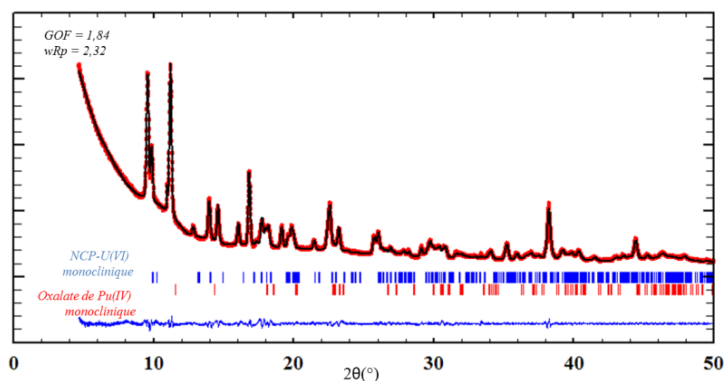


Figure 137 : Affinement du diffractogramme RX sur poudre du précipité (essai OxNCP-UPu-1). En noir : diagramme calculé, en rouge : celui expérimental, et en bleu : différence entre ceux-ci (longueur d'onde : Cu).

L'affinement par « *pattern matching* » a été réalisé sur le diffractogramme de rayons X de la poudre formée lors de l'essai OxNCP-UPu-1, le diagramme étant le seul de qualité suffisante. Cet affinement indique que la poudre est constituée de deux phases cristallines distinctes, l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ sous sa forme monoclinique (Figure 137). Le massif vers $2\theta = 17^\circ$ étant constitué de seulement deux pics, l'affinement des paramètres de maille de l'oxalate de plutonium(IV) est alors réalisé en utilisant le groupe d'espace le plus symétrique $C2/m$ et les paramètres affinés obtenus sont proches (Tableau 37) de ceux présentés dans le cadre des travaux de thèse de Blaise Haidon [7]. Les paramètres de maille de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique sont quant à eux proches de ceux référencés dans les bases de données et de ceux présentés dans le paragraphe 2.3.1.

Les différences entre les paramètres de maille de l'oxalate de plutonium(IV) de référence et celui au sein de l'échantillon analysé pourraient s'expliquer par une légère déshydratation de ce dernier, le départ de molécules d'eau libres pouvant alors déformer la structure quasi-quadratique de référence. Les différences de paramètres de maille du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique s'expliquent notamment par le fait que la référence utilisée est celle du complexe isotype $\text{PuO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique. En conclusion, l'identification des phases formées au sein des différents échantillons confirme l'hypothèse d'une syn-précipitation sélective de l'uranium(VI) par la NCP, aucun oxalate d'uranyle n'ayant été observé au sein des différents diffractogrammes RX sur poudre obtenus. Compte tenu du caractère potentiellement amorphe de la phase NCP-Pu(IV), les échantillons de poudre ont été analysés par spectroscopie IR et Raman pour confirmer l'hypothèse d'une syn-précipitation sélective.

Tableau 37 : Paramètres de maille affinés pour les phases présentes dans le précipité OxNCP-UPu-1 et comparaison avec les données de référence.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Oxalate de Pu(IV) monoclinique observé	8,970(4)	8,916(4)	7,872(2)	90	92,07(3)	90	629,2(4)
Référence Oxalate de Pu(IV) [7]	8,980(4)	8,913(4)	7,877(2)	90	91,48(5)	90	-
NCP-U(VI) monoclinique observé	7,058(2)	18,389(3)	10,481(2)	90	102,92(2)	90	1325,9(5)
NCP-U(VI) monoclinique (voir §2.3.1)	7,083(1)	18,373(5)	10,480(2)	90	102,79(2)	90	1329,8(4)
Référence NCP-Pu(VI) monoclinique [29]	7,024(1)	18,431(1)	10,510(1)	90	102,25(1)	90	1329,5(2)

3.6.2 Analyses par spectroscopie IR et Raman

Afin de confirmer l'hypothèse d'une syn-précipitation sélective de l'uranium par la N-cyclohexylpyrrolidone et du plutonium par l'acide oxalique, le précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-3 a été analysé par spectroscopie infrarouge et Raman (*Pour rappel : le précipité a été synthétisé à température ambiante $T = 20-22^{\circ}\text{C}$ dans les conditions de référence $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).*

L'analyse par infrarouge ne permet pas d'identifier précisément les phases présentes dans le précipité étant donné que la bande caractéristique de la liaison C=O y est relativement large et composée certainement de plusieurs bandes qu'il n'est pas possible de distinguer. La spectroscopie infrarouge (Figure 138) indique la présence d'eau *via* les bandes larges entre 3000 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} , et de groupements oxalate et NCP, *via* les vibrations d'élongations symétrique (1320 et 1360 cm^{-1}) et antisymétrique (1630 cm^{-1}) des doubles liaisons C=O, des vibrations d'élongation des CH_2 (2800 et 2850 cm^{-1}) ainsi que la bande de déformation des groupements O-C-O (800 cm^{-1}). Enfin la présence d'une liaison uranium-oxygène est confirmée par la bande présente vers 900 cm^{-1} ,

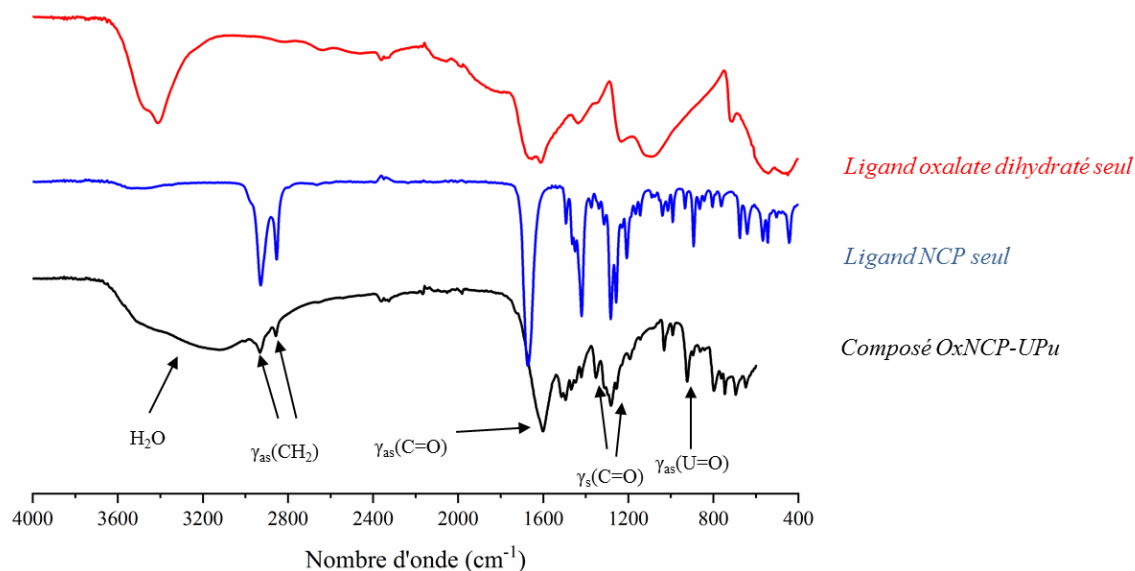


Figure 138 : Spectre infrarouge du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-3 (en noir) et comparaison avec les spectres des ligands libres (en rouge l'acide oxalique et en bleu la N-cyclohexylpyrrolidone).

Néanmoins, l'hypothèse d'une syn-précipitation semble confirmée par les analyses de différentes zones de l'échantillon par spectroscopie Raman (Figure 139). Sur ces spectres sont présents trois massifs identifiables, et semblables à ceux obtenus durant les analyses Raman sur les composés U(VI)/Th(IV) (voir paragraphe 2.6). La bande située à 1476 cm^{-1} étant attribuée à celle de l'oxalate de plutonium(IV) en accord avec Carrigan *et al.* qui ont étudié par spectroscopie Raman des oxalates de thorium(IV) [204]. Cette bande est située dans un massif avec d'autres bandes caractéristiques des vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ des lactames aux alentours de 1450 cm^{-1} [203], confirmant la présence de ligand N-cyclohexylpyrrolidone dans la poudre. La bande aux alentours de 1040 cm^{-1} observée peut être attribuée à la bande d'élongation symétrique de NO_3^- , tel que le propose Liu *et al.* [209], pour lequel le groupement est présent dans le composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$.

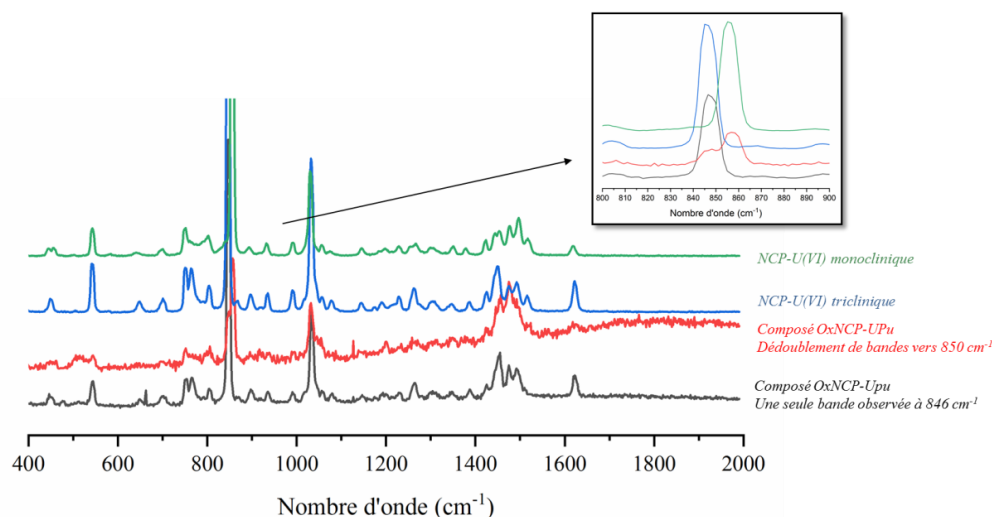


Figure 139 : Spectres Raman de différentes zones du précipité OxNCP-UPu-3 (en noir et en rouge) et comparaison avec les spectres des précurseurs $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique (en bleu) et monoclinique (en vert).

Si une seule phase est observée par diffraction des rayons X, l'une des zones analysée par spectroscopie Raman (Figure 139 – spectre rouge), présente un dédoublement de la vibration d'élongation symétrique de l'uranyle UO_2^{2+} , situé à 846 cm^{-1} et 856 cm^{-1} , laissant supposer la présence de deux phases à base de cations hexavalents. La bande située à 846 cm^{-1} est caractéristique du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ sous sa forme triclinique (Figure 139 – spectre bleu), alors que la bande à 856 cm^{-1} correspond à celle observée pour le précurseur $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique (Figure 139 – spectre vert), en accord avec la phase observée par DRX.

En revanche, la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique n'est pas observée par diffraction des rayons X. Il ne peut pas être totalement exclu que les particules de la forme triclinique soient très fines, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, empêchant alors son observation par diffraction des rayons X. Cependant, la solution initialement utilisée pour la précipitation est constituée de $45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de plutonium(IV), dont l'intégralité se retrouve alors dans l'oxalate de plutonium(IV). Une autre hypothèse, plus probable, est que la concentration élevée en plutonium(IV) pourrait être à l'origine de l'amorphisation au cours du temps de la phase triclinique par auto-irradiation au contact du plutonium. En effet, ce phénomène est observé pour l'oxalate de plutonium(IV), mais à des échelles de temps plus longues (quelques jours, selon l'isotopie du plutonium employé).

La longueur de liaison $\text{Pu}=\text{O}$ est plus petite que celle de $\text{U}=\text{O}$ (respectivement de $1,727(1)\text{ \AA}$ et $1,747(4)\text{ \AA}$), la vibration d'élongation symétrique du plutonyle PuO_2^{2+} devrait alors être située à des nombres d'onde plus faibles. Aucun pic caractéristique n'a été relevé dans les différentes zones explorées, excluant ainsi la présence d'une phase à base de plutonium hexavalent dans la poudre précipitée. De plus, l'analyse Raman de l'oxalate d'uranyle (paragraphe 2.6) montre un signal à 866 cm^{-1} , non observé dans les différentes zones, excluant la précipitation de l'U(VI) par l'acide oxalique.

En conclusion, la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone semble conduire au mélange des phases identiques (oxalate de plutonium(IV) et pyrrolidonate d'U(VI)) à celles observées dans le système simulant à base de thorium. Cependant, l'autoirradiation liée au plutonium pourrait avoir un impact sur la nature et la stabilité des phases cristallines, compliquant leur identification précise.

3.7. Granulométrie et morphologie des précipités issus de la synprécipitation U(VI)/Pu(IV)

Le précipité $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 réalisé à température ambiante, a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 140). La morphologie des constituants de la poudre rappelle celle remarquée lors des essais en thorium(IV) (voir paragraphe 2.4). Les différents clichés permettent d'observer la présence de blocs d'une taille variable entre 30 μm et plus de 100 μm qui sont attribuables à la formation du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ mélangées à des fines plaquettes d'une taille inférieure à 10 μm , caractéristique de l'oxalate de plutonium(IV) (voir chapitre I – paragraphe 1.4).

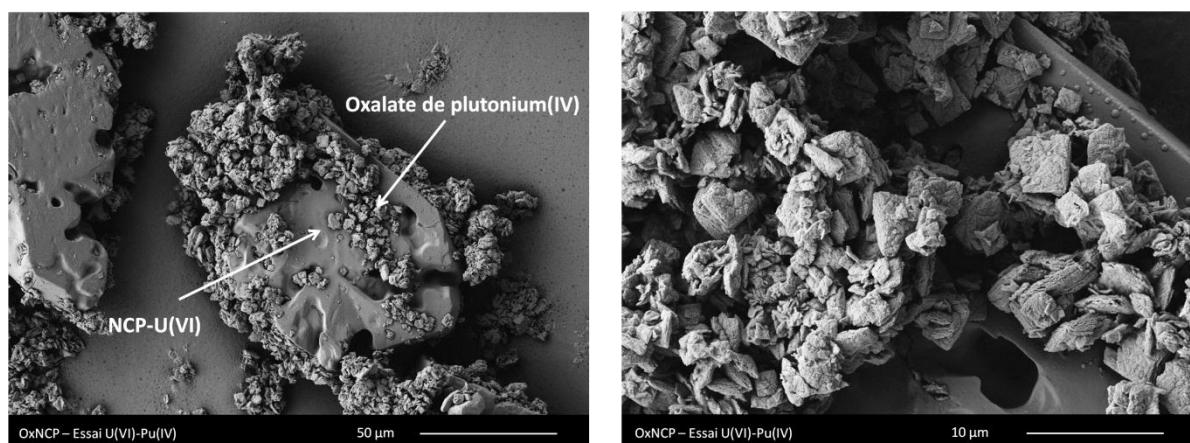


Figure 140 : Micrographies par microscopie électronique à balayage du précipité (*synthétisé à température ambiante*) $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3.

Pour confirmer cette observation, la granulométrie de ce même précipité a été estimée après dilution des suspensions en fin de précipitation dans des solutions aqueuses représentatives des conditions d'équilibre en termes d'acidité nitrique et d'excès de ligands ($[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans les premières minutes d'acquisition, quatre populations sont observées : une première population centrée autour de 5 μm qui correspond aux tailles des plaquettes d'oxalate de plutonium(IV) formées ; une deuxième population d'environ 20 à 30 μm correspondant aux plus petites particules du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$; les deux dernières populations centrées respectivement vers 180 μm et 500 μm pouvant correspondre aux plus larges particules de $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ ou à des agglomérats de plaquettes et de blocs (Figure 141).

Bien que les deux premières populations restent globalement stables au cours du temps, une forte agglomération des plus grosses populations est observée. En effet, malgré la présence d'un dispersant (*Dolapix CE 64*[210]), les deux populations de larges particules observées en début de mesure tendent à ne former plus qu'une population centrée autour de 400 μm au bout de dix minutes d'acquisition et évoluant vers 600 μm au bout de vingt minutes de temps d'analyse. Cette agglomération pourrait s'expliquer soit par une agglomération naturelle ou par le fait que le précipité, relativement « collant », encrasse fortement les lentilles du granulomètre au cours de la mesure, rendant peu aisée l'analyse par granulométrie laser des composés avant calcination. La granulométrie réalisée à cinq minutes aboutit à des tailles de particules en accord avec les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage.

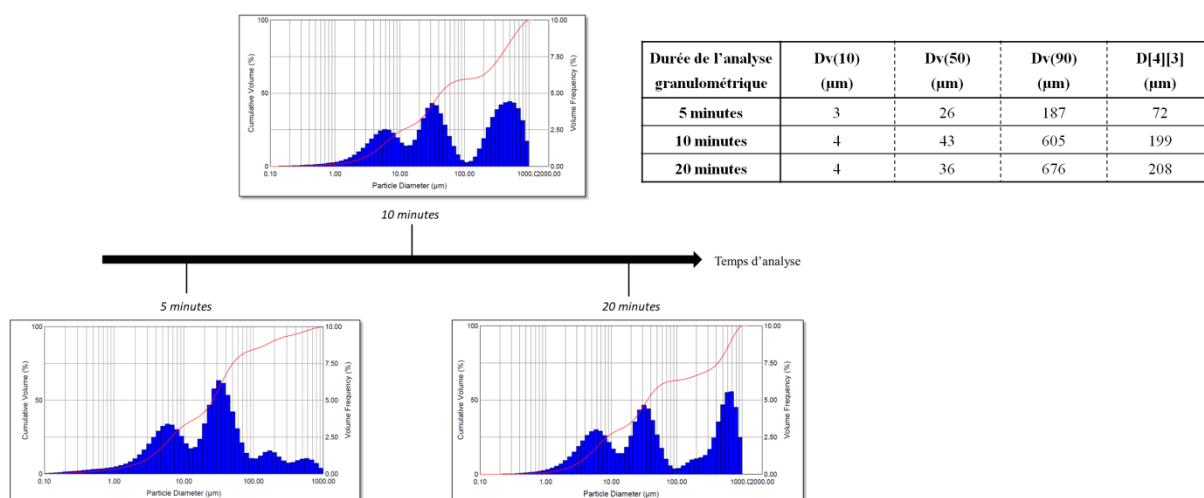


Figure 141 : Analyses granulométriques du précipité (*synthétisé à température ambiante*) $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 à différents temps d'analyses granulométriques et diamètres moyens en volume correspondant.

L'observation par microscopie électronique à balayage des poudres issues des essais réalisés à « basse température » ($T = 5^\circ\text{C}$ – Essai OxNCP-UPu-5) et à « haute température » ($T = 50^\circ\text{C}$ – Essai OxNCP-UPu-4) a également été effectuée (Figure 142). Dans un souci de concision, d'autres clichés MEB sont présentés en annexe VI. La poudre synthétisée à basse température se présente sous la forme d'agglomérats de quelques centaines de micromètres. Ces agglomérats sont composés de blocs de quelques dizaines de micromètres, attribuables à la formation du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$. Il en résulte également un oxalate de plutonium(IV) difficilement observable, les plaquettes étant d'une taille très faible (largement inférieure à $1\ \mu\text{m}$). Cette observation peut potentiellement expliquer le fait que cette poudre ait été difficilement filtrable par filtration sous vide.

A l'inverse, la synthèse réalisée à 50°C permet de faire croître légèrement la taille des plaquettes d'oxalate de plutonium(IV) (environ $10\ \mu\text{m}$ à 50°C contre environ $5\ \mu\text{m}$ à température ambiante). De manière surprenante, aucun bloc dépassant les quelques dizaines de micromètres n'a pu être observé dans les différents clichés réalisés. Ainsi, dans le cas de syn-précipitation de deux composés distincts, l'élévation de température pourrait potentiellement gommer la différence importante de tailles de particules entre le complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ et l'oxalate de plutonium(IV) qui pourrait être un inconvénient pour l'étape de mise en forme du combustible.

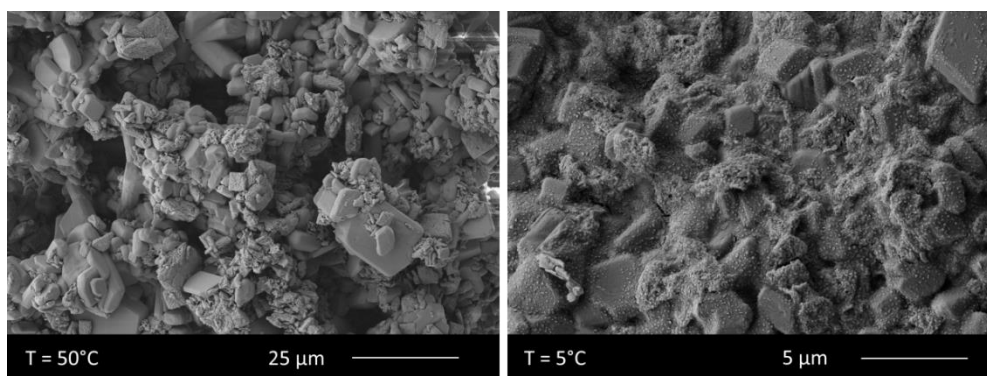


Figure 142 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des précipités $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à $T = 50^\circ\text{C}$ (à gauche) et à $T = 5^\circ\text{C}$ (à droite).

Cependant, l'analyse par granulométrie laser sur ces composés n'a pu être effectuée sur ces échantillons, étant donné la nature collante du précipité, qui encrasse les lentilles du granulomètre. En l'absence de données granulométriques sur le composé formé à l'issue de la précipitation réalisée à $T = 50^{\circ}\text{C}$, il n'est pas possible de valider pleinement que la température puisse diminuer la différence de granulométrie entre ces deux composés.

La présence de grosses particules à base d'uranium(VI) limite la possibilité d'une inter-diffusion des deux actinides au cours de l'étape de calcination pour former une solution solide $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, pouvant ainsi potentiellement entraîner l'apparition de zones riches en oxyde d'uranium. Cette constatation a motivé la réalisation d'un essai (OxNCP-UPu-2) afin de limiter la croissance du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$, pour lequel l'agitation du réacteur a été sensiblement augmentée (1200 t.min^{-1} au lieu de 750 t.min^{-1}). L'agitation vigoureuse appliquée lors cet essai permet d'éviter l'apparition d'une phase visqueuse en début de précipitation empêchant l'homogénéisation du milieu. Cette augmentation de l'agitation entraîne de plus la brisure des particules et des agglomérats pour aboutir à la formation d'une seule population granulométrique relativement fine centrée sur $5 \mu\text{m}$ (Figure 143), contrastant avec les gros blocs du complexe $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ observés lorsque la vitesse de rotation de l'agitateur est de 750 t.min^{-1} . Cette forte agitation conduit à la formation d'une poudre fine qui peut se révéler tout de même problématique lors de l'étape de mise en forme du combustible.

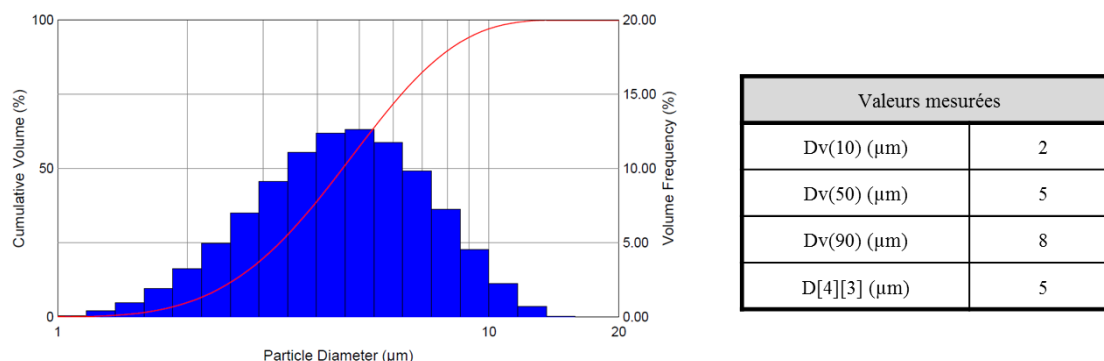


Figure 143 : Analyses granulométriques du composé OxNCP-UPu-2 et diamètres moyens en volume des précipités obtenus pour les essais.

En conclusion, l'analyse par granulométrie permet de montrer que le composé précipité dans les conditions retenues est constitué de différentes populations granulométriques, l'oxalate de plutonium(IV) de quelques micromètres étant mélangé intimement à des blocs de pyrrolidonate d'uranium(VI) de quelques dizaines de micromètres. Cependant, l'utilisation de conditions opératoires spécifiques permet de moduler les populations granulométriques obtenues à la fin de la précipitation. La mise sous agitation élevée a permis de centrer la granulométrie vers une population monomodale située vers quelques micromètres. D'autres éléments relevant du génie chimique de la réaction pourraient également être considérés afin de fournir la poudre la plus adéquate pour l'étape de mise en forme du combustible.

4. Conclusions sur l'étape de précipitation

Le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone a été choisi pour permettre une syn-précipitation quantitative, rapide, et sans ajustement valentiel de l'uranium et du plutonium. Une étude préliminaire menée avec le thorium(IV), utilisé comme simulant du plutonium(IV), a permis de définir une large gamme d'acidités et de concentrations chimiques permettant cette syn-précipitation quantitative et rapide, laissant en moyenne moins de 200 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et 1 mg.L⁻¹ de thorium(IV) dans les filtrats. Les caractérisations entreprises par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ont également démontré que ce couple de ligands est « sélectif » puisque seules les phases UO₂(NCP)₂(NO₃)₂ et l'oxalate de thorium sont observées.

A partir de l'ensemble de ces résultats, la transposition au plutonium(IV) a été entreprise sur l'installation ATALANTE. Cette étude a été réalisée avec succès puisque les essais ont permis de confirmer que la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/NCP est quantitative et qu'elle peut être réalisée selon une gamme de température variée, les filtrats après précipitation contenant moins de 500 mg.L⁻¹ d'U(VI) et moins de 50 mg.L⁻¹ de Pu(IV). De plus, le suivi des teneurs résiduelles au cours du temps permet de confirmer que la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/NCP est un phénomène très rapide (< 5 minutes), l'équilibre étant atteint à partir d'un temps de mûrissement court (teneurs résiduelles dans le filtrat égales à 101 ± 11 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et 14 ± 2 mg.L⁻¹ de plutonium(IV)).

Le précipité [UO₂(NCP)₂(NO₃)₂]/[Pu(C₂O₄)₂·6H₂O] synthétisé à température ambiante a également été observé par microscopie électronique à balayage et analysé par granulométrie. La morphologie de la poudre correspond à celle formée lors des essais en thorium(IV). En effet, des particules d'uranium(VI) d'une taille variable entre 30 µm et plus de 100 µm sont mélangées à des fines plaquettes d'oxalate de plutonium(IV) d'une taille inférieure à 10 µm. Dans tous les cas, la filtrabilité apparente des précipités formés au cours des différents essais est relativement bonne.

Ainsi, il est important de noter que le système simulant à base de thorium(IV) s'est révélé particulièrement fiable puisque peu de différences de résultats ont été observées entre ces deux systèmes. La poudre formée est composée de l'oxalate de plutonium(IV) et des phases tricliniques et monocliniques à base d'U(VI) et de N-cyclohexylpyrrolidone. La présence de la phase NCP-U(VI) triclinique, non observée par diffraction des rayons X des échantillons à base de plutonium, a été cependant mise en évidence par analyses par spectroscopie Raman, traduisant alors une réelle complémentarité des deux techniques d'analyses employées. Cette phase triclinique pourrait alors s'être amorphisée rapidement au cours du temps, par phénomène d'auto-irradiation dû aux rayonnements du plutonium.

La dernière étape de cette étude s'est focalisée sur la conversion thermique des composés en oxydes métalliques. En effet, la conversion des actinides étudiés est une étape clé entre l'étape de séparation liquide/liquide et celle de mise en forme d'un nouveau combustible durant le retraitement des combustibles usés. Il est donc important de s'intéresser à la synthèse de précurseurs oxydes d'actinides issus de la calcination des composés précipités par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.

CHAPITRE V

Étude de la syn-précipitation

Ox/NCP :

Conversion en oxydes
d'actinides des syn-précipités

CHAPITRE V

Étude de la syn-précipitation Ox/NCP :

Conversion en oxydes d'actinides

des syn-précipités

Ce chapitre décrit la calcination des composés issus de l'étape de syn-précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) obtenu en présence du mélange acide oxalique / NCP. Cette opération consiste à traiter thermiquement le mélange des complexes de coordination $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et de caractériser ensuite les oxydes à base d'uranium et de plutonium résultants, afin d'évaluer leur utilisation en tant que précurseurs de combustible MOX.

Cette étude a débuté avec le choix de l'atmosphère de calcination appliquée aux complexes de coordination à base d'uranium(VI) et de thorium(IV). Elle a été complétée par la détermination des températures d'obtention des oxydes d'actinides par ATG et de la caractérisation structurale des phases obtenues par DRX-HT. Dans un second temps, ces résultats ont été transposés aux produits obtenus par précipitation du couple U(VI)/Pu(IV). Ces oxydes étant les produits finaux d'intérêt dans le cadre de cette étude, différentes caractéristiques physico-chimiques ont été évaluées telles que la surface spécifique, la granulométrie ainsi que la teneur en carbone résiduel. Enfin, une première optimisation du protocole de calcination a été proposée afin de faciliter l'évacuation des espèces carbonées et la transposition de cette étude sur de plus grandes quantités de matière.

1. Calcination des composés à base d'uranium(VI) et de thorium(IV)

1.1. Choix de l'atmosphère de calcination

Le choix de l'atmosphère de calcination des composés précipités $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été le premier paramètre considéré durant cette étude. Le faible nombre d'expériences de calcination réalisées a nécessité de restreindre les optimisations appliquées sur ce système. De ce fait, la température de calcination a été fixée à 800°C, température permettant d'éliminer au mieux les espèces carbonées. Au-delà de cette température, un phénomène de frittage de la poudre peut alors s'amorcer influençant l'étape ultérieure de mise en forme du combustible MOX.

Un lot de poudre obtenu après la précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) a été calciné sous différentes atmosphères (*air, argon, argon hydrogéné : Alpha Gaz 1 – Air Liquide*) jusqu'à 800°C à 10°C.min⁻¹ suivi d'un maintien de cette température pendant une heure. Le traitement thermique a été effectué dans un four tubulaire en alumine (*Four STF Lenton*) en utilisant une quantité de quelques centaines de milligrammes de précipité. Les produits pulvérulents obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 144). A première vue, les calcinations sous argon et argon hydrogéné donnent lieu à la formation d'un mélange d'oxydes type UO_2/ThO_2 relativement mal cristallisés à en juger par les pics de Bragg assez larges des diffractogrammes RX (Figure 144 – diagrammes vert et bleu).

La calcination sous air du précipité conduit à la cristallisation d'un mélange d'oxydes type U_3O_8/ThO_2 (Figure 144 – diagramme noir). La reprise sous atmosphère réductrice ($Ar/5\%H_2$) de cette poudre induit la formation des oxydes type fluorine UO_2/ThO_2 assez bien cristallisés par rapport aux calcinations directes sous Ar ou Ar/H_2 (Figure 144 – diagramme rouge). Cette différence de cristallinité s'explique par les deux étapes successives de traitement thermique (air, puis Ar/H_2) pour cet échantillon. Dans tous les cas, quel que soit le traitement thermique appliqué, une solution solide $(U,Th)O_2$ n'est pas obtenue. La poudre obtenue semble être alors composée d'un mélange type « U_3O_8/ThO_2 » ou « UO_2/ThO_2 ».

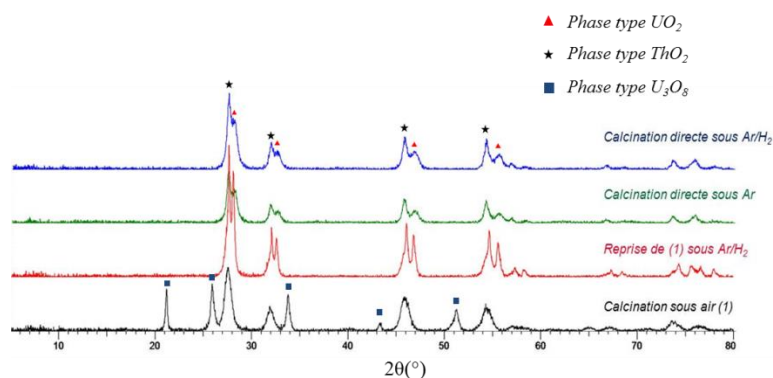


Figure 144 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des oxydes obtenus après calcination sous différentes atmosphères d'un précipité $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$ et attribution des principaux pics de Bragg des phases UO_2 , ThO_2 et U_3O_8 .

Il est important de noter que l'ensemble des calcinations effectuées s'accompagne de gros dépôts noirs sur les parois froides du four au cours du traitement thermique. Ce phénomène est accentué pour les calcinations sous argon ou argon hydrogéné, mais est plus limité sous air, atmosphère oxydante, favorisant l'évacuation de la partie organique sous la forme d'espèces gazeuses CO et de CO_2 . Cependant, comparé à la calcination de l'oxalate de thorium(IV) seul, les mélanges d'oxydes U/Th obtenus dans le cas des calcinations sous air semblent *a priori* être chargés en carbone résiduel (Figure 145).



Figure 145 : Oxydes obtenus après calcination sous air à $800^\circ C$ d'un oxalate de thorium(IV) seul (à gauche) et d'un synprécipité uranium(VI)/thorium(IV) (à droite).

Ainsi, il a été décidé durant cette étude de maintenir comme protocole de référence une première calcination sous air dans le but d'éliminer au mieux la matière organique puis de traiter le solide sous atmosphère réductrice, en l'occurrence $Ar/5\%H_2$, pour obtenir un mélange d'oxydes $UO_2/An^{IV}O_2$. Néanmoins, différentes optimisations ont été envisagées comme la diminution de la rampe de chauffe, l'augmentation du pourcentage d'oxygène durant la première calcination, etc., afin de limiter au maximum l'encrassement des fours. Ces expériences ont été réalisées sur un échantillon à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV), et sont présentées dans le paragraphe 2.5.

1.2. Conversion sous air du mélange $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

1.2.1. Analyse thermogravimétrique

Une calcination sous air a été privilégiée dans le cadre de cette étude. Le suivi de la conversion thermique en oxyde du composé obtenu par syn-précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone a été réalisé par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 146) et par thermodiffraction des rayons X (DRX-HT). Pour ces deux expériences, le composé obtenu est calciné sous air à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C pour l'ATG et 1000°C pour la DRX-HT.

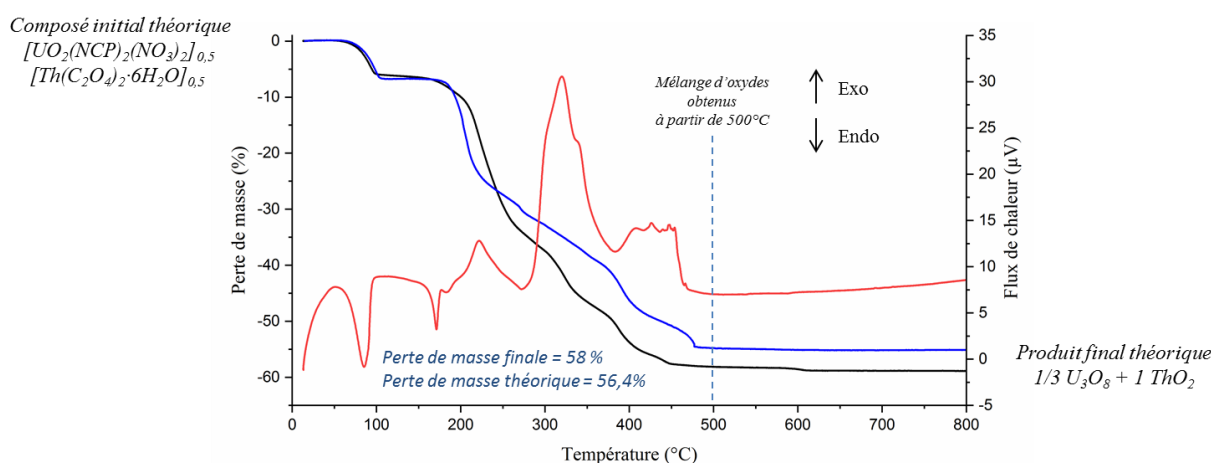


Figure 146 : ATG (en noir) et ATD (en rouge) sous air jusqu'à 800°C à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ d'un composé $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et comparaison avec la somme des pertes de masses individuelles issues des ATG d'un mélange stœchiométrique 1/1 de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (en bleu).

L'analyse thermogravimétrique sous air a été effectuée sur un solide issu de la précipitation du système U(VI)/Th(IV). En considérant la formation des oxydes U_3O_8 et ThO_2 à 800°C , une masse théorique restante en fin d'analyse de 43,8% pour $1/3 \text{U}_3\text{O}_8/\text{ThO}_2$ est attendue, soit une perte totale de 56,2% pour une poudre initiale $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2/\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dans le cas de l'échantillon provenant de la précipitation U(VI)/Th(IV), une perte de masse totale de 58% est observée (courbe noire, Figure 146). Le suivi de la perte de masse a été comparé avec une somme des pertes de masses individuelles de l'oxalate de thorium(IV) et du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2$ (courbe bleue).

La première perte de masse (jusqu'à 100°C environ) est identique pour les deux échantillons et correspond au départ des molécules d'eau de l'oxalate de thorium hydraté (perte théorique : 8,7%; observée : 6,6%), traduisant une nouvelle fois une légère déshydratation de l'oxalate de Th(IV) en début d'analyse. Cependant la suite des pertes de masses diffèrent légèrement, laissant supposer que les mécanismes de dégradation thermique puissent être un peu différents de ceux des composés pris séparément.

L'écart entre la valeur théorique et expérimentale pourrait s'expliquer par des proportions légèrement différentes des stœchiométries U/Th considérées dans la formule du précipité initial supposé être $1 [\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 1 [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NCP})_2]$, compte tenu de l'inhomogénéité de celui-ci. Cet écart entre la perte de masse théorique et celle observée pourrait être également lié à l'obtention d'oxydes finaux d'une composition légèrement différente de U_3O_8 et ThO_2 .

1.2.2. Diffraction des rayons X

Les pertes de masse observées dans le cas de la poudre à base d'U(VI) et de Th(IV) correspondent globalement à une combinaison des pertes de masse individuelles observées pour l'oxalate de thorium(IV) de formule $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le composé NCP-U(VI) de formule $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$. Etant donné la différence de perte de masse observée entre les valeurs théorique et expérimentale, la caractérisation du mélange d'oxydes a donc été entreprise par diffraction des rayons X sur poudre. Il est à noter que malgré la faible quantité de poudre mise en œuvre pour l'ATG (~ 30 mg) et la DXHT (~ 100 mg), l'enceinte des appareils est encrassée en fin de synthèse, motivant une nouvelle fois le choix de modification du protocole de calcination présentée dans le paragraphe 2.5.

Ainsi, le suivi de la calcination sous air du solide obtenu après précipitation a été réalisé par thermodiffraction des rayons X. L'échantillon a été chauffé sous air à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et un scan a été réalisé tous les 50°C jusqu'à 1000°C (Figure 147). Durant cette analyse, le diagramme DRX à température ambiante montre la présence de la phase triclinique $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ issue de la précipitation de l'uranium(VI) par la NCP et de l'oxalate de thorium $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Un changement apparaît entre les diagrammes à 50°C et 100°C correspondant à la déshydratation de l'oxalate de thorium. Le diagramme réalisé à 150°C permet d'observer la disparition de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique au profit de la phase monoclinique, confirmant ainsi une nouvelle fois la transition thermique de ces deux phases (voir paragraphe 2.3.2 - chapitre IV).

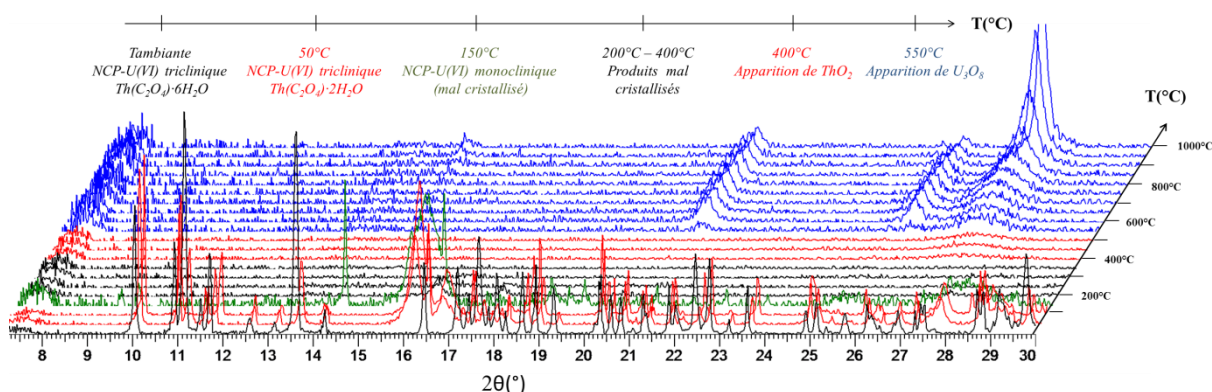


Figure 147 : Thermodiffraction des rayons X du composé $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sous air jusqu'à 1000°C (montée à $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 50°C) et principales étapes réactionnelles.

Les diagrammes suivants montrent des composés amorphes ou très mal cristallisés jusqu'à 350°C . L'apparition d'une phase similaire à ThO_2 à partir de 400°C correspond bien à la dernière perte de masse observée dans le cas de l'analyse thermogravimétrique de l'oxalate de thorium. De la même manière, l'apparition de pics de Bragg caractéristiques d'une phase similaire à la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (notamment vers $2\theta = 21^\circ$ et 26°) à partir du diagramme réalisé à 525°C correspond globalement à la dernière perte de masse du composé NCP-U(VI). **Ainsi, le couplage de l'analyse thermogravimétrique et de la diffraction des rayons X haute température sous air montre qu'il est possible de convertir les deux complexes $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en oxydes d'actinides vers 500°C .** L'affinement des paramètres de maille a permis par la suite de proposer une formulation des oxydes obtenus à l'issue d'une calcination sous air. Par souci de concision, d'autres affinements des paramètres de maille des oxydes obtenus après calcination des précurseurs contenant une quantité initiale de cation différente sont présentés en annexe V.

L'affinement de paramètres de maille a été effectué par « *pattern matching* » du diffractogramme des rayons X du solide obtenu à l'issue d'une calcination sous air à 800°C (*conditions de référence*) d'un précipité de composition stœchiométrique $1[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2] + 1[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. L'analyse du diffractogramme RX semble indiquer le dédoublement de certains pics. L'affinement confirme que la poudre n'est pas uniquement constituée des phases cristallines U_3O_8 et ThO_2 . En effet, l'allure du pic de Bragg vers $2\theta = 55^\circ$ ne peut pas s'expliquer en considérant une seule phase cubique type ' ThO_2 ' (Figure 148).

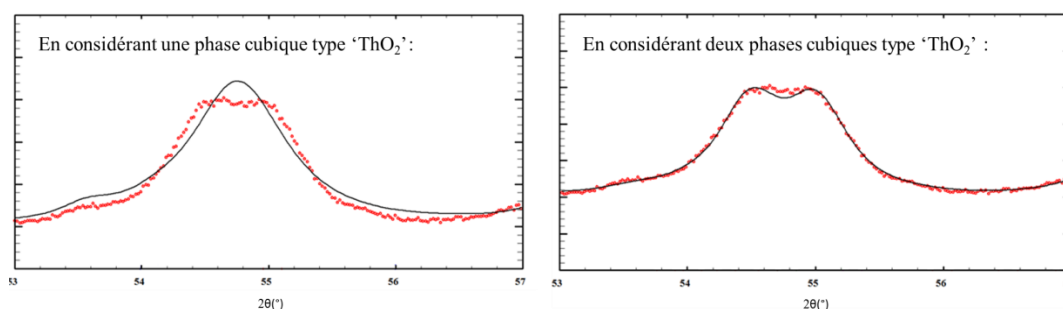


Figure 148 : A gauche, focus sur le pic de Bragg à $2\theta = 55^\circ$ lors de l'affinement par « *pattern matching* » du diffractogramme de rayons X du solide obtenu après calcination sous air jusque 800°C (*montée à 5°C.min⁻¹*) en considérant qu'une phase cubique ThO_2 dans le solide. En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental. A droite, comparaison avec le cas où deux phases cubiques ThO_2 sont considérées.

Pour expliquer le diffractogramme du solide obtenu, il a été considéré que le mélange d'oxyde contient une phase supplémentaire. En considérant une seconde phase cubique $Fm-3m$, l'affinement des paramètres de maille de ce mélange d'oxydes explique alors l'allure de l'ensemble des pics du diffractogramme. Ainsi, le solide obtenu semble être constitué d'une phase orthorhombique dont les paramètres de maille sont relativement proches de ceux de la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [102] et deux phases cubiques $Fm-3m$ avec les paramètres respectifs de $a = 5,587(5)$ Å et $5,538(5)$ Å (Figure 149). L'ensemble des paramètres de maille est résumé dans le Tableau 38.

En considérant la loi de Végard, et en faisant l'hypothèse d'une stœchiométrie parfaite O/Métal = 2, des formules pour ces deux phases cubiques peuvent être proposées, sur la base des paramètres $a = 5,603$ Å pour ThO_2 pur [107] et $a = 5,468$ Å pour UO_2 pur [103]. L'évolution du paramètres de la maille cubique a suit une loi linéaire en fonction de la proportion d'uranium incorporé dans l'oxyde $(\text{U}_x\text{Th}_{1-x})\text{O}_2$.

$$\%(\text{U})_{\text{massique incorporé (phase 2)}} = \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{ThO}_2 \text{ pur}}}{a_{\text{UO}_2 \text{ pur}} - a_{\text{ThO}_2 \text{ pur}}} = \frac{5,587 - 5,603}{5,468 - 5,603} = 11,9 \% \text{ soit } (\text{U}_{0,12}\text{Th}_{0,88})\text{O}_2$$

$$\%(\text{U})_{\text{massique incorporé (phase 3)}} = \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{ThO}_2 \text{ pur}}}{a_{\text{UO}_2 \text{ pur}} - a_{\text{ThO}_2 \text{ pur}}} = \frac{5,538 - 5,603}{5,468 - 5,603} = 48,1 \% \text{ soit } (\text{U}_{0,48}\text{Th}_{0,52})\text{O}_2$$

A partir de cette loi, il peut être distingué la cristallisation d'une phase de formule $(\text{U}_{0,12}\text{Th}_{0,88})\text{O}_2$, soit une phase très riche en thorium, et d'une autre phase $(\text{U}_{0,48}\text{Th}_{0,52})\text{O}_2$ globalement homogène en uranium et thorium. L'estimation de la proportion entre ces phases obtenues dans le solide a été rendue possible par affinement type Rietveld permettant une approche quantitative (Figure 149). Celui-ci permet de proposer que le solide calciné sous air est constitué d'un mélange de 35 % de la phase U_3O_8 , 32% de la phase $(\text{U}_{0,12}\text{Th}_{0,88})\text{O}_2$ et 33% de la phase $(\text{U}_{0,48}\text{Th}_{0,52})\text{O}_2$ sous réserve de l'hypothèse d'une stœchiométrie parfaite O/Métal = 2.

Ces valeurs obtenues correspondent donc à une proportion totale de thorium d'environ 47,6%, proche de la valeur initiale de 50 % de thorium considérée dans le précurseur hybride organique-inorganique durant cet essai. Bien que la faible différence de paramètres de maille entre la phase $(U_{0,12}Th_{0,88})O_2$ et la phase $(U_{0,48}Th_{0,52})O_2$ augmente significativement l'erreur sur la proportion des phases, les pics étant fortement superposés, surtout aux bas angles, cette proportion totale reste globalement cohérente. De plus, si la phase U_3O_8 a été considérée pure dans les calculs, il n'est pas à exclure qu'une légère fraction du thorium ait également migré dans cette phase.

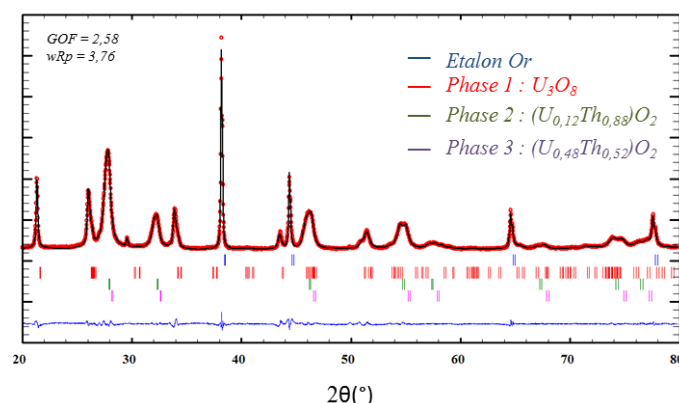


Figure 149 : Affinement par méthode de Rietveld des paramètres de maille du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde obtenu après calcination sous air jusqu'à 800°C (montée à 5°C.min⁻¹). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci (longueur d'onde : Cu).

La calcination sous air à 800°C du composé $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$ semble donc aboutir à la formation d'un mélange d'un oxyde U_3O_8 et de deux autres oxydes $(U_{0,12}Th_{0,88})O_2$ et $(U_{0,48}Th_{0,52})O_2$. La présence de ces trois phases oxyde n'est pas surprenante, puisque le précurseur hybride organique-inorganique initial $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$ n'est pas un composé monophasique à base d'uranium(VI) et de thorium(IV). La calcination sous air à 800°C de ce syn-précipité, mélange intime d'oxalate de thorium(IV) et du pyrrolidonate d'uranium(VI), génère donc l'apparition de trois phases : une riche en uranium, une autre riche en thorium et une troisième, intermédiaire en composition, proche de 50/50 en U/Th qui traduit le début de l'interdiffusion des cations métalliques et la formation d'une solution solide.

Tableau 38 : Récapitulatif des affinements des paramètres de maille par méthode de Rietveld des différentes phases contenues dans le solide obtenu après calcination sous air à 800°C pendant une heure et comparaison avec les paramètres de maille des oxydes de référence.

	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
	<i>U₃O₈ C2mm</i> <i>de référence [100]</i>	6,716(1)	11,960(2)	4,147(1)	333,3
	<i>ThO₂ Fm-3m</i> <i>de référence [107]</i>	5,603(3)			175,9
	<i>UO₂ Fm-3m</i> <i>de référence [103]</i>	5,468(1)			163,5
Proportion estimée	Phase 1 : U₃O₈	6,776(8)	11,89(1)	4,160(3)	334,4(1)
	Phase 2 : (U_{0,12}Th_{0,88})O₂	5,587(5)			174,4(1)
	Phase 3 : (U_{0,48}Th_{0,52})O₂	5,538(5)			169,9(1)

1.3. Conversion sous atmosphère réductrice du mélange d'oxydes d'actinides obtenus à l'issue de la calcination sous air

A la suite de l'étape de calcination sous air du précipité, le solide est traité thermiquement une seconde fois sous atmosphère réductrice. Sur les composés à base de plutonium, celle-ci est réalisée sous argon hydrogéné ($\text{Ar}/5\%\text{H}_2$) dans un four tubulaire (voir paragraphe 2.2.2). Cependant, le suivi de la calcination par diffraction des rayons X haute température est réalisé jusqu'à 800°C , sous $\text{N}_2/3\%\text{H}_2$, l'argon étant un gaz qui absorbe trop les rayons X (Figure 150).

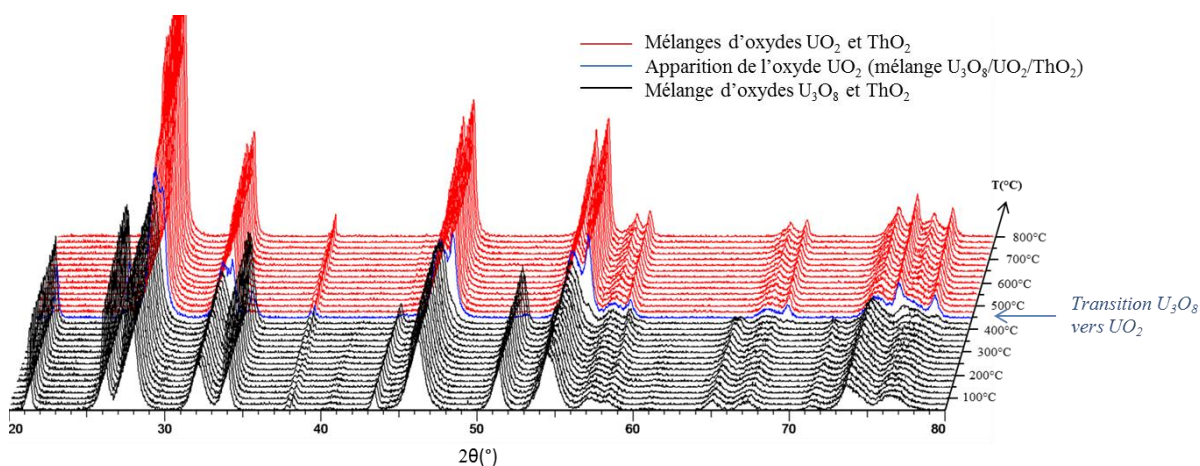


Figure 150 : Thermodiffraction des rayons X sous atmosphère réductrice $\text{N}_2/3\%\text{H}_2$ jusqu'à 800°C du mélange d'oxyde $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ThO}_2$ (montée à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et scans réalisés tous les 25°C).

Lors de la montée en température, le mélange initial des oxydes U_3O_8 et $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$, reste stable jusque 425°C . La réduction de l'oxyde U_3O_8 en UO_2 est observée à partir de 450°C . Les diagrammes des rayons X réalisés en dessous de cette température sont triphasiques, contenant un mélange de phases proches de $\text{U}_3\text{O}_8/(\text{U}_{0,12}\text{Th}_{0,88})\text{O}_2/(\text{U}_{0,48}\text{Th}_{0,52})\text{O}_2$ déterminé précédemment (paragraphe 1.2). L'oxyde U_3O_8 disparaît complètement à partir de 475°C , et les diffractogrammes RX suivants ne montrent que la présence d'un mélange d'oxydes type ' UO_2 ' et ' ThO_2 '. Une fois la température de 800°C atteinte, le composé obtenu est refroidi naturellement jusqu'à température ambiante, à laquelle une dernière collecte est réalisée.

Le diagramme mesuré à température ambiante après calcination à 800°C sous $\text{N}_2/3\%\text{H}_2$ pendant environ une heure montre des pics de Bragg se recoupant partiellement. De la même manière que pour le composé obtenu après calcination sous air, deux phases cubiques de type ' UO_2 ' et ' ThO_2 ', ne permettent pas à elles seules d'expliquer l'ensemble du diffractogramme. S'il est possible d'affiner l'allure des pics à bas 2θ en considérant une asymétrie, cette dernière ne peut expliquer l'épaulement, bien que ténu, mais visible sur les pics de Bragg vers $2\theta = 67^\circ$ et 74° (Figure 151).

Ainsi, l'affinement des paramètres de maille a été réalisé en considérant trois phases cubiques $Fm-3m$ de paramètres de maille respectivement de $a = 5,482(1) \text{ \AA}$, $a = 5,554(2) \text{ \AA}$ et $a = 5,596(6) \text{ \AA}$. En suivant la loi de Végard, en considérant l'hypothèse d'une stœchiométrie parfaite $\text{O}/\text{Métal} = 2$, et en reprenant le raisonnement décrit dans le paragraphe 1.2.2, le mélange peut être estimé comme étant constitué d'une phase $(\text{U}_{0,89}\text{Th}_{0,11})\text{O}_2$ très riche en uranium, d'une autre phase $(\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,95})\text{O}_2$ très riche en thorium, et enfin d'une phase intermédiaire $(\text{U}_{0,36}\text{Th}_{0,64})\text{O}_2$.

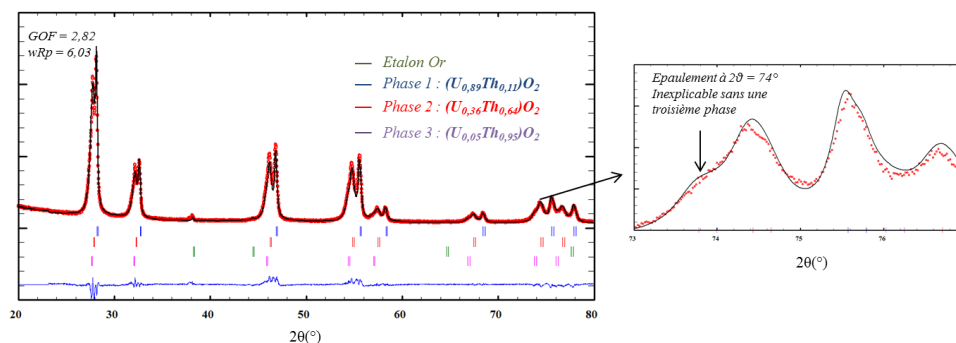


Figure 151 : A gauche : affinement par méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre et paramètres de maille affinés de l'oxyde obtenu après calcination sous $N_2/3\%H_2$ à $800^\circ C$ (montée à $5^\circ C \cdot min^{-1}$) A droite : focus sur le pic de Bragg à $2\theta = 74^\circ$. En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.

L'estimation de la proportion entre ces phases obtenues dans le solide a été rendue possible par affinement de Rietveld. Ce calcul indique un solide constitué de 34 % de la phase $(U_{0,89}Th_{0,11})O_2$, de 19 % de la phase $(U_{0,05}Th_{0,95})O_2$ et de 47 % de la phase $(U_{0,36}Th_{0,64})O_2$. Ces valeurs obtenues correspondent donc à une proportion totale de thorium/uranium d'environ 52/48, très proche des valeurs initiales de 50/50 considérées dans le précurseur hybride organique-inorganique durant cet essai. L'ensemble des paramètres de maille affinés est résumé dans le Tableau 39. Il est à noter que la phase mixte $(U_{0,36}Th_{0,64})O_2$ est moins riche en uranium que la phase $(U_{0,48}Th_{0,52})O_2$ observée après calcination sous air. Cependant, les hypothèses utilisées impliquent des incertitudes sur les formules des différentes phases empêchant toute interprétation supplémentaire.

Une solution solide $(U_{0,5}Th_{0,5})O_2$ unique n'est donc pas observée durant l'étape de calcination sous atmosphère réductrice $N_2/3\%H_2$ à $800^\circ C$ après une durée de chauffage d'environ une heure. Pour obtenir cette phase unique homogène, augmenter la durée de la calcination ou la valeur maximale de température peuvent être des solutions à envisager. En effet, les phénomènes diffusionnels au sein d'une matrice solide sont cinétiquement lents et l'établissement d'un équilibre peut prendre plusieurs heures. Cependant, ces changements induiraient les réarrangements souhaités dans le solide, mais également une fermeture des porosités créées lors de l'évacuation des gaz de décomposition. Cela se traduirait par une chute de la surface spécifique de l'oxyde $(U_{0,5}Th_{0,5})O_2$, ce qui n'est pas désiré pour l'étape ultérieure de mise en forme des combustibles. Une surface spécifique trop basse bloquerait trop rapidement les pores ce qui empêcherait aux gaz de s'échapper durant le pressage, fragilisant ainsi la pastille formée.

Tableau 39 : Récapitulatif des affinements des paramètres de maille par méthode de Rietveld des différentes phases contenues dans le solide obtenu après calcination sous $N_2/3\%H_2$ pendant une heure à $800^\circ C$ et comparaison avec les paramètres de maille des oxydes de référence.

	Phase	a (Å)	V (Å ³)
	ThO_2 <i>Fm-3m</i> de référence [107]	5,603(3)	175,9
Proportion	UO_2 <i>Fm-3m</i> de référence [103]	5,468(1)	163,5
34 % (± 5%)	Phase 1 $(U_{0,89}Th_{0,11})O_2$	5,482(1)	164,78(3)
47 % (± 5%)	Phase 2 $(U_{0,36}Th_{0,64})O_2$	5,554(2)	171,33(3)
19 % (± 5%)	Phase 3 $(U_{0,05}Th_{0,95})O_2$	5,596(6)	175,25(3)

1.4. Formation de (U,Th)O₂

La calcination sous N₂/3%H₂ réalisée sur les composés à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) a permis d'atteindre un mélange d'oxydes métalliques de type fluorine, avec trois compositions distinctes en (U_xTh_{1-x})O₂. Si la réduction de l'oxyde U₃O₈ en UO₂ est réalisée par recalcination sous atmosphère réductrice (N₂/3%H₂ ou Ar/5%H₂), celle-ci peut également être envisagée directement par une calcination sous air à plus haute température. En effet, la calcination sous air à 1200°C pendant 2 heures du précipité [UO₂(NCP)₂(NO₃)₂]/[Th(C₂O₄)₂·6H₂O] conduit à la formation d'un solide monophasique mis en évidence par diffraction RX (Figure 152). Les allures des pics sont bien symétriques et peuvent être affinées par une seule composante.

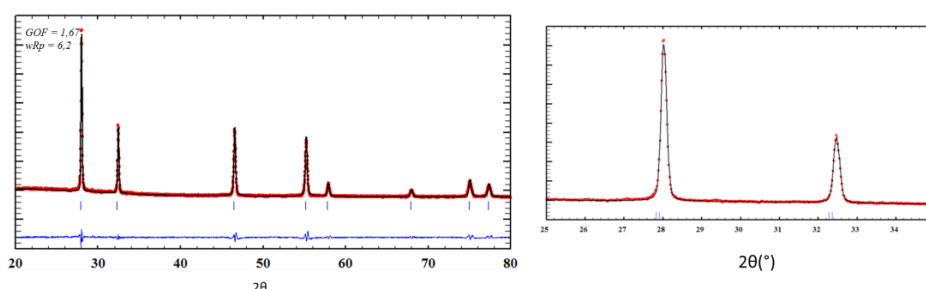


Figure 152 : Affinement du diffractogramme RX par « pattern matching » de l'oxyde obtenu après calcination du précipité [UO₂(NCP)₂(NO₃)₂]/[Th(C₂O₄)₂·6H₂O], sous air à 1200°C (montée à 10°C.min⁻¹). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.

L'affinement des paramètres de maille de l'oxyde métallique obtenu montre la présence d'une phase cubique *Fm-3m* de paramètres de maille $a = 5,5134(2)$ Å. Cette poudre est obtenue *via* la calcination à 1200°C sous air d'un syn-précipité avec un rapport [U]/([U]+Th) fixé à 50%. Cette valeur est corrélée à la précipitation quantitative, avec la formation des complexes [UO₂(NCP)₂(NO₃)₂] et [Th(C₂O₄)₂·6H₂O] dans un rapport 1/1. La formulation de l'oxyde métallique monophasique obtenu est alors attendue avec une composition (U_{0,5}Th_{0,5})O₂. En appliquant la loi de Végard, le paramètre a correspondant devrait être de 5,5355 Å, assez différent de celui déterminé par diffraction RX. L'écart de ce paramètre de maille peut être dû à une sur-stœchiométrie en oxygène. Young décrit une loi empirique décrivant l'évolution de la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium UO_{2+y} en fonction du paramètre de maille $a_{UO_{2+y}} = a_{UO_2} - 0,094y$ [104]. Ainsi pour un oxyde (U_{1-x}Th_x)O_{2+δ} :

$$a_{\text{exp}} = (1-x) * (a_{UO_{2+y}}) + x * a_{ThO_2}$$

$$a_{\text{exp}} = (1-x) * a_{UO_2} - 0,094y + x * a_{ThO_2}$$

$$y = [(1-x) * a_{UO_2} + x * a_{ThO_2} - a_{\text{exp}}] / 0,094$$

$$\text{or } \delta = (1-x) * y, \text{ ainsi pour } x = 0,5 \text{ et } a_{\text{exp}} = 5,5134(2), \delta = 0,115$$

Ainsi, il est possible d'obtenir une solution solide (U_{0,5}Th_{0,5})O_{2,12} lors de la calcination sous air à 1200°C d'un poudre obtenue par syn-précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) par l'association des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone. Cependant, l'emploi d'une telle température de calcination sous air pendant deux heures, conduit à un composé avec une stœchiométrie O/Métal assez éloignée de la forme MO_{2,00}. De plus, à cette température, l'oxyde peut potentiellement se présenter sous la forme de blocs compacts, qu'ils seraient difficiles de mettre en forme, dû à une poudre qui aurait commencé à fritter.

2. Calcination des composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV)

Les résultats de calcination obtenus pour les couple uranium(VI)/thorium(IV) ont permis d'établir un protocole transposable pour le traitement thermique de poudres incorporant l'uranium(VI) et le plutonium(IV). Afin d'assurer le lien entre les étapes d'extraction/purification en amont et de mise en forme/densification des précurseurs en oxyde en aval, il est attendu que les oxydes métalliques obtenus soient les plus adaptés pour l'étape de mise en forme du combustible MOX, en limitant notamment les étapes de texturation préalable, telles que, par exemple, la granulation, la désagglomération ou l'ajustement de la surface spécifique. Pour cette raison, certaines caractéristiques physico-chimiques (teneur en carbone résiduel, surface spécifique, granulométrie...) des oxydes métalliques U/Pu obtenus ont été aussi évaluées.

Dans un souci de clarté, les protocoles de calcination sont résumés dans le Tableau 40. L'ensemble des précipités de composition $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]_{1-x}[Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]_x$ a subi un traitement sous air afin d'obtenir un mélange type 'U₃O₈' et 'PuO₂' puis une seconde calcination sous atmosphère réductrice Ar/5%H₂. Il est à noter que la calcination sous Ar/5%H₂ du premier échantillon 'OxNCP-UPu-1' n'a pas conduit à un mélange UO₂/PuO₂. Celui-ci a subi une calcination sous air et une calcination sous atmosphère réductrice supplémentaire (signalé par le terme « 2x » dans le Tableau 40).

Une fois les premières analyses réalisées, une modification du protocole de calcination a été évaluée et est abordée dans le paragraphe 2.5, *via* l'augmentation du pourcentage d'O₂ et la modification de la montée en température afin de limiter au mieux l'apparition d'espèces carbonées durant la calcination.

Tableau 40 : Récapitulatif des différents protocoles de calcination réalisés sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) issus des essais OxNCP-UPu 1 à 5.

Essai	Température d'obtention du précurseur (<i>rappel</i>)	Calcination sous air	Calcination sous Ar/5%H ₂
OxNCP-UPu-1	Ambiante	2x* 800°C à 5°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C	2x* 800°C à 10°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C
OxNCP-UPu-2	Ambiante	800°C à 5°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C	800°C à 10°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C
OxNCP-UPu-3	Ambiante	800°C à 5°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C	800°C à 10°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C
OxNCP-UPu-4	T = 50°C	800°C à 5°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C	800°C à 10°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C
OxNCP-UPu-5	T = 5°C	800°C à 5°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C	800°C à 10°C.min ⁻¹ + 1h à 800°C

*indique que l'échantillon a subi deux séries de traitement thermique.

2.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du précipité à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) (échantillon 'OxNCP-UPu-6') a été menée sous air dans les mêmes conditions ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C) que pour celle du précipité U(VI)/Th(IV). Les pertes de masse observées sont très similaires à celle mesurée pour la poudre U(VI)/Th(IV) et confirment que les solides précipités présentent des formules chimiques analogues (Figure 153). Dans le cas du composé à base de plutonium(IV), la perte de masse expérimentale est voisine de 58% et légèrement supérieure à la valeur théorique ($\Delta m = 55,9\%$) correspondant à la décomposition d'un précipité avec la stœchiométrie $1[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/1[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ($M_{\text{totale}} = 1251,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en un mélange des oxydes $\frac{1}{3}\text{U}_3\text{O}_8$ et PuO_2 .

L'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale pourrait être expliqué par une légère différence de composition (molécules d'eau de l'oxalate de Pu, rapport Pu/(U+Pu) ...) dans le composé initial. De plus, le palier relatif au retrait des molécules d'hydratation de l'oxalate de plutonium ($<100^{\circ}\text{C}$) semble bien moins marqué que pour l'échantillon contenant le thorium. Cela rend plus difficile d'estimer le nombre exact de molécules d'eau dans cet oxalate métallique et peut donc modifier la valeur de la perte théorique totale de masse. Le mélange d'oxyde est obtenu à partir 400°C , alors qu'il est obtenu à partir de 500°C pour le composé à base d'uranium(VI) et de thorium(IV).

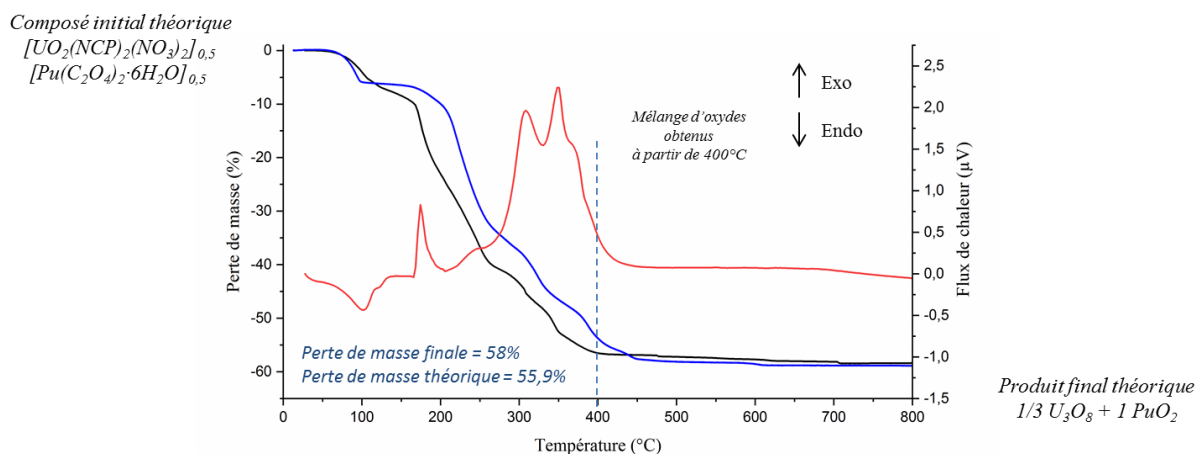


Figure 153 : Analyse thermogravimétrique (en noir) et thermo-différentielle (en rouge) sous air ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C) du précipité à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) et comparaison avec l'analyse thermogravimétrique du précipité à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) (en bleu, expérience décrite dans le paragraphe 1.2.1).

Des phénomènes exothermiques lors de la calcination sous air du précipité sont observées à 300°C et 350°C relatifs à la dégradation des ligands organiques, cependant d'une bien moindre intensité que ceux relevés lors de la calcination des composés $\text{UO}_2(\text{clan})\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (voir chapitre III - paragraphe 6.2). Lors de la calcination sous air du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-6, il est donc possible d'obtenir un mélange type ' U_3O_8 '/' PuO_2 ' à partir de 400°C . Cependant, à cette température, il est très probable que le composé obtenu soit encore chargé en carbone résiduel. En effet, des études [211][212] montrent qu'un oxalate de plutonium(IV) calciné sous air à de faibles températures ($< 500^{\circ}\text{C}$) contient plus de 0,1% en masse de carbone résiduel.

2.2. Diffraction des rayons X

2.2.1. Après la première calcination sous atmosphère oxydante (air)

Les différentes calcinations sous air des précipités à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) conduisent à la formation des oxydes α - U_3O_8 et PuO_2 . Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le paragraphe 2.2.3 et les affinements « *pattern matching* » sont indiqués en annexe V. Dans un souci de concision, seuls les affinements relatifs à l'essai OxNCP-UPu-2, sont présentés dans cette partie.

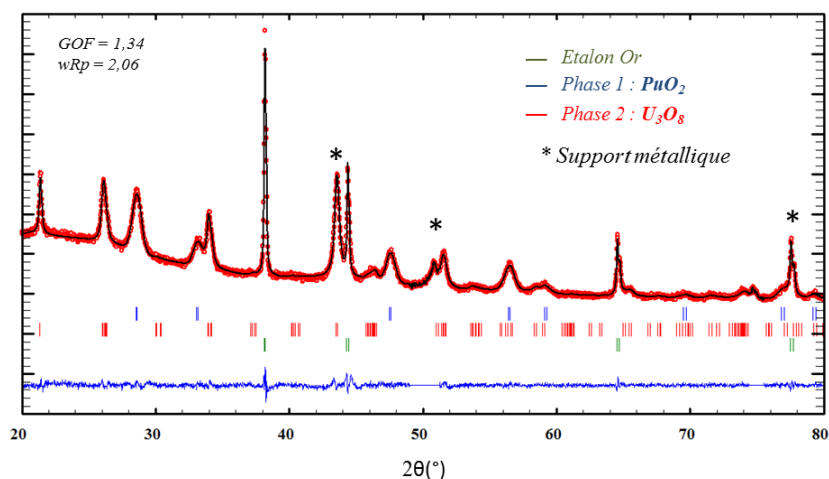


Figure 154 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre de l'oxyde obtenu après calcination sous air jusque 800°C (montée à 5°C.min⁻¹) du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-2.

En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.

L'affinement par « *pattern matching* » du diffractogramme RX du mélange d'oxydes obtenus à partir du précurseur OxNCP-UPu-2 montre une poudre constituée de deux phases cristallines distinctes, l'oxyde U_3O_8 avec une maille orthorhombique ($C2mm$) et l'oxyde PuO_2 avec une maille cubique ($Fm-3m$) (Figure 154), avec des paramètres de maille proches de ceux référencés dans les bases de données et résumés dans le Tableau 41 ci-dessous. Ainsi, l'interdiffusion des deux cations métalliques U et Pu semble limitée puisque seulement deux phases distinctes U_3O_8/PuO_2 pratiquement pures sont observées alors que l'analogue à base de thorium(IV), calciné dans les mêmes conditions, conduit à la formation d'une phase U_3O_8 mais de deux phases cubiques ($U_{0,12}Th_{0,88}O_2$ et ($U_{0,48}Th_{0,52}O_2$) (voir paragraphe 1.2.2).

Tableau 41 : Paramètres de maille calculés par méthode de Rietveld pour les phases U_3O_8 et PuO_2 et comparaison avec les valeurs théoriques.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Phase	a (Å)	V (Å ³)
U_3O_8 observé	6,754(3)	11,874(3)	4,152(1)	332,9(1)	PuO_2 observé	5,4017(8)	163,5(1)
Référence U_3O_8 [100]	6,716(1)	11,960(2)	4,147(1)	333,3(1)	Référence PuO_2 [106]	5,3982(1)	157,3(1)

2.2.2. Après la seconde calcination sous atmosphère réductrice

Une fois calciné sous air, le mélange d'oxyde U_3O_8/PuO_2 obtenu issu du précurseur OxNCP-UPu-2 a été broyé puis recalciné sous atmosphère réductrice à $800^\circ C$ pendant une heure pour réduire l'oxyde U_3O_8 en oxyde UO_2 . Il en résulte alors un mélange d'oxydes qui tend vers l'apparition d'une solution solide $(U_{0,55},Pu_{0,45})O_2$, les pics de Bragg étant pratiquement confondus. Pour confirmer cette hypothèse, l'affinement par méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre a été effectué (Figure 155).

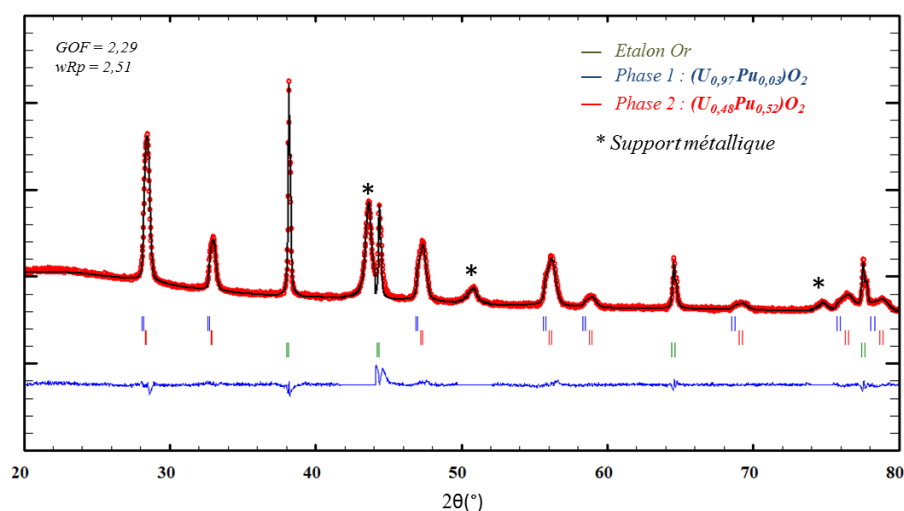


Figure 155 : Affinement par méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre et paramètres de maille affinés de l'oxyde obtenu après calcination sous Ar/H_2 à $800^\circ C$ (échantillon OxNCP-UPu-2 ; montée à $5^\circ C \cdot min^{-1}$). En noir : diagramme calculé, en rouge : diagramme expérimental et en bleu : différence de ceux-ci.

Cet affinement conduit à des paramètres de maille des deux phases cubiques de valeurs respectives de $a = 5,462(3) \text{ \AA}$ et $a = 5,426(3) \text{ \AA}$. En appliquant la loi de Végard, et en considérant une stœchiométrie parfaite $O/Métal = 2$, cette poudre serait constituée d'environ 15 % d'une phase $(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2$ très riche en uranium et d'environ 85% d'une autre phase $(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2$ quasi-homogène en U/Pu (Tableau 42). Ces valeurs obtenues correspondent donc une proportion totale de plutonium d'environ 44,7% ce qui est très proche de la valeur initiale de 45 % de plutonium considéré au début de la précipitation durant cet essai.

Pour les quatre autres essais OxNCP-UPu-(1,3,4,5), un mélange des oxydes de type UO_2 et PuO_2 est produit, pour lesquels les paramètres de maille affinés sont présentés dans le paragraphe suivant 2.2.3. Ainsi, il est donc possible d'initier la formation d'un oxyde mixte à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) en partant d'une poudre fine ($\sim 5\mu m$ avant calcination, voir Figure 143 du paragraphe 3.7 du chapitre IV) obtenue grâce à la forte agitation appliquée durant l'étape de précipitation.

Tableau 42 : Paramètres de maille calculés par méthode de Rietveld pour les phases $(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2$ et $(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2$ et comparaison avec les valeurs théoriques des oxydes UO_2 et PuO_2 .

Phase	a (Å)	V (Å ³)	Proportion	Référence	a (Å)	V (Å ³)
$(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2$	5,462(3)	162,9(1)	15% ($\pm 4\%$)	UO_2 [103]	5,468(1)	163,5(1)
$(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2$	5,426(3)	159,8(1)	85% ($\pm 4\%$)	PuO_2 [106]	5,3982(1)	157,3(1)

2.2.3. Récapitulatif des affinements de paramètres de maille sur les oxydes formés

En conclusion, l'affinement par « pattern matching » des oxydes formés après calcination sous air met en évidence la présence de deux phases proches de la phase PuO₂ de maille cubique *Fm-3m* et U₃O₈ de maille orthorhombique *C2mm*. Bien que les paramètres de maille *a* et *b* de cette dernière soient légèrement différents de la référence dans les différents échantillons (Tableau 43), l'absence de variation de volume de la maille laisse supposer que celle-ci est quasi-pure, et n'incorporant donc que très peu de plutonium. D'un point de vue expérimental, et de la même manière que pour les essais en U(VI)/Th(IV), l'ensemble de ces calcinations s'accompagnent de dépôts noirs sur les zones froides du four. Les mélanges d'oxydes obtenus se présentent sous la forme de blocs de quelques dizaines de micromètres faciles à désagglomérer sans avoir recours à un broyage manuel supplémentaire.

Tableau 43 : Récapitulatif des paramètres de maille obtenus par affinements « pattern matching » sur les oxydes obtenus après calcination sous air.

Phase 'U ₃ O ₈ '	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	Phase 'PuO ₂ '	<i>a</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	GOF	wRp
Réf. U ₃ O ₈ [100]	6,716(1)	11,960(2)	4,147(1)	333,3(1)	Réf PuO ₂ [106]	5,3982(1)	157,3(1)		
OxNCP-UPu-1	6,758(2)	11,876(2)	4,152(1)	333,2(1)	OxNCP-UPu-1	5,4047(4)	157,9(1)	1,40	1,65
OxNCP-UPu-2	6,754(3)	11,874(3)	4,152(1)	333,1(1)	OxNCP-UPu-2	5,4017(6)	157,6(1)	1,34	2,06
OxNCP-UPu-3	6,762(3)	11,863(4)	4,152(1)	333,1(1)	OxNCP-UPu-3	5,4038(5)	157,8(1)	1,13	2,10
OxNCP-UPu-4	6,768(4)	11,845(4)	4,153(1)	333,0(2)	OxNCP-UPu-4	5,4003(6)	157,5(1)	1,26	1,84
OxNCP-UPu-5	6,755(7)	11,878(9)	4,153(2)	333,3(3)	OxNCP-UPu-5	5,4014(7)	157,6(3)	1,15	1,52

Contrairement à ce qui a pu être observé sur les oxydes à base de thorium après calcination sous atmosphère réductrice, l'affinement des paramètres de maille sur les composés à base de plutonium peut être réalisé à partir de deux composantes seulement. En effet, ces échantillons semblent être composés de deux phases cubiques *Fm-3m* (Tableau 44). Mis à part l'échantillon OxNCP-UPu-2, les autres oxydes n'ont pas subi de broyage. Les échantillons OxNCP-UPu-3 à 5 sont alors composés de deux phases oxydes dont les paramètres de maille sont proches des références UO₂ et PuO₂ pures, traduisant une faible interdiffusion des deux actinides. Ainsi, sans ajustement des conditions opératoires pour la précipitation, les oxydes finaux correspondent à un mélange intime d'UO₂ et PuO₂.

Tableau 44 : Récapitulatif des paramètres de maille obtenus par affinements « pattern matching » sur les oxydes obtenus après seconde calcination sous argon hydrogéné (Ar/5%H₂).

Phase 'UO ₂ '	<i>a</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	Phase 'PuO ₂ '	<i>a</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	GOF	wRp
Réf. UO ₂ [103]	5,468(1)	163,5(1)	Réf PuO ₂ [106]	5,3982(1)	157,3(1)		
OxNCP-UPu-1	5,464(1)	163,1(1)	OxNCP-UPu-1	5,416(1)	158,9(1)	1,51	1,67
OxNCP-UPu-2	5,462(2)	162,9(1)	OxNCP-UPu-2	5,427(1)	159,9(1)	1,95	2,15
OxNCP-UPu-3	5,455(1)	162,3(1)	OxNCP-UPu-3	5,406(1)	158,0(1)	1,36	2,42
OxNCP-UPu-4	5,459(1)	162,6(1)	OxNCP-UPu-4	5,404(1)	158,9(1)	1,44	2,53
OxNCP-UPu-5	5,454(1)	162,2(1)	OxNCP-UPu-5	5,405(1)	157,9(1)	1,13	2,08

2.3. Morphologie et granulométrie des oxydes

Le mélange d'oxydes $[(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2]_{0,15}[(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2]_{0,85}$ (Tableau 42) obtenu à l'issue des deux traitements thermiques (air, puis Ar/5% H_2) du précurseur obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-2, a été analysé par microscopie électronique à balayage. Celui-ci se présente sous la forme de blocs de quelques micromètres, sans morphologie particulière, en accord avec le broyage de l'oxyde obtenu à l'issue de l'étape de calcination sous air, et de l'agitation vigoureuse appliquée durant l'étape de précipitation. Il est intéressant de noter que la cartographie réalisée sur cet échantillon (Figure 156) montre qu'il s'agit d'un mélange d'oxydes relativement intime puisqu'aucune zone plus riche en uranium n'est détectée, et ce malgré la présence d'une phase riche en uranium $(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2$, contrairement à ce qui a pu être observé par microsonde de Castaing dans certains des précipités à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) (voir chapitre IV paragraphe 2.4). Dans un souci de concision, d'autres clichés MEB réalisés ont été reportés en annexe VI.

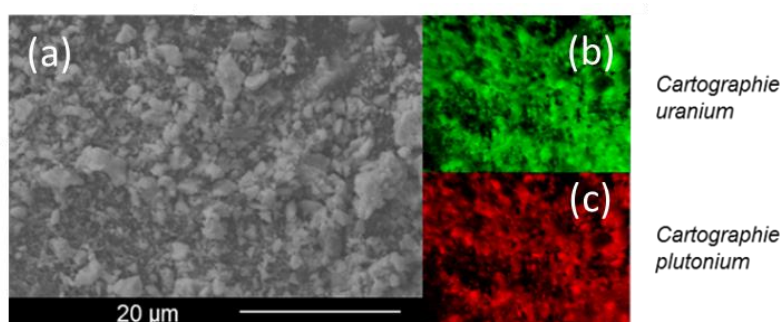


Figure 156 : Micrographie en mode électrons secondaires sur le mélange d'oxydes $[(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2]_{0,15}[(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2]_{0,85}$ obtenu (a), et cartographies uranium (b) et plutonium (c).

Les deux mélanges d'oxydes formés (*après calcination sous air et Ar/H₂*) à partir du précipité obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3, obtenu sans appliquer de mélange particulièrement vigoureux durant l'étape de précipitation ont également été analysés par microscopie électronique à balayage (Figure 157). Le composé issu de la calcination sous air se présente sous la forme de particules encore identifiables constituées de blocs provenant de la décomposition de la phase $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$, sur lesquels sont déposées des petites plaquettes d'oxydes de PuO_2 provenant de la dégradation de $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Ces gros blocs présentent des fissures/trous importants formés lors du traitement thermique. En revanche, ils ne sont plus identifiables à l'issue de la calcination sous Ar/H₂, la poudre étant alors constituée de petites particules sans morphologie particulière avec une taille de quelques micromètres.

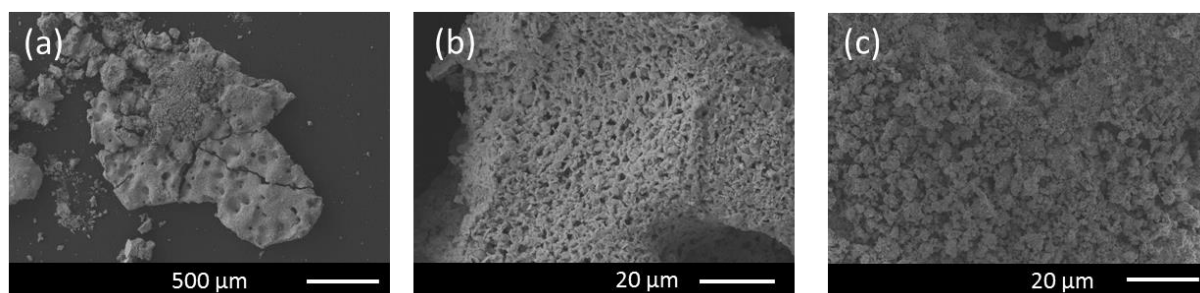


Figure 157 : Micrographies par MEB réalisées sur le mélange d'oxydes U/Pu formés à partir du précipité issu de l'essai OxNCP-UPu-3 après calcination sous air à 800°C (a et b) et après calcination sous Ar/H₂ à 800°C (c).

La granulométrie de ces deux oxydes a également été mesurée (Figure 158). Dans le cas du mélange d'oxydes U_3O_8/PuO_2 obtenu à l'issue de la calcination sous air, trois populations sont observées. Une première population de particules fines centrée vers $7 \mu m$ qui peut être attribuée à un mélange de l'oxyde PuO_2 issu de la calcination des plaquettes fines d'oxalate de plutonium(IV) et de fractions fines des blocs d' U_3O_8 . La deuxième population centrée vers $30 \mu m$ pourrait correspondre aux blocs des composés à base d'uranium(VI) une fois calcinés et également à la dislocation des plus gros blocs des composés à base d'uranium(VI). Enfin, il est à noter la présence de quelques agglomérats d'oxydes d'une taille légèrement inférieure à $200 \mu m$. Le mélange d'oxydes UO_2/PuO_2 obtenu à l'issue de la calcination sous Ar/H_2 ne présente quant à lui qu'une seule population granulométrique étendue et centrée sur $2 \mu m$ en accord avec les micrographies réalisées. Les valeurs de ces deux analyses granulométriques sont résumées dans le Tableau 45.

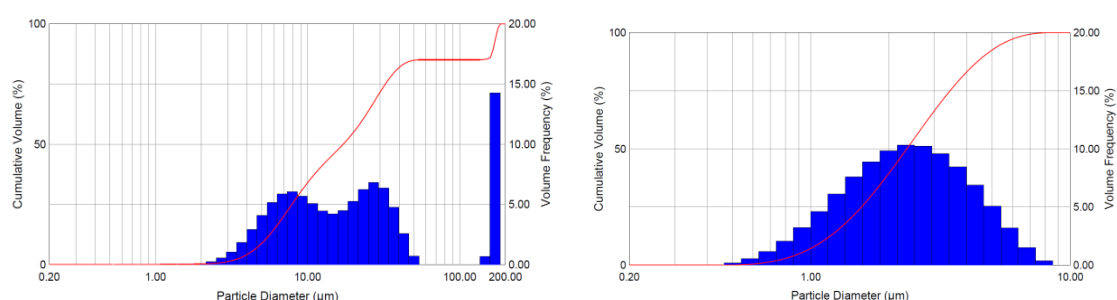


Figure 158 : Analyses granulométriques du mélange d'oxydes U_3O_8/PuO_2 (à gauche) et du mélange d'oxydes UO_2/PuO_2 (à droite) obtenu à partir de la calcination du composé OxNCP-UPu-3 ($[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$) synthétisé à température ambiante et sans agitation vigoureuse).

Les composés issus des précipitations à « haute température » ($T = 50^\circ C$) et « basse température » ($T = 5^\circ C$) lors des essais respectifs OxNCP-UPu-4 et OxNCP-UPu-5 ont également été calcinés sous air dans les mêmes conditions, puis analysés par granulométrie laser. Il apparaît cette fois que les oxydes obtenus sont composés de gros agglomérats. Toutefois, la libération de gaz durant la réduction de l' U_3O_8 en UO_2 durant la seconde calcination sous atmosphère réductrice pourrait permettre de désagglomérer ces oxydes afin d'obtenir un mélange d'oxydes plus homogène en termes de granulométrie.

Tableau 45 : Diamètres moyens en volume des mélanges d'oxydes U_3O_8/PuO_2 et UO_2/PuO_2 obtenus à partir des précurseurs synthétisés à différentes températures.

Précipité organique obtenu à	Oxydes considérés	Dv(10) (μm)	Dv(50) (μm)	Dv(90) (μm)	D[4][3] (μm)
$T_{amb} - OxNCP-UPu-3$	U_3O_8/PuO_2	5	17	166	40
$T = 50^\circ C - OxNCP-UPu-4$	U_3O_8/PuO_2	2	230	440	202
$T = 5^\circ C - OxNCP-UPu-5$	U_3O_8/PuO_2	2	56	436	166
$T_{amb} - OxNCP-UPu-3$	UO_2/PuO_2	1	2	5	2,7

2.4. Surface spécifique et teneur en carbone résiduel

Afin de caractériser les oxydes issus des différents essais, leurs surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET. Etant donné la faible quantité de poudre disponible (< 150 mg), ces échantillons ont été analysés sous krypton. La surface spécifique du composé calciné une première fois sous air (OxNCP-UPu-3) est d'environ $2,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur, bien que faible, reste cohérente vis-à-vis des oxydes composant ce mélange. En effet, l'oxyde U_3O_8 formé par calcination du composé $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ possède une surface spécifique très faible d'environ $0,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (voir chapitre III - paragraphe 6.6). De plus, la littérature indique que la surface spécifique de l'oxyde PuO_2 calciné à cette température est d'environ $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [213]. La valeur mesurée est donc proche de cette dernière.

Les mélanges des oxydes UO_2/PuO_2 obtenus après calcination sous Ar/H_2 pour les essais réalisés à température ambiante (OxNCP-UPu-2 et OxNCP-UPu-3) présentent des surfaces spécifiques d'environ $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont proches et cohérentes étant données les conditions chimiques similaires utilisées pour ces deux essais. L'augmentation de la surface spécifique entre les deux calcinations est attribuée au changement de phase de U_3O_8 vers UO_2 , dégageant une quantité importante d'oxygène, et ainsi créant de la porosité et diminuant la granulométrie telle qu'observée.

La surface spécifique du mélange d'oxydes obtenus après double calcination de l'échantillon OxNCP-UPu-5 synthétisé à basse température ($T = 5^\circ\text{C}$) a également été analysée par BET. Il en résulte alors un mélange d'oxydes métalliques ayant une surface spécifique équivalente ($4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) à celle des mélanges d'oxydes métalliques obtenus à partir de précurseurs synthétisés à température ambiante. Cependant, dans le cas de la précipitation à « haute température » ($T = 50^\circ\text{C}$ - *essai OxNCP-UPu-4*), la surface spécifique mesurée est de $2,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il est alors possible que l'augmentation de la température lors de la précipitation entraîne l'apparition de particules plus larges d'oxalate de plutonium(IV), et donc de particules d'oxydes formés après calcination également plus larges, diminuant la porosité apparente du composé et donc la surface spécifique mesurée.

Il est à noter que la surface spécifique du mélange d'oxydes obtenu à l'issue de l'essai OxNCP-UPu-1 présente une valeur bien plus faible que celle des autres essais ($1,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre environ $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cette diminution s'explique par les quatre calcinations subies par cette poudre contrairement aux autres poudres n'en ayant subi que deux. Les valeurs de surfaces spécifiques mesurées sur ces oxydes sont résumées dans le Tableau 46. **En conclusion, il s'agit de premières valeurs obtenues en l'absence de réelle optimisation du protocole de calcination. Ces valeurs, relativement faibles, restent proches de la gamme de valeur de surface spécifique des oxydes formés à l'heure actuelle dans les procédés de fabrication, comprise entre 4 et $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.**

Tableau 46 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET sous krypton pour les différents oxydes issus des essais U(VI)/Pu(IV).

Essai	Surface spécifique à 800°C ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Essai	Surface spécifique à 800°C ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
OxNCP-UPu-1 <i>calcination sous Ar/H₂</i>	$1,6 \pm 0,5$	OxNCP-UPu-3 <i>calcination sous Ar/H₂</i>	$4,0 \pm 0,5$
OxNCP-UPu-2 <i>calcination sous Ar/H₂</i>	$3,8 \pm 0,5$	OxNCP-UPu-4 <i>calcination sous Ar/H₂</i>	$2,4 \pm 0,5$
OxNCP-UPu-3 <i>calcination sous air</i>	$2,9 \pm 0,5$	OxNCP-UPu-5 <i>calcination sous Ar/H₂</i>	$3,9 \pm 0,5$

Enfin, la teneur en carbone résiduel des mélanges d'oxydes U_3O_8/PuO_2 et UO_2/PuO_2 issus de l'essai OxNCP-UPu-3 (*précipité synthétisé à température ambiante*) a été mesurée par ATG (Analyse ThermoGravimétrique) couplée à un analyseur μGC (Chromatographie Gazeuse) placé en sortie du four de l'ATG pour quantifier l'évacuation du carbone sous forme de CO et CO_2 (Figure 159). L'échantillon a été calciné sous air jusqu'à $1000^\circ C$ à $5^\circ C \cdot min^{-1}$ suivi d'un palier de température à $1000^\circ C$ maintenu pendant une heure. Le carbone structural présent au sein de l'échantillon est alors oxydé puis évacué majoritairement sous forme de CO_2 .

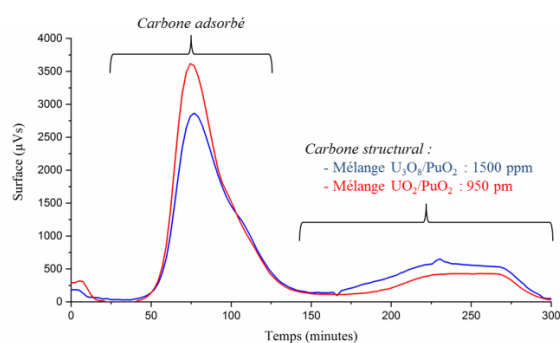


Figure 159 : Analyse de teneur en carbone résiduel sur le mélange d'oxydes obtenu à l'issue de la calcination sous air du composé OxNCP-UPu-3 (en bleu) et sur le mélange d'oxydes après la seconde calcination sous atmosphère réductrice (en rouge).

Dans le cas du mélange d'oxydes d'actinides obtenu après calcination sous atmosphère oxydante, une valeur de carbone résiduel structural de 1500 ppm a été déterminée. Une fraction de l'échantillon, recalciné une nouvelle fois sous atmosphère réductrice pour former le mélange d'oxydes type ' UO_2/PuO_2 ' a également été analysé et une valeur de carbone résiduel structural plus faible de 950 ppm a été mesurée, soit une valeur inférieure à 0,1% de la masse totale de l'oxyde. Ces résultats sont en accord avec les travaux récents de Ziouane *et al.* [96] et Martinez *et al.* [95], montrent que la meilleure manière de limiter le carbone structural au sein d'un matériau est de le calciner une première fois sous atmosphère oxydante puis sous atmosphère réductrice, l'atmosphère oxydante favorisant l'évacuation du carbone sous la forme de dioxyde de carbone gazeux.

L'article de revue de Orr *et al.* [214] sur la décomposition de l'oxalate de plutonium(IV) cite les travaux de Millington *et al.* qui ont noté une valeur de seulement 600 ppm pour un oxyde PuO_2 calciné à $550^\circ C$. La décomposition du complexe $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ pourrait alors expliquer les valeurs de carbone résiduel plus élevées obtenues. Ces mêmes auteurs ont noté une diminution de la contamination en carbone au sein d'un PuO_2 seul de 600 ppm à 200 ppm en augmentant la température de calcination de $550^\circ C$ à $750^\circ C$, mais également une nette diminution de la surface spécifique d'environ $17 m^2 \cdot g^{-1}$ jusqu'à $4 m^2 \cdot g^{-1}$. Il pourrait ainsi être possible de diminuer encore cette teneur carbone résiduel en augmentant la température de calcination. Néanmoins, la surface spécifique du mélange d'oxydes métalliques obtenu dans le cas de cette étude est relativement faible (environ $4 m^2 \cdot g^{-1}$). Ainsi, l'augmentation de la température de calcination n'a pas été retenue comme solution pour diminuer la quantité non négligeable de carbone résiduel. Pour ce faire, il a plutôt été choisi d'augmenter le pourcentage d'oxygène de l'atmosphère de calcination. La dernière étude présentée dans ce manuscrit rapporte l'optimisation de l'étape de conversion en oxyde sous air pour palier d'une part à l'encrassement du four et d'autre part diminuer la contamination en carbone résiduel au sein du mélange d'oxyde.

2.5. Optimisation de la calcination sous air

Ainsi, l'ensemble des premiers essais menés au cours de cette étude ont permis de montrer que le composé obtenu après les deux calcinations est un mélange d'oxydes UO_2/PuO_2 dont les caractéristiques physico-chimiques sont globalement compatibles avec les procédés de fabrication de nouveau combustible MOX. Bien que la calcination sous air ait permis d'éliminer au mieux la matière organique issue du précipité hybride organique-inorganique, il est à souligner que ces calcinations entraînent un fort encrassement des fours tubulaires utilisés, malgré les faibles quantités de précurseurs considérées (inférieures à quelques grammes par essai de calcination).

Cet encrassement entraîne des problèmes pratiques à l'échelle du laboratoire dont une difficulté de maintenir l'étanchéité parfaite du four *via* l'encrassement des joints. Ainsi, si cet encrassement a été observé pour de faibles quantités de matière engagées, la transposition à une plus large échelle, notamment dans un four à vis en continu, implique des optimisations afin de limiter voire d'éliminer ce phénomène de dépôts carbonés.

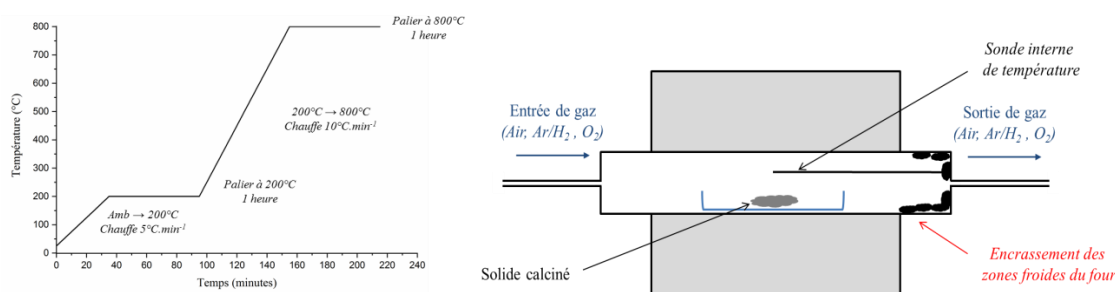


Figure 160 : Protocole de calcination sous atmosphère oxydante (pourcentage d'O₂ compris entre 20% et 60%) après optimisation (à gauche) et schéma du four tubulaire discontinu utilisé (à droite).

La calcination d'un oxalate d'actinide tétravalent sous air n'amenant qu'à peu de dépôt sur les parois froides du four, il est possible d'affirmer que ce phénomène provient principalement de la calcination du composé $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$. L'analyse thermogravimétrique de ce composé montre que la perte de masse la plus importante relevée pour ce composé s'effectue à partir de 200°C, avec une valeur d'environ 40% de la masse initiale mesurée (voir paragraphe 2.1). Initialement, le syn-précipité hybride organique-inorganique a été calciné sous air jusque 800°C à une vitesse de 5°C par minute.

Afin d'évacuer au mieux la matière organique, il a été décidé d'ajouter un palier d'une heure à 200°C et d'augmenter le pourcentage d'oxygène (de 20 à 60%) au sein de l'enceinte du four pour favoriser l'oxydation de la matière organique (Figure 160). En effet, Nissen *et al.* ont montré que la teneur carbone résiduelle d'un PuO₂ obtenu *via* une calcination sous oxygène pur à 500°C est de 1500 ppm, et est nettement inférieure à la valeur de 5000 ppm pour un même composé calciné sous air.

Ces premiers ajustements ont permis globalement d'éviter le problème d'encrassement du four. En effet, le simple ajout d'un palier d'une heure à 200°C durant l'étape de calcination s'est révélé suffisant pour empêcher l'apparition de dépôts de matières carbonées sur la zone d'évacuation des gaz du four tubulaire utilisé (Figure 161).

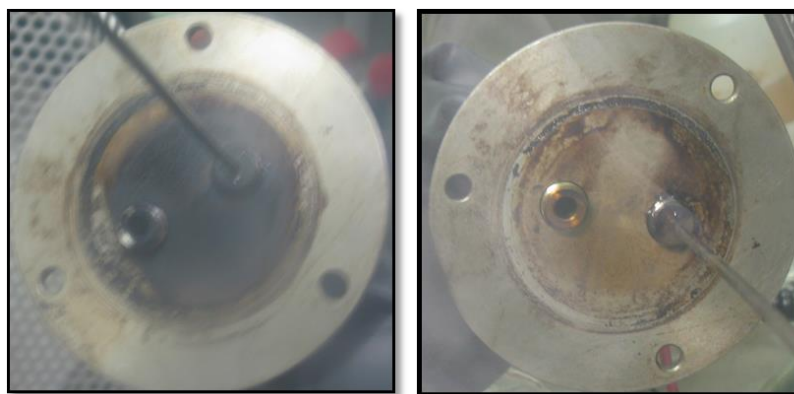


Figure 161 : Enceinte d'évacuation des gaz du four tubulaire après calcination sous air à 800°C d'un composé $[\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2]/[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sous air (OxNCP-UPu-8) sans palier (à gauche) et avec ajout d'un palier à 200°C (à droite).

En termes de caractéristiques physico-chimiques, cette poudre est toujours un mélange d'oxydes type ' U_3O_8 '/' PuO_2 ' (les affinements de paramètres de maille sont présentés en annexe V). Les oxydes obtenus ont par la suite été caractérisés par granulométrie laser et par analyses en carbone résiduel afin de déterminer l'impact de ces changements de protocole de calcination (Tableau 47).

Ces différentes poudres sont constituées de particules d'oxydes fines (de tailles inférieures à 10 μm) en cohérence avec la calcination des plaquettes d'oxalate de plutonium(IV) de petite taille. Cependant, la grande amplitude des valeurs mesurées de diamètres moyens tend à indiquer la présence d'agglomérats au sein des poudres directement obtenues après calcination, quel que soit le pourcentage d'oxygène considéré pour la calcination. Le carbone résiduel au sein de ces oxydes est quant à lui difficilement quantifiable. En effet, le signal mesuré est proche des limites de détection de l'analyseur μGC (Chromatographie Gazeuse) placé en sortie du four de l'ATG. Afin d'obtenir une valeur précise de carbone résiduel, il serait intéressant d'analyser ces poudres par d'autres techniques de mesure tel qu'un analyseur carbone-soufre.

Tableau 47 : Diamètres moyens en volume des précipités pour les mélanges d'oxydes $\text{U}_3\text{O}_8/\text{PuO}_2$ issus des différentes calcinations « optimisées ».

Conditions de calcination et pourcentage d' O_2	Dv(10) (μm)	Dv(50) (μm)	Dv(90) (μm)	D[4][3] (μm)
<i>(Rappel) Pas de palier / 20% O_2</i>	5	17	166	40
Palier à 200°C / 20% O_2	6	62	380	132
Palier à 200°C / 40% O_2	2	9	260	75
Palier à 200°C / 60% O_2	3	57	415	141

Ainsi, l'ajout d'un palier lors de la montée en température à 200°C ainsi que l'augmentation du pourcentage d'oxygène ont permis d'éviter l'encrassement des parois du four et de l'évacuation des gaz lors de la calcination sous air. Il peut ainsi être permis de continuer les optimisations des protocoles de calcination en vue de fournir une poudre la plus compatible possible pour les procédés de fabrication de nouveaux combustibles MOX.

3. Conclusion des transitions en oxyde des précipités issus de la syn-précipitation

Cette partie de l'étude a été consacrée à la transformation en oxyde des composés obtenus par la synprécipitation de mélange U(VI)/An(IV) par les ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone. Il a été décidé de calciner une première fois les composés sous air afin d'éliminer au mieux la matière organique des syn-précipités pour former un mélange d'oxydes de type U_3O_8/AnO_2 (An = Th ou Pu). Ce mélange d'oxyde est alors recalciné une seconde fois sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2) afin de produire un mélange type UO_2/AnO_2 . Cette investigation a débuté par la détermination des températures minimales d'obtention des oxydes ainsi que par l'identification des phases obtenues à l'issue des deux calcinations par couplage d'analyses thermogravimétrique et de diffraction des rayons X haute température.

Ces résultats ont ensuite pu être transposés sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV). Les résultats rapportés dans cette partie constitue alors une étude préliminaire relative aux conditions de procédé et aux caractéristiques du produit de la calcination du syn-précipité en un mélange d'oxyde UO_2/PuO_2 .

Les analyses thermogravimétriques des composés issus des précipités hybrides organique-inorganique à base d'U(VI) et de Pu(IV) (*ou de Th(IV) le simulant*) indiquent que les différentes pertes de masse mesurées résultent globalement d'une combinaison des pertes de masse d'un oxalate d'actinide tétravalent et de celles du complexe à base d'uranium(VI) et de N-cyclohexylpyrrolidone.

La reprise sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2) de l'un des mélanges d'oxydes U_3O_8/PuO_2 a notamment permis d'obtenir un mélange d'une phase minoritaire $(U_{0,97}Pu_{0,03})O_2$ riche en uranium et d'une autre phase majoritaire $(U_{0,48}Pu_{0,52})O_2$ quasi homogène permettant ainsi d'obtenir une poudre finale avec des concentrations en uranium et en plutonium proches de la stœchiométrie initiale des complexes de coordination. Dans la plage de température maximale appliquée de 800-820 °C, et pour un temps de séjour à cette température de l'ordre de l'heure, les mélanges d'oxydes UO_2/PuO_2 sont obtenus sous forme d'une poudre de surface spécifique globalement centrée autour de 4 $m^2.g^{-1}$. De plus, l'analyse thermogravimétrique couplée à un analyseur μGC (Chromatographie Gazeuse) sur un composé obtenu à l'issue des deux calcinations montre que la teneur carbone résiduelle est inférieure à 0,1% de la masse totale de l'oxyde. Bien qu'elles puissent encore être optimisées, ces valeurs restent compatibles avec les critères actuels de fabrication du combustible MOX.

Enfin, l'optimisation du protocole de calcination, notamment *via* l'ajout d'un palier de température à 200°C, ainsi que l'augmentation du pourcentage d'oxygène durant la première calcination du syn-précipité sont des évolutions qui ont permis de diminuer drastiquement l'encrassement des fours et la teneur en carbone résiduel dans les oxydes.

A partir de ces optimisations, ces données acquises dans un four tubulaire discontinu en laboratoire pourraient ainsi être transposées sans risque à un four à vis sur des lots plus importants de quantité de matière. L'étude de la mise en forme de ces oxydes obtenus à partir de la calcination d'un composé précipité par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone pourrait ainsi être amorcée afin de garantir la possibilité d'obtenir une nouvelle pastille de combustible MOX.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'identifier un ligand ou un mélange de ligands permettant la précipitation quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu nitrique en sortie des cycles d'extraction-purification. L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit ont permis de proposer un procédé innovant de co-conversion de ces deux actinides répondant aux enjeux et aux spécificités des cycles envisagés pour les systèmes nucléaires de quatrième génération.

Le premier chapitre a permis de confronter les principaux atouts et inconvénients des différents procédés de conversion des actinides déployés à l'échelle pilote ou industrielle. Cette comparaison met en évidence la difficulté de mettre au point un procédé robuste, sûr et compétitif permettant la précipitation simultanée et quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV). Parmi les procédés de conversion basés sur une étape de précipitation, un petit nombre d'entre eux mettent en œuvre des ligands organiques et la plupart nécessitent une étape d'ajustement valentiel ou des conditions de d'acidité éloignées de celles imposées durant cette étude. En effet, la recherche de ligands organiques capables de précipiter l'uranium et le plutonium sans ajustement valentiel nécessite l'emploi de solutions d'acide concentrées ($[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) afin d'éviter l'hydrolyse du plutonium(IV). Cependant, ces conditions de forte acidité limitent potentiellement les interactions ligand-uranyle. Ainsi, il est apparu que la principale difficulté de cette étude reposait sur l'identification d'un ligand organique capable de précipiter quantitativement l'uranium(VI) en milieu acide concentré.

Pour pallier cette difficulté, la première démarche expérimentale de cette étude, basée sur les résultats d'une synthèse bibliographique, a consisté en une prospection relativement large de ligands organiques pour lesquels les résultats sont présentés dans le chapitre II. Ce screening mené sur plus de 160 molécules appartenant à différentes familles de ligands organiques (acides carboxyliques, amides, amines...), a permis d'estimer leur capacité à précipiter l'ion uranyle en solution aqueuse d'acide nitrique. Le facteur discriminant de cette étude fut l'examen systématique de la réactivité de ligands organiques pour la précipitation de l'uranium(VI) dans des solutions aqueuses d'acide nitrique avec une concentration d'acide nitrique au moins égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour rappel, cette évaluation n'a considéré, dans un premier temps, que le rendement de précipitation de l'uranium(VI) après un temps fixé à 24 heures jugé suffisant pour atteindre l'équilibre. Sur l'ensemble des **168 ligands** envisagés, une grande majorité des molécules organiques n'a pas induit la précipitation de l'uranium(VI) puisque **149 d'entre elles ont abouti à un rendement nul ou inférieur à 10%**.

Il est important de relever que sur les molécules n'ayant pas abouti à une précipitation, une grande partie d'entre elles ne se sont pas solubilisées totalement dans le milieu nitrique. Ainsi, outre la capacité des ligands à récupérer intégralement l'uranium(VI), l'insolubilité des ligands considérés dans l'acide nitrique concentré est l'une des autres principales difficultés de cette étude. Cependant plusieurs molécules intéressantes capables de faire précipiter massivement l'uranium(VI) dans les conditions opératoires retenues ont pu être isolées. Le nombre limité de ligand potentiellement pertinent souligne la réelle difficulté à trouver un précipitant organique efficace de l'ion uranyle en milieu acide.

Dans le chapitre III, l'aptitude à la précipitation des ligands sélectionnés précédemment a été évaluée plus en détails afin notamment d'optimiser le rendement de précipitation, de déterminer les cinétiques de précipitation de l'ion uranyle et d'évaluer leur capacité à précipiter le thorium(IV). Ainsi, parmi les ligands organiques identifiés :

- L'acide dipicolinique, largement étudié dans la littérature, permet une syn-précipitation instantanée de l'uranium(VI) et du thorium(IV). Cependant, la solubilité relativement élevée des phases formées empêche d'atteindre une précipitation quantitative de ces deux cations.
- Les dérivés de dihydroxybenzoquinone (acide chloranilique et tétrahydroxybenzoquinone) permettent une précipitation quasi-quantitative de l'uranium(VI) et une précipitation instantanée du thorium(IV) en milieu faiblement acide mais ces molécules sont faiblement robustes vis-à-vis de la température et de l'acidité.
- L'adamantane acétamide précipite quantitativement l'uranium(VI) dans une phase robuste en milieu acide nitrique. La transposition à d'autres éléments a permis de montrer que ce ligand est sélectif des degrés hexavalents, le plutonium(VI) étant également précipité massivement, à l'inverse du thorium(IV) et des lanthanides(III).

Finalement, malgré des rendements de précipitation de l'uranium(VI) très élevés, ces ligands organiques possèdent pour la plupart deux inconvénients majeurs. D'une part, ces molécules sont très peu solubles dans l'eau, impactant fortement la compacité du procédé proposé. D'autre part, les cinétiques de précipitation de l'ion UO_2^{2+} sont lentes dans la plupart des systèmes, ce qui nécessiterait alors des temps de séjour en réacteur très longs pour atteindre une précipitation quantitative.

Ainsi, pour répondre à la problématique posée, un mélange des deux derniers systèmes d'intérêt (**l'acide oxalique** et **la N-cyclohexylpyrrolidone**) a été mis en œuvre pour permettre une syn-précipitation quantitative, rapide, et sans ajustement valentiel de l'uranium et du plutonium dont les principaux résultats ont été présentés dans le chapitre IV. Une étude préliminaire menée avec le thorium(IV), utilisé comme simulant du plutonium(IV), a permis de définir une large gamme de conditions chimiques (acidité nitrique, excès de ligands) permettant cette syn-précipitation quantitative et rapide, laissant en moyenne moins de 200 mg.L⁻¹ d'uranium(VI) et 1 mg.L⁻¹ de thorium(IV) dans les filtrats. Les caractérisations structurales ont également permis de confirmer la syn-précipitation et donc de démontrer que ce couple de ligands est « sélectif » puisque seule la formation des phases $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ et de l'oxalate de thorium $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ a été observée.

A partir de l'ensemble de ces résultats, la transposition au plutonium(IV) a été entreprise sur l'installation ATALANTE et les essais menés ont permis de confirmer que la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/NCP est quantitative, les filtrats après précipitation contenant moins de 200 mg.L⁻¹ d'U(VI) et moins de 50 mg.L⁻¹ de Pu(IV). De plus, le suivi des teneurs résiduelles au cours du temps permet de confirmer que la syn-précipitation U(VI)/Pu(IV) par le couple acide oxalique/NCP est un phénomène très rapide (< 5 minutes). La morphologie du précipité $[UO_2(NCP)_2(NO_3)_2]/[Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$ synthétisé à température ambiante est similaire à celle du précipité obtenu lors des essais en thorium(IV). Ainsi, des particules d'uranium(VI) d'une taille variable entre 30 µm et plus de 100 µm sont mélangées intimement à des fines plaquettes d'oxalate de plutonium(IV) d'une taille inférieure à 10 µm. Dans tous les cas, la filtrabilité apparente des précipités formés au cours des différents essais est relativement bonne.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a été consacré à l'étude du traitement thermique en oxyde des composés obtenus par la syn-précipitation de mélange U(VI)/An(IV) par les ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone. Les composés ont été calcinés sous air dans un premier temps afin d'éliminer au mieux la matière organique des syn-précipités et former un mélange d'oxydes de type U_3O_8/AnO_2 (An = Th ou Pu).

Dans un second temps, ces oxydes ont été recalcinés sous atmosphère réductrice (Ar/5% H_2) afin de produire un mélange type UO_2/AnO_2 . Cette reprise sous atmosphère réductrice de l'un des mélanges d'oxydes U_3O_8/PuO_2 a notamment permis d'obtenir un mélange de phases type $(U_x,Pu_{1-x})O_2$ relativement homogènes en uranium et en plutonium. Dans la plage de température maximale appliquée de 800-820 °C, et pour un temps de séjour à cette température de l'ordre de l'heure, les mélanges d'oxydes UO_2/PuO_2 sont obtenus sous forme d'une poudre de surface spécifique d'environ de 4 m².g⁻¹. De plus, la teneur carbone résiduelle des oxydes ainsi obtenus est inférieure à 0,1% de la masse totale de l'oxyde. Bien qu'elles puissent encore être optimisées, les caractéristiques physico-chimiques de ces poudres oxyde sont compatibles avec les spécifications des matières premières mises en œuvre pour la fabrication du combustible MOX.

Ces travaux de thèse ont permis de jeter les bases du développement d'un procédé innovant de conversion de l'uranium(VI) et du plutonium(IV). Cependant, pour faire suite à ce travail il serait intéressant de poursuivre l'étude du système acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone. Alors que le comportement de l'acide oxalique a été fortement étudié dans la littérature, celui de la N-cyclohexylpyrrolidone n'est pas complètement connu à ce jour.

Bien que la tenue à la radiolyse de ce complexant organique ait été étudiée dans la littérature, il serait tout de même intéressant d'entreprendre l'étude de la radiolyse de la phase d'intérêt $UO_2(NCP)_2(NO_3)_2$ formée avec l'uranium(VI) afin d'en maîtriser la robustesse et d'identifier les possibles produits de dégradation. Peu d'informations sont disponibles sur la phase formée entre les actinides(IV) et la NCP. Bien qu'elle n'ait pas été observée dans les conditions retenues, il serait intéressant d'en entreprendre une caractérisation complète. En revanche, il a été montré durant cette étude que la N-cyclohexylpyrrolidone pouvait précipiter le néodyme(III) en milieu faiblement acide. L'extension à d'autres cations permettrait une compréhension exhaustive des conditions de formation des différents précipités. L'ensemble de ces phases pourrait être caractérisé afin de déterminer leurs structures cristallines et leurs solubilités.

D'un point de vue procédé, l'utilisation du couple de ligands acide oxalique/N-Cyclohexylpyrrolidone est une voie de co-gestion des actinides permettant potentiellement de répondre aux différents enjeux de la génération IV de réacteurs, dont les premiers résultats obtenus dans cette étude sont à approfondir. Bien que les conditions chimiques retenues permettent de garantir une précipitation rapide et quantitative des deux cations considérés, l'optimisation de certains paramètres (temps de mûrissement, vitesse d'ajout des réactifs, choix du réacteur de précipitation etc.) couplée à une étude approfondie des mécanismes de germination/croissance des phases précipités pourrait permettre d'aboutir à un syn-précipité présentant la morphologie et la granulométrie les plus adaptées aux étapes ultérieures de séparation liquide/solide.

Enfin, le traitement thermique en oxyde des précipités obtenus par syn-précipitation présenté dans le chapitre V est également à approfondir, notamment *via* la détermination des mécanismes réactionnel de décomposition thermique de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$. Bien que les premiers échantillons de poudre obtenus présentent des caractéristiques physico-chimiques en accord avec les critères de mise en forme du combustible actuel, d'autres paramètres (temps de calcination, température de calcination, etc.) peuvent être optimisés. L'étude de la mise en forme de ces oxydes pourrait ainsi être amorcée *via* les procédés classiques de mise en forme par pressage ou par l'utilisation de procédés innovants, notamment par coulage gélification développé à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) dans le cadre des travaux de thèse de Séverin Chaigne [215]. L'étude du frittage des pastilles obtenues pourrait être réalisée par la suite soit sur les poudres UO_2/PuO_2 soit directement sur le mélange $\text{U}_3\text{O}_8/\text{PuO}_2$ obtenu après calcination sous atmosphère oxydante, ce qui permettrait de s'affranchir de la seconde étape de calcination. L'ensemble de ces études permettraient de garantir la possibilité d'obtenir une nouvelle pastille de combustible MOX.

De manière générale, il serait également intéressant de reprendre l'étude de certaines familles de composés sélectionnés lors du screening. Ainsi, la synthèse organique de molécules dérivées des dihydroxybenzoquinone permettrait de vérifier l'impact des groupements fonctionnels sur les rendements de précipitation de l'ion uranyle. Ces composés permettent une syn-précipitation quantitative de l'uranium(VI) et du thorium(IV) dans deux phases distinctes. Outre l'approfondissement possible des caractérisations structurales sur ces composés, il pourrait être possible d'orienter les recherches vers une co-cristallisation de ces deux éléments au sein d'une même phase cristalline, à l'instar de l'acide dipicolinique.

Enfin, l'ensemble de ces ligands organiques peuvent être envisagés dans le cas de procédés de conversion en rupture totale avec les procédés actuels mis en œuvre. En effet, les résultats obtenus avec l'adamantane acétamide ont permis de montrer une précipitation de l'uranium(VI) en milieu acide nitrique dans un solvant organique. Cette solubilisation permettait d'envisager, par exemple, une précipitation de l'uranium(VI) par les différents ligands identifiés soit par mélange de solvants miscibles soit par transfert de phase dans le cas de solvants immiscibles.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, and S. Grandjean, "Actinide oxalates, solid state structures and applications", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266–267, pp. 28–68, **2014**.
- [2] C. J. Mandleberg, K. E. Francis, and R. Smith, "The Solubility of Plutonium Trifluoride, Plutonium Tetra-fluoride, and Plutonium(IV) Oxalate in Nitric Acid Mixtures", *J. Chem. Soc.*, pp. 2464–2468, **1961**.
- [3] I. L. Jenkins, F. H. Moore, and M. J. Waterman, "X-Ray powder crystallographic data on plutonium and other oxalates - II", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 27, pp. 81–87, **1965**.
- [4] R. Bressat, B. Claudel, and Y. Trambouze, "Relations d'isomorphisme dans la série des oxalates hydratés de thorium et d'uranium", *J. Ch. Phys.*, vol. 60, pp. 1265–1269, **1963**.
- [5] M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskij, and Y. T. Struchkov, "Crystal structure of neptunium(IV) oxalate hexahydrate $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Radiokhimiya*, vol. 39 (5), pp. 419–422, **1997**.
- [6] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, and S. Grandjean, "Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network : From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates", *J. Solid State Chem.*, vol. 181, pp. 1899–1908, **2008**.
- [7] B. Haidon, "Synthèse de complexes d'actinides à propriétés physico-chimiques contrôlées pour la fabrication de combustibles oxyde", Université de Lille 1, **2017**.
- [8] A.-L. Vitart, "Influence de paramètres physico-chimiques sur la cristallisation d'oxalates de lanthanides et d'actinides, précurseurs d'oxydes : orientation des microstructures", Université Lille 1, **2014**.
- [9] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, and F. Abraham, "Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide", *J. Alloys Compd.*, vol. 444–445, pp. 594–597, **2007**.
- [10] G. Leturcq, S. Costenoble, and S. Grandjean, "Uranyl Oxalate Solubility", in *Atalante 2008*, **2008**, pp. 1–4.
- [11] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomènech, and O. Tochiyama, *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected Organic Ligands*. **2005**.
- [12] C. Sorel, "Note technique CEA, SEM/9", **1999**.
- [13] D. Y. Chung, E. H. Kim, E. H. Lee, and J. H. Yoo, "Solubility of rare earth oxalate in oxalic and nitric acid media", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 4 (4), pp. 277–284, **1998**.
- [14] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, and S. Grandjean, "Single crystal synthesis methods dedicated to structural investigations of very low solubility mixed-actinide oxalate coordination polymers", *Cryst. Growth Des.*, vol. 12 (11), pp. 5447–5455, **2012**.
- [15] G. Koch, *Transurane: Teil C: Die Verbindungen*. **1972**.
- [16] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, and F. Abraham, "X-Ray Diffraction and μ -Raman Investigation of the Monoclinic-Orthorhombic Phase Transition in $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Solid Solutions", *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 1921–1931, **2010**.

- [17] C. Mesmin, A. Hanssens, P. Blanc, C. Madic, and M. F. Debreuille, "Procédé de coprecipitation d'actinides et procédé de préparation d'oxydes mixtes - WO 02/28778 A1", 2001.
- [18] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, and S. Grandjean, "U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalato complexes : Part II - Substitution of U(IV) for Ln(III) in the new oxalates $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Gd)", *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 3055–3065, **2005**.
- [19] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, and S. Grandjean, "U (IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalato complexes : Part I - Substitution of Ln(III) for U(IV) from the new oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 3046–3054, **2005**.
- [20] B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, and S. Grandjean, "U(IV)/Ln(III) mixed site in polymetallic oxalato complexes - Part III", *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 4029–4036, **2006**.
- [21] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, and S. Grandjean, "Crystal Growth and First Crystallographic Characterization of Mixed Uranium(IV) – Plutonium(III) Oxalates", *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 4941–4949, **2013**.
- [22] S. Grandjean, A. Beres, C. Maillard, and J. Rousselle, "Method for Coprecipitation of Actinides in Different Oxidation States and Method for preparation of Mixed Compounds of Actinides - WO 2005/119699", 2005.
- [23] T. R. Varga, M. Sato, Z. Fazekas, M. Harada, Y. Ikeda, and H. Tomiyasu, "New uranyl nitrate complex with N-cyclohexyl-2-pyrrolidone: A promising candidate for nuclear fuel reprocessing", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 3, pp. 637–639, **2000**.
- [24] T. R. Varga, A. C. Bényei, Z. Fazekas, H. Tomiyasu, and Y. Ikeda, "Molecular and crystal structure of bis(N-cyclohexyl-2-pyrrolidone)dioxouranium (VI) nitrate", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 342, pp. 291–294, **2003**.
- [25] Y. Ikeda, E. Wada, M. Harada, T. Chikazawa, T. Kikuchi, H. Mineo, Y. Morita, M. Nogami, and K. Suzuki, "A study on pyrrolidone derivatives as selective precipitant for uranyl ion in HNO_3 ", *J. Alloys Compd.*, vol. 374 (1–2), pp. 420–425, **2004**.
- [26] K. Takao, K. Noda, M. Nogami, Y. Sugiyama, M. Harada, Y. Morita, K. Nishimura, and Y. Ikeda, "Solubility of Uranyl Nitrate Precipitates with N-Alkyl-2-pyrrolidone Derivatives (Alkyl = n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, and Cyclohexyl)", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 46 (10), pp. 995–999, **2009**.
- [27] Y. Morita, Y. Kawata, H. Mineo, N. Koshino, N. Asanuma, Y. Ikeda, K. Yamasaki, T. Chikazawa, Y. Tamaki, and T. Kikuchi, "A Study on Precipitation Behavior of Plutonium and Other Transuranium Elements with N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone for Development of a Simple Reprocessing Process", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 44 (3), pp. 354–360, **2007**.
- [28] N. Koshino, M. Harada, Y. Morita, T. Kikuchi, and Y. Ikeda, "Development of a simple reprocessing process using selective precipitant for uranyl ions - fundamental studies for evaluating the precipitant performance", *Prog. Nucl. Energy*, vol. 47 (1–4), pp. 406–413, **2005**.
- [29] S. Y. Kim, K. Takao, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Kawata, Y. Morita, K. Nishimura, and Y. Ikeda, "Molecular and crystal structures of plutonyl(VI) nitrate complexes with N-alkylated 2-pyrrolidone derivatives: Cocrystallization potentiality of U(VI) and Pu(VI)", *Cryst. Growth Des.*, vol. 10 (5), pp. 2033–2036, **2010**.
- [30] K. Yamasaki, T. Chikazawa, Y. Tamaki, T. Kikuchi, M. Hanzawa, Y. Morita, and Y. Ikeda,

- "Development of a simple reprocessing process using selective precipitant for uranyl ions - Engineering Studies on systems for precipitating and separating -", *Prog. Nucl. Energy*, vol. 47 (1–4), pp. 414–419, **2005**.
- [31] Y. Morita, K. Takao, S.-Y. Kim, Y. Kawata, M. Harada, M. Nogami, K. Nishimura, and Y. Ikeda, "Development of Advanced Reprocessing System Based on Precipitation Method Using Pyrrolidone Derivatives as Precipitants", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 46 (12), pp. 1129–1136, **2009**.
- [32] H. Kazama, S. Tsushima, Y. Ikeda, and K. Takao, "Molecular and Crystal Structures of Uranyl Nitrate Coordination Polymers with Double-Headed 2-Pyrrolidone Derivatives", *Inorg. Chem.*, vol. 56 (21), pp. 13530–13534, **2017**.
- [33] K. L. Nash and G. J. Lumetta, *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment*, Limited, W. **2011**.
- [34] K.-A. H. Kubatko, K. B. Helean, A. Navrotsky, and P. C. Burns, "Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals", *Science*, vol. 302 (5648), pp. 1191–1193, **2003**.
- [35] P. C. Burns and K.-A. Hughes, "Studtite, $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$: The first structure of a peroxide mineral", *Am. Mineral.*, vol. 88, pp. 1165–1168, **2003**.
- [36] P. F. Weck, E. Kim, C. F. Jové-Colón, and D. C. Sassani, "Structures of uranyl peroxide hydrates: a first-principles study of studtite and metastudtite", *Dalt. Trans.*, vol. 41 (32), p. 9748, **2012**.
- [37] F. Clarens, J. De Pablo, I. Díez-Perez, I. Casas, J. Gimenez, and M. Rovira, "Formation of studtite during the oxidative dissolution of UO_2 by hydrogen peroxide: A SFM study", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38 (24), pp. 6656–6661, **2004**.
- [38] F. Clarens, J. De Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quiñones, and A. Martínez-Esparza, "The oxidative dissolution of unirradiated UO_2 by hydrogen peroxide as a function of pH", *J. Nucl. Mater.*, vol. 345, pp. 225–231, **2005**.
- [39] G. Sattonnay, C. Ardois, C. Corbel, J. F. Lucchini, M. F. Barthe, F. Garrido, and D. Gosset, "Alpha-radiolysis effects on UO_2 alteration in water", *J. Nucl. Mater.*, vol. 288 (1), pp. 11–19, **2001**.
- [40] M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M. P. Feth, H. Bertagnolli, and W. Döbelin, "Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO_2 nuclear fuel during leaching experiments", *J. Nucl. Mater.*, vol. 306, pp. 202–212, **2002**.
- [41] T. Sato, "Uranium Peroxide Hydrates", *Naturwissenschaften*, vol. 48 (21), p. 668, **1961**.
- [42] R. Thomas, M. Rivenet, E. Berrier, I. de Waele, M. Arab, D. Amaraggi, B. Morel, and F. Abraham, "Thermal decomposition of $(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination", *J. Nucl. Mater.*, vol. 483, pp. 149–157, **2017**.
- [43] G. A. Fugate and J. D. Navratil, "Plutonium Peroxide in Process Chemistry: Oxidation State, Coordination Chemistry, and Solubility", in *Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century*, vol. 933, American Chemical Society, **2006**, pp. 11–167.
- [44] P. G. Hagan and F. J. Miner, "Plutonium Peroxide Precipitation: Review and Current Research", *Actinide Separations*. pp. 5–67, 1980.
- [45] J. A. Leary, "Studies on the preparation, properties and composition of plutonium peroxide", *Los Alamos Sci. Lab. Univ. Calif.*, **1965**.

- [46] B. Bastide and A. Floreancig, "Procédé de fabrication de pastilles combustibles nucléaires frittées à partir de solutions précipitées à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu acide - Brevet 0 491 635 A1", 1991.
- [47] H. Nicolas, "Synthèse et caractérisation structurale de complexes de plutonium à base de ligands peroxyde et peroxy-oxalate", Université de Lille, **2020**.
- [48] E. H. P. Cordfunke, "On the uranates of ammonium - The ternary system $\text{NH}_3\text{-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24 (1960), pp. 303–307, **1962**.
- [49] P. C. Debets and B. O. Loopstra, "On the uranates of ammonium - X-Ray investigation of the compounds in the system $\text{NH}_3\text{-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 25 (1962), pp. 945–953, **1963**.
- [50] M. E. A. Hermans and T. Markenstein, "Ammonium uranates and UO_3 -hydrates-ammoniates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 25 (4), pp. 461–462, **1963**.
- [51] H. W. W. Adrian and A. Van Tets, "A Low-Temperature Neutron and X-ray Diffraction Study of $\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Cryst.*, (33), pp. 2997–3000, **1977**.
- [52] W. I. Stuart and T. L. Whateley, "Composition and structure of ammonium uranates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 31 (6), pp. 1639–1647, **1969**.
- [53] A. Perez, "Production of yellow cake and uranium fluorides - Du concentré d'uranium à l'hexafluorure", **1980**, p. 201.
- [54] R. Eloirdi, D. Ho Mer Lin, K. Mayer, R. Caciuffo, and T. Fanghänel, "Investigation of ammonium diuranate calcination with high-temperature X-ray diffraction", *J. Mater. Sci.*, vol. 49 (24), pp. 8436–8443, **2014**.
- [55] V. G. Balakhonov, F. A. Dorda, V. S. Zagumennov, V. V. Lazarchuk, A. K. Ledovskikh, V. A. Matyukha, E. O. Portnyagina, and V. V. Tinin, "Influence of urea concentration in nitric acid solutions of uranium on precipitation of ammonium polyuranates with ammonia", *Radiochemistry*, vol. 46 (5), pp. 475–478, **2004**.
- [56] J. Charvillat, "Note technique SEMP : Elaboration d'oxydes U et Pu : Synthèse bibliographique et comparaison des procédés de conversion nitrate-oxyde". 1996.
- [57] M. D. Eckenrode, "An analysis of plutonium accountability in the coprecal process", **1985**.
- [58] D. L. Clark, D. E. Hobart, and M. P. Neu, "Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry", *Chem. Rev.*, vol. 95 (1), pp. 25–48, **1995**.
- [59] C. L. Christ, J. R. Clark, and H. T. Evans, "Crystal Structure of Rutherfordine UO_2CO_3 ", *Science (80-)*, vol. 121 (3144), pp. 472–473, **1955**.
- [60] K. Mereiter, "The Crystal-Structure of Liebigite, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ", *Tschermaks Mineral. Und Petrogr. Mitteilungen*, vol. 30 (4), pp. 277–288, **1982**.
- [61] A. Coda, A. Della Guista, and V. Tazzoli, "The Structure of Synthetic Andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 5.6$)", *Acta Crystallogr. Sect. B.*, vol. 37, pp. 1496–1500, **1981**.
- [62] R. Graziani, G. Bombieri, and E. Forsellini, "Crystal Structure of Tetra-ammonium Uranyl Tricarbonate", *J.C.S. Dalt.*, vol. 2, pp. 2059–2061, **1972**.
- [63] R. Marquart, G. Hoffmann, and F. Weigel, "Preparation and properties of complex carbonates of hexavalent actinides", *J. Less-Common Mater.*, vol. 91, pp. 119–127, **1983**.

- [64] Y. Pan, C. Ma, and N. Hsu, "The conversion of UO_2 via ammonium uranyl carbonate : study of precipitation, chemical variation and powder properties", *J. Nucl. Mater.*, vol. 99 (1981), pp. 135–147.
- [65] A. Marajofsky, L. Perez, and J. Celora, "On the dependence of characteristics of powders on the AUC process parameters", *J. Nucl. Mater.*, vol. 178 (2–3), pp. 143–151, **1991**.
- [66] E. H. Kim, J. J. Park, J. H. Park, I. S. Chang, C. S. Choi, and S. D. Kim, "Thermal decomposition kinetics of ammonium uranyl carbonate", *J. Nucl. Mater.*, vol. 209 (3), pp. 294–300, **1994**.
- [67] J. de Sanoit, "Etude de nouvelles méthodes de précipitation de l'U(VI) et du Pu(VI) pour la préparation de combustibles mixtes", CEA, **1990**.
- [68] R. E. Lerch and R. E. Norman, "Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry", *Radiochim. Acta*, vol. 36, pp. 75–88, **1984**.
- [69] P. A. Haas, "A Comparison of Processes for the Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-Grade UO_2 ", *Nucl. Technol.*, vol. 81 (3), pp. 393–406, **1988**.
- [70] R. Taylor, *Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel*, Woodhead P. **2015**.
- [71] T. Numao, H. Nakayashiki, N. Arai, S. Miura, H. Nakamura, and I. Tanaka, "Results of active test of uranium-plutonium co-denitration facility at Rokkasho Reprocessing Plant", in *Global 2007 International Conference*, **2007**.
- [72] P. A. Haas, R. D. Arthur, and W. B. Stines, *Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxides for Nuclear Fuel Fabrication*. **1981**.
- [73] G. Brambilla, P. Gerontopoulos, and D. Neri, "The SNAM process for the preparation of ceramic nuclear fuel microsphere: laboratory studies", *Energ. Nucl. (Milan)*, vol. 17 (4), pp. 217–224, **1970**.
- [74] P. Naefe and E. Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by an External Gelation Process", *Nucl. Technol.*, vol. 42, pp. 163–172, **1979**.
- [75] H. D. Ringel and E. Zimmer, "The external gelation process of thorium process for preparation of ThO_2 and $(\text{Th,U})\text{O}_2$ fuel kernels", *Nucl. Technol.*, vol. 45, pp. 287–298, **1979**.
- [76] A. C. Robisson, J. Dauby, S. Grandjean, G. Benay, and G. Modolo, "Microspheres Prepared by Internal Gelation – Understanding of HMTA and urea reactions", in *Atalante 2008*, **2008**, pp. 1–4.
- [77] T. Van Der Plas, A. J. Noothout, and M. E. A. Hermans, "Basic studies related to the development of the sol-gel process", in *Fuel cycles of high temperature gas-cooled reactors*, **1965**, pp. 275–288.
- [78] A.-C. Robisson, J. Dauby, C. Dumont-Shintu, E. Machon, and S. Grandjean, "Actinide Co-Conversion by Internal Gelation", *MRS Proc.*, vol. 986, pp. 903–986, **2006**.
- [79] G. Benay, G. Modolo, A. C. Robisson, and S. Grandjean, "Microspheres Prepared by Internal Gelation for Actinide Co-Conversion - Influence of Organic Precursors in Initial Solution on Structure during Thermal Treatment", in *Atalante 2008*, **2008**, pp. 1–4.
- [80] V. N. Vaidya, S. K. Mukerjee, J. K. Joshi, R. V. Kamat, and D. D. Sood, "A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.*, vol. 148 (3), pp. 324–331, **1987**.

- [81] P. Vitorge, *Chimie des actinides*. Techniques de l'Ingénieur, **1999**.
- [82] L. R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, and J. J. Katz, *Chemistry of Actinide and Transactinide Elements - Fourth Edition*. **2010**.
- [83] R. Sylva and M. R. Davidson, "The Hydrolysis of Metal Ions - Part 2 Dioxouranium(VI)", *Dalt. Trans.*, (3), pp. 465–471, **1976**.
- [84] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, and C. Volkringer, "The crystal chemistry of uranium carboxylates", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266–267, pp. 69–109, **2014**.
- [85] P. C. Burns, R. C. Ewing, and M. L. Miller, "Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of U^{6+} phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel", *J. Nucl. Mater.*, vol. 245 (1), pp. 1–9, **1997**.
- [86] N. C. Jayadevan and D. M. Chackraburttu, "The Crystal and Molecular Structure of Uranyl Oxalate Trihydrate", *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 28, pp. 3178–3182, **1972**.
- [87] C. De Stefano, A. Gianguzza, D. Milea, A. Pettignano, and S. Sammartano, "Sequestering ability of polyaminopolycarboxylic ligands towards dioxouranium(VI) cation", *J. Alloys Compd.*, vol. 424, pp. 93–104, **2006**.
- [88] D. A. H. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C. C. Sorrell, "The Effects of Carboxylic Acids on the Aqueous Dispersion and Electrophoretic Deposition of ZrO_2 ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 235–244, **2012**.
- [89] P. Mikheev, L. N. Auerman, L. A. Rumer, R. A. D'yachkova, and V. I. Spitsyn, "Reduction of plutonium to the bivalent state", *Russ Chem Bull*, vol. 31, pp. 720–721, **1982**.
- [90] Y. M. Kiselev, M. V. Nikonov, V. D. Dolzhenko, A. Y. Ermilov, I. G. Tananaev, and B. F. Myasoedov, "On existence and properties of plutonium(VIII) derivatives", *Radiochim. Acta*, vol. 102 (3), pp. 227–237, **2014**.
- [91] S. Ahrland, K. W. Bagnall, D. Brown, R. M. Dell, S. H. Eberle, and C. Keller, *The Chemistry of the Actinides*. **1973**.
- [92] R. Knopp, V. Neck, and J. I. Kim, "Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium(IV)", *Radiochim. Acta*, vol. 86 (3–4), pp. 101–108, **1999**.
- [93] Y. Suzuki, T. Nankawa, A. J. Francis, and T. Ohnuki, "Redox behavior of Ce(IV)/Ce(III) in the presence of nitrilotriacetic acid: A surrogate study for An(IV)/An(III) redox behavior", *Radiochim. Acta*, vol. 98 (7), pp. 397–402, **2010**.
- [94] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32 (5), pp. 751–767, **1976**.
- [95] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, and N. Dacheux, "From uranium(IV) oxalate to sintered UO_2 : Consequences of the powders' thermal history on the microstructure", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35 (16), pp. 4535–4546, **2015**.
- [96] Y. Ziouane, B. Arab-Chapelet, C. Tamain, S. Lalleman, T. Delahaye, and G. Leturcq, "Speciation of residual carbon contained in UO_2 ", *J. Solid State Chem.*, vol. 244, pp. 45–51, **2016**.
- [97] G. Silver, "Plutonium Oxalates as Sources of Plutonium Dioxide", **1943**.
- [98] J.-L. Guillet, Y. Guérin, and B. Bonin, *Les combustibles nucléaires - Monographie CEA de la Direction de l'énergie nucléaire*. **2008**.

- [99] E. Collins, S. Voit, and R. Vedder, "Evaluation of Co-precipitation Processes for the Synthesis of Mixed-Oxide Fuel Feedstock Materials", **2011**.
- [100] B. O. Loopstra, "The structure of β -U₃O₈", *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 26 (5), pp. 656–657, **1970**.
- [101] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, and P. Glatzel, "Chemical state of complex uranium oxides", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111 (25), **2013**.
- [102] B. O. Loopstra, "The Phase Transition in α -U₃O₈ at 210°C", *J. Appl. Cryst.*, vol. 3, pp. 94–96, **1970**.
- [103] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J. C. Nièpce, and G. Calvarin, "Neutron diffraction study of the in situ oxidation of UO₂", *Inorg. Chem.*, vol. 48 (16), pp. 7585–7592, **2009**.
- [104] L. Lynds, W. A. Young, J. S. Mohl, and G. G. Libowitz, "X-Ray and Density Study of Nonstoichiometry in Uranium Oxides", *Nonstoichiom. Compd.*, vol. 39, pp. 5–58, **Jan. 1963**.
- [105] C. Guéneau, C. Chatillon, and B. Sundman, "Thermodynamic modelling of the plutonium-oxygen system", *J. Nucl. Mater.*, vol. 378 (3), pp. 257–272, **2008**.
- [106] F. H. Ellinger, W. N. Miner, D. R. O'Boyle, and F. W. Schonfeld, "Constitution of Plutonium alloys - Los Alamos Scientific Laboratory Report", **1968**.
- [107] V. K. Tripathi and R. Nagarajan, "Sol – Gel Synthesis of High-Purity Actinide Oxide ThO₂ and Its Solid Solutions with Technologically Important Tin and Zinc Ions", *Inorg Chem*, vol. 55, pp. 12798–12806, **2016**.
- [108] M. Wulff and G. H. Lander, "Magnetic structure and Pu ground state in β - Pu₂O₃", *J. Chem. Phys.*, vol. 89 (5), pp. 3295–3299, **Sep. 1988**.
- [109] S. Grandjean, "Note technique SEMP : Procédé de co-conversion en oxyde de l'uranium et du plutonium : Synthèse bibliographique pour la période 1994-2000". 2000.
- [110] M. Lecomte and B. Bonin, *Le traitement-recyclage du combustible usé - Monographie CEA de la Direction de l'énergie nucléaire*. **2008**.
- [111] M. L. Watson, "Staining of Tissue Sections for Electron Microscopy with Heavy Metals", *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, vol. 4, pp. 475–478, **1958**.
- [112] V. Gonzalez, R. M. Rojas, and J. Bermudez, "Formation of uranium mixed oxides from thermal decomposition of uranyl propionate complexes", *J. Therm. Anal.*, vol. 15, pp. 361–368, **1979**.
- [113] Y. A. Medvedkov, M. S. Grigor'ev, L. B. Serezhkina, E. F. Rogalev, D. V. Pushkin, and V. N. Serezhkin, "Synthesis and X-ray diffraction study of uranyl malonate monohydrate", *Radiochemistry*, vol. 59 (2), pp. 113–118, **2017**.
- [114] A. V. Savchenkov, A. V. Vologzhanina, A. O. Dmitrienko, Y. V. Zubavichus, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina, and V. N. Serezhkin, "Crystal structures of uranyl complexes with isobutyrate and isovalerate anions", *Dalt. Trans.*, vol. 4 (3), **2018**.
- [115] I. Mihalcea, N. Henry, and T. Loiseau, "Revisiting the uranyl-phthalate system: Isolation and crystal structures of two types of uranyl-organic frameworks (UOF)", *Cryst. Growth Des.*, vol. 11 (5), pp. 1940–1947, **2011**.
- [116] M. H. Yap, K. L. Fow, and G. Z. Chen, "Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures", *Green Energy Environ.*, vol. 2 (3), pp. 218–245, **2017**.

- [117] S. Fordham, X. Wang, M. Bosch, and Z. Hong-Cai, "Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications", *Struct. Bond.*, vol. 163, pp. 1–28, **2015**.
- [118] I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, and T. Loiseau, "Uranyl-pyromellitate coordination polymers: Toward three-dimensional open frameworks with large channel systems", *Cryst. Growth Des.*, vol. 12 (1), pp. 526–535, **2012**.
- [119] A. Nakajima and T. Sakaguchi, "Recovery of uranium using immobilized polyhydroxybenzene", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 2, pp. 319–326, **1994**.
- [120] C. E. Rowland and C. L. Cahill, "Hydrothermal synthesis of uranyl squarates and squarate-oxalates: Hydrolysis trends and in situ oxalate formation", *Inorg. Chem.*, vol. 49 (14), pp. 6716–6724, **2010**.
- [121] C. Brouca-Cabarrecq and J. Trombe, "Thorium (IV) and dioxo-uranium (VI) croconates - synthesis, crystal structure and thermal behaviour", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 191, pp. 241–248, **1992**.
- [122] J. Foos and P. Epherre, "Procédé pour séparer au moyen d'éthers-couronnes l'uranium et le plutonium présents dans un milieu aqueux provenant du retraitement des combustibles nucléaires irradiés - Brevet 0 347 315 A1", 1989.
- [123] S. Kitagawa and S. Kawata, "Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 224, pp. 11–34, **2002**.
- [124] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, and L. M. Zheng, "Two 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone-O,O'-Containing Mononuclear Complexes", *Acta Crystallogr. Sect. C*, vol. 52 (3), pp. 561–566, **1996**.
- [125] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi, and P. Schober, "Electron Transfer in Dinuclear Cobalt Complexes with "Non-innocent" Bridging Ligands", *Chem. - A Eur. J.*, vol. 3 (5), pp. 732–743, **1997**.
- [126] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, G. Mansilla, and A. Martín, "Synthesis and structural characterization of platinum and palladium complexes containing O-donor $C_6X_2O_4^{2-}$ ligands", *Polyhedron*, vol. 18 (3–4), pp. 403–412, **1999**.
- [127] B. D. Jain and S. P. Singhal, "2-5 Dihydroxy-p-benzoquinone as an analytical reagent for the gravimetric determination of thorium and zirconium", *Talanta*, vol. 4, pp. 178–181, **1960**.
- [128] B. F. Abrahams, J. Coleiro, K. Ha, B. F. Hoskins, S. D. Orchard, and R. Robson, "Dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid derivatives of rare earth metals", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 2 (8), pp. 1586–1594, **2002**.
- [129] H. Burzlaff, J. Lange, R. Spengler, M. I. Karayannis, and P. G. Veltsistas, "Bis(hexadecylpyridinium) Bis(3,6-dichloro-4,5-dihydroxy-3,5-cyclohexadiene-1,2-dionato- κ^2 -O⁴,O⁵)beryllium", *Acta Crystallogr. Sect. C*, vol. 51 (2), pp. 190–193, **1995**.
- [130] R. F. Johnston, P. K. Sen Gupta, M. B. Ossain, R. Van der Helm, W. Y. Jeong, and R. A. Holwerda, "Structure of (Chloranilato)bis(tri-m-tolylphosphine)palladium(II)", *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst.*, vol. 46, pp. 1796–1799, **1990**.
- [131] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, and M. Katada, "Rational Design of a Novel Intercalation System. Layer-Gap Control of Crystalline Coordination Polymers", *Inorg Chem*, vol. 35 (15), pp. 4449–4461, **1996**.
- [132] G. Zucchi, P. Thuery, and M. Ephritikhine, "CCD Communication 909452". 2012.

- [133] S. Sander and G. Henze, "Adsorption voltammetric techniques for the determination as complex forming reagent", *Fresenius J. Anal Chem*, pp. 654–658, **1994**.
- [134] D. Gupta, B. Shankar, P. Elumalai, R. Shanmugam, S. M. Mobin, F. Weisser, B. Sarkar, and M. Sathiyendiran, "Synthesis and characterization of a tetrametallic coordination complex of tetrahydroxy-p-benzoquinone", *J. Organomet. Chem.*, vol. 754, pp. 59–62, **2014**.
- [135] M. R. Mahmoud, A. M. Hammam, and S. A. Ibrahim, "Ce(III), Th(IV) and U(VI) complexes with some p-benzoquinone derivatives", *J. Inorg. Chem.*, vol. 42, pp. 1199–1200, **1980**.
- [136] M. Nonoyama, S. Tomita, and K. Yamasaki, "N-(2-Pyridyl)acetamide complexes of palladium(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II)", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 12 (1), pp. 33–37, **1975**.
- [137] C. Airoidi and F. S. Dias, "Some Lanthanide Complexes of Pyridyl Acetamide", *J. Inorg. Chem.*, vol. 40 (I), pp. 1537–1541, **1978**.
- [138] B. Singh, S. Mahajan, H. N. Sheikh, M. Sharma, and B. L. Kalsotra, "Peroxo complexes of uranium(VI) containing nitrogen and oxygen donor ligands", *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 57 (8), pp. 1079–1088, **2012**.
- [139] E. Acher, Y. Hacene Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P. L. Solari, and M.-C. Charbonnel, "Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N -Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations", *Inorg. Chem.*, vol. 55, pp. 5558–5569, **2016**.
- [140] V. K. Manchanda and P. N. Pathak, "Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: An overview", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 35 (2), pp. 85–103, **2004**.
- [141] M. Miguiritchian, C. Sorel, S. Costenoble, V. Vanel, X. Heres, P. Baron, and L. Chareyre, "Procédé de traitement en un cycle, exempt d'opération de désextraction réductrice du plutonium, d'une solution aqueuse nitrique de dissolution d'un combustible usé - WO 2017/017207 A1". 2017.
- [142] W. Yantasee, T. Sangvanich, J. A. Creim, K. Pattamakomsan, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, and C. Timchalk, "Functional Sorbents for Selective Capture of Plutonium, Uranium and Thorium in blood", *Heal. Phys.*, vol. 99 (3), pp. 413–419, **2011**.
- [143] M. Nogami, M. Harada, Y. Sugiyama, T. Kawasaki, Y. Kawata, Y. Morita, T. Kikuchi, and Y. Ikeda, "Precipitation ability to U(IV) and stability of 1,3-dimethyl-2-imidazolidone for selective precipitation of U(VI) in nitric acid media", *Prog. Nucl. Energy*, vol. 53 (7), pp. 948–951, **2011**.
- [144] T. Suzuki, T. Kawasaki, K. Takao, M. Harada, M. Nogami, and Y. Ikeda, "A study on selective precipitation ability of cyclic urea to U(VI) for developing reprocessing system based on precipitation method", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 49 (10), pp. 1010–1017, **2012**.
- [145] R. Mannhold, G. Poda, C. Ostermann, and I. Tetko, "Calculation of Molecular Lipophilicity: State-of-the-Art and Comparison of LogP Methods on More Than 96,000 Compounds", *J. Pharm. Sci.*, vol. 98 (3), pp. 861–893, **2009**.
- [146] S. B. Deb, J. S. Gamare, S. Kannan, and M. G. B. Drew, "Uranyl(VI) and lanthanum(III) thio-diglycolamides complexes: Synthesis and structural studies involving nitrate complexation", *Polyhedron*, vol. 28 (13), pp. 2673–2678, **2009**.
- [147] G. J. Lumetta, B. K. McNamara, B. M. Rapko, R. L. Sell, R. D. Rogers, G. Broker, and J. E. Hutchison, "Synthesis and characterization of mono- and bis-(tetraalkylmalonamide)

- uranium(VI) complexes", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 309 (1–2), pp. 103–108, **2000**.
- [148] R. Taylor, A. Dunflop, A. Jeapes, I. Denniss, P. Parkes, J. Hobbs, P. Silverwood, F. Livens, and D. Collinson, "Recovery of actinides - Brevet WO 97/25721", 1997.
- [149] M. S. Liu, Q. Y. Yu, Y. P. Cai, C. Y. Su, X. M. Lin, X. X. Zhou, and J. W. Cai, "One-, two-, and three-dimensional lanthanide complexes constructed from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and oxalic acid ligands", *Cryst. Growth Des.*, vol. 8 (11), pp. 4083–4091, **2008**.
- [150] L. Baracco and G. Bombieri, "A complex of nona-coordinated U(IV)", *Inorg Nucl. Chem. Lett.*, vol. 10, pp. 1045–1050, **1974**.
- [151] A. Immirzi, G. Bombieri, S. Degetto, and G. Marangoni, "Pyridine 2,6-dicarboxylatodioxouranium (VI) monohydrate", *Acta Crystallogr. Sect. B.*, vol. 31, p. 1023, **1975**.
- [152] M. Frisch and C. L. Cahill, "Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, (39), pp. 4679–4690, **2006**.
- [153] G. Andreev, N. Budantseva, I. Tananaev, and B. Myasoedov, "Novel mixed valence U(VI)/U(IV) dipicolinate", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 13 (5), pp. 577–579, **2010**.
- [154] S. K. Cary, M. Vasiliu, R. E. Baumbach, J. T. Stritzinger, T. D. Green, K. Diefenbach, J. N. Cross, K. L. Knappenberger, G. Liu, M. A. Silver, *et al.*, "Emergence of californium as the second transitional element in the actinide series", *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, **2015**.
- [155] S. K. Cary, S. S. Galley, M. L. Marsh, D. L. Hobart, R. E. Baumbach, J. N. Cross, J. T. Stritzinger, M. J. Polinski, L. Maron, and T. E. Albrecht-Schmitt, "Incipient class II mixed valency in a plutonium solid-state compound", *Nat. Chem.*, vol. 9 (9), pp. 856–861, **2017**.
- [156] A. B. Yusov and A. M. Fedoseev, "Complexation of tetravalent actinides (Th, U, Np, Pu) with 2,6-pyridinedicarboxylic acid in aqueous solutions", *Radiochemistry*, vol. 55 (4), pp. 360–365, **2013**.
- [157] A. B. Yusov, M. S. Grigor'ev, A. M. Fedoseev, P. Moisy, V. P. Shilov, and A. V. Gogolev, "Behavior of Np(V), Pu(V), and Am(V) in solutions of pyridine-2,6-dicarboxylic (dipicolinic) acid and synthesis of crystalline compounds", *Radiochemistry*, vol. 57 (1), pp. 6–19, **2015**.
- [158] A. B. Yusov, V. I. Mishkevich, A. M. Fedoseev, and M. S. Grigor'ev, "Complexation of An(VI) (An = U, Np, Pu, Am) with 2,6-pyridinedicarboxylic acid in aqueous solutions. Synthesis and structures of new crystalline compounds of U(VI), Np(VI), and Pu(VI)", *Radiochemistry*, vol. 55 (3), pp. 269–278, **2013**.
- [159] M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, I. V. Smirnov, and A. Y. Shadrin, "Separation of americium and europium from solutions of nitric and perchloric acid using dipicolinic acid diamides", *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 56, pp. 469–475, **2006**.
- [160] J. L. Lapka, A. Paulenova, M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, R. S. Herbst, and J. D. Law, "Extraction of uranium(VI) with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions", *Radiochim. Acta*, vol. 97 (6), pp. 291–296, **2009**.
- [161] M. Gholivand, H. Nassab, and H. Fazeli, "Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium(VI) complexed with 2,6-pyridinedicarboxylic acid", *Talanta*, vol. 65 (1), pp. 62–66, **2005**.
- [162] S. G. Thangavelu, M. B. Andrews, S. J. A. Pope, and C. L. Cahill, "Synthesis, structures, and luminescent properties of uranyl terpyridine aromatic carboxylate coordination polymers",

- Inorg. Chem.*, vol. 52 (4), pp. 2060–2069, **2013**.
- [163] J. L. Sessler, P. J. Melfi, and G. D. Pantos, "Uranium complexes of multidentate N-donor ligands", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250 (7–8), pp. 816–843, **2006**.
- [164] A. Dormond, B. Belkalem, R. Guillard, P. Charpin, M. Lance, D. Vigner, and G. Folcher, "Thorium and Uranium Porphyrins. Synthesis and Crystal Structure of Bis(acetylacetonato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)thorium(IV)", *Inorg. Chem.*, vol. 25 (26), pp. 4785–4790, **1986**.
- [165] T. E. Wood and A. Thompson, "Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes", *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1831–1861, **2007**.
- [166] A. Jasat and D. Dolphin, "Expanded porphyrins and their heterologs", *Chem. Rev.*, vol. 97 (6), pp. 2267–2340, **1997**.
- [167] C. H. Lee and J. S. Lindsey, "One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks", *Tetrahedron*, vol. 50 (39), pp. 11427–11440, **1994**.
- [168] S. Pal, "Nature and properties of soil humic acid as influenced by incorporation of different plant materials", *Plant Soil*, pp. 75–84, **1992**.
- [169] P. MacCarthy, R. L. Malcolm, C. E. Clapp, and P. R. Bloom, "An Introduction to Soil Humic Substances", in *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*, Madison, WI: Soil Science Society of America, **1990**, pp. 1–12.
- [170] J. Martin, "Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques", Faculté des sciences de Paris, **1962**.
- [171] B. Volesky and Z. R. Holan, "Biosorption of Heavy Metals", *Biotechnol. Prog.*, vol. 11 (3), pp. 235–250, **1995**.
- [172] J. Wang, F. He, X. Wang, L. Tian, and Z. Li, "Synthesis, crystal structure, spectroscopy, and electrochemistry of a uranium complex", *J. Coord. Chem.*, vol. 64 (13), pp. 2312–2320, **Jul. 2011**.
- [173] T. Demars, "Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe f: conversion en matériaux inorganiques", Université de Montpellier, **2012**.
- [174] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory", *J. Chem. Phys.*, vol. 7 (12), pp. 1103–1112, **Dec. 1939**.
- [175] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *J. Chem. Phys.*, vol. 8 (2), pp. 212–224, **Feb. 1940**.
- [176] M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III", *J. Chem. Phys.*, vol. 9 (2), pp. 177–184, **Feb. 1941**.
- [177] R. Thompson and A. Dyer, "Mathematical analyses of zeolite crystallization", *Zeolites*, vol. 5, pp. 202–210, **1985**.
- [178] P. Norby, "Hydrothermal Conversion of Zeolites: An in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119 (22), pp. 5215–5221, **1997**.
- [179] D. Grandjean, A. M. Beale, A. V. Petukhov, and B. M. Weckhuysen, "Unraveling the Crystallization Mechanism of CoAPO-5 Molecular Sieves under Hydrothermal Conditions", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127 (41), pp. 14454–14465, **2005**.

- [180] F. Millange, M. I. Medina, N. Guillou, G. Førey, K. M. Golden, and R. I. Walton, "Time-Resolved In Situ Diffraction Study of the Solvothermal Crystallization of Some Prototypical Metal–Organic Frameworks", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 763–766, **2010**.
- [181] J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, and M. Wiebcke, "Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy", *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 492–498, **2012**.
- [182] N. Martin, C. Volkringer, N. Henry, X. Trivelli, G. Stoclet, A. Ikeda-Ohno, and T. Loiseau, "Chemical Science Formation of a new type of uranium (IV poly-oxo cluster {U₃₈} based on a controlled release of water via esterification reaction", *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 5021–5032, **2018**.
- [183] N. X. Sun, X. D. Liu, and K. Lu, "Explanation to the anomalous Avrami exponent", *Scr. Mater.*, vol. 34 (8), pp. 1201–1207, **1996**.
- [184] S. C. Jain and A. E. Hughes, "Ostwald ripening and its application to precipitates and colloids in ionic crystals and glasses", *J. Mater. Sci.*, vol. 13 (8), pp. 1611–1631, **1978**.
- [185] A. F. Gualtieri, "Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite", *Phys. Chem. Miner.*, vol. 28 (10), pp. 719–728, **2001**.
- [186] F. Millange, R. El Osta, M. E. Medina, and R. I. Walton, "A time-resolved diffraction study of a window of stability in the synthesis of a copper carboxylate metal–organic framework", *CrystEngComm*, vol. 13 (1), pp. 103–108, **2011**.
- [187] E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A. V. Petukhov, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Kinetic control of metal-organic framework crystallization investigated by time-resolved in situ X-ray scattering", *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50 (41), pp. 9624–9628, **2011**.
- [188] F. Kiuchi, H. Takashima, and Y. Tsuda, "Dimerization of 2,5-Dihydroxybenzoquinones in water", *Chem. Pharm. Bull*, vol. 46 (8), pp. 1129–13, **1998**.
- [189] P. Vishweshwar, N. J. Babu, A. Nangia, S. A. Mason, H. Puschmann, R. Mondal, and J. A. K. Howard, "Variable Temperature Neutron Diffraction Analysis of a Very Short O–H···O Hydrogen Bond in 2,3 5,6-Pyrazinetetracarboxylic Acid Dihydrate: Synthron-Assisted Short Oacid–H···Owater Hydrogen Bonds in a Multicenter Array", *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, pp. 9406–9416, **2004**.
- [190] A. Mahindra, K. K. Sharma, and R. Jain, "Rapid microwave-assisted solution-phase peptide synthesis", *Tetrahedron Lett.*, vol. 53 (51), pp. 6931–6935, **2012**.
- [191] M. L. Smith and J. M. Leitnaker, "Atmospheric contamination of uranium dioxide powder - Oak Ridge National Laboratory", **1971**.
- [192] S. Degetto, L. Baracco, R. Graziani, and E. Celon, "Preparation and Characterization of some Pyridine-2,6-dicarboxylato Thorium(IV) Complexes", *Transit. Met. Chem.*, vol. 3, pp. 351–354, **1978**.
- [193] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, X. F. Legoff, G. Loubert, S. Grandjean, and F. Abraham, "Coordination Modes of Americium in the Am₂(C₂O₄)₃(H₂O)₆·4H₂O Oxalate", *Inorg. Chem. 2016*, vol. 55, pp. 51–61, **2016**.
- [194] M. Semelová, V. Čuba, J. John, and V. Můčka, "Radiolysis of oxalic and citric acids using gamma rays and accelerated electrons", *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 77 (7), pp. 884–888, **2008**.
- [195] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, "Crystallographic computing system JANA2006: General features", *Zeitschrift für Krist.*, vol. 229 (5), pp. 345–352, **2014**.

- [196] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, and M. Verwerft, "Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions", *J. Nucl. Mater.*, vol. 493, pp. 255–263, **2017**.
- [197] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields", *J. Phys. Chem.*, vol. 98 (45), pp. 11623–11627, **1994**.
- [198] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, *et al.*, "Gaussian 16 Revision A.03". Gaussian INC., Wallingford CT, 2016.
- [199] R. Berman and F. Simon, "On the Graphite-Diamond Equilibrium", *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 59 (5), pp. 333–338, **1955**.
- [200] C. Y. Tai and F.-B. Chen, "Polymorphism of CaCO₃ precipitated in a constant-composition environment", *AIChE J.*, vol. 44 (8), pp. 1790–1798, **1998**.
- [201] W. Ostwald, "Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper", *Zeitschrift fuer Phys. Chemie*, vol. 22, pp. 289–330, **1897**.
- [202] J. R. Bartlett and R. P. Cooney, "On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy", *J. Mol. Struct.*, vol. 193 (C), pp. 295–300, **1989**.
- [203] M. Rey-Lafon, M. Forel, and J. Lascombe, "Etude du spectre de vibration de la 2-pyrrolidone", *J. Chem. Phys.*, vol. 64, pp. 1435–1442, **1967**.
- [204] C. Carrigan, R. Taylor, and M. Sarsfield, "U_xTh_{1-x}(C₂O₄)₂ Solid Characterisation Studies", *Procedia Chem.*, vol. 21, pp. 349–356, **2016**.
- [205] W. Ollendorf and F. Weigel, "The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates, Ln₂(C₂O₄)₃·10H₂O, with Ln = La, Ce, Pr, and Nd", *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, vol. 5, pp. 263–296, **1969**.
- [206] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, and J. O. Stoffer, "The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149 (12), pp. C623–C630, **2002**.
- [207] S. U. Aja, S. A. Wood, and A. E. Williams-Jones, "The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals", *Appl. Geochemistry*, vol. 10 (6), pp. 603–620, **1995**.
- [208] H. S. Gable, "Zirconium. II. Zirconium oxalate and diphenyldinitrogen zirconium", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53 (4), pp. 1276–1278, **1931**.
- [209] Q. Liu, Q. Zhang, S. Yang, H. Zhu, Q. Liu, and G. Tian, "Raman spectral titration method: An informative technique for studying the complexation of uranyl with uranyl(VI)-DPA/oxalate systems as examples", *Dalt. Trans.*, vol. 46 (39), pp. 13180–13187, **2017**.
- [210] S. P. Rao, S. S. Tripathy, and A. M. Raichur, "Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 302 (1–3), pp. 553–558, **2007**.
- [211] C. S. Caldwell, R. J. Atkins, A. Biancheria, G. Ehrlich, E. E. Garcia, J. Goodman, R. A. Jaroszeski, H. Krake, O. Menis, and P. Rey, "Preparation and characterization of fuel materials - NUMEC P-80", **1961**.
- [212] B. Cina, "Some decomposition effects in PuO₂ on sintering", *J. Nucl. Mater.*, vol. 9 (1), pp. 85–

- 100, **1963**.
- [213] X. Machuron-Mandard and C. Madic, "Plutonium dioxide particle properties as a function of calcination temperature", *J. Alloys Compd.*, vol. 235 (2), pp. 216–224, **1996**.
- [214] R. M. Orr, H. E. Sims, and R. J. Taylor, "A review of plutonium oxalate decomposition reactions and effects of decomposition temperature on the surface area of the plutonium dioxide product", *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, pp. 756–773, **2015**.
- [215] S. Chaigne, "Oxydes d'actinides à façon pour la fabrication de combustibles nucléaires de Génération IV", Université de Limoges, **2018**.
- [216] "SAINT Plus version 8.34". Bruker Analytical X-Ray, Madison, Wisconsin, 2013.
- [217] "SADABS version 2.03". Bruker Analytical X-Ray, Madison, Wisconsin, 2001.
- [218] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, and H. Puschmann, "OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42 (2), pp. 339–341, **2009**.
- [219] N. Farfán, E. Ortega, and R. Contreras, "New heterocycles derived from a simultaneous substitution and reductive acetylation of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone by N-containing heterocycles", *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 23 (5), pp. 1609–1612, **1986**.
- [220] N. Kongkathip, B. Kongkathip, P. Siripong, C. Sangma, S. Luangkamin, M. Niyomdecha, S. Pattanapa, S. Piyaviriyagul, and P. Kongsaree, "Potent antitumor activity of synthetic 1,2-naphthoquinones and 1,4-naphthoquinones", *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 11 (14), pp. 3179–3191, **2003**.
- [221] C. Robl, "Hydrogen bonding and crystal structure refinement of bromanilic acid", vol. 253, pp. 249–253, **1987**.
- [222] E. K. Andersen and I. G. K. Andersen, "The crystal and molecular structure of hydroxyquinones and salts of hydroxyquinones. VIII. Fluoranilic acid", *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 31 (2), pp. 384–387, **1975**.
- [223] C. Robl and G. M. Sheldrick, "Crystal structure of iodanilic acid", vol. 300, pp. 295–300, **1988**.
- [224] S. K. Ghosh and P. K. Bharadwaj, "Self-assembly of a Co(II) dimer through H-bonding of water molecules to a 3D open-framework structure", *J. Chem. Sci.*, vol. 117 (1), pp. 23–26, **2005**.

Annexes

Table des annexes

Annexe I : Techniques de caractérisations	3
1. Analyse élémentaire : ICP	3
2. Spectrophotométrie UV-Visible	3
3. Diffraction des rayons X sur poudre	4
4. Diffraction des rayons X sur monocristal	5
5. Diffraction des rayons X haute température	6
6. Microscopie électronique à balayage	6
7. Cartographie microsonde	7
8. Spectroscopie Infrarouge	7
9. Spectroscopie Raman	7
10. Granulométrie laser	8
11. Analyse thermogravimétrique.....	8
12. Mesure de surface spécifique : méthode BET	8
13. RMN	9
Annexe II : Molécules utilisées durant cette étude	11
1. Acides poly-carboxyliques	11
2. Ligands carbonylés et hydroxylés	13
3. Amides	15
4. Acides aminés.....	17
5. Composés soufrés	19
6. Composés aminés.....	19
7. Macromolécules naturelles	20
Annexe III : Données cristallographiques	21
Annexe IV : Protocoles des synthèses organiques de ligands	57
1. Synthèse du 5-phényldipyrrométhane [167]	57
2. Synthèses de dérivés de benzoquinone	58
2.1. Synthèse de 2,5-acétoxy-1,4-benzoquinone (O-alkylation) [219].....	58
2.2. Synthèse de la 2,5-dihydroxy-3,6-diallyl-1,4-benzoquinone (C-alkylation) [220]	59
3. Synthèses de dérivés de l'acide dipicolinique	60
3.1. Synthèse de la pyridine-2,4,6-triacide carboxylique [224].....	60
3.2. Synthèse de l'acide 2,3,5,6-Pyrazinetétracarboxylique [189]	60
4. Synthèses de dérivés d'adamantane acétamide	61
4.1. Synthèse de l'adamantane acétamide (n = 2)	61
4.2. Synthèse de l'adamantane décanamide (n = 10)	62
4.3. Synthèse de l'adamantane pentanamide (n = 5)	62
4.4. Synthèse de l'adamantane butyramide (n = 4)	63
4.5. Synthèse de l'adamantane propanamide (n = 3).....	63
Annexe V : Affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre	65

1. Echantillons U(VI)/Th(IV) avant calcination.....	66
2. Echantillons U(VI)/Th(IV) après calcination oxydante (air).....	71
3. Echantillons U(VI)/Th(IV) après calcination réductrice (Ar/5%H ₂)	73
4. Echantillons U(IV)/Pu(IV) après calcination oxydante	75
5. Echantillons U(IV)/Pu(IV) après calcination réductrice (Ar/5%H ₂).....	79
Annexe VI : Imagerie MEB.....	83
1. Cristaux à base d'amides - (Chapitre II – paragraphe 2.3.3).....	83
2. Acide oxalique – Micrographies de UO ₂ [C ₂ O ₄](H ₂ O)·2H ₂ O (Chapitre III – paragraphe 1.1) 85	
3. N-cyclohexylpyrrolidone – Micrographies de UO ₂ (NCP) ₂ (NO ₃) ₂ (Chapitre III – paragraphe 1.2)	85
4. Cristaux à base d'acide dipicolinique (Chapitre III – paragraphe 1.3).....	86
5. Cristaux à base d'adamantane acétamide (Chapitre III – paragraphe 1.4)	87
6. Acide chloranilique – Micrographies de UO ₂ (<i>clan</i>)(H ₂ O) (Chapitre III – paragraphe 1.5) 89	
7. Micrographies de cristaux à base de DHBQ et d'uranium(VI) (Chapitre III – paragraphe 1.6.1).....	90
8. Micrographies de cristaux à base de THBQ et d'uranium(VI) (Chapitre III – paragraphe 1.6.2).....	90
9. Micrographies des composés issus de la précipitation U(VI)/Th(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.....	91
10. Micrographies des composés issus de la précipitation U(VI)/Pu(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone.....	92
11. Micrographies des composés issus de la calcination des composés U(VI)/Pu(IV) précipités par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone	95

Annexe I : Techniques de caractérisations

Cette annexe décrit les principales méthodes de caractérisations utilisées lors de ce travail et les conditions opératoires associées. Elle recense les techniques de dosage des filtrats à l'issue des précipitations (ICP et spectrophotométrie UV-Visible), les différentes techniques de diffraction (diffraction sur poudre, sur monocristal, thermodiffraction), les caractérisations morphologiques (MEB et microsonde de Castaing), les analyses complémentaires spectroscopiques des précipités (IR et Raman), les techniques de caractérisation des oxydes (granulométrie laser, ATG, BET) ainsi que la RMN pour la caractérisation des molécules synthétisées.

1. Analyse élémentaire : ICP

S'il est possible de doser l'uranium(VI) contenu dans les filtrats par spectrophotométrie UV-visible, il n'est pas possible d'en faire de même pour le thorium(IV), car il n'absorbe pas la lumière. Ainsi, afin d'évaluer les teneurs en uranium(VI) et en thorium(IV) dans les différents filtrats après précipitation, des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont été réalisées. L'ensemble des analyses ont été effectués après des dilutions d'un facteur 1 ou 1000 en milieu aqueux sur différents type d'appareils :

- L'ensemble des échantillons réalisés à l'Université de Lille a été analysé au laboratoire LASIR sur un ICP-AES Vista Pro à visée axiale de la marque VARIAN.
- Les résultats ICP présentés à partir du paragraphe 2.5 du chapitre IV sont issus d'analyses réalisées au laboratoire L19 de l'installation ATALANTE sur un ICP-AES Optima 3300 DV de la marque PERKIN ELMER et un ICP-MS ELAN DRC-e de la marque PERKIN ELMER.

2. Spectrophotométrie UV-Visible

Le plutonium absorbant la lumière visible, il peut, contrairement au thorium(IV), être suivi par spectrophotométrie UV-Visible. Quelques filtrats, notamment issus des précipitations du plutonium(VI) par l'adamantane acétamide, ont été dosés par cette méthode analytique.

Les analyses sont réalisées grâce à un spectrophotomètre VARIAN CARY 6000i, relié au porte-cuve situé en boîte à gants par un système de fibres optiques (10m de longueur). Les solutions initiales sont diluées 2 fois et placées dans une cuve en PMMA, de 1 cm de longueur. Toutes les analyses sont réalisées dans des solutions contenant 1 mol.L^{-1} d'acide nitrique, entre 350 et 950 nm, avec un pas de mesure de 1 nm.

3. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est utilisée pour caractériser les structures cristallines des précipités obtenus ainsi que des oxydes après calcination.

- Au laboratoire UCCS (Lille)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des échantillons réalisés à l'UCCS concerne les essais présentés dans les chapitres II et III, ainsi que les résultats du screening de conditions chimiques présentés dans le chapitre IV. Dans ce cas, la poudre est broyée puis déposée sur un porte échantillon en verre dépoli. La surface de l'échantillon est alors aplanie à l'aide d'une lame de verre. Les diffractogrammes RX des échantillons ainsi préparés sont acquis sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance, en configuration θ - θ , équipé d'une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE. L'acquisition est réalisée dans un domaine de 2θ allant de 5° à généralement 60°C , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas.

- Au laboratoire L15 Atalante (CEA Marcoule)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des échantillons réalisés au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE concerne les échantillons à partir du paragraphe 2.3.2 du chapitre IV. Les échantillons à base d'uranium(VI) et/ou de thorium(IV) sont préparés à partir d'un protocole similaire à celui du paragraphe précédent, à la seule différence que l'échantillon est placé dans un dôme étanche (Figure A-1).

Les oxydes à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) ont également été caractérisés dans ce laboratoire. Cependant, la nature radioactive du plutonium impose une méthode de préparation légèrement différente. L'échantillon est préparé en boîte à gants, où environ 30 mg d'oxyde d'actinides sont mélangés et broyés avec une vingtaine de milligrammes d'un étalon d'or (pur à 99,96%, Alfa Aesar) afin de calibrer le diffractogramme. L'ensemble est alors mélangé dans une résine non diffractante constituée de colle et d'acétone, assurant alors le confinement du plutonium. 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 (Figure A-1) avec un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance, en configuration θ - θ , équipé d'une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE. L'acquisition est réalisée dans un domaine de 2θ allant de 5° à généralement 70°C , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage d'une seconde par pas.



Figure A-2 : Photo du dispositif expérimental dans le cas de l'utilisation d'une assiette métallique et d'un dôme étanche.

- Au laboratoire L7 de l'installation ATALANTE (CEA Marcoule)

Seuls quelques échantillons issus de la précipitation de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone ont été analysés au laboratoire L7 de l'installation ATALANTE du CEA Marcoule. La fixation de l'échantillon dans une graisse silicone (*Pâte 70428 Silbione - Silitech*), inerte vis-à-vis de l'échantillon, permet d'éviter la dégradation de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$, contrairement au protocole pratiqué au laboratoire L15. Les diffractogrammes des échantillons sont alors acquis sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance, en configuration θ - θ , équipé d'une anticathode en cuivre (raie $\text{K}\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE. L'acquisition est réalisée dans un domaine de 2θ allant de 5° à généralement 60°C , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 0,5s par pas.

Le logiciel DIFFRAC EVA est utilisé pour le traitement de l'ensemble de ces diffractogrammes RX (élimination de la raie $\text{K}\alpha_2$ du cuivre, correction de la ligne de base des échantillons et correction du déplacement en hauteur de la surface de l'échantillon). Le logiciel JANA2006 (voir annexe V) a permis quant à lui de réaliser les affinements de type « pattern matching » de ces diffractogrammes RX.

4. Diffraction des rayons X sur monocristal

Les monocristaux à base d'uranium(VI) ont été les analysées au laboratoire UCCS de l'Université de Lille sur un diffractomètre AXS BRUKER X8 équipé d'un détecteur APEX II CCD. Les intensités DRX ont été enregistrées à l'aide d'un tube RX au molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) d'une puissance de 1500 watts (50 kV, 30 mA).

Le programme SAINT V8.34 [216] est utilisé pour l'extraction des intensités diffractées, leur intégration et les différentes corrections (bruit de fond, polarisation de Lorentz, etc.). Après le traitement des données, les corrections d'absorption ont été réalisées grâce à une méthode semi-empirique à l'aide du logiciel SADABS [217]. La résolution de structure et l'affinement ont été menés avec les logiciels JANA2006 [195] ou Olex2 [218].

Dans le cas des structures à base d'adamantane amide de longueurs de chaîne variables, la collecte de données est réalisée à « froid », c'est-à-dire sous courant d'azote à 100K afin de diminuer l'agitation thermique des atomes légers, notamment les atomes de carbone de la chaîne alkyle.

Les monocristaux à base de plutonium(VI) et d'adamantane acétamide ont été étudiés au laboratoire LN1 de l'installation ATALANTE à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles NONIUS équipé d'un détecteur APEX II CCD. Les intensités RX ont été enregistrées à l'aide d'un tube RX au molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) d'une puissance de 1500 watts (50 kV, 30 mA). L'extraction des données ainsi que la résolution structurale complète suit le même processus que celui décrit ci-dessus.

5. Diffraction des rayons X haute température

Les analyses par diffraction des rayons X haute température présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire UCCS. Elles concernent la plupart des composés à base d'uranium(VI) formés à partir des molécules présélectionnés à l'issue du chapitre II ainsi que le mélange de poudre obtenu lors d'une précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) par l'utilisation du couple acide oxalique/NCP. Durant l'ensemble de la thèse, un tel équipement n'a pas été disponible sur l'installation ATALANTE pour les échantillons à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV). La préparation des porte-échantillons est proche de celle pratiquée pour les échantillons sur poudre. La poudre est broyée dans un mortier puis placée dans un porte échantillon dont la surface est lissée à l'aide d'une lame en verre. Pour ces analyses, le porte-échantillon n'est pas en verre mais en alumine. Ce dernier est au préalable couvert d'une feuille d'or afin d'éviter la fusion des composés hybrides organiques-inorganiques avec l'alumine au cours de l'analyse.

Les diffractogrammes des échantillons ainsi préparés sont acquis sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance, équipé d'une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire BRUKER LYNX EYE. L'échantillon est placé dans une chambre Anton Parr HTK1200N, qui a permis d'appliquer une atmosphère réductrice $N_2/3\%H_2$ dans le cas de l'analyse présentée dans le paragraphe 1.3 du chapitre V. L'acquisition est réalisée dans un domaine de 2θ allant de 5° à généralement $60^\circ C$, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas. Un diagramme est enregistré à intervalle fixe entre l'ambiante et généralement $900^\circ C$.

6. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a permis de caractériser la morphologie des poudres précipitées et des oxydes formés à l'échelle microscopique. Deux microscopes différents ont été utilisés :

- Un microscope électronique à balayage HITACHI S-3400N à filament tungstène a été utilisé à l'UCCS pour l'ensemble des échantillons à base d'uranium(VI) et de thorium(IV). Les analyses ont été réalisées en mode électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 5 à 10 nm.
- Les poudres à base de plutonium ont été analysées dans l'installation ATALANTE du CEA Marcoule, par le Laboratoire de Caractérisation des Combustibles (LCC), sur un MEG-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 est comprise entre 5 et 15 kV, et la distance de travail est comprise entre 3 et 8 mm. En raison des délais d'attente de disponibilité de l'appareil et de la dégradation rapide des oxalates avant calcination, l'ensemble des échantillons n'a pu être analysé par MEB.

Dans les deux cas, les échantillons analysés sont déposés et fixés 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.

7. Cartographie microsonde

Les cartographies présentées sur les échantillons à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) ont été réalisées à l'aide de la microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100. La microsonde est dotée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) pour permettre la détection des éléments allant du béryllium à l'uranium avec possibilité de cartographie X. Pour réaliser cette analyse, afin de s'affranchir d'effets de contraste dus à un échantillon présentant des irrégularités de surface, une pastille est réalisée. Celle-ci est ensuite coulée dans un polymère poly-époxyde et sa surface est polie à l'aide d'abrasifs en SiC.

8. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est utilisée en complément de la diffraction des rayons X afin de caractériser la composition des échantillons précipités :

- Dans le cas des échantillons à base d'uranium(VI), les spectres infrarouges ont été acquis au laboratoire UCCS par réflexion totale sur un 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 les cas des poudres issues de la précipitation de l'uranium(VI) et du 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 sont réalisées entre 4000 et 600 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} .

9. Spectroscopie Raman

Les échantillons à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) ont été analysés à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) avec un spectromètre HORIBA Jobin-Yvon ARAMIS équipé d'un laser Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) à 532 nm de puissance réglable jusque 60 mW par l'utilisation de filtres. Le rayonnement laser a été focalisé grâce à un microscope confocal Olympus BX 41 avec une tourelle d'objectif (10 x, 20 x (le plus utilisé) et 50 x).

Les échantillons à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) ont en revanche été analysés au laboratoire LN1 de l'installation ATALANTE avec un spectromètre HORIBA Jobin-Yvon LabRam HR Evolution couplé à un poste de mesure externe (Optique Peter, Lyon, France). Le spectromètre est équipé d'un laser YAG (532 nm) avec une puissance de sortie réglable (de 0,33 à 33 mW). Le poste de mesure est placé en boîte à gants, tandis que le spectromètre Raman et le laser sont installés à l'extérieur avec une ligne de transmission de signaux à fibres optiques. Les analyses ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 1800 à 400 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} avec des temps d'acquisition relativement courts (inférieurs à une minute).

10. Granulométrie laser

Afin d'obtenir des informations sur la distribution granulométrique en volume des oxydes à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV), un instrument SPRAYTEC, fourni par MALVERN, a été utilisé au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE. Etant donné l'encrassement lors de mesures granulométriques sur les composés avant calcination, l'étude s'est en grande partie limitée aux oxydes d'actinides obtenus. Pour l'analyse de ces composés, une fraction de l'oxyde métallique est placée sous ultrason puis diluée dans 100 mL d'eau et d'une goutte de dispersant (*Dolapix CE 64*[210]). La mesure est alors réalisée en cellule liquide pendant une dizaine de minutes. Les dimensions ainsi mesurées correspondent au diamètre de sphères équivalentes aux éléments solides analysés. Cinq 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.

11. Analyse thermogravimétrique

L'utilisation des analyses thermogravimétriques (ATG) permet de suivre la décomposition thermique des composés 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.

Le suivi de la conversion thermique sous air des composés à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) a été réalisé à l'UCCS sur un appareil SETARAM TG 92, pouvant être couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER OMNISTAR. Les analyses ont été réalisées de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C par minute.

Les analyses sur les composés à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) ont été réalisées au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE, 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 800°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C par minute.

12. Mesure de surface spécifique : méthode BET

Des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées sur les oxydes d'actinides obtenus après calcination de certains précipités à base d'uranium(VI) (voir chapitre III – paragraphe 6.6) et sur les oxydes obtenus après calcination des mélanges d'oxydes à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) (voir chapitre V – paragraphe 2.4).

Les calcinations sous air sont réalisées jusqu'à 800°C avec une montée de 5°C par minute à partir de la température ambiante, suivi d'un palier d'une heure à 800°C. Les calcinations sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/5\%\text{H}_2$) sont réalisées après inertage de l'atmosphère du four (durant une nuit) jusqu'à 800°C avec une montée de 10°C par minute à partir de la température ambiante, suivi d'un palier d'une heure à 800°C.

Les mesures de surface spécifique des oxydes ainsi obtenus sont réalisées sur un appareil Tristar II 3020 de la marque MICROMERITICS. Au minimum 100 mg de poudre d'oxyde sont utilisés (200 mg si possible). Après un dégazage sous vide à environ 200°C, permettant d'éliminer l'humidité résiduelle de la poudre, celle-ci est mise en présence de krypton, à la température de 77 K. L'appareil mesure alors le volume de krypton adsorbé par l'échantillon, ce qui permet de calculer la surface spécifique de celui-ci grâce à la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller).

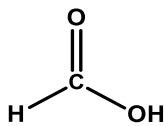
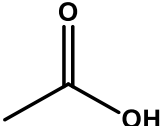
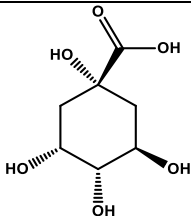
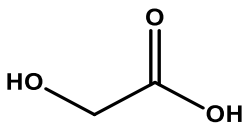
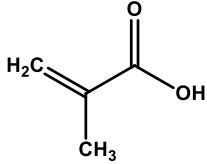
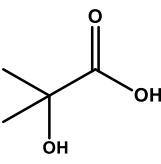
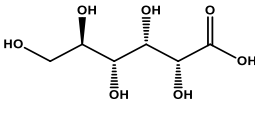
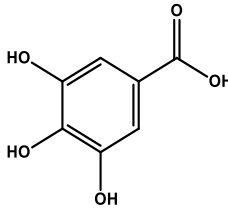
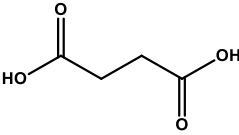
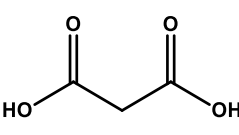
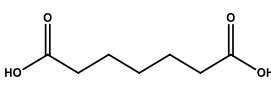
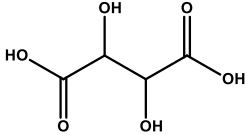
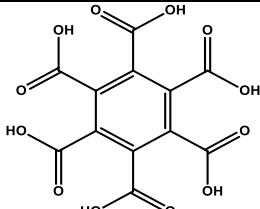
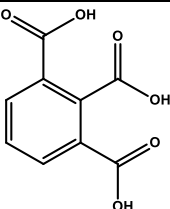
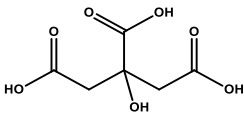
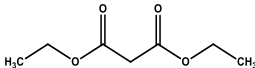
13. RMN

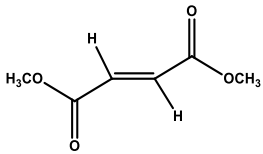
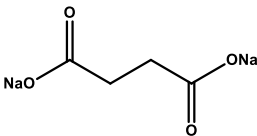
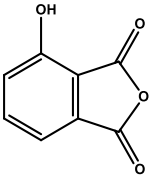
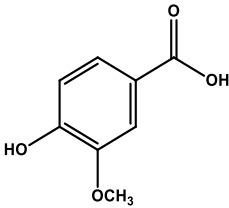
Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone (RMN ¹H et ¹³C) ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AC300 7 T (Advance 300 MHz, NB liquide). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl₃). Ces analyses concernent les molécules organiques synthétisées et le composé formé à partir de la tétrahydroxybenzoquinone.

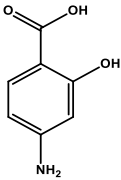
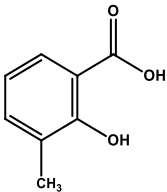
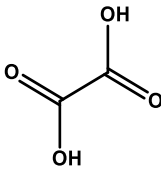
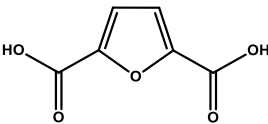
Annexe II : Molécules utilisées durant cette étude

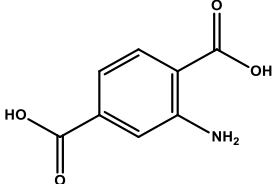
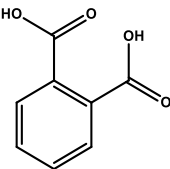
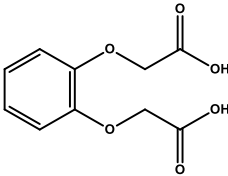
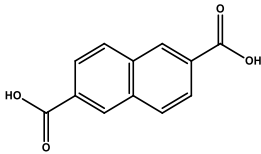
Cette annexe présente les formules semi-développées ainsi que les numéros CAS (*Chemical Abstracts Service*) des différentes molécules utilisées durant le screening. Ces molécules sont classées dans le même ordre d'apparition des tableaux du chapitre 2 de ce manuscrit.

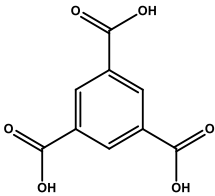
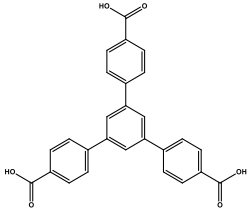
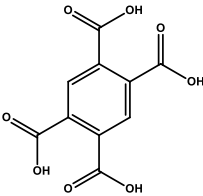
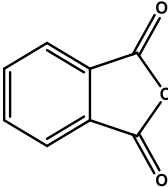
1. Acides poly-carboxyliques

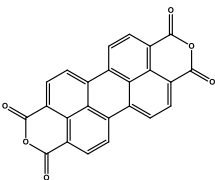
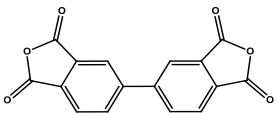
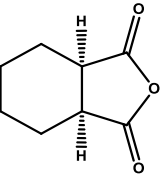
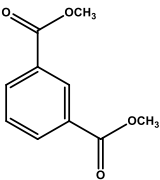
Acide acétique N°CAS : 64-19-7	Acide formique N°CAS : 77-95-2	Acide D(-)-quinique N°CAS : 64-18-6	Acide glycolique N°CAS : 79-14-1
			
Acide méthacrylique N°CAS : 79-41-1	Acide α-hydroxy-isobutyrique N°CAS : 594-61-6	Acide D-gluconique N°CAS : 526-95-4	Acide gallique N°CAS : 149-91-7
			
Acide succinique N°CAS : 110-15-6	Acide malonique N°CAS : 141-82-2	Acide pimélique N°CAS : 111-16-0	Acide L(+)-tartrique N°CAS : 97-69-4
			
Acide méllitique N°CAS : 517-60-2	Acide hémiméllitique N°CAS : 732304-21-1	Acide citrique N°CAS : 77-92-9	Malonate de diéthyle N°CAS : 105-53-3
			

Diméthylfumarate N°CAS : 624-49-7	Acide succinique (sel de sodium) N°CAS : 150-90-3	Anhydride 3-hydroxyphthalique N°CAS : 37418-88-5	Acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque N°CAS : 121-34-6
			

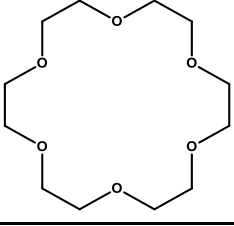
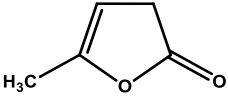
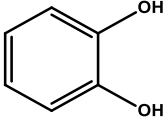
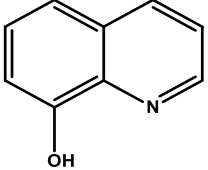
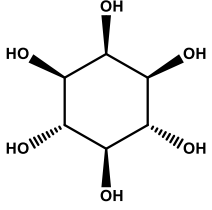
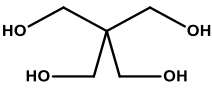
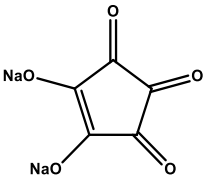
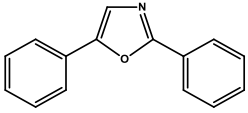
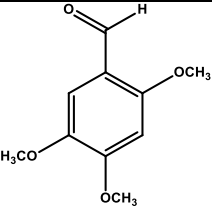
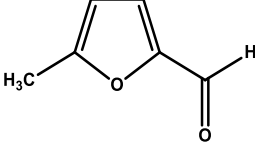
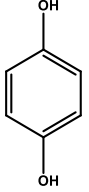
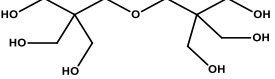
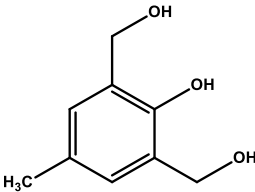
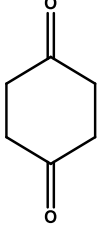
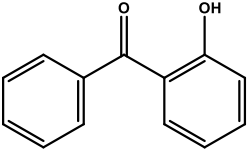
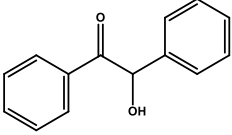
Acide 4-aminosalicylique N°CAS : 65-49-6	Acide 3-méthylsalicylique N°CAS : 83-40-9	Acide oxalique (dihydraté) N°CAS : 6153-56-6	Acide 2,5-furandicarboxylique N°CAS : 3238-40-2
			

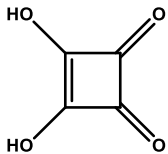
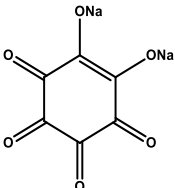
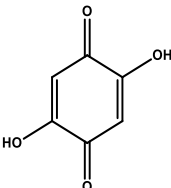
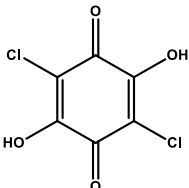
Acide 2-aminotéréphtalique N°CAS : 10312-55-7	Acide phtalique N°CAS : 88-99-3	Acide phénylène- -dioxydiacétique N°CAS : 5411-14-3	Acide 2,6-naphtalène dicarboxylique N°CAS : 1141-38-4
			

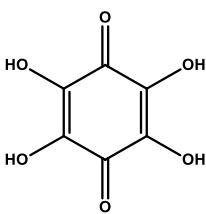
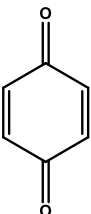
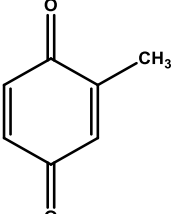
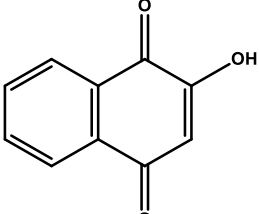
Acide trimésique N°CAS : 554-95-0	1,3,5-tris (4-carboxyphényl)benzène N°CAS : 50446-44-1	Acide pyroméllitique N°CAS : 89-05-4	Anhydride phtalique N°CAS : 85-44-9
			

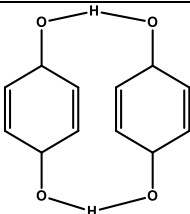
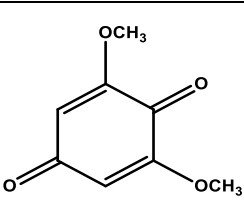
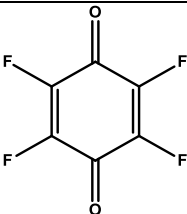
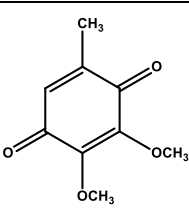
Dianhydride Pérylène- tétracarboxylique N°CAS : 128-69-8	Dianhydride 3,3'-4,4'- biphényltétracarboxylique N°CAS : 2420-87-3	Anhydride 1,2-cyclohexane dicarboxylique N°CAS : 85-42-7	Diméthylisophtalate N°CAS : 1459-93-4
			

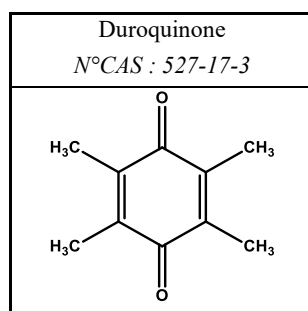
2. Ligands carbonylés et hydroxylés

Ether 18-Couronne-6 <i>N</i> °CAS : 17455-13-9	A-Angelicalactone <i>N</i> °CAS : 591-12-8	Catéchol <i>N</i> °CAS : 120-80-9	Hydroxyquinoléine <i>N</i> °CAS : 148-24-3
			
Inositol <i>N</i> °CAS : 87-89-8	Pentaérythritol <i>N</i> °CAS : 115-77-5	Acide croconique (sel de sodium) <i>N</i> °CAS : 14379-00-1	2,5-Diphenyloxazole <i>N</i> °CAS : 92-71-7
			
2,4,5-Triméthoxy benzaldéhyde <i>N</i> °CAS : 4460-86-0	5-Méthyl-2- Furaldéhyde <i>N</i> °CAS : 620-02-0	Hydroquinone <i>N</i> °CAS : 123-31-9	Dipentaérythritol <i>N</i> °CAS : 126-58-9
			
2,6 Bis(hydroxyméthyl)- p-crésol <i>N</i> °CAS : 91-04-3	1,4-Cyclohexanedione <i>N</i> °CAS : 637-88-7	2-Hydroxybiphénone <i>N</i> °CAS : 117-99-7	Benzoïne <i>N</i> °CAS : 119-53-9
			

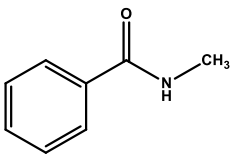
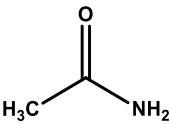
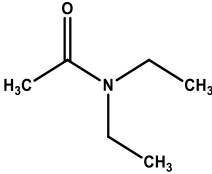
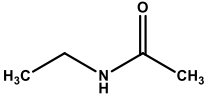
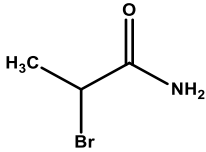
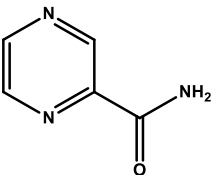
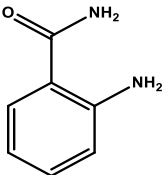
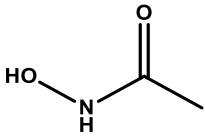
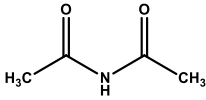
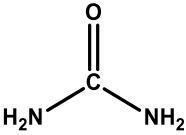
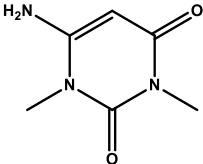
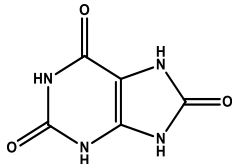
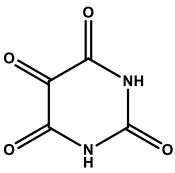
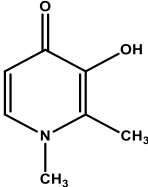
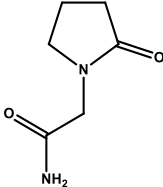
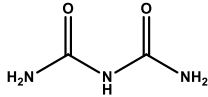
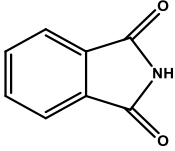
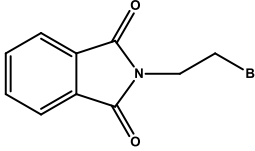
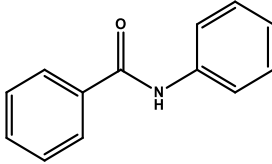
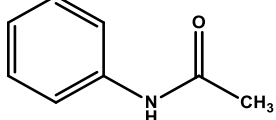
3,4-Dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione <i>N°CAS : 2892-51-5</i>	Acide rhodizonique (sel de sodium) <i>N°CAS : 523-21-7</i>	2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone <i>N°CAS : 615-94-1</i>	Acide chloranilique <i>N°CAS : 87-88-1</i>
			

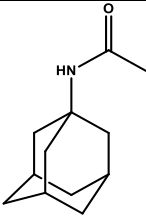
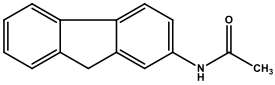
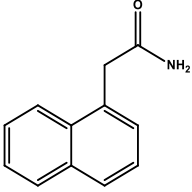
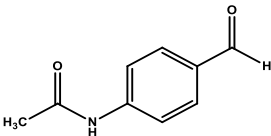
Tétrahydroxy-p-quinone <i>N°CAS : 319-89-7</i>	Benzoquinone <i>N°CAS : 106-51-4</i>	<i>p</i> -Toluquinone <i>N°CAS : 553-97-9</i>	2-Hydroxy-1,4-naphtoquinone <i>N°CAS : 83-72-7</i>
			

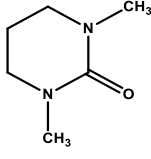
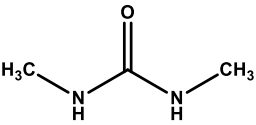
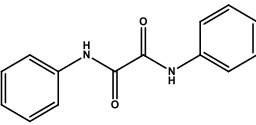
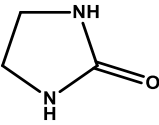
Quinhydrone <i>N°CAS : 106-34-3</i>	2,6-diméthoxy-p-benzoquinone <i>N°CAS : 530-55-2</i>	Fluoranil <i>N°CAS : 527-21-9</i>	2,3-diméthoxy-5-méthyl-1,4-benzoquinone <i>N°CAS : 605-94-7</i>
			

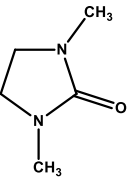
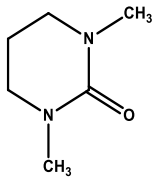
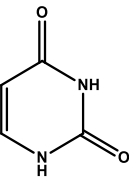
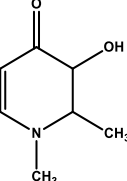


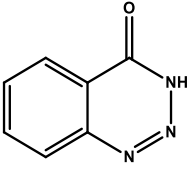
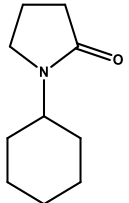
3. Amides

N-Méthylbenzamide <i>N</i> °CAS : 613-93-4	Acétamide <i>N</i> °CAS : 60-35-5	<i>N,N</i> -Diéthylacétamide <i>N</i> °CAS : 685-91-6	<i>N</i> -Ethylacétamide <i>N</i> °CAS : 625-50-3
			
2-Bromopropionamide <i>N</i> °CAS : 5875-25-2	Pyrazinamide <i>N</i> °CAS : 98-94-4	2-Aminobenzoamide <i>N</i> °CAS : 88-68-6	Acide Acétohydroxamique <i>N</i> °CAS : 546-88-3
			
Diacétamide <i>N</i> °CAS : 625-77-4	Urée <i>N</i> °CAS : 57-13-6	4-Amino-1,3-Diméthyl-2,6-Dioxo-1,2,3,4-Tétrahydropyrimidine-2,4-dione <i>N</i> °CAS : 6642-31-5	Acide urique <i>N</i> °CAS : 69-93-2
			
Alloxantétrahydraté <i>N</i> °CAS : 6010-91-9	3-Hydro-1,2-diméthyl-4(1H)-pyridone <i>N</i> °CAS : 30652-11-0	Piracétam <i>N</i> °CAS : 7491-74-9	DiamideImidodicarbonique <i>N</i> °CAS : 108-19-0
			
Phthalimide <i>N</i> °CAS : 85-41-6	<i>N</i> -(2-Bromoéthyl)-Phthalimide <i>N</i> °CAS : 574-88-1	Benzanilide <i>N</i> °CAS : 93-98-1	Acétanilide <i>N</i> °CAS : 103-84-4
			

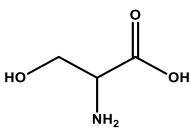
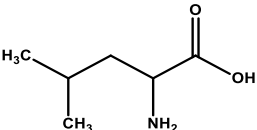
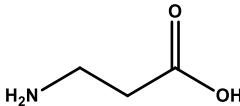
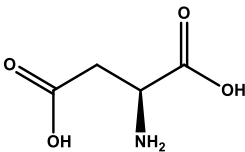
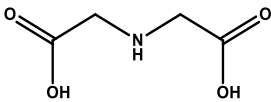
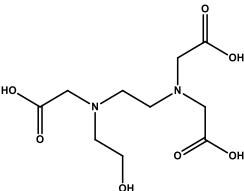
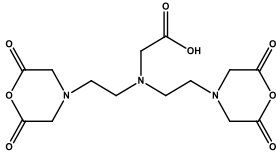
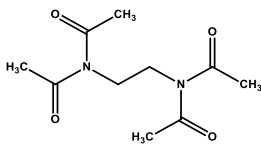
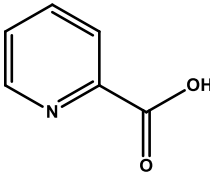
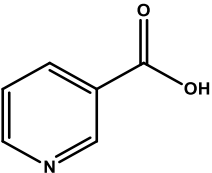
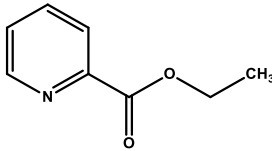
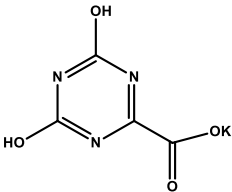
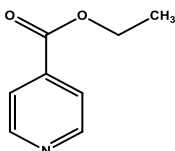
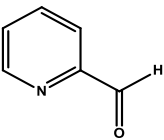
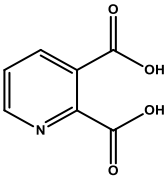
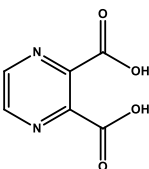
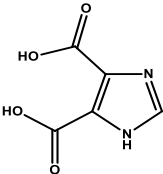
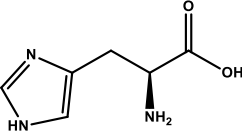
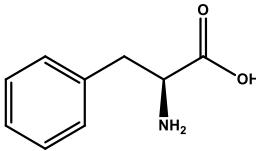
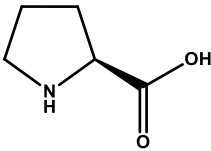
Adamantane Acétamide <i>N</i> °CAS : 880-52-4	N-(2-Fluorényl) Acétamide <i>N</i> °CAS : 53-96-3	1-Naphtalène Acétamide <i>N</i> °CAS : 86-86-2	4-Acetamido Benzaldéhyde <i>N</i> °CAS : 122-85-0
			

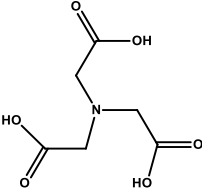
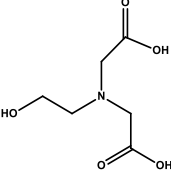
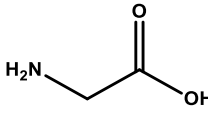
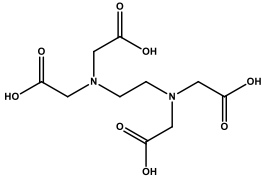
Triméthylène Urée <i>N</i> °CAS : 1852-17-1	Diméthylurée <i>N</i> °CAS : 96-31-1	Oxanilide <i>N</i> °CAS : 620-81-5	2-Imidazolidone <i>N</i> °CAS : 120-93-4
			

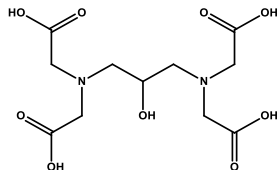
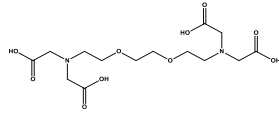
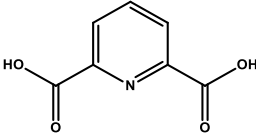
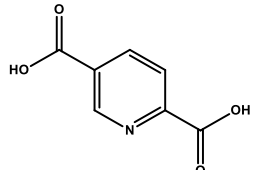
1,3-Diméthyl-2-Imidazolidinone <i>N</i> °CAS : 80-73-9	1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone <i>N</i> °CAS : 7226-23-5	Uracil <i>N</i> °CAS : 66-22-8	4-Hydroxy-6-Méthyl-3-Nitro-2-Pyridone <i>N</i> °CAS : 4966-90-9
			

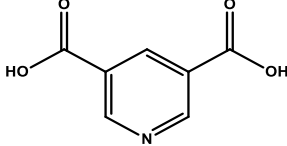
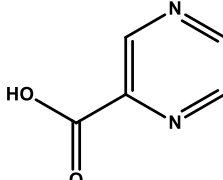
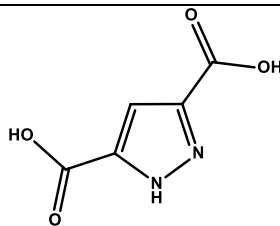
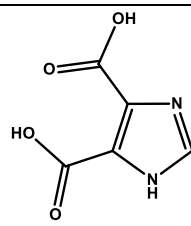
1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-one <i>N</i> °CAS : 90-16-4	N-Cyclohexyl pyrrolidone <i>N</i> °CAS : 6837-24-7
	

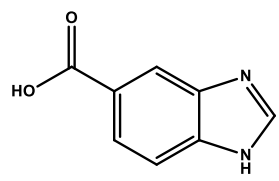
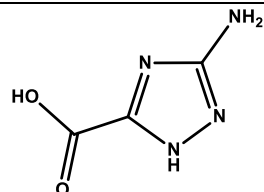
4. Acides aminés

D,L-Serine <i>N</i> °CAS : 302-84-1	D,L-Leucine <i>N</i> °CAS : 328-39-2	B-Alanine <i>N</i> °CAS : 107-95-9	Acide D,L-Aspartique <i>N</i> °CAS : 617-45-8
			
Acide Iminodiacétique <i>N</i> °CAS : 142-73-4	Acide N-(2-Hydroxyéthyl)- Éthylène-Diamine Triacétique <i>N</i> °CAS : 150-39-0	Dianhydride Diéthylènetriamine pentaacétique <i>N</i> °CAS : 23911-26-4	TétraAcéthyléthylène Diamine <i>N</i> °CAS : 10543-57-4
			
Acide 2-Picolinique <i>N</i> °CAS : 98-98-6	Acide Nicotinique <i>N</i> °CAS : 59-67-6	Picolinate d'Ethyle <i>N</i> °CAS : 2524-52-9	Acide oxonique (sel de potassium) <i>N</i> °CAS : 2207-75-2
			
Iso Nicotinate d'éthyle <i>N</i> °CAS : 1570-45-2	2-Pyridine carboxaldéhyde <i>N</i> °CAS : 1121-60-4	Acide 2,3-Pyridine dicarboxylique <i>N</i> °CAS : 89-00-9	Acide 2,3-Pyrazine dicarboxylique <i>N</i> °CAS : 89-01-0
			
Acide 4,5-Imidazole dicarboxylique <i>N</i> °CAS : 570-22-9	L-Histidine <i>N</i> °CAS : 71-00-1	L-Phénylalanine <i>N</i> °CAS : 63-91-2	L-Proline <i>N</i> °CAS : 147-85-3
			

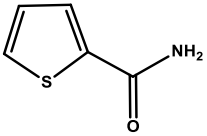
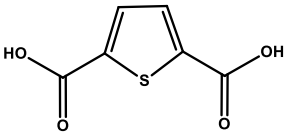
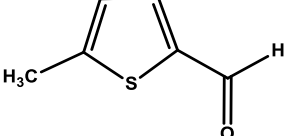
Acide Nitriolotriacétique <i>N°CAS : 139-13-9</i>	Acide N-(2-Hydroxyethyl) iminodiacétique <i>N°CAS : 93-62-9</i>	Acide Aminoacétique <i>N°CAS : 56-40-6</i>	Acide Ethylène-Diamine- Tétra-Acétique <i>N°CAS : 60-00-4</i>
			

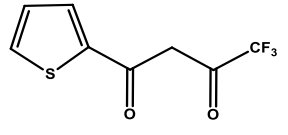
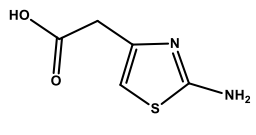
Acide 1,3-Diamino- 2-Propanol-Tétra-acétique <i>N°CAS : 3148-72-9</i>	Acide Ethylène-Bis- Oxyéthylènenitrilo-Tétra- acétique <i>N°CAS : 13368-13-3</i>	Acide 2,6-Pyridine dicarboxylique <i>N°CAS : 499-83-2</i>	Acide 2,5-Pyridine dicarboxylique <i>N°CAS : 100-26-5</i>
			

Acide Pyridine-3,5- dicarboxylique <i>N°CAS : 499-83-2</i>	Acide Pyrazine-2- carboxylique <i>N°CAS : 98-97-5</i>	Acide 3,5-Pyrazole dicarboxylique (monohydraté) <i>N°CAS : 33180-11-2</i>	Imidazole dicarboxylique <i>N°CAS :</i>
			

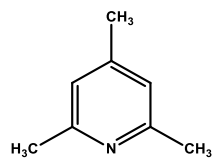
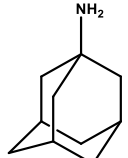
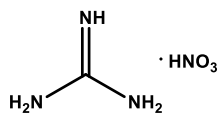
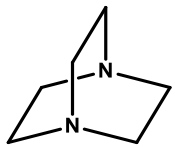
Acide 5-Benzimidazole carboxylique <i>N°CAS : 15788-16-6</i>	Acide amino-1,2,4- triazole-5-carboxylique <i>N°CAS : 304655-78-5</i>
	

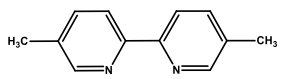
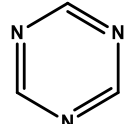
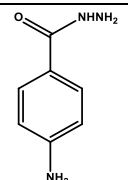
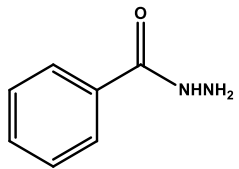
5. Composés soufrés

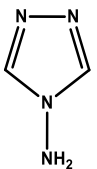
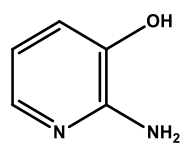
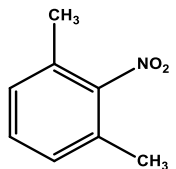
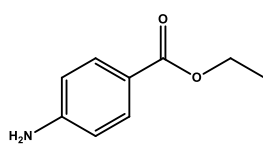
2-Thiophène carboxamide <i>N</i> ^o CAS : 5813-89-8	Acide Thiophène-2,5- dicarboxylique <i>N</i> ^o CAS : 4282-31-9	5-Méthyl-2-Thiophène Carboxaldéhyde <i>N</i> ^o CAS : 13679-70-4
		

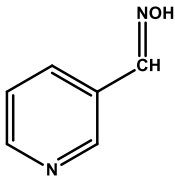
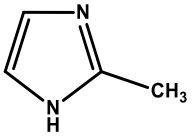
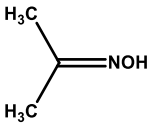
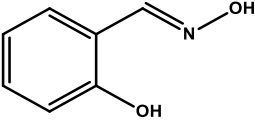
Thénoyl trifluoroacétone <i>N</i> ^o CAS : 326-91-0	Acide 2-Amino-4- thiazoleacétique <i>N</i> ^o CAS : 29676-71-9
	

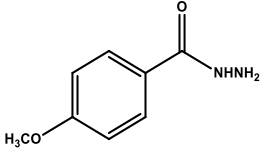
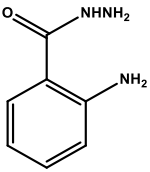
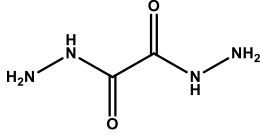
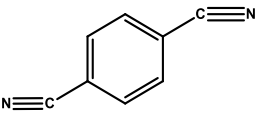
6. Composés aminés

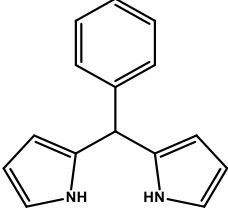
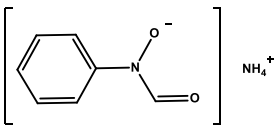
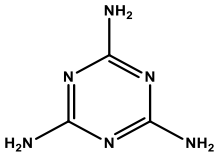
2-4-6-Collidine <i>N</i> ^o CAS : 108-75-8	1-Adamantaneamine <i>N</i> ^o CAS : 768-94-5	Nitrate de guanidine <i>N</i> ^o CAS : 506-93-4	1,4-Diazabicyclo [2,2,2]octane <i>N</i> ^o CAS : 280-57-9
			

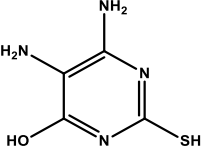
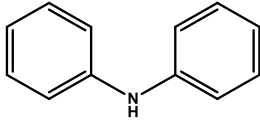
5,5'-Dimethyl-2,2'-dipyridyl <i>N</i> ^o CAS : 1763-34-1	s-Triazine <i>N</i> ^o CAS : 290-87-9	(4-Aminobenzoyl)hydrazide <i>N</i> ^o CAS : 5351-17-7	Benzoylhydrazine <i>N</i> ^o CAS : 613-94-5
			

4-Amino-4H-1,2,4-Triazole <i>N</i> ^o CAS : 584-13-4	2-Amino-3- hydroxypyridine <i>N</i> ^o CAS : 16867-03-1	1,3-Dimethyl-2- nitrobenzène <i>N</i> ^o CAS : 81-20-9	Ethyl 4-aminobenzoate <i>N</i> ^o CAS : 94-09-7
			

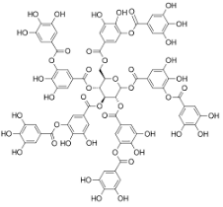
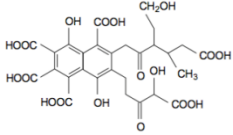
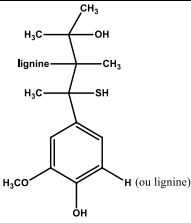
3-Pyridinealdoxime <i>N</i> °CAS : 1193-92-6	2-Méthylimidazole <i>N</i> °CAS : 693-98-1	Acétoneoxime <i>N</i> °CAS : 127-06-0	Salicylaldoxime <i>N</i> °CAS : 94-67-7
			

4-Méthoxybenzhydrazide <i>N</i> °CAS : 3290-99-1	(2-Aminobenzoyl)hydrazide <i>N</i> °CAS : 1904-58-1	Oxalyldihydrazide <i>N</i> °CAS : 996-98-5	Térephtalonitrile <i>N</i> °CAS : 623-26-7
			

5-phényldipyrrométhane <i>N</i> °CAS : 107798-98-1	Cupferron <i>N</i> °CAS : 135-20-6	Mélamine <i>N</i> °CAS : 108-78-1	1-10 Diaminodécane <i>N</i> °CAS : 646-25-3
			$\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2$

4,5-Diamino-6-Hydroxy-2-mercaptopyrimidine <i>N</i> °CAS : 1004-76-8	Diphénylamine <i>N</i> °CAS : 122-39-4
	

7. Macromolécules naturelles

Acide tannique <i>N</i> °CAS : 1401-55-4	Acide fulvique <i>N</i> °CAS : 479-66-3	Acide humique <i>N</i> °CAS : 1415-93-6	Lignine alcaline <i>N</i> °CAS : 8068-05-1
		-	

Annexe III : Données cristallographiques

Au cours de cette étude, dix nouvelles structures cristallographiques ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette annexe recense les principales données cristallographiques (données structurales, longueurs de liaisons, etc.) de chacune de ces structures. Les données suivent l'ordre d'apparition des composés présentés dans le manuscrit.

Liste des structures présentées :

Chapitre II – Paragraphe 2.3.3

- Structure I : $\text{UO}_2(\text{dam})_2(\text{NO}_3)_2$
Structure formée entre lediéthylacétamide et l'uranium(VI)
- Structure II : $\text{UO}_2(\text{eam})_2(\text{NO}_3)_2$.
Structure formée entre l'étylacétamide et l'uranium(VI)
- Structure III : $\text{UO}_2(\text{pam})_2(\text{NO}_3)_2$.
Structure formée entre le piracétam et l'uranium(VI)

Chapitre III – Paragraphe 1

- Structure IV : $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Structure formée entre l'acide dipicolinique et l'uranium(VI)
- Structure V : $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$
Structure formée entre l'adamantane acétamide et l'uranium(VI)
- Structure VI : $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$
Structure formée entre l'adamantane acétamide et le plutonium(VI)
- Structure VII : $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$
Structure formée entre l'acide chloranilique et l'uranium(VI)

Chapitre III – Paragraphe 5.3.3

- Structure VIII : $[\text{UO}_2(\text{adpam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adpam})_2$.
Structure formée entre l'adamantane propanamide et l'uranium(VI)
- Structure IX : $\text{UO}_2(\text{adbam})_2(\text{NO}_3)_2$
Structure formée entre l'adamantane butyramide et l'uranium(VI)
- Structure X : $\text{UO}_2(\text{advam})_2(\text{NO}_3)_2$
Structure formée entre l'adamantane pentanamide et l'uranium(VI)

Structure I : UO₂(dam)₂(NO₃)₂*Structure formée entre le diéthylacétamide et l'uranium(VI)*

Tableau I-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (dam) ₂ (NO ₃) ₂ .	
Formule empirique	C ₁₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₀ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	622,38
Température (K)	299
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	17,2670(2)
b (Å)	10,5169(2)
c (Å)	11,4114(2)
α(°)	90
β(°)	90,028(7)
γ(°)	90
V(Å ³)	2072,26(6)
Z	4
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,995
μ(mm ⁻¹)	7,89
F(000)	1184
Taille du cristal (μm)	230 x 150 x 130
Radiation	MoKα (λ = 0,71073 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,9 – 27,5
Indices h,k,l	-22 ≤ h ≤ 22 , -13 ≤ k ≤ 13 , -14 ≤ l ≤ 14
Réflexions collectées	35902
Réflexions indépendantes	2368[R _{int} = 0,0235]
Données/restreintes/paramètres	2368/0/127
Goodness of fit (GOF)	1,142
R final [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0167 wR ₂ = 0,0484
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0184 wR ₂ = 0,0499
Résidus (e.Å ⁻³)	0,674 / -0,401

Tableau I-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{dam})_2(\text{NO}_3)_2$.				
Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,0000	0,14915 (2)	0,7500	0,02884 (7)
O1	0,0042 (15)	0,1521 (2)	0,5959 (3)	0,0394 (15)
O2	-0,07850 (18)	-0,0346 (3)	0,7428 (11)	0,0408 (9)
O3	0,07265 (18)	0,3587 (3)	0,7522 (18)	0,0509 (10)
N4	0,1401 (2)	0,3136 (4)	0,7583 (12)	0,0439 (12)
O5	0,14398 (18)	0,1941 (3)	0,7605 (10)	0,0552 (12)
O6	0,1968 (2)	0,3809 (4)	0,7508 (15)	0,0809 (16)
C5	-0,1158 (3)	-0,1073 (5)	0,8114 (4)	0,0368 (10)
C8	-0,1487 (3)	-0,0569 (6)	0,9239 (5)	0,0514 (12)
H8A	-0,1138	0,0046	0,9566	0,077*
H8B	-0,1555	-0,1257	0,9782	0,077*
H8C	-0,1978	-0,0175	0,9087	0,077*
N2	-0,1254 (2)	-0,2267 (4)	0,7841 (4)	0,0412 (11)
C4	-0,0962 (4)	-0,2770 (6)	0,6758 (6)	0,0524 (14)
H4A	-0,0768	-0,3624	0,6893	0,063*
H4B	-0,0530	-0,2251	0,6500	0,063*
C2	-0,1679 (5)	-0,3174 (7)	0,8592 (7)	0,0586 (16)
H2A	-0,1942	-0,3793	0,8104	0,070*
H2B	-0,2068	-0,2720	0,9042	0,070*
C0AA	-0,1130 (6)	-0,3857 (7)	0,9423 (6)	0,079 (2)
H0AA	-0,0730	-0,4268	0,8980	0,118*
H0AB	-0,1412	-0,4481	0,9864	0,118*
H0AC	-0,0902	-0,3252	0,9950	0,118*
C3	-0,1572 (5)	-0,2813 (9)	0,5786 (7)	0,073 (2)
H3A	-0,1332	-0,3068	0,5064	0,109*
H3B	-0,1797	-0,1984	0,5692	0,109*
H3C	-0,1969	-0,3412	0,5991	0,109*

Tableau I-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (Å ²) pour UO ₂ (dam) ₂ (NO ₃) ₂ .						
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1	0,03167 (10)	0,02300 (9)	0,03186 (10)	0,000	-0,0013 (12)	0,000
O1	0,045 (4)	0,0402 (14)	0,0328 (12)	0,001 (3)	0,007 (4)	0,0037 (9)
O2	0,0487 (14)	0,0303 (12)	0,044 (3)	-0,0085 (10)	0,002 (3)	-0,003 (3)
O3	0,0401 (14)	0,0342 (15)	0,078 (3)	-0,0045 (11)	0,006 (8)	0,016 (5)
N4	0,0389 (16)	0,0413 (17)	0,052 (3)	-0,0090 (13)	0,003 (4)	-0,003 (4)
O5	0,0391 (14)	0,0376 (14)	0,089 (4)	-0,0007 (12)	-0,004 (4)	-0,004 (4)
O6	0,0454 (18)	0,061 (2)	0,136 (4)	-0,0220 (17)	0,016 (6)	-0,042 (6)
C5	0,032 (2)	0,035 (2)	0,043 (2)	-0,0036 (19)	-0,003 (2)	-0,001 (2)
C8	0,053 (3)	0,048 (3)	0,053 (3)	-0,001 (3)	0,010 (3)	-0,005 (2)
N2	0,0380 (19)	0,032 (2)	0,053 (3)	-0,0062 (16)	0,0025 (19)	0,0025 (17)
C4	0,050 (3)	0,041 (3)	0,066 (4)	-0,013 (2)	-0,002 (3)	0,004 (3)
C2	0,070 (4)	0,049 (3)	0,057 (4)	-0,021 (3)	0,012 (4)	0,011 (3)
C0AA	0,126 (7)	0,058 (4)	0,053 (4)	-0,027 (5)	-0,013 (4)	0,009 (3)
C3	0,074 (5)	0,081 (6)	0,063 (4)	-0,013 (4)	-0,004 (4)	-0,006 (4)

Tableau I-4 : Longueurs de liaisons pour UO ₂ (dam) ₂ (NO ₃) ₂ .			
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
U1—O1 ⁱ	1,760 (3)	C8—H8B	0,9600
U1—O1	1,760 (3)	C8—H8C	0,9600
U1—O2	2,362 (3)	N2—C4	1,437 (8)
U1—O2 ⁱ	2,362 (3)	N2—C2	1,477 (7)
U1—O3 ⁱ	2,536 (3)	C4—H4A	0,9700
U1—O3	2,536 (3)	C4—H4B	0,9700
U1—N4 ⁱ	2,975 (4)	C4—C3	1,530 (10)
U1—N4	2,975 (4)	C2—H2A	0,9700
U1—O5	2,533 (3)	C2—H2B	0,9700
U1—O5 ⁱ	2,533 (3)	C2—C0AA	1,521 (11)
O2—C5	1,270 (9)	C0AA—H0AA	0,9600
O3—N4	1,259 (5)	C0AA—H0AB	0,9600
N4—O5	1,259 (5)	C0AA—H0AC	0,9600
N4—O6	1,211 (5)	C3—H3A	0,9600
C5—C8	1,501 (7)	C3—H3B	0,9600
C5—N2	1,305 (7)	C3—H3C	0,9600
C8—H8A	0,9600		

Symmetry code: (i) $-x, y, -z+3/2$.

Structure II : UO₂(eam)₂(NO₃)₂

Structure formée entre l'étylacétamide et l'uranium(VI)

Tableau II-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (eam) ₂ (NO ₃) ₂ .	
Formule empirique	<u>C₈H₁₈N₄O₁₀U</u>
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	568,28
Température (K)	299
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	6,980(2)
b (Å)	8,514(3)
c (Å)	8,751(3)
α(°)	116,54(2)
β(°)	108,86(2)
γ(°)	97,37(2)
V(Å ³)	427,5(3)
Z	1
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	2,204
μ(mm ⁻¹)	9,55
F(000)	256,1
Taille du cristal (μm)	70 x 50 x 40
Radiation	<u>MoKα</u> (λ = <u>0,71073</u> Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,8 – 22,7
Indices h,k,l	-8 ≤ h ≤ 8 , -10 ≤ k ≤ 10 , -10 ≤ l ≤ 10
Réflexions collectées	6896
Réflexions indépendantes	1754[R _{int} = 0,0407]
Données/restreintes/paramètres	1754/0/107
Goodness of fit (GOF)	1,037
R final [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0310 wR ₂ = 0,0651
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0313 wR ₂ = 0,0652
Résidus (e.Å ⁻³)	2,99 / -1,43

Tableau II-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (Å ²) pour UO ₂ (<i>eam</i>) ₂ (NO ₃) ₂ .				
Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,5	0,0	0,0	0,04052 (12)
O2	0,3686 (6)	0,1112 (6)	0,1391 (5)	0,0589 (10)
O3	0,8429 (6)	0,1889 (6)	0,2644 (6)	0,0634 (11)
O5	0,3564 (6)	0,1207 (5)	-0,1957 (5)	0,0533 (10)
N3	0,1934 (7)	0,2333 (7)	-0,3710 (7)	0,0536 (12)
C5	0,2163 (8)	0,1969 (7)	-0,2362 (7)	0,0429 (12)
C7	0,3286 (10)	0,2000 (10)	-0,4706 (9)	0,0644 (17)
C9	0,5199 (12)	0,3455 (12)	-0,3709 (12)	0,099 (3)
C0aa	0,0718 (10)	0,2446 (10)	-0,1402 (10)	0,0709 (19)
O0aa	0,7209 (6)	0,2974 (6)	0,0869 (6)	0,0637 (11)
N0aa	0,8675 (8)	0,3133 (7)	0,2256 (7)	0,0567 (12)
O4	1,0216 (7)	0,4368 (7)	0,3137 (7)	0,0776 (13)
H3	0,0914 (7)	0,2798 (7)	-0,4016 (7)	0,0643 (14)*
H7a	0,3660 (10)	0,0866 (10)	-0,4905 (9)	0,077 (2)*
H7b	0,2541 (10)	0,1885 (10)	-0,5913 (9)	0,077 (2)*
H9a	0,608 (5)	0,315 (5)	-0,440 (5)	0,148 (4)*
H9b	0,4841 (14)	0,457 (2)	-0,358 (8)	0,148 (4)*
H9c	0,593 (5)	0,359 (6)	-0,250 (4)	0,148 (4)*
H0aa	0,006 (6)	0,1391 (18)	-0,145 (6)	0,106 (3)*
H0ab	0,1479 (17)	0,336 (5)	-0,013 (2)	0,106 (3)*
H0ac	-0,033 (5)	0,290 (7)	-0,200 (5)	0,106 (3)*

Tableau II-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{eam})_2(\text{NO}_3)_2$.						
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0,04372 (17)	0,0549 (2)	0,03712 (18)	0,02175 (14)	0,01720 (12)	0,03189 (16)
O2	0,064 (2)	0,080 (3)	0,055 (2)	0,034 (2)	0,028 (2)	0,045 (2)
O3	0,060 (2)	0,065 (3)	0,064 (3)	0,013 (2)	0,006 (2)	0,043 (2)
O5	0,051 (2)	0,076 (3)	0,055 (2)	0,028 (2)	0,0195 (18)	0,050 (2)
N3	0,050 (3)	0,068 (3)	0,062 (3)	0,024 (2)	0,019 (2)	0,048 (3)
C5	0,042 (3)	0,042 (3)	0,044 (3)	0,009 (2)	0,009 (2)	0,026 (3)
C7	0,065 (4)	0,091 (5)	0,061 (4)	0,034 (4)	0,027 (3)	0,053 (4)
C9	0,071 (5)	0,129 (7)	0,106 (7)	0,010 (5)	0,037 (5)	0,066 (6)
C0aa	0,068 (4)	0,087 (5)	0,089 (5)	0,035 (4)	0,041 (4)	0,060 (4)
O0aa	0,058 (2)	0,073 (3)	0,067 (3)	0,012 (2)	0,010 (2)	0,050 (2)
N0aa	0,055 (3)	0,062 (3)	0,059 (3)	0,023 (3)	0,019 (3)	0,036 (3)
O4	0,057 (3)	0,071 (3)	0,088 (3)	0,002 (3)	0,012 (3)	0,040 (3)

Tableau II-4 : Longueurs de liaisons pour $\text{UO}_2(\text{eam})_2(\text{NO}_3)_2$.			
Atome	Longueur (\AA)	Atome	Longueur (\AA)
U1—O2	1,736 (4)	U1—N0aa ⁱ	2,968 (6)
U1—O2 ⁱ	1,736 (4)	O3—N0aa	1,266 (6)
U1—O3	2,513 (4)	O5—C5	1,249 (6)
U1—O3 ⁱ	2,513 (4)	N3—C5	1,312 (7)
U1—O5 ⁱ	2,362 (3)	N3—C7	1,440 (7)
U1—O5	2,362 (3)	C5—C0aa	1,476 (8)
U1—O0aa ⁱ	2,536 (4)	C7—C9	1,472 (10)
U1—O0aa	2,536 (4)	O0aa—N0aa	1,254 (6)
U1—N0aa	2,968 (6)	N0aa—O4	1,210 (6)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z$.

Structure III : $\text{UO}_2(\text{pam})_2(\text{NO}_3)_2$

Structure formée entre la piracetam et l'uranium(VI)

Tableau III-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé $\text{UO}_2(\text{pam})_2(\text{NO}_3)_2$.	
Formule empirique	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{U}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	674,34
Température (K)	299
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	6,0269(2)
b (Å)	12,7531(5)
c (Å)	13,3821(5)
α (°)	90
β (°)	101,1148(15)
γ (°)	90
V (Å ³)	1009,28(6)
Z	2
Densité ρ_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,219
μ (mm^{-1})	8,12
F(000)	636
Taille du cristal (μm)	120 x 50 x 50
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,23 - 30,52
Indices h,k,l	$-7 \leq h \leq 8$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 17$
Réflexions collectées	31187
Réflexions indépendantes	3085 [$R_{\text{int}} = 0,0339$]
Données/restreintes/paramètres	3085/0/142
Goodness of fit (GOF)	1,051
R final [$I \geq 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0,0258$ w $R_2 = 0,0541$
R indices (ensemble des réflexions)	$R_1 = 0,0423$ w $R_2 = 0,0604$
Résidus ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	1,278 / -0,681

Tableau III-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (Å ²) pour UO ₂ (<i>pam</i>) ₂ (NO ₃) ₂ .				
Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,5000	0,5000	0,5000	0,04162 (7)
O1	0,3188 (4)	0,4173 (2)	0,34701 (19)	0,0563 (6)
O1AA	0,3101 (4)	0,4320 (2)	0,56051 (19)	0,0575 (7)
O12	0,1945 (5)	0,6103 (2)	0,3899 (2)	0,0613 (7)
N0AA	-0,0038 (5)	0,3343 (2)	0,2733 (2)	0,0478 (7)
C1AA	0,2041 (6)	0,3352 (3)	0,3275 (2)	0,0450 (8)
N1AA	0,1715 (5)	0,6779 (3)	0,4555 (3)	0,0564 (8)
O4	0,0436 (5)	0,7513 (2)	0,4384 (3)	0,0770 (9)
O0AA	0,2942 (5)	0,6620 (2)	0,5424 (2)	0,0687 (8)
C0AA	-0,1207 (6)	0,4267 (3)	0,2299 (3)	0,0585 (10)
H0AA	-0,0791	0,4852	0,2761	0,070*
H0AB	-0,2823	0,4157	0,2227	0,070*
C2AA	0,0732 (7)	0,1584 (3)	0,3189 (3)	0,0686 (12)
H2AA	0,1146	0,1014	0,2781	0,082*
H2AB	0,0134	0,1291	0,3751	0,082*
C3AA	-0,0982 (7)	0,2287 (3)	0,2554 (4)	0,0706 (12)
H3AA	-0,1182	0,2103	0,1838	0,085*
H3AB	-0,2430	0,2237	0,2764	0,085*
C6	0,2755 (7)	0,2272 (3)	0,3580 (4)	0,0669 (11)
H6A	0,3186	0,2219	0,4315	0,080*
H6B	0,4032	0,2065	0,3281	0,080*
O2	0,0728 (5)	0,4066 (3)	0,0911 (2)	0,0792 (9)
N3	-0,1840 (7)	0,5337 (3)	0,0827 (3)	0,0653 (10)
C4	-0,0688 (7)	0,4544 (4)	0,1280 (3)	0,0582 (10)

Tableau III-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (Å ²) pour UO ₂ (<i>pam</i>) ₂ (NO ₃) ₂ .						
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1	0,04447 (10)	0,04696 (12)	0,03100 (9)	-0,01806 (7)	0,00122 (6)	0,00257 (8)
O1	0,0654 (15)	0,0529 (15)	0,0425 (14)	-0,0178 (12)	-0,0093 (12)	-0,0019 (12)
O1AA	0,0560 (14)	0,0650 (18)	0,0507 (15)	-0,0218 (12)	0,0084 (12)	0,0151 (13)
O12	0,0660 (17)	0,0652 (18)	0,0484 (16)	-0,0021 (13)	0,0001 (13)	-0,0059 (14)
N0AA	0,0439 (14)	0,0560 (18)	0,0424 (16)	-0,0046 (13)	0,0052 (12)	-0,0139 (14)
C1AA	0,0496 (18)	0,053 (2)	0,0310 (17)	-0,0101 (15)	0,0039 (14)	-0,0056 (15)
N1AA	0,0455 (16)	0,055 (2)	0,065 (2)	-0,0159 (14)	0,0011 (15)	-0,0052 (17)
O4	0,0553 (16)	0,0642 (19)	0,106 (3)	0,0013 (14)	0,0006 (17)	-0,0070 (18)
O0AA	0,0658 (17)	0,078 (2)	0,0556 (17)	0,0028 (15)	-0,0044 (14)	-0,0184 (15)
C0AA	0,051 (2)	0,077 (3)	0,046 (2)	0,0111 (18)	0,0045 (17)	-0,0184 (19)
C2AA	0,079 (3)	0,061 (3)	0,068 (3)	-0,024 (2)	0,018 (2)	-0,008 (2)
C3AA	0,050 (2)	0,072 (3)	0,090 (3)	-0,0189 (19)	0,013 (2)	-0,036 (2)
C6	0,064 (2)	0,049 (2)	0,082 (3)	-0,0081 (18)	-0,001 (2)	0,005 (2)
O2	0,087 (2)	0,093 (2)	0,0626 (18)	0,0375 (18)	0,0268 (16)	0,0037 (16)
N3	0,073 (2)	0,063 (2)	0,064 (2)	0,0310 (18)	0,0203 (19)	0,0080 (18)
C4	0,051 (2)	0,068 (3)	0,052 (2)	0,0066 (19)	0,0014 (17)	-0,018 (2)

Tableau III-4 : Longueurs de liaisons pour UO ₂ (<i>pam</i>) ₂ (NO ₃) ₂ .			
Atome	Longueur (Å)	Atome	Longueur (Å)
U1—O1	2,374 (2)	N0AA—C1AA	1,321 (4)
U1—O1 ⁱ	2,374 (2)	N0AA—C0AA	1,438 (5)
U1—O1AA	1,753 (2)	N0AA—C3AA	1,464 (5)
U1—O1AA ⁱ	1,753 (2)	C1AA—C6	1,478 (5)
U1—O12 ⁱ	2,548 (3)	N1AA—O4	1,206 (4)
U1—O12	2,548 (3)	N1AA—O0AA	1,269 (4)
U1—N1AA	2,995 (3)	C0AA—C4	1,498 (6)
U1—N1AA ⁱ	2,995 (4)	C2AA—C3AA	1,502 (6)
U1—O0AA ⁱ	2,530 (3)	C2AA—C6	1,510 (5)
U1—O0AA	2,530 (3)	O2—C4	1,226 (4)
O1—C1AA	1,253 (4)	N3—C4	1,308 (6)
O12—N1AA	1,257 (4)		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Structure IV : UO₂(Hdpa)₂·4H₂O

Structure formée entre l'acide dipicolinique et l'uranium(VI)

Tableau IV-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (Hdpa) ₂ ·4H ₂ O.	
Formule empirique	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₁₄ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	672,3
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	18,4745(2)
b (Å)	6,9017(1)
c (Å)	15,4748(2)
α(°)	90
β(°)	94,0725(7)
γ(°)	90
V(Å ³)	1968,14(4)
Z	4
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	2,2689
μ(mm ⁻¹)	8,32
F(000)	1264
Taille du cristal (μm)	120 x 70 x 30
Radiation	MoKα (λ = 0,71073 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,6 – 30,6
Indices h,k,l	-26 ≤ h ≤ 26 , -9 ≤ k ≤ 9 , -22 ≤ l ≤ 22
Réflexions collectées	28714
Réflexions indépendantes	3036 [R _{int} = 0,0325]
Données/restreintes/paramètres	3036/6/154
Goodness of fit (GOF)	1,60
R final [I ≥ 3 σ (I)]	R ₁ = 0,0176 wR ₂ = 0,0250
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0204 wR ₂ = 0,0253
Résidus (e.Å ⁻³)	0,89 / -0,43

Tableau IV-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement
isotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0	0,260123 (13)	0,25	0,02009 (4)
O1	-0,09414 (10)	0,2996 (3)	0,35081 (12)	0,0335 (5)
O3	0,12995 (13)	0,2191 (3)	0,30356 (15)	0,0410 (7)
O4	-0,14237 (11)	0,3147 (3)	0,47771 (12)	0,0435 (6)
O5	0,21770 (8)	0,1227 (3)	0,39961 (10)	0,0360 (6)
O6	0	0,0058 (4)	0,25	0,0319 (8)
O7	0	0,5170 (4)	0,25	0,0359 (8)
N1	0,03502 (13)	0,24217 (19)	0,41765 (15)	0,0211 (6)
C1	0,10299 (12)	0,2029 (3)	0,44837 (15)	0,0224 (6)
C3	0,07054 (16)	0,2099 (3)	0,59459 (17)	0,0304 (7)
C4	0,12333 (13)	0,1864 (3)	0,53588 (14)	0,0282 (7)
C5	-0,09070 (13)	0,2952 (3)	0,43314 (16)	0,0255 (6)
C6	0,15360 (12)	0,1812 (4)	0,37829 (14)	0,0267 (6)
C9	-0,01602 (15)	0,2600 (2)	0,47449 (17)	0,0211 (6)
C12	-0,00048 (18)	0,2456 (2)	0,56351 (18)	0,0263 (7)
O11	0,20166 (11)	0,5657 (3)	0,21478 (11)	0,0536 (8)
O12	0,26824 (12)	0,1265 (3)	0,11617 (13)	0,0548 (8)
H1c3	0,083013	0,201622	0,655769	0,0365*
H1c4	0,172751	0,159331	0,555523	0,0338*
H1c12	-0,038157	0,260064	0,602664	0,0316*
H1o11	0,2150 (15)	0,580 (3)	0,2722 (4)	0,0643*
H2o11	0,1890 (15)	0,4403 (12)	0,2038 (14)	0,0643*
H2o12	0,3058 (9)	0,183 (4)	0,091 (2)	0,0657*
H1o12	0,2273 (7)	0,198 (4)	0,105 (2)	0,0657*

Tableau IV-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (Å ²) pour UO ₂ (Hdpa) ₂ ·4H ₂ O. L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1	0,01861 (7)	0,02595 (7)	0,01606 (7)	0	0,00382 (4)	0
O1	0,0222 (9)	0,0584 (10)	0,0202 (8)	0,0075 (8)	0,0029 (7)	-0,0019 (8)
O3	0,0212 (10)	0,0799 (15)	0,0224 (10)	0,0078 (8)	0,0038 (8)	0,0078 (8)
O4	0,0293 (11)	0,0713 (12)	0,0313 (10)	0,0081 (10)	0,0136 (8)	-0,0027 (10)
O5	0,0203 (9)	0,0572 (12)	0,0303 (9)	0,0090 (7)	-0,0002 (7)	0,0010 (8)
O6	0,0416 (16)	0,0259 (12)	0,0298 (13)	0	0,0137 (11)	0
O7	0,0469 (17)	0,0271 (12)	0,0350 (14)	0	0,0113 (12)	0
N1	0,0199 (10)	0,0249 (10)	0,0188 (9)	-0,0008 (5)	0,0027 (8)	-0,0004 (5)
C1	0,0199 (11)	0,0246 (9)	0,0226 (10)	-0,0006 (8)	0,0010 (8)	0,0011 (8)
C3	0,0356 (14)	0,0368 (11)	0,0186 (11)	-0,0052 (11)	-0,0001 (10)	0,0019 (9)
C4	0,0251 (12)	0,0338 (11)	0,0250 (11)	-0,0031 (10)	-0,0027 (9)	0,0040 (10)
C5	0,0231 (12)	0,0320 (10)	0,0219 (11)	0,0010 (9)	0,0055 (9)	-0,0018 (9)
C6	0,0222 (11)	0,0346 (11)	0,0232 (11)	0,0001 (9)	0,0005 (8)	0,0013 (9)
C9	0,0234 (12)	0,0212 (10)	0,0192 (11)	-0,0023 (7)	0,0043 (9)	-0,0020 (6)
C12	0,0321 (14)	0,0289 (13)	0,0183 (11)	-0,0043 (7)	0,0048 (10)	-0,0018 (7)
O11	0,0437 (12)	0,0825 (16)	0,0352 (10)	-0,0290 (11)	0,0067 (9)	-0,0022 (10)
O12	0,0460 (13)	0,0788 (17)	0,0411 (11)	0,0088 (11)	0,0139 (10)	0,0116 (10)

Tableau IV-4 : Longueurs de liaisons pour UO ₂ (Hdpa) ₂ ·4H ₂ O.			
Atome	Longueur (Å)	Atome	Longueur (Å)
U1—O6	1,755 (3)	C3—C12	1,387 (4)
U1—O7	1,773 (3)	C3—H1c3	0,96
O1—C5	1,271 (3)	C4—H1c4	0,96
O3—C6	1,235 (3)	C5—C9	1,499 (4)
O4—C5	1,224 (3)	C9—C12	1,391 (4)
O5—C6	1,272 (3)	C12—H1c12	0,96
N1—C1	1,338 (3)	O11—H1o11	0,910 (9)
N1—C9	1,340 (4)	O11—H2o11	0,910 (12)
C1—C4	1,384 (3)	O12—H2o12	0,91 (2)
C1—C6	1,489 (3)	O12—H1o12	0,910 (18)
C3—C4	1,389 (4)		

Code de symétrie: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x, y, -z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

Structure V: [UO₂(*adaam*)₂(NO₃)₂](*adaam*)₂

Structure formée entre l'adamantane acétamide et l'uranium(VI)

Tableau V-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé [UO ₂ (<i>adaam</i>) ₂ (NO ₃) ₂](<i>adaam</i>) ₂	
Formule empirique	C ₂₄ H ₃₈ N ₄ O ₁₀ U · 2(C ₁₂ H ₁₉ NO)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1167,17
Température (K)	296
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	10,1363(3)
b (Å)	11,5945(3)
c (Å)	12,8737(4)
α(°)	65,038(1)
β(°)	70,866(1)
γ(°)	79,406(1)
V(Å ³)	1294,05(7)
Z	1
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,498
μ(mm ⁻¹)	3,20
F(000)	594
Taille du cristal (μm)	250 × 200 × 160
Radiation	MoKα (λ = 0,71073 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,8 - 28,9
Indices h,k,l	-14 ≤ h ≤ 14 , -16 ≤ k ≤ 16 , -18 ≤ l ≤ 18
Réflexions collectées	34849
Réflexions indépendantes	7895 [R _{int} = 0,0408]
Données/restreintes/paramètres	7895/0/306
Goodness of fit (GOF)	1,063
R final [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0225 wR ₂ = 0,0537
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0225 wR ₂ = 0,0537
Résidus (e.Å ⁻³)	1,151 / -0,419

Tableau V-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.

Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,5000	0,5000	0,0000	0,03056 (3)
O1A	0,48452 (17)	0,27838 (13)	0,11413 (14)	0,0443 (3)
O2N	0,5685 (2)	0,36214 (16)	-0,12069 (15)	0,0550 (4)
O1U	0,67712 (15)	0,49397 (15)	-0,00550 (15)	0,0445 (3)
O3N	0,6222 (2)	0,4331 (2)	-0,31368 (17)	0,0689 (5)
N1A	0,4962 (2)	0,06496 (16)	0,20200 (18)	0,0443 (4)
H1A	0,5476	-0,0010	0,2317	0,053*
N1N	0,5870 (2)	0,4516 (2)	-0,22207 (17)	0,0465 (4)
C1A	0,6979 (3)	0,1768 (3)	0,1589 (3)	0,0649 (7)
H1AA	0,7576	0,2085	0,0785	0,097*
H1AB	0,7297	0,0916	0,2014	0,097*
H1AC	0,7006	0,2305	0,1980	0,097*
C2A	0,5516 (2)	0,17643 (18)	0,15699 (18)	0,0406 (4)
C3A	0,3555 (2)	0,04237 (17)	0,20761 (18)	0,0380 (4)
C4A	0,3441 (3)	-0,1024 (2)	0,2582 (3)	0,0559 (6)
H4AA	0,4155	-0,1380	0,2067	0,067*
H4AB	0,3595	-0,1404	0,3367	0,067*
C5A	0,1994 (3)	-0,1336 (2)	0,2672 (3)	0,0620 (7)
H5A	0,1930	-0,2263	0,3008	0,074*
C12A	0,1797 (4)	-0,0774 (3)	0,1428 (3)	0,0693 (8)
H12A	0,0888	-0,0972	0,1467	0,083*
H12B	0,2509	-0,1139	0,0919	0,083*
C6A	0,0878 (4)	-0,0774 (3)	0,3471 (3)	0,0757 (9)
H6AA	0,1001	-0,1140	0,4266	0,091*
H6AB	-0,0040	-0,0973	0,3531	0,091*
C11A	0,1905 (3)	0,0672 (3)	0,0910 (3)	0,0612 (6)
H11A	0,1770	0,1038	0,0110	0,073*
C7A	0,0984 (3)	0,0677 (3)	0,2949 (3)	0,0701 (8)
H7A	0,0255	0,1040	0,3463	0,084*
C10A	0,3335 (3)	0,0991 (2)	0,0827 (2)	0,0480 (5)
H10A	0,3400	0,1908	0,0489	0,058*
H10B	0,4058	0,0646	0,0307	0,058*
C8A	0,2425 (3)	0,0981 (3)	0,2886 (2)	0,0540 (5)
H8AA	0,2492	0,1896	0,2573	0,065*
H8AB	0,2552	0,0617	0,3680	0,065*
C13A	0,0785 (3)	0,1244 (3)	0,1708 (3)	0,0722 (8)
H13A	0,0850	0,2161	0,1375	0,087*
H13B	-0,0134	0,1067	0,1751	0,087*
O1B	0,3210 (3)	0,13759 (19)	0,6860 (2)	0,0756 (6)
N1B	0,3122 (3)	0,34458 (19)	0,56289 (18)	0,0538 (5)

Tableau V-2 (suite) : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.				
Atome	x	y	z	U(eq)
H1B	0,3457	0,3981	0,4913	0,065*
C1B	0,4531 (5)	0,1939 (4)	0,4819 (3)	0,0895 (12)
H1BA	0,5268	0,1341	0,5070	0,134*
H1BB	0,4925	0,2712	0,4196	0,134*
H1BC	0,4019	0,1582	0,4526	0,134*
C2B	0,3555 (3)	0,2224 (2)	0,5868 (3)	0,0584 (6)
C3B	0,2151 (2)	0,39862 (19)	0,64680 (18)	0,0417 (4)
C4B	0,2120 (5)	0,5426 (2)	0,5825 (3)	0,0865 (12)
H4BA	0,1813	0,5671	0,5118	0,104*
H4BB	0,3054	0,5719	0,5574	0,104*
C5B	0,1121 (5)	0,6050 (3)	0,6654 (3)	0,0977 (15)
H5B	0,1108	0,6979	0,6243	0,117*
C6B	-0,0356 (5)	0,5577 (4)	0,7030 (3)	0,0942 (14)
H6BA	-0,1005	0,5971	0,7545	0,113*
H6BB	-0,0672	0,5814	0,6329	0,113*
C7B	-0,0320 (3)	0,4142 (4)	0,7685 (3)	0,0715 (8)
H7B	-0,1259	0,3840	0,7929	0,086*
C8B	0,0698 (3)	0,3521 (3)	0,6854 (3)	0,0611 (6)
H8BA	0,0720	0,2602	0,7269	0,073*
H8BB	0,0380	0,3739	0,6157	0,073*
C9B	0,2640 (3)	0,3603 (3)	0,7589 (3)	0,0619 (7)
H9BA	0,3572	0,3890	0,7361	0,074*
H9BB	0,2672	0,2683	0,8000	0,074*
C10B	0,1610 (4)	0,4216 (4)	0,8423 (3)	0,0712 (8)
H10C	0,1906	0,3965	0,9145	0,085*
C11B	0,1633 (5)	0,5631 (4)	0,7772 (4)	0,0951 (13)
H11B	0,2577	0,5896	0,7535	0,114*
H11C	0,1035	0,6039	0,8295	0,114*
C12B	0,0166 (3)	0,3786 (4)	0,8760 (3)	0,0744 (9)
H12C	0,0164	0,2869	0,9191	0,089*
H12D	-0,0475	0,4173	0,9286	0,089*
O1N	0,4339 (2)	0,43723 (17)	0,22211 (15)	0,0562 (4)

Tableau V-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (Å ²) pour [UO ₂ (<i>adaam</i>) ₂ (NO ₃) ₂].(<i>adaam</i>) ₂ . L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1	0,02997 (5)	0,02074 (4)	0,03640 (5)	-0,00163 (3)	-0,01183 (3)	-0,00487 (3)
O1A	0,0494 (8)	0,0218 (6)	0,0529 (8)	-0,0020 (6)	-0,0190 (7)	-0,0030 (5)
O2N	0,0734 (12)	0,0370 (8)	0,0485 (8)	-0,0035 (8)	-0,0122 (8)	-0,0144 (7)
O1U	0,0317 (7)	0,0409 (8)	0,0561 (8)	-0,0025 (6)	-0,0157 (6)	-0,0116 (6)
O3N	0,0814 (14)	0,0733 (13)	0,0506 (9)	-0,0045 (11)	-0,0070 (9)	-0,0312 (10)
N1A	0,0449 (9)	0,0207 (7)	0,0600 (10)	0,0011 (6)	-0,0230 (8)	-0,0039 (7)
N1N	0,0439 (10)	0,0475 (10)	0,0444 (9)	-0,0028 (8)	-0,0088 (7)	-0,0171 (8)
C1A	0,0529 (14)	0,0410 (12)	0,096 (2)	-0,0046 (10)	-0,0359 (14)	-0,0102 (13)
C2A	0,0451 (10)	0,0261 (8)	0,0458 (9)	-0,0016 (7)	-0,0173 (8)	-0,0063 (7)
C3A	0,0416 (10)	0,0214 (7)	0,0443 (9)	-0,0009 (7)	-0,0137 (8)	-0,0056 (7)
C4A	0,0630 (15)	0,0229 (9)	0,0738 (15)	-0,0058 (9)	-0,0269 (12)	-0,0044 (9)
C5A	0,0641 (16)	0,0334 (11)	0,0794 (17)	-0,0149 (10)	-0,0233 (13)	-0,0062 (11)
C12A	0,078 (2)	0,0588 (17)	0,0809 (18)	-0,0215 (14)	-0,0285 (16)	-0,0241 (14)
C6A	0,0649 (18)	0,072 (2)	0,0690 (17)	-0,0313 (15)	-0,0024 (14)	-0,0087 (15)
C11A	0,0643 (16)	0,0556 (15)	0,0620 (14)	-0,0128 (12)	-0,0302 (13)	-0,0081 (12)
C7A	0,0463 (14)	0,0686 (18)	0,0822 (19)	-0,0061 (12)	0,0050 (13)	-0,0330 (16)
C10A	0,0531 (12)	0,0409 (11)	0,0439 (10)	-0,0078 (9)	-0,0140 (9)	-0,0084 (8)
C8A	0,0567 (14)	0,0479 (12)	0,0535 (12)	-0,0059 (10)	-0,0055 (10)	-0,0223 (10)
C13A	0,0455 (14)	0,0555 (16)	0,104 (2)	0,0009 (12)	-0,0294 (15)	-0,0146 (15)
O1B	0,0842 (15)	0,0374 (9)	0,0776 (13)	0,0162 (9)	-0,0262 (11)	-0,0017 (9)
N1B	0,0714 (14)	0,0322 (9)	0,0452 (9)	0,0080 (9)	-0,0149 (9)	-0,0087 (7)
C1B	0,122 (3)	0,0642 (19)	0,078 (2)	0,039 (2)	-0,035 (2)	-0,0369 (17)
C2B	0,0706 (16)	0,0372 (11)	0,0652 (14)	0,0151 (11)	-0,0317 (13)	-0,0158 (10)
C3B	0,0510 (11)	0,0296 (9)	0,0407 (9)	-0,0004 (8)	-0,0157 (8)	-0,0087 (7)
C4B	0,133 (3)	0,0291 (11)	0,0571 (15)	-0,0003 (14)	0,0109 (17)	-0,0085 (10)
C5B	0,151 (4)	0,0354 (13)	0,0658 (17)	0,0094 (18)	0,008 (2)	-0,0160 (12)
C6B	0,110 (3)	0,089 (3)	0,082 (2)	0,059 (2)	-0,048 (2)	-0,042 (2)
C7B	0,0449 (14)	0,080 (2)	0,087 (2)	0,0068 (13)	-0,0210 (13)	-0,0327 (17)
C8B	0,0525 (14)	0,0591 (15)	0,0832 (18)	0,0019 (11)	-0,0316 (13)	-0,0310 (14)
C9B	0,0496 (13)	0,0802 (19)	0,0635 (14)	0,0003 (13)	-0,0252 (12)	-0,0299 (14)
C10B	0,076 (2)	0,090 (2)	0,0587 (14)	0,0002 (17)	-0,0286 (14)	-0,0339 (16)
C11B	0,106 (3)	0,102 (3)	0,097 (3)	-0,024 (2)	-0,007 (2)	-0,067 (3)
C12B	0,0616 (17)	0,083 (2)	0,0595 (15)	0,0066 (15)	-0,0085 (13)	-0,0201 (15)
O1N	0,0758 (12)	0,0398 (8)	0,0429 (8)	-0,0029 (8)	-0,0150 (8)	-0,0080 (6)

Tableau V-4 : Longueurs de liaisons pour $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.

Atome	Longueur (Å)	Atome	Longueur (Å)
U1—O1A ⁱ	2,3657 (13)	C10A—H10A	0,9700
U1—O1A	2,3657 (13)	C10A—H10B	0,9700
U1—O2N ⁱ	2,5362 (17)	C8A—H8AA	0,9700
U1—O2N	2,5362 (17)	C8A—H8AB	0,9700
U1—O1U ⁱ	1,7630 (15)	C13A—H13A	0,9700
U1—O1U	1,7629 (14)	C13A—H13B	0,9700
U1—N1N	2,9642 (18)	O1B—C2B	1,222 (4)
U1—N1N ⁱ	2,9642 (18)	N1B—H1B	0,8600
U1—O1N ⁱ	2,5143 (17)	N1B—C2B	1,336 (3)
U1—O1N	2,5143 (17)	N1B—C3B	1,475 (3)
O1A—C2A	1,251 (2)	C1B—H1BA	0,9600
O2N—N1N	1,258 (3)	C1B—H1BB	0,9600
O3N—N1N	1,213 (3)	C1B—H1BC	0,9600
N1A—H1A	0,8600	C1B—C2B	1,514 (4)
N1A—C2A	1,320 (3)	C3B—C4B	1,518 (3)
N1A—C3A	1,471 (3)	C3B—C8B	1,514 (4)
N1N—O1N ⁱ	1,268 (3)	C3B—C9B	1,540 (3)
C1A—H1AA	0,9600	C4B—H4BA	0,9700
C1A—H1AB	0,9600	C4B—H4BB	0,9700
C1A—H1AC	0,9600	C4B—C5B	1,537 (4)
C1A—C2A	1,492 (3)	C5B—H5B	0,9800
C3A—C4A	1,534 (3)	C5B—C6B	1,542 (7)
C3A—C10A	1,535 (3)	C5B—C11B	1,543 (6)
C3A—C8A	1,527 (3)	C6B—H6BA	0,9700
C4A—H4AA	0,9700	C6B—H6BB	0,9700
C4A—H4AB	0,9700	C6B—C7B	1,515 (6)
C4A—C5A	1,530 (4)	C7B—H7B	0,9800
C5A—H5A	0,9800	C7B—C8B	1,543 (4)
C5A—C12A	1,521 (4)	C7B—C12B	1,490 (5)
C5A—C6A	1,515 (5)	C8B—H8BA	0,9700
C12A—H12A	0,9700	C8B—H8BB	0,9700
C12A—H12B	0,9700	C9B—H9BA	0,9700
C12A—C11A	1,530 (4)	C9B—H9BB	0,9700
C6A—H6AA	0,9700	C9B—C10B	1,545 (4)
C6A—H6AB	0,9700	C10B—H10C	0,9800
C6A—C7A	1,536 (5)	C10B—C11B	1,494 (6)
C11A—H11A	0,9800	C10B—C12B	1,499 (5)
C11A—C10A	1,520 (4)	C11B—H11B	0,9700
C11A—C13A	1,523 (5)	C11B—H11C	0,9700
C7A—H7A	0,9800	C12B—H12C	0,9700
C7A—C8A	1,534 (4)	C12B—H12D	0,9700
C7A—C13A	1,517 (5)	O1N—N1N ⁱ	1,268 (3)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z$

Structure VI : [PuO₂(*adaam*)₂(NO₃)₂]·(*adaam*)₂

Structure formée entre l'adamantane acétamide et le plutonium (VI)

Tableau VI-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement
pour le composé [PuO₂(*adaam*)₂(NO₃)₂]·(*adaam*)₂.

Formule empirique	C ₄₈ H ₇₄ N ₆ O ₁₂ Pu
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1167,05
Température (K)	296
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	10,0759(3)
b (Å)	11,5308(3)
c (Å)	12,5976(4)
α(°)	65,6457(10)
β(°)	71,2496(10)
γ(°)	79,1508(10)
V(Å ³)	1259,66(6)
Z	1
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,5408
μ(mm ⁻¹)	1,37
F(000)	596
Taille du cristal (μm)	63 x 52 x 41
Radiation	MoKα (λ = 0,71069 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	1,8 – 29,9
Indices h,k,l	14 ≤ h ≤ 13 , -15 ≤ k ≤ 16 , -16 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées	17665
Réflexions indépendantes	10679 [R _{int} = 0,0464]
Données/restreintes/paramètres	10679/0/305
Goodness of fit (GOF)	1,20
R final [I ≥ 3 σ (I)]	R ₁ = 0,0387 wR ₂ = 0,0369
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0455 wR ₂ = 0,0381
Résidus (e.Å ⁻³)	1,16 / -1,43

Tableau VI-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.

Atome	x	y	z	U(eq)
Pu1	0,5	0,5	0	0,01636 (8)
O1a	0,4772 (3)	0,2792 (2)	0,1163 (2)	0,0232 (11)
O2n	0,5647 (3)	0,3598 (2)	-0,1207 (2)	0,0287 (12)
O1u	0,6754 (3)	0,4895 (2)	-0,0038 (2)	0,0234 (12)
O3n	0,6156 (3)	0,4307 (3)	-0,3182 (3)	0,0355 (15)
N1a	0,4954 (4)	0,0647 (2)	0,2032 (2)	0,0207 (13)
N1n	0,5834 (3)	0,4495 (3)	-0,2244 (3)	0,0250 (16)
C1a	0,6951 (4)	0,1782 (4)	0,1608 (4)	0,032 (2)
C2a	0,5478 (4)	0,1772 (3)	0,1588 (3)	0,0220 (17)
C3a	0,3537 (4)	0,0403 (3)	0,2081 (3)	0,0182 (16)
C4a	0,3455 (4)	-0,1051 (3)	0,2580 (3)	0,0250 (18)
C5a	0,2012 (4)	-0,1380 (4)	0,2669 (4)	0,0286 (19)
C12a	0,1779 (4)	-0,0792 (4)	0,1401 (4)	0,031 (2)
C6a	0,0873 (4)	-0,0836 (4)	0,3510 (4)	0,036 (2)
C11a	0,1855 (4)	0,0657 (4)	0,0906 (4)	0,0305 (19)
C7a	0,0950 (4)	0,0617 (4)	0,3015 (4)	0,033 (2)
C10a	0,3292 (4)	0,0984 (3)	0,0825 (3)	0,0239 (17)
C8a	0,2396 (4)	0,0933 (4)	0,2939 (4)	0,0270 (18)
C13a	0,0727 (4)	0,1197 (4)	0,1752 (4)	0,041 (2)
O1b	0,3168 (3)	0,1346 (2)	0,6824 (3)	0,0353 (14)
N1b	0,3139 (3)	0,3445 (3)	0,5618 (3)	0,0250 (15)
C1b	0,4595 (5)	0,1936 (4)	0,4777 (4)	0,045 (2)
C2b	0,3567 (4)	0,2213 (4)	0,5833 (4)	0,0274 (19)
C3b	0,2150 (4)	0,3965 (3)	0,6478 (3)	0,0219 (17)
C4b	0,2119 (5)	0,5424 (3)	0,5868 (4)	0,038 (2)
C5b	0,1084 (5)	0,6025 (4)	0,6725 (4)	0,049 (2)
C6b	-0,0391 (5)	0,5598 (4)	0,7039 (4)	0,048 (2)
C7b	-0,0367 (4)	0,4138 (4)	0,7659 (4)	0,035 (2)
C8b	0,0670 (4)	0,3543 (4)	0,6798 (4)	0,029 (2)
C9b	0,2602 (4)	0,3546 (4)	0,7634 (3)	0,029 (2)
C10b	0,1560 (4)	0,4151 (4)	0,8496 (4)	0,032 (2)
C11b	0,1566 (5)	0,5585 (4)	0,7881 (4)	0,045 (2)
C12b	0,0096 (4)	0,3723 (4)	0,8809 (4)	0,033 (2)
O1n	0,4358 (3)	0,4388 (2)	0,2236 (2)	0,0319 (13)
H1c1a	0,728994	0,092861	0,202156	0,0383*
H2c1a	0,753785	0,211207	0,07931	0,0383*
H3c1a	0,696973	0,231204	0,202338	0,0383*
H1c4a	0,416937	-0,139857	0,205366	0,03*
H2c4a	0,361534	-0,142196	0,336845	0,03*

Tableau VI-2 (suite) : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.				
Atome	x	y	z	U(eq)
H1c5a	0,196956	-0,228909	0,298634	0,0343*
H1c12a	0,087168	-0,09871	0,144829	0,0373*
H2c12a	0,249288	-0,113661	0,087273	0,0373*
H1c6a	-0,003255	-0,102975	0,355106	0,0433*
H2c6a	0,101581	-0,120574	0,430427	0,0433*
H1c11a	0,170997	0,101963	0,0112	0,0366*
H1c7a	0,023626	0,096081	0,35448	0,0401*
H1c10a	0,400884	0,064827	0,029122	0,0287*
H2c10a	0,332787	0,189393	0,051546	0,0287*
H1c8a	0,243619	0,18411	0,264016	0,0323*
H2c8a	0,254814	0,055615	0,37304	0,0323*
H1c13a	0,076609	0,210629	0,144078	0,049*
H2c13a	-0,018176	0,100681	0,179602	0,049*
H1c1b	0,436474	0,249764	0,404031	0,054*
H2c1b	0,552968	0,206593	0,47293	0,054*
H3c1b	0,454552	0,106703	0,489134	0,054*
H1c4b	0,183518	0,569393	0,513936	0,0456*
H2c4b	0,304128	0,569992	0,56639	0,0456*
H1c5b	0,106092	0,693818	0,634447	0,0584*
H1c6b	-0,103655	0,597023	0,757929	0,0578*
H2c6b	-0,067504	0,586467	0,631108	0,0578*
H1c7b	-0,128828	0,386113	0,785906	0,0422*
H1c8b	0,067604	0,262996	0,718196	0,0347*
H2c8b	0,038206	0,380986	0,607134	0,0347*
H1c9b	0,352586	0,381675	0,743558	0,0346*
H2c9b	0,261496	0,263371	0,802468	0,0346*
H1c10b	0,183296	0,388287	0,923009	0,0382*
H1c11b	0,249876	0,584112	0,767228	0,0538*
H2c11b	0,093848	0,596683	0,842036	0,0538*
H1c12b	-0,05522	0,409721	0,934676	0,0396*
H2c12b	0,010398	0,281078	0,920482	0,0396*
H1n1a	0,549284	-0,00167	0,232465	0,0248*
H1n1b	0,348645	0,399052	0,489204	0,0299*

Tableau VI-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^*2\text{U}_{11}+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}_{12}+ \dots]$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pu1	0,01580 (11)	0,00966 (8)	0,02143 (12)	0,00006 (10)	-0,00729 (12)	-0,00247 (7)
O1a	0,0269 (18)	0,0126 (11)	0,0252 (14)	0,0005 (12)	-0,0081 (14)	-0,0023 (10)
O2n	0,0418 (18)	0,0204 (14)	0,0199 (15)	-0,0044 (12)	-0,0077 (13)	-0,0035 (12)
O1u	0,0196 (15)	0,0205 (13)	0,0307 (17)	-0,0012 (12)	-0,0111 (12)	-0,0072 (13)
O3n	0,043 (2)	0,0397 (18)	0,0235 (18)	-0,0053 (15)	-0,0004 (15)	-0,0170 (15)
N1a	0,0189 (15)	0,0118 (12)	0,0297 (19)	0,0015 (18)	-0,0139 (18)	-0,0017 (13)
N1n	0,0214 (19)	0,0216 (18)	0,030 (2)	0,0010 (14)	-0,0090 (16)	-0,0071 (16)
C1a	0,028 (3)	0,024 (2)	0,046 (3)	-0,0026 (18)	-0,015 (2)	-0,012 (2)
C2a	0,025 (2)	0,0175 (18)	0,022 (2)	-0,0015 (15)	-0,0063 (17)	-0,0063 (16)
C3a	0,018 (2)	0,0120 (17)	0,023 (2)	-0,0011 (15)	-0,0083 (17)	-0,0030 (16)
C4a	0,030 (2)	0,0130 (18)	0,031 (2)	-0,0027 (16)	-0,010 (2)	-0,0051 (17)
C5a	0,033 (3)	0,019 (2)	0,033 (2)	-0,0073 (18)	-0,009 (2)	-0,0055 (18)
C12a	0,033 (3)	0,032 (2)	0,036 (3)	-0,0088 (19)	-0,012 (2)	-0,016 (2)
C6a	0,032 (3)	0,038 (3)	0,031 (3)	-0,016 (2)	-0,002 (2)	-0,006 (2)
C11a	0,032 (3)	0,030 (2)	0,027 (2)	-0,0059 (19)	-0,015 (2)	-0,0016 (19)
C7a	0,024 (3)	0,033 (2)	0,039 (3)	0,0012 (19)	0,001 (2)	-0,019 (2)
C10a	0,025 (2)	0,021 (2)	0,022 (2)	-0,0020 (17)	-0,0066 (19)	-0,0046 (17)
C8a	0,031 (2)	0,024 (2)	0,026 (2)	-0,0013 (18)	-0,004 (2)	-0,0127 (19)
C13a	0,021 (3)	0,032 (2)	0,066 (3)	-0,0008 (19)	-0,015 (2)	-0,012 (2)
O1b	0,0398 (19)	0,0184 (14)	0,0375 (18)	0,0058 (13)	-0,0126 (15)	-0,0023 (13)
N1b	0,031 (2)	0,0179 (16)	0,0192 (18)	0,0026 (14)	-0,0039 (16)	-0,0049 (14)
C1b	0,058 (4)	0,037 (3)	0,045 (3)	0,019 (2)	-0,019 (3)	-0,025 (2)
C2b	0,028 (3)	0,019 (2)	0,038 (3)	0,0059 (17)	-0,017 (2)	-0,0110 (19)
C3b	0,027 (2)	0,0149 (18)	0,021 (2)	-0,0009 (16)	-0,0051 (18)	-0,0053 (16)
C4b	0,059 (3)	0,014 (2)	0,029 (3)	0,0000 (19)	-0,003 (2)	-0,0046 (18)
C5b	0,079 (4)	0,020 (2)	0,029 (3)	0,006 (2)	0,002 (3)	-0,010 (2)
C6b	0,058 (4)	0,049 (3)	0,031 (3)	0,036 (3)	-0,021 (3)	-0,020 (2)
C7b	0,023 (3)	0,043 (3)	0,046 (3)	0,004 (2)	-0,016 (2)	-0,020 (2)
C8b	0,027 (3)	0,032 (2)	0,036 (3)	0,0033 (18)	-0,015 (2)	-0,017 (2)
C9b	0,024 (2)	0,036 (2)	0,031 (2)	-0,0032 (19)	-0,012 (2)	-0,014 (2)
C10b	0,036 (3)	0,042 (3)	0,023 (2)	0,000 (2)	-0,015 (2)	-0,014 (2)
C11b	0,060 (4)	0,043 (3)	0,039 (3)	-0,012 (2)	-0,003 (3)	-0,027 (2)
C12b	0,029 (3)	0,035 (2)	0,029 (3)	0,0061 (19)	-0,006 (2)	-0,011 (2)
O1n	0,048 (2)	0,0167 (14)	0,0268 (16)	-0,0013 (12)	-0,0099 (13)	-0,0051 (12)

Tableau VI-4 : Longueurs de liaisons pour $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$.			
Atome	Longueur(Å)	Atome	Longueur(Å)
Pu1—O1a	2,368 (2)	C13a—H1c13a	0,96
Pu1—O1ai	2,368 (2)	C13a—H2c13a	0,96
Pu1—O1u	1,736 (3)	O1b—C2b	1,232 (4)
Pu1—O1ui	1,736 (3)	N1b—C2b	1,345 (5)
O1a—C2a	1,260 (4)	N1b—C3b	1,465 (5)
O3n—N1n	1,219 (6)	N1b—H1n1b	0,87
N1a—C2a	1,321 (5)	C1b—C2b	1,514 (6)
N1a—C3a	1,483 (6)	C1b—H1c1b	0,96
N1a—H1n1a	0,87	C1b—H2c1b	0,96
C1a—C2a	1,494 (6)	C1b—H3c1b	0,96
C1a—H1c1a	0,96	C3b—C4b	1,532 (5)
C1a—H2c1a	0,96	C3b—C8b	1,532 (6)
C1a—H3c1a	0,96	C3b—C9b	1,525 (6)
C3a—C4a	1,537 (5)	C4b—C5b	1,534 (6)
C3a—C10a	1,525 (6)	C4b—H1c4b	0,96
C3a—C8a	1,532 (6)	C4b—H2c4b	0,96
C4a—C5a	1,529 (6)	C5b—C6b	1,532 (8)
C4a—H1c4a	0,96	C5b—C11b	1,537 (8)
C4a—H2c4a	0,96	C5b—H1c5b	0,96
C5a—C12a	1,534 (6)	C6b—C7b	1,534 (6)
C5a—C6a	1,527 (6)	C6b—H1c6b	0,96
C5a—H1c5a	0,96	C6b—H2c6b	0,96
C12a—C11a	1,531 (6)	C7b—C8b	1,534 (6)
C12a—H1c12a	0,96	C7b—C12b	1,524 (7)
C12a—H2c12a	0,96	C7b—H1c7b	0,96
C6a—C7a	1,534 (6)	C8b—H1c8b	0,96
C6a—H1c6a	0,96	C8b—H2c8b	0,96
C6a—H2c6a	0,96	C9b—C10b	1,544 (6)
C11a—C10a	1,527 (6)	C9b—H1c9b	0,96
C11a—C13a	1,523 (6)	C9b—H2c9b	0,96
C11a—H1c11a	0,96	C10b—C11b	1,510 (6)
C7a—C8a	1,532 (6)	C10b—C12b	1,522 (6)
C7a—C13a	1,525 (7)	C10b—H1c10b	0,96
C7a—H1c7a	0,96	C11b—H1c11b	0,96
C10a—H1c10a	0,96	C11b—H2c11b	0,96
C10a—H2c10a	0,96	C12b—H1c12b	0,96
C8a—H1c8a	0,96	C12b—H2c12b	0,96
C8a—H2c8a	0,96		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Structure VII : UO₂(*clan*)(H₂O)

Structure formée entre l'acide chloranilique et l'uranium(VI)

Tableau VII-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (<i>clan</i>)(H ₂ O).	
Formule empirique	C ₆ Cl ₂ O ₇ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	495,01
Température (K)	300
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>
a (Å)	11,3150(16)
b (Å)	16,079(2)
c (Å)	5,4826(8)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
V(Å ³)	997,5(2)
Z	4
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	3,296
μ(mm ⁻¹)	16,82
F(000)	880
Taille du cristal (μm)	11 x 7 x 7
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,5 – 27,4
Indices h,k,l	14 ≤ h ≤ 14 , -20 ≤ k ≤ 20 , -7 ≤ l ≤ 7
Réflexions collectées	29615
Réflexions indépendantes	1192 [R _{int} = 0,0414]
Données/restreintes/paramètres	1192/0/79
Goodness of fit (GOF)	1,212
R final [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0159 wR ₂ = 0,0472
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0178 wR ₂ = 0,0480
Résidus (e.Å ⁻³)	0,786 / -0,577

Tableau VII-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,42791 (2)	0,7500	0,27851 (4)	0,01797 (8)
O21	0,3972 (3)	0,60219 (19)	0,3215 (6)	0,0260 (7)
O31	0,5509 (3)	0,66295 (18)	0,0253 (6)	0,0268 (7)
C2	0,4434 (3)	0,5497 (2)	0,1785 (7)	0,0171 (8)
C3	0,5321 (4)	0,5858 (2)	-0,0013 (7)	0,0188 (8)
O12	0,3202 (4)	0,7500	0,0470 (8)	0,0302 (10)
O11	0,5298 (4)	0,7500	0,5148 (9)	0,0288 (10)
O1W	0,2721 (4)	0,7500	0,5635 (8)	0,0292 (10)
Cl1	0,31714 (9)	0,42573 (7)	0,3829 (2)	0,0289 (2)
C1	0,4164 (3)	0,4650 (3)	0,1747 (8)	0,0180 (8)

Tableau VII-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$.

L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+ \dots]$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0,02401 (12)	0,01036 (12)	0,01955 (12)	0,000	0,00065 (8)	0,000
O21	0,0349 (16)	0,0130 (14)	0,0301 (16)	-0,0019 (12)	0,0137 (14)	-0,0032 (12)
O31	0,0357 (17)	0,0094 (13)	0,0352 (17)	-0,0039 (12)	0,0150 (14)	-0,0026 (13)
C2	0,0205 (19)	0,0100 (18)	0,0206 (19)	0,0011 (14)	0,0038 (14)	-0,0005 (15)
C3	0,0213 (18)	0,0134 (18)	0,0216 (19)	-0,0003 (15)	0,0036 (15)	0,0014 (15)
O12	0,036 (3)	0,032 (3)	0,022 (2)	0,000	-0,0062 (19)	0,000
O11	0,031 (2)	0,025 (2)	0,030 (2)	0,000	-0,006 (2)	0,000
O1W	0,022 (2)	0,038 (3)	0,027 (2)	0,000	0,0048 (18)	0,000
Cl1	0,0337 (6)	0,0179 (5)	0,0351 (6)	-0,0029 (4)	0,0180 (4)	0,0027 (4)
C1	0,0194 (18)	0,0112 (18)	0,0235 (19)	-0,0004 (14)	0,0049 (15)	0,0023 (16)

Tableau VII-4 : Longueurs de liaisons pour $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$.

Atome	Longueur (\AA)	Atome	Longueur (\AA)
U1—O21 ⁱ	2,414 (3)	O21—C2	1,265 (5)
U1—O21	2,414 (3)	O31—C3	1,268 (5)
U1—O31	2,413 (3)	C2—C3	1,522 (5)
U1—O31 ⁱ	2,413 (3)	C2—C1	1,396 (6)
U1—O12	1,759 (4)	C3—C1 ⁱⁱ	1,382 (6)
U1—O11	1,735 (5)	Cl1—C1	1,721 (4)
U1—O1W	2,356 (4)	C1—C3 ⁱⁱ	1,382 (6)

Code de symétrie: (i) $x, -y+3/2, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$.

Structure VIII : [UO₂(adpam)₂(NO₃)₂]·(adpam)₂

Structure formée entre l'adamantane propanamide et l'uranium(VI)

Tableau VIII-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé [UO₂(adpam)₂(NO₃)₂]·(adpam)₂.

Formule empirique	C ₅₂ H ₈₄ N ₆ O ₁₂ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1223,3
Température (K)	100
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	10,3865(7)
b (Å)	11,9146(8)
c (Å)	13,1957(8)
α(°)	112,785(3)
β(°)	102,976(3)
γ(°)	102,471(4)
V(Å ³)	1381,21(17)
Z	1
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,4707
μ(mm ⁻¹)	3,00
F(000)	626
Taille du cristal (μm)	280 x 200 x 70
Radiation	MoKα (λ = 0,71069 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,4 – 25,4
Indices h,k,l	-13 ≤ h ≤ 13 , -14 ≤ k ≤ 14 , -16 ≤ l ≤ 16
Réflexions collectées	42328
Réflexions indépendantes	23532 [R _{int} = 0,0252]
Données/restreintes/paramètres	23532/3/152
Goodness of fit (GOF)	2,68
R final [I ≥ 3 σ (I)]	R ₁ = 0,0501 wR ₂ = 0,0629
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,0519 wR ₂ = 0,0630
Résidus (e.Å ⁻³)	1,46 / -0,67

Tableau VIII-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $[\text{UO}_2(\text{adpam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adpam})_2$.

Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,5	0	0	0,04790 (10)
O1n	0,5838 (3)	0,2429 (3)	0,1149 (3)	0,0715 (7)*
O1a	0,5185 (3)	-0,1113 (2)	0,1138 (2)	0,0590 (6)*
O3n	0,6480 (4)	0,3509 (4)	0,3037 (3)	0,0950 (10)*
O2n	0,5819 (3)	0,1415 (3)	0,2178 (3)	0,0702 (8)*
O1b	0,3340 (3)	0,6486 (3)	0,3027 (3)	0,0861 (9)*
N4b	0,3098 (4)	0,5709 (4)	0,4314 (4)	0,0901 (12)*
C5b	0,2211 (4)	0,4382 (4)	0,3502 (3)	0,0584 (9)*
N1n	0,6047 (4)	0,2473 (3)	0,2137 (3)	0,0660 (9)*
C2a	0,3059 (5)	-0,1771 (5)	0,1533 (4)	0,0917 (13)*
O1u	0,3274 (3)	-0,0107 (3)	-0,0060 (2)	0,0616 (7)*
C7a	0,8057 (6)	-0,3633 (6)	0,2747 (5)	0,0966 (16)*
N4a	0,5112 (4)	-0,2367 (3)	0,2043 (3)	0,0681 (9)*
C11a	0,6583 (5)	-0,3137 (5)	0,0890 (4)	0,0801 (13)*
C2b	0,4374 (7)	0,7983 (6)	0,5041 (6)	0,114 (2)*
C9a	0,9064 (7)	-0,1451 (7)	0,2912 (6)	0,119 (2)*
C13a	0,8081 (7)	-0,4275 (7)	0,1572 (6)	0,121 (2)*
C14a	0,9165 (7)	-0,2099 (6)	0,1749 (6)	0,117 (2)*
C12a	0,8039 (7)	-0,3324 (6)	0,0989 (6)	0,116 (2)*
C14b	0,0416 (7)	0,2307 (6)	0,1287 (6)	0,117 (2)*
C10a	0,7684 (5)	-0,1240 (5)	0,2855 (5)	0,0904 (15)*
C9b	0,1835 (6)	0,2245 (6)	0,1723 (6)	0,1107 (19)*
C5a	0,6497 (4)	-0,2537 (4)	0,2115 (3)	0,0583 (9)*
C6a	0,6606 (5)	-0,3373 (5)	0,2712 (5)	0,0860 (14)*
C3a	0,4516 (4)	-0,1756 (4)	0,1570 (3)	0,0599 (10)*
C1b	0,3453 (7)	0,8686 (7)	0,5182 (7)	0,148 (3)*
C3b	0,3561 (5)	0,6653 (5)	0,4013 (4)	0,0782 (12)*
C13b	-0,0080 (8)	0,2214 (7)	0,2927 (7)	0,137 (2)*
C8a	0,9180 (9)	-0,2418 (8)	0,3481 (8)	0,156 (3)*
C11b	0,0854 (6)	0,4305 (6)	0,2860 (5)	0,1125 (19)*
C7b	0,1357 (7)	0,2133 (6)	0,3426 (6)	0,132 (2)*
C12b	-0,0154 (7)	0,2836 (6)	0,2146 (6)	0,116 (2)*
C6b	0,2086 (7)	0,3641 (6)	0,4290 (7)	0,139 (3)*
C10b	0,2850 (8)	0,3657 (6)	0,2705 (6)	0,131 (2)*
C1a	0,2049 (12)	-0,2973 (10)	0,0681 (8)	0,233 (4)*
C8b	0,1913 (10)	0,1663 (11)	0,2539 (9)	0,196 (4)*
H1c7a	0,817042	-0,421059	0,307743	0,1159*
H1c11a	0,649052	-0,256918	0,054399	0,0961*
H2c11a	0,585083	-0,396065	0,041904	0,0961*
H1c2b	0,516 (7)	0,817 (6)	0,563 (6)	0,14 (2)*
H2c2b	0,494433	0,827516	0,465211	0,1366*

H1c9a	0,978533	-0,0618	0,33537	0,143*
H1c13a	0,727742	-0,50488	0,111678	0,1455*
H2c13a	0,892632	-0,44848	0,160317	0,1455*
H1c14a	0,916587	-0,153824	0,138684	0,141*
H2c14a	1,005214	-0,22353	0,182809	0,141*
H1c12a	0,815757	-0,366105	0,024065	0,1391*
H1c14b	0,043845	0,277815	0,083982	0,14*
H2c14b	-0,021504	0,145718	0,071806	0,14*
H1c10a	0,758449	-0,067616	0,250558	0,1084*
H2c10a	0,764609	-0,085638	0,363047	0,1084*
H1c9b	0,204844	0,181987	0,103072	0,1329*
H1c6a	0,584195	-0,417928	0,226651	0,1032*
H2c6a	0,661632	-0,292286	0,349623	0,1032*
H1c1b	0,397966	0,958424	0,569329	0,177*
H2c1b	0,281749	0,837133	0,551568	0,177*
H3c1b	0,293081	0,858553	0,443481	0,177*
H1c13b	-0,038872	0,265214	0,355657	0,1648*
H2c13b	-0,07706	0,136346	0,252258	0,1648*
H1c8a	1,006489	-0,255593	0,353848	0,1874*
H2c8a	0,91059	-0,204708	0,424469	0,1874*
H1c11b	0,0947	0,46567	0,232618	0,135*
H2c11b	0,045856	0,479558	0,33941	0,135*
H1c12b	-0,112535	0,272647	0,182735	0,1393*
H1c10b	0,367658	0,359476	0,314882	0,1571*
H2c10b	0,320663	0,414959	0,233835	0,1571*
H1c8b	0,147784	0,074088	0,210039	0,235*
H2c8b	0,286906	0,174314	0,287877	0,235*
H1c2a	0,298488	-0,16006	0,228719	0,11*
H2c2a	0,287694	-0,109624	0,136204	0,11*
H1c7b	0,142782	0,157195	0,378163	0,1579*
H1c6b	0,300669	0,379872	0,478245	0,1671*
H2c6b	0,151423	0,393185	0,474547	0,1671*
H1c1a	0,170979	-0,345936	0,105861	0,2796*
H2c1a	0,128113	-0,283189	0,02459	0,2796*
H3c1a	0,246838	-0,344618	0,01595	0,2796*
H1n4b	0,335472	0,591729	0,50562	0,1082*
H1n4a	0,440572	-0,29229	0,20327	0,0817*

Tableau VIII-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{adpam})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{adpam})_2$.
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0,05633 (15)	0,04843 (13)	0,04593 (10)	0,01651 (8)	0,01547 (9)	0,03011 (9)

Tableau VIII-4 : Longueurs de liaisons pour $[\text{UO}_2(\text{adpam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adpam})_2$.			
Atome	Longueur (Å)	Atome	Longueur (Å)
U1—O1n	2,521 (3)	C13a—H2c13a	0,96
U1—O1n ⁱ	2,521 (3)	C14a—C12a	1,452 (7)
U1—O1a	2,361 (3)	C14a—H1c14a	0,96
U1—O1a ⁱ	2,361 (3)	C14a—H2c14a	0,96
U1—O2n	2,521 (3)	C12a—H1c12a	0,96
U1—O2n ⁱ	2,521 (3)	C14b—C9b	1,486 (10)
U1—O1u	1,751 (3)	C14b—C12b	1,394 (11)
U1—O1u ⁱ	1,751 (3)	C14b—H1c14b	0,96
O1n—N1n	1,250 (6)	C14b—H2c14b	0,96
O1a—C3a	1,296 (6)	C10a—C5a	1,526 (5)
O3n—N1n	1,233 (4)	C10a—H1c10a	0,96
O2n—N1n	1,257 (6)	C10a—H2c10a	0,96
O1b—C3b	1,196 (7)	C9b—C8b	1,487 (17)
N4b—C5b	1,453 (5)	C9b—H1c9b	0,96
N4b—C3b	1,361 (8)	C5a—C6a	1,498 (9)
N4b—H1n4b	0,87	C6a—H1c6a	0,96
C5b—C11b	1,436 (8)	C6a—H2c6a	0,96
C5b—C10b	1,466 (9)	C1b—H1c1b	0,96
C2a—C3a	1,499 (7)	C1b—H2c1b	0,96
C2a—C1a	1,411 (9)	C1b—H3c1b	0,96
C2a—H1c2a	0,96	C13b—C7b	1,530 (12)
C2a—H2c2a	0,96	C13b—C12b	1,482 (13)
C7a—C13a	1,448 (10)	C13b—H1c13b	0,96
C7a—C8a	1,440 (8)	C13b—H2c13b	0,96
C7a—H1c7a	0,96	C8a—H1c8a	0,96
N4a—C5a	1,482 (6)	C8a—H2c8a	0,96
N4a—C3a	1,294 (7)	C11b—H1c11b	0,96
N4a—H1n4a	0,87	C11b—H2c11b	0,96
C11a—C12a	1,559 (9)	C7b—C8b	1,398 (15)
C11a—C5a	1,527 (7)	C7b—H1c7b	0,96
C11a—H1c11a	0,96	C12b—H1c12b	0,96
C11a—H2c11a	0,96	C6b—H1c6b	0,96
C2b—C1b	1,399 (12)	C6b—H2c6b	0,96
C2b—C3b	1,519 (7)	C10b—H1c10b	0,96
C2b—H1c2b	0,91 (7)	C10b—H2c10b	0,96
C2b—H2c2b	0,96	C1a—H1c1a	0,96
C9a—C14a	1,466 (11)	C1a—H2c1a	0,96
C9a—C10a	1,499 (10)	C1a—H3c1a	0,96
C9a—H1c9a	0,96	C8b—H1c8b	0,96
C13a—H1c13a	0,96	C8b—H2c8b	0,96

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z$.

Structure IX : UO₂(adbam)₂(NO₃)₂

Structure formée entre l'adamantane butyramide et l'uranium(VI)

Tableau IX-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (adbam) ₂ (NO ₃) ₂ .	
Formule empirique	C ₂₈ H ₄₆ N ₄ O ₁₀ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	836,7
Température (K)	100
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	10,2699(3)
b (Å)	14,7316(3)
c (Å)	10,9424(2)
α(°)	90
β(°)	96,841(2)
γ(°)	90
V(Å ³)	1643,71(7)
Z	2
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,6906
μ(mm ⁻¹)	5,00
F(000)	828
Taille du cristal (μm)	110 x 90 x 80
Radiation	MoKα (λ = 0,71069 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,4 – 17,2
Indices h,k,l	-12 ≤ h ≤ 12 , -18 ≤ k ≤ 18 , -13 ≤ l ≤ 13
Réflexions collectées	16061
Réflexions indépendantes	11753 [R _{int} = 0,0523]
Données/restrictes/paramètres	11753/2/197
Goodness of fit (GOF)	1,14
R final [I ≥ 3 σ (I)]	R ₁ = 0,0445 wR ₂ = 0,0421
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,1384 wR ₂ = 0,0495
Résidus (e.Å ⁻³)	0,78 / -1,28

Tableau IX-2: Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{adbam})_2(\text{NO}_3)_2$.

Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0	1	0,5	0,04429 (10)
O1n	-0,0661 (5)	0,9726 (3)	0,2733 (5)	0,061 (2)
O2n	-0,1497 (4)	1,0905 (3)	0,3456 (5)	0,0554 (19)
O1u	-0,1267 (4)	0,9284 (3)	0,5313 (3)	0,0468 (17)
N1n	-0,1431 (6)	1,0402 (4)	0,2545 (6)	0,051 (2)
O3n	-0,2020 (5)	1,0577 (3)	0,1542 (5)	0,075 (2)
C7	0,4040 (6)	0,7663 (5)	0,2128 (6)	0,078 (4)
O1	0,1126 (4)	0,8828 (3)	0,4134 (5)	0,0555 (19)
N5	0,2081 (5)	0,7784 (3)	0,3065 (6)	0,086 (3)
C2	-0,0194 (9)	0,7087 (5)	0,4627 (7)	0,122 (5)
C13	0,4105 (7)	0,9583 (5)	0,1716 (8)	0,086 (4)
C3	-0,0202 (7)	0,7450 (5)	0,3505 (8)	0,098 (4)
C6	0,3246 (6)	0,8294 (4)	0,2825 (6)	0,043 (2)
C11	0,4040 (6)	0,8595 (5)	0,3988 (6)	0,065 (3)
C8	0,5270 (6)	0,8137 (5)	0,1786 (8)	0,072 (3)
C12	0,2860 (7)	0,9107 (5)	0,2021 (6)	0,069 (3)
C14	0,4897 (7)	0,8967 (6)	0,1018 (6)	0,080 (3)
C15	0,4886 (8)	0,9881 (7)	0,2909 (10)	0,100 (4)
C9	0,6067 (7)	0,8437 (6)	0,2955 (8)	0,086 (4)
C10	0,5285 (7)	0,9083 (7)	0,3639 (7)	0,086 (4)
C4	0,1077 (7)	0,8064 (5)	0,3621 (7)	0,069 (3)
C1	-0,1436 (8)	0,6439 (5)	0,4564 (15)	0,181 (7)
H1c7	0,351586	0,746102	0,139328	0,0934*
H2c7	0,428875	0,71401	0,262498	0,0934*
H1c2	-0,027311	0,756005	0,521586	0,1459*
H2c2	0,059021	0,673456	0,482147	0,1459*
H1c13	0,387469	1,010239	0,120544	0,1032*
H1c3	-0,096331	0,782722	0,33266	0,1175*
H2c3	-0,012352	0,697678	0,291505	0,1175*
H1c11	0,429531	0,807444	0,448867	0,0784*
H2c11	0,353503	0,901013	0,441699	0,0784*
H1c8	0,57545	0,772864	0,132692	0,0865*
H1c12	0,235418	0,951877	0,245463	0,0824*
H2c12	0,235543	0,890907	0,127331	0,0824*
H1c14	0,56766	0,92754	0,084254	0,0965*
H2c14	0,438803	0,878778	0,026381	0,0965*
H1c15	0,564973	1,020837	0,273211	0,1204*
H2c15	0,435018	1,026209	0,335732	0,1204*
H1c9	0,685058	0,873293	0,276344	0,1028*
H2c9	0,630605	0,791695	0,346136	0,1028*
H1c10	0,583331	0,927593	0,436429	0,1035*
H1c1	-0,122047	0,585675	0,424895	0,2172*
H2c1	-0,169193	0,636685	0,537433	0,2172*
H3c1	-0,214754	0,670144	0,403137	0,2172*
H1n5	0,204321	0,722474	0,280906	0,1032*

Tableau IX-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{adbam})_2(\text{NO}_3)_2$.						
L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.						
Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0,03685 (14)	0,03466 (14)	0,0644 (2)	0,0020 (3)	0,0185 (2)	-0,0091 (3)
O1n	0,075 (4)	0,056 (4)	0,052 (3)	0,013 (3)	0,003 (3)	0,001 (2)
O2n	0,063 (3)	0,048 (3)	0,055 (4)	0,007 (3)	0,008 (3)	-0,004 (3)
O1u	0,039 (2)	0,035 (2)	0,068 (4)	-0,004 (2)	0,013 (2)	-0,004 (2)
N1n	0,045 (4)	0,046 (4)	0,059 (5)	-0,020 (3)	-0,004 (4)	0,014 (4)
O3n	0,082 (4)	0,066 (4)	0,072 (4)	-0,004 (3)	-0,004 (3)	0,010 (3)
C7	0,067 (4)	0,048 (5)	0,131 (8)	-0,015 (4)	0,062 (5)	-0,033 (5)
O1	0,051 (3)	0,040 (3)	0,079 (4)	0,002 (2)	0,022 (3)	-0,006 (3)
N5	0,067 (4)	0,044 (4)	0,162 (6)	-0,020 (3)	0,078 (4)	-0,042 (4)
C2	0,203 (11)	0,084 (5)	0,093 (10)	0,024 (9)	0,077 (9)	-0,012 (5)
C13	0,085 (6)	0,093 (6)	0,086 (6)	0,035 (5)	0,038 (6)	0,070 (6)
C3	0,120 (7)	0,067 (5)	0,118 (7)	0,037 (7)	0,061 (7)	0,011 (5)
C6	0,048 (4)	0,025 (3)	0,062 (5)	-0,010 (3)	0,029 (4)	-0,016 (3)
C11	0,061 (5)	0,107 (7)	0,031 (5)	0,003 (5)	0,017 (3)	0,020 (4)
C8	0,056 (5)	0,077 (6)	0,092 (6)	-0,011 (4)	0,045 (5)	-0,032 (6)
C12	0,050 (5)	0,098 (6)	0,059 (6)	0,007 (5)	0,010 (4)	0,004 (5)
C14	0,063 (5)	0,131 (7)	0,050 (5)	-0,001 (6)	0,019 (4)	0,010 (5)
C15	0,084 (6)	0,071 (6)	0,159 (10)	-0,046 (6)	0,069 (5)	-0,061 (8)
C9	0,041 (5)	0,101 (7)	0,119 (9)	0,011 (5)	0,024 (5)	0,020 (6)
C10	0,046 (5)	0,145 (9)	0,065 (6)	-0,021 (6)	-0,001 (5)	-0,038 (6)
C4	0,070 (5)	0,048 (4)	0,098 (7)	-0,016 (4)	0,051 (5)	-0,003 (4)
C1	0,091 (7)	0,123 (9)	0,338 (19)	-0,056 (7)	0,062 (10)	0,038 (13)

Tableau IX-4 : Longueurs de liaisons pour $\text{UO}_2(\text{adba})_2(\text{NO}_3)_2$.			
Atome	Longueur (Å)	Atome	Longueur (Å)
U1—O1n	2,525 (5)	C13—H1c13	0,96
U1—O1n ⁱ	2,525 (5)	C3—C4	1,587 (10)
U1—O2n	2,525 (5)	C3—H1c3	0,96
U1—O2n ⁱ	2,525 (5)	C3—H2c3	0,96
U1—O1u	1,741 (4)	C6—C11	1,495 (9)
U1—O1u ⁱ	1,741 (4)	C6—C12	1,511 (9)
U1—O1	2,340 (5)	C11—C10	1,553 (10)
U1—O1 ⁱ	2,340 (5)	C11—H1c11	0,96
O1n—N1n	1,273 (8)	C11—H2c11	0,96
O2n—N1n	1,250 (8)	C8—C14	1,506 (11)
N1n—O3n	1,216 (8)	C8—C9	1,501 (11)
C7—C6	1,502 (9)	C8—H1c8	0,96
C7—C8	1,529 (10)	C12—H1c12	0,96
C7—H1c7	0,96	C12—H2c12	0,96
C7—H2c7	0,96	C14—H1c14	0,96
O1—C4	1,257 (8)	C14—H2c14	0,96
N5—C6	1,463 (8)	C15—C10	1,453 (14)
N5—C4	1,324 (9)	C15—H1c15	0,96
N5—H1n5	0,87	C15—H2c15	0,96
C2—C3	1,339 (12)	C9—C10	1,502 (12)
C2—C1	1,588 (12)	C9—H1c9	0,96
C2—H1c2	0,96	C9—H2c9	0,96
C2—H2c2	0,96	C10—H1c10	0,96
C13—C12	1,530 (10)	C1—H1c1	0,96
C13—C14	1,489 (11)	C1—H2c1	0,96
C13—C15	1,514 (13)	C1—H3c1	0,96

Code de symétrie: (i) $-x, -y+2, -z+1$.

Structure X : UO₂(advam)₂(NO₃)₂

Structure formée entre l'adamantane pentanamide et l'uranium(VI)

Tableau X-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement pour le composé UO ₂ (advam) ₂ (NO ₃) ₂ .	
Formule empirique	C ₃₀ H ₅₀ N ₄ O ₁₀ U
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	864,8
Température (K)	100
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	10,6777(3)
b (Å)	14,7334(3)
c (Å)	11,1159(3)
α(°)	90
β(°)	97,808(1)
γ(°)	90
V(Å ³)	1732,53(8)
Z	2
Densité ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,6577
μ(mm ⁻¹)	4,74
F(000)	860
Taille du cristal (μm)	180 x 120 x 70
Radiation	MoKα (λ = 0,71069 Å)
Gamme de θ pour la collecte (°)	2,4 – 25,8
Indices h,k,l	-13 ≤ h ≤ 13 , -17 ≤ k ≤ 17 , -13 ≤ l ≤ 13
Réflexions collectées	35591
Réflexions indépendantes	24065 [R _{int} = 0,0702]
Données/restrictes/paramètres	24065/4/96
Goodness of fit (GOF)	1,77
R final [I ≥ 3 σ (I)]	R ₁ = 0,0555 wR ₂ = 0,0679
R indices (ensemble des réflexions)	R ₁ = 0,1077 wR ₂ = 0,0728
Résidus (e.Å ⁻³)	2,67 / -2,74

Tableau X-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (Å ²) pour UO ₂ (<i>advam</i>) ₂ (NO ₃) ₂ .				
Atome	x	y	z	U(eq)
U1	0,5	0,5	0	0,01804 (8)
O1	0,6245 (3)	0,6090 (2)	-0,0920 (3)	0,0177 (9)*
O1n	0,5684 (3)	0,4748 (2)	0,2267 (4)	0,0203 (9)*
O2n	0,6616 (3)	0,5884 (3)	0,1486 (4)	0,0238 (10)*
C9	0,9821 (6)	0,4992 (7)	-0,2241 (8)	0,0601 (18)*
C6	0,8322 (5)	0,6671 (4)	-0,2124 (6)	0,0244 (14)*
C7	0,9113 (6)	0,6310 (4)	-0,0950 (8)	0,0471 (19)*
C10	0,9037 (6)	0,5325 (5)	-0,3282 (7)	0,051 (2)*
C11	0,7835 (6)	0,5905 (4)	-0,2928 (6)	0,0379 (17)*
C13	1,0204 (5)	0,6843 (4)	-0,3204 (5)	0,0239 (14)*
C4	0,5554 (6)	0,7664 (5)	-0,0477 (6)	0,055 (2)*
C14	1,1026 (6)	0,6483 (4)	-0,2115 (6)	0,0285 (16)*
N1	0,7307 (5)	0,7241 (4)	-0,1666 (5)	0,062 (2)*
O1u	0,6102 (3)	0,4155 (2)	-0,0285 (3)	0,0155 (9)*
C15	0,9763 (6)	0,6083 (5)	-0,4011 (7)	0,053 (2)*
C8	1,0285 (6)	0,5765 (4)	-0,1434 (6)	0,0402 (18)*
C12	0,9078 (6)	0,7345 (5)	-0,2810 (7)	0,0467 (19)*
N1n	0,6504 (4)	0,5413 (3)	0,2415 (5)	0,0215 (11)*
O3n	0,7131 (4)	0,5573 (3)	0,3431 (4)	0,0289 (10)*
C1	0,3047 (6)	0,8349 (4)	0,0053 (5)	0,0375 (18)*
C2	0,3624 (8)	0,8466 (6)	-0,1135 (7)	0,111 (4)*
C3	0,4496 (5)	0,7734 (5)	-0,1561 (7)	0,070 (2)*
C5	0,6301 (6)	0,6930 (5)	-0,1066 (7)	0,055 (2)*
H1c9	1,052897	0,467587	-0,24894	0,0721*
H2c9	0,934602	0,458207	-0,180707	0,0721*
H1c7	0,861334	0,589233	-0,055394	0,0565*
H2c7	0,943864	0,681266	-0,045343	0,0565*
H1c10	0,879715	0,478779	-0,374566	0,0616*
H1c11	0,73552	0,614037	-0,365351	0,0454*
H2c11	0,731545	0,551921	-0,250534	0,0454*
H1c13	1,067752	0,725867	-0,363124	0,0287*
H1c4	0,521816	0,740945	0,020702	0,0661*
H2c4	0,603046	0,821802	-0,040471	0,0661*
H1c14	1,129635	0,697409	-0,157427	0,0342*
H2c14	1,176119	0,620242	-0,236274	0,0342*
H1c15	1,04726	0,580607	-0,431254	0,0634*
H2c15	0,919587	0,630641	-0,469012	0,0634*
H1c8	1,083083	0,550045	-0,076835	0,0482*
H1c12	0,854746	0,756901	-0,351456	0,056*
H2c12	0,937635	0,783656	-0,228006	0,056*
H1c1	0,351877	0,870334	0,068314	0,0451*

Tableau X-2 (suite) : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{advam})_2(\text{NO}_3)_2$.

Atome	x	y	z	U(eq)
H2c1	0,218373	0,855031	-0,006863	0,0451*
H3c1	0,307835	0,77208	0,028317	0,0451*
H1c3	0,404982	0,716725	-0,166181	0,0837*
H2c3	0,484354	0,794897	-0,226064	0,0837*
H1c2	0,402959	0,904783	-0,113514	0,1332*
H2c2	0,296689	0,860997	-0,178508	0,1332*
H1n1	0,734513	0,782308	-0,178463	0,0747*

Tableau X-3 : Paramètres de déplacement anisotropiques (\AA^2) pour $\text{UO}_2(\text{advam})_2(\text{NO}_3)_2$.

L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+ \dots]$.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
U1	0,01329 (12)	0,01519 (12)	0,02853 (17)	-0,0012 (2)	0,01325 (19)	0,0052 (3)

Tableau X-4 : Longueurs de liaisons pour $\text{UO}_2(\text{advam})_2(\text{NO}_3)_2$.

Atome	Longueur (\AA)	Atome	Longueur (\AA)
U1—O1	2,401 (4)	C13—H1c13	0,96
U1—O1 ⁱ	2,401 (4)	C4—C3	1,538 (9)
U1—O1n	2,553 (4)	C4—C5	1,542 (10)
U1—O1n ⁱ	2,553 (4)	C4—H1c4	0,96
U1—O2n	2,574 (4)	C4—H2c4	0,96
U1—O2n ⁱ	2,574 (4)	C14—C8	1,574 (9)
U1—O1u	1,771 (3)	C14—H1c14	0,96
U1—O1u ⁱ	1,771 (3)	C14—H2c14	0,96
O1—C5	1,250 (8)	N1—C5	1,415 (10)
O2n—N1n	1,264 (7)	N1—H1n1	0,87
C9—C10	1,420 (10)	C15—H1c15	0,96
C9—C8	1,493 (11)	C15—H2c15	0,96
C9—H1c9	0,96	C8—H1c8	0,96
C9—H2c9	0,96	C12—H1c12	0,96
C6—C7	1,549 (10)	C12—H2c12	0,96
C6—C11	1,489 (8)	N1n—O3n	1,254 (6)
C6—N1	1,513 (9)	C1—C2	1,540 (10)
C6—C12	1,545 (9)	C1—H1c1	0,96
C7—H1c7	0,96	C1—H2c1	0,96
C7—H2c7	0,96	C1—H3c1	0,96
C10—H1c10	0,96	C2—C3	1,542 (11)
C11—H1c11	0,96	C2—H1c2	0,96
C11—H2c11	0,96	C2—H2c2	0,96
C13—C14	1,493 (8)	C3—H1c3	0,96
C13—C15	1,471 (9)	C3—H2c3	0,96
C13—C12	1,526 (9)		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Annexe IV : Protocoles des synthèses organiques de ligands

Dans cette partie sont explicités les protocoles de synthèses des molécules organiques synthétisées au laboratoire tout au long de ces travaux. Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone (RMN ^1H et ^{13}C) ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AC300 7T (Advance 300 MHz, NB liquide). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques de gel et de silice 60 Å de Macherey-Nagel. Les réactifs commerciaux sont utilisés durant les synthèses sans purification supplémentaire.

1. Synthèse du 5-phényldipyrrométhane [167]

Les groupements dipyrrométhane constituant les porphyrines permettent de complexer des métaux tels que le fer(III) ou le cobalt(III). Les aldéhydes et le pyrrole subissent facilement une condensation catalysée par un acide à la température ambiante. En solution à des concentrations équimolaires, la condensation produit des oligomères et le porphyrinogène cyclique. Afin de réaliser une synthèse directe de dipyrrométhanes sans oligomérisation continue, la condensation pyrrole-aldéhyde a été effectuée en présence d'un large excès de pyrrole. Le pyrrole sert de réactif en excès et de solvant pour la réaction, donnant une formation directe du dipyrrométhane (Figure A-2).

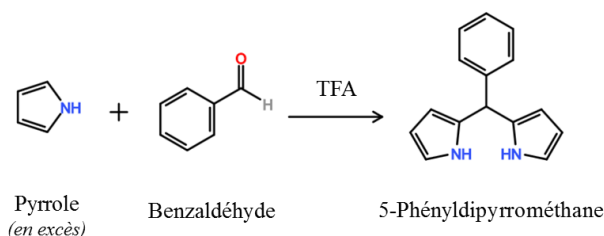


Figure A-3 : Schéma de synthèse du 5-phényldipyrrométhane[167].

Ainsi, le traitement d'une solution de benzaldéhyde (1 mmol) dans 3 ml de pyrrole (43 mmol) avec une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique ($0,1\text{ mmol}$) pendant 15 min à température ambiante entraîne la disparition complète de l'aldéhyde. Le produit brut est obtenu par dilution avec CH_2Cl_2 , puis lavage avec NaOH dilué et concentration de la couche organique. Le pyrrole en excès est récupéré par distillation sous vide à température ambiante. Il en résulte un solide brunâtre avec un rendement de 42%, plutôt proche du rendement de 49% dans la synthèse proposé par Lindsey *et al.*[167].

Rendement de synthèse = 42%.

- $\delta(\text{ppm})$ ^1H RMN (CDCl_3) : 7,93 (singulet élargi, 2 H, NH) / 7,21 – 7,32 (multiplet, 5 H, H aromatiques) / 6,71 (quadruplet, 2 H) / 5,92 (multiplet, 2 H) / 5,91 (m. 2 H) / 5,47 (singulet, 1 H, meso-H).

2. Synthèses de dérivés de benzoquinone

Les trois molécules dérivées de dihydroxybenzoquinone (2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, acide chloranilique, 2,3,5,6-tétrahydroxy-1,4-benzoquinone) utilisées durant cette étude ont permis de précipiter massivement l'uranium(VI) et le thorium(IV). Cependant, ces molécules sont faiblement solubles en milieu nitrique et relativement sensibles à l'augmentation de la température ou de l'acidité. Ainsi, afin de pallier ces défauts, quelques synthèses d'autres benzoquinones ont été entreprises à partir de deux voies : une O-alkylation des sites 2 et 5 de la benzoquinone et une C-alkylation à partir des sites 3 et 6 de la benzoquinone.

2.1. Synthèse de 2,5-acétoxy-1,4-benzoquinone (O-alkylation) [219]

Une solution de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (*0,2037 g soit 1,455 mmol*) dans de l'anhydride acétique (*10 mL soit 106 mmol*) est chauffée et agitée jusqu'à dissolution totale de la dihydrobenzoquinone. Après refroidissement à température ambiante, un large excès de dichlorométhane est ajouté au milieu, puis extrait avec trois lavages à l'eau. La phase organique récupérée est ensuite lavée trois fois avec une solution de soude à 1 mol.L⁻¹ pour neutraliser le milieu. Cette phase est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, puis évaporée sous vide (Figure A-3).

Rendement de synthèse = 29%.

- $\delta(\text{ppm})$ ¹H RMN (CDCl₃) : 6,62 (singulet, 2H, H du noyau benzénique) / 2,34 (singulet, 6H, CH₃)
- $\delta(\text{ppm})$ ¹³C RMN (CDCl₃) : 20,6 / 122,4 / 152,5 / 167,4 / 180,0.

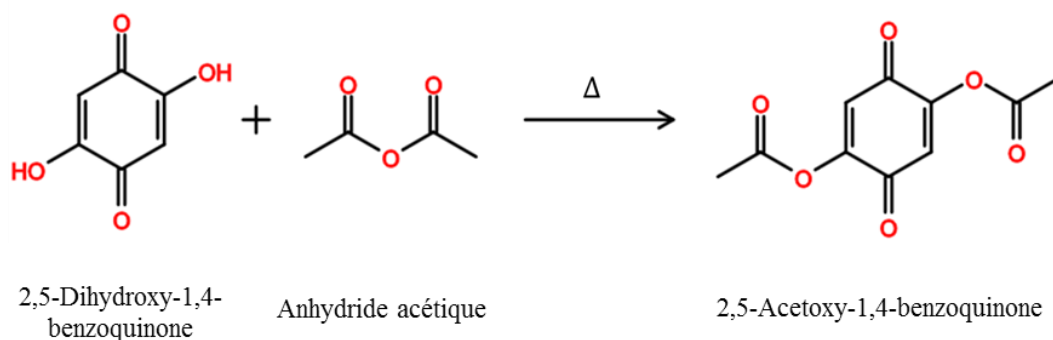


Figure A-4 : Schéma de synthèse de 2,5-acétoxy-1,4-benzoquinone [219].

2.2. Synthèse de la 2,5-dihydroxy-3,6-diallyl-1,4-benzoquinone (C-alkylation) [220]

Pour ce faire, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (1g soit 7,14 mmol) est dissous dans 15 mL de DMF (solution A). Le carbonate de potassium (1,6 g soit 11,6 mmol) est dissous dans 50 mL de DMF (solution B) [220]. La solution A est ajoutée à la solution B puis agitée à température ambiante pendant 15 minutes (solution C). Le bromure d'allyle (2,5 mL soit 28,89 mmol) est ajouté à 10 mL de DMF puis ajouté à la solution C sur quinze minutes. Le mélange obtenu est alors agité à température ambiante pendant 15 minutes puis placé à reflux pendant trois heures, avant d'être laissé refroidir à température ambiante. Le liquide obtenu est dilué dans 30 mL de dichlorométhane puis lavé cinq fois avec de l'eau. La phase organique finale est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée sous vide (Figure A-4).

Rendement de synthèse < 10%.

- $\delta(\text{ppm})$ ^1H RMN (CDCl_3) : 2,70 (doublet, 4H) / 5,05 (multiplet, 4H) / 5,83 (doublet détriplé 4H).
- $\delta(\text{ppm})$ ^{13}C RMN (CDCl_3) : 26,6 / 41,4 / 116,3 / 120,9 / 130,6 / 133,7.

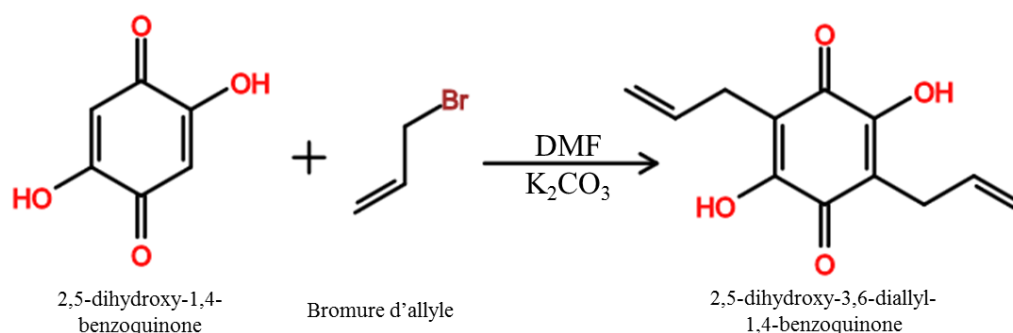


Figure A-5 : Schéma de synthèse de la 2,5-dihydroxy-3,6-diallyl-1,4-benzoquinone [220].

Peu de protocoles expérimentaux de synthèse de dihydroxybenzoquinone ne sont disponibles dans la littérature. Cependant, il pourrait être permis de remplacer le chlore par d'autres halogènes afin de former l'acide bromoanilique [221], l'acide fluoroanilique [222] et l'acide iodoanilique [223] afin de vérifier s'il existe un lien entre la nature de l'halogène et la capacité à précipiter l'uranium en milieu nitrique. D'autres groupements pourraient être explorés tels que les groupes acétoxy ou amine, présentant l'avantage d'être des groupements dits « CHON », remplaçant ainsi le chlore non désiré de l'acide chloranilique.

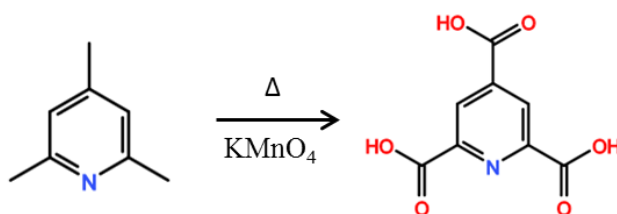
3. Synthèses de dérivés de l'acide dipicolinique

3.1. Synthèse de la pyridine-2,4,6-triacide carboxylique [224]

Le permanganate de potassium (*29,07 g soit 180 mmol*) est ajouté sur deux heures, sous agitation vigoureuse et à température ambiante, à un mélange de 2,4,6-triméthylpyridine (*3 mL soit 23 mmol*) et d'eau (*50 mL*)[224]. Le milieu est laissé sous les mêmes conditions pendant 14 heures, puis chauffé à 50°C pendant 9 heures. Sur un entonnoir filtrant, de la célite est déposée puis humidifiée à l'eau chaude. Le milieu précédent est ensuite filtré et lavé à l'eau chaude. Le filtrat est récupéré et évaporé sous vide, jusqu'à atteindre un volume de 50 mL environ. Le milieu est acidifié jusqu'à atteindre pH = 2 par ajout d'acide chlorhydrique concentré. Le milieu est alors filtré et lavé à l'eau froide. Un solide blanc est alors récupéré et mis à l'étuve 12 heures (Figure A-5).

Rendement de synthèse = 28%.

- $\delta(\text{ppm})$ ^1H RMN (CDCl_3) : 8,52 (singulet, 2H, noyau pyridine).
- $\delta(\text{ppm})$ ^{13}C RMN (CDCl_3) : 125,7 / 149,9 / 158,2 / 165,1 / 165,5.



2,4,6-triméthylpyridine Acide pyridine-2,4,6-tricarboxylique

Figure A-6 : Schéma de synthèse de l'acide pyridine-2,4,6-tricarboxylique par oxydation de la 2,4,6-triméthylpyridine [224].

3.2. Synthèse de l'acide 2,3,5,6-Pyrazinetétracarboxylique [189]

A partir du même principe d'oxydation de chaîne alkyle, une solution aqueuse chauffée de 10 mL contenant le permanganate de potassium KMnO_4 (*2,28 g soit 14,4 mmol*) est ajoutée goutte à goutte à 4 mL d'une solution aqueuse contenant la phénazine (*0,2 g soit 1,1 mmol*) et quelques gouttes de KOH [189]. L'ensemble est chauffé pendant 2 heures à 50°C. Après l'ajout de quelques gouttes d'éthanol afin de détruire l'excès de KMnO_4 , la mixture obtenue est filtrée (Figure A-6). L'oxyde MnO_2 solide filtré est lavé deux fois avec 10 mL d'eau. L'ensemble des filtrats est chauffée sur plaque chauffante jusqu'à obtenir une solution d'environ 10 mL. Cette solution est laissée à refroidir jusqu'à température ambiante et acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré pour atteindre un pH proche de 2. Le précipité obtenu est lavé à l'éthanol chaud puis recristallisé dans une solution d'acide chlorhydrique.

Rendement de synthèse : 40%.

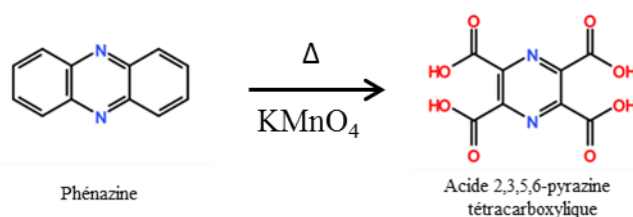


Figure A-7 : Schéma de synthèse de l'acide pyrazine tétracarboxylique par oxydation de la phénazine [189].

4. Synthèses de dérivés d'adamantane acétamide

L'adamantane acétamide nécessite un rapport [ligand]/[U] afin d'atteindre une précipitation quantitative. Dans le but de diminuer ce rapport, la longueur de chaîne alkyle du ligand organique a été modifiée. Pour ce faire, un couplage peptidique est réalisé entre l'adamantane amine et un acide carboxylique de longueur de chaîne variable.

4.1. Synthèse de l'adamantane acétamide (n = 2)

- Protocole 1 : Sans chauffage

Dans un ballon, l'acide acétique (0,1 mL soit 1,74 mmol) et la 1-adamantane amide (0,2042 g soit 1,35 mmol) sont dissout dans 10 mL de diméthylformamide (DMF) sous agitation. La diisopropyléthylamine (DIEA) (1,2 mL soit 7,07 mmol) est ajoutée au milieu, qui est ensuite placé à 0°C, toujours sous agitation. Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,48 g soit 2,5 mmol) et l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,3345 g soit 2,47 mmol) sont respectivement ajoutés au milieu, qui est alors placé à température ambiante sous agitation pendant cinq heures. Le milieu est dilué dans 50 mL d'eau puis extrait trois fois avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ et une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Rendement de synthèse = 34 %.

- Protocole 2 : Chauffage micro-ondes [190]

Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,2405 g soit 1,25 mmol), l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,3345 g soit 2,47 mmol), l'acide acétique (0,1 mL soit 1,74 mmol), la 1-adamantylamine (0,1024 g soit 0,677 mmol) ainsi qu'un barreau aimanté sont déposés dans un tube micro-ondes. La diisopropyléthylamine (DIEA) (0,6 mL soit 3,53 mmol) est ajoutée au milieu. Le tube est placé quinze minutes à 50°C aux micro-ondes. A sa sortie, le milieu est dilué dans 20 mL d'eau puis extrait trois fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ puis une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase obtenue est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Rendement de synthèse = 59 %.

- $\delta(\text{ppm})$ ¹H RMN (CDCl₃) : 5,08 (singulet, 1H, amide) / 2,07 (singulet, 3H) / 1,99 (doublet, 6H) / 1,90 (singulet, 3H) / 1,68 (triplet, 6H).
- $\delta(\text{ppm})$ ¹³C RMN (CDCl₃) : 24,1 / 29,6 / 36,5 / 41,8.

Devant la nette amélioration du rendement de synthèse selon cette méthode, celle-ci a été conservée pour la synthèse des autres dérivés d'adamantane amide (Figure A-7).

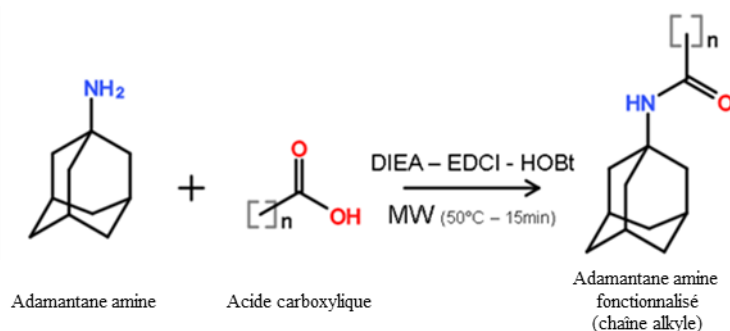


Figure A-8 : Schéma de synthèse d'adamantane amide par couplage peptidique de l'adamantane amine et d'acide carboxylique de longueurs de chaîne alkyle différentes[190].

4.2. Synthèse de l'adamantane décanamide (n = 10)

Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,2405 g soit 1,25 mmol), l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,1702 g soit 1,26 mmol), l'acide décanoïque (0,1051g soit 0,61 mmol), la 1-adamantylamine (0,1026 g soit 0,677 mmol) ainsi qu'un barreau aimanté sont déposés dans un tube micro-ondes. La diisopropyléthylamine (DIEA) (0,6 mL soit 3,53 mmol) est ajoutée au milieu. Le tube est placé quinze minutes à 50°C aux micro-ondes. A sa sortie, le milieu est dilué dans 20 mL d'eau puis extrait trois fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ puis une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase obtenue est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Rendement de synthèse = 77 %.

- $\delta(\text{ppm})$ ¹H RMN (CDCl₃) : 5,24 (singulet, 1H, amide) / 1,99 (multiplet, 5H) / 1,93 (doublet, 6H), 1,67 (triplet, 6H) / 1,26 (singulet, 14H) / 0,80 (triplet, 3H).
- $\delta(\text{ppm})$ ¹³C RMN (CDCl₃) : 14,2 / 22,8 / 25,9 / 29,3 / 29,4 / 29,5 / 29,6 / 29,6 / 32,0 / 36,5 / 38,0 / 41,9 / 51,8 / 172,4.

4.3. Synthèse de l'adamantane pentanamide (n = 5)

Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,2420 g soit 1,26 mmol), l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,1716 g soit 1,28 mmol), l'acide valérique (0,70 g soit 1,74 mmol), la 1-adamantylamine (0,1024 g soit 0,677 mmol) ainsi qu'un barreau aimanté sont déposés dans un tube micro-ondes. La diisopropyléthylamine (DIEA) (0,6 mL soit 3,53 mmol) est ajoutée au milieu. Le tube est placé quinze minutes à 50°C aux micro-ondes. A sa sortie, le milieu est dilué dans 20 mL d'eau puis extrait trois fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ puis une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase obtenue est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Rendement de synthèse = 72 %.

- $\delta(\text{ppm})$ ¹H RMN (CDCl₃) : 5,08 (singulet, 1H, amide) / 2,06 (multiplet, 5H) / 1,96 (doublet, 6H), 1,66 (singulet, 6 H) / 1,56 (quintuplet, 2H) / 1,33 (triplet dédoublé, 2H) / 0,9 (triplet, 3H)

4.4. Synthèse de l'adamantane butyramide (n = 4)

Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,242 g soit 1,26 mmol), l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,1714 g soit 1,27 mmol), l'acide butyrique (0,1 mL soit 1,09 mmol), la 1-adamantylamine (0,1023 g soit 0,676 mmol) ainsi qu'un barreau aimanté sont déposés dans un tube micro-ondes. La diisopropyléthylamine (DIEA) (0,6 mL soit 3,53 mmol) est ajoutée au milieu. Le tube est placé quinze minutes à 50°C aux micro-ondes. A sa sortie, le milieu est dilué dans 20 mL d'eau puis extrait trois fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ puis une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase obtenue est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Rendement de synthèse = 69 %.

- $\delta(\text{ppm})$ ¹H RMN (CDCl₃) : 5,06 (singulet, 1H, amide) / 2,07 (singulet, 3H) / 1,99 (doublet, 6H) / 1,68 (triplet, 6H) / 1,62 (doublet, 1H) / 0,93 (triplet, 3H).
- $\delta(\text{ppm})$ ¹³C RMN (CDCl₃) : 13,8 / 19,3 / 29,6 / 36,5 / 39,9 / 41,9.

4.5. Synthèse de l'adamantane propanamide (n = 3)

Le chlorhydrate d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDCI) (0,2405 g soit 1,25 mmol), l'hydrate d'1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (0,3345 g soit 2,47 mmol), l'acide valérique (0,70 g soit 1,74 mmol), la 1-adamantylamine (0,1024 g soit 0,677 mmol) ainsi qu'un barreau aimanté sont déposés dans un tube micro-ondes. La diisopropyléthylamine (DIEA) (0,6 mL soit 3,53 mmol) est ajoutée au milieu. Le tube est placé quinze minutes à 60°C aux micro-ondes. A sa sortie, le milieu est dilué dans 20 mL d'eau puis extrait trois fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée une fois à la soude 1 mol.L⁻¹ puis une fois à l'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹. La phase obtenue est séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée sous vide.

Contrairement aux autres composés adamantane amines, qui cristallisent sous la forme d'une poudre blanche, l'adamantane propanamide se présente sous la forme d'une huile brunâtre, difficile à purifier.

Rendement de synthèse < 20 %.

Annexe V : Affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre

Les affinements des diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été menés grâce au logiciel JANA2006 [195]. Cette annexe permet de décrire la méthode d'affinement suivi et de représenter les résultats des affinements par « pattern matching » d'un certain nombre d'échantillons d'intérêt.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum |y_{obs,i} - y_{calc,i}|}{\sum |y_{obs,i}|}$$

$$wR_p = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum |w \times y_{obs,i}|^2}} \text{ avec } M = \sum w \times (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \text{ et } w = \frac{1}{\sigma^2}$$

$$\text{et } \chi^2 = 100 \times \frac{M}{(N-p+c)} \text{ noté GOF (goodness of fit)}$$

(où N = nombre de points, p = nombre de paramètres et c = nombre de contraintes)

Durant ces affinements de paramètres de maille, un certain nombre de paramètres ont été affinés afin d'avoir le meilleur accord possible (R_p , wR_p , GOF) entre le diffractogramme mesuré et celui calculé :

- **le décalage de zéro**, dû au décalage de la hauteur d'échantillon, la méthode de préparation des échantillons à base de plutonium ne permettant pas d'avoir un échantillon parfaitement plat.
- **le facteur de mélange η** intervenant pour le calcul de **la fonction de profil Pseudo-Voigt (PSV)** à partir d'une combinaison des **profils Lorentzien (L) et Gaussien (G)**.

$$\text{PSV} = \eta L + (1 - \eta)G \text{ où } \eta \text{ est compris entre } 0 \text{ et } 1$$

- **U, V et W** : paramètres intervenant dans le calcul de **la largeur à mi-hauteur FWHM**

$$\text{FWHM} = \sqrt{W + V \tan(\theta) + U \tan^2(\theta)}$$

- **les paramètres de maille**

Dans le cas des échantillons à base de plutonium, les zones exclues sur les différents diffractogrammes correspondent aux pics de diffraction du porte échantillon en métal (notamment vers $2\theta = 50^\circ$). Les pics de Bragg de l'or métallique utilisé pour calibrer la hauteur d'échantillon des différents diffractogrammes sont situés, en partie, vers $2\theta = 38$ et 44° . Cette annexe présente différents affinements de composés issus de l'utilisation du mélange acide oxalique/NCP parmi lesquels :

- Quelques échantillons U(VI)/Th(IV) avant calcination
- Quelques oxydes à base d'uranium(VI) et de thorium(IV) d'un rapport $[U]/([U]+[Th])$ différents
- L'ensemble des affinements sur les oxydes à base d'uranium(VI) et de plutonium(IV) (après calcination oxydante et après calcination réductrice).

1. Echantillons U(VI)/Th(IV) avant calcination

Trois cas différents de diffractogrammes RX ont été obtenus à la suite du screening de conditions chimiques pour la précipitation de l'uranium(VI) et du thorium(IV) par le couple de ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone. En effet, si l'oxalate de thorium(IV) hexahydraté a toujours été relevé dans ces différents échantillons, la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ a quant à elle précipité sous sa forme monoclinique **et/ou** triclinique. Cette partie présente quelques diffractogrammes affinés de ces différents cas de figures.

- Présence de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique uniquement

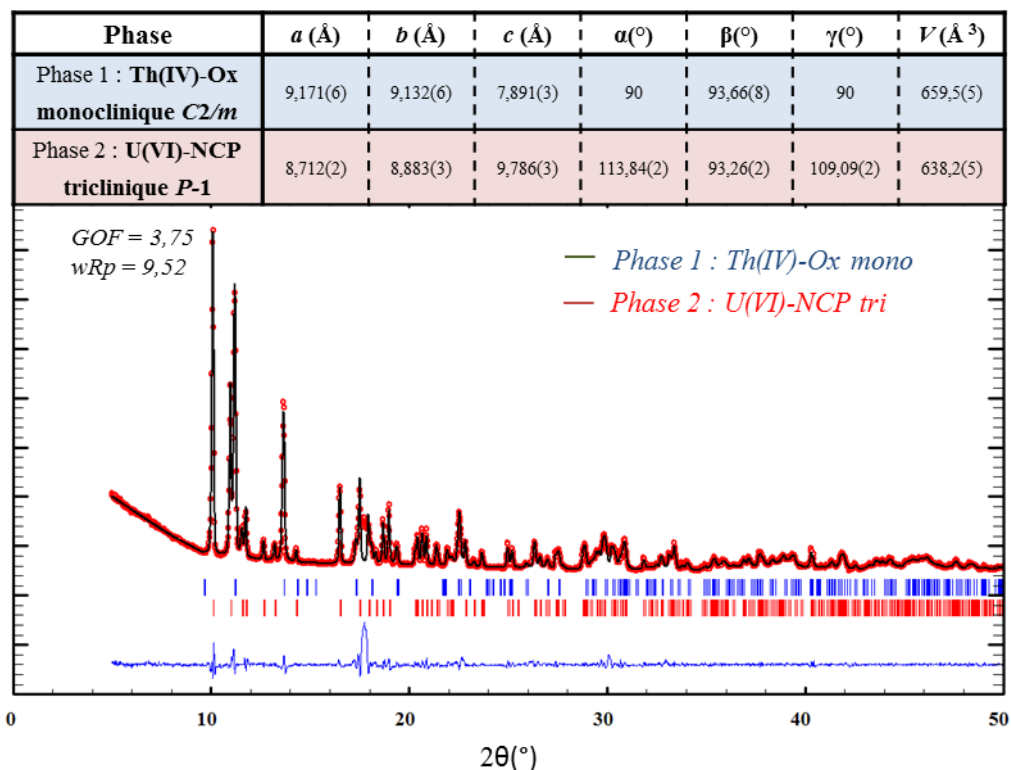


Figure A-9 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-14, avec l'oxalate de thorium(IV) dans une symétrie monoclinique *C2/m* par le logiciel JANA2006.

Il est à noter que la symétrie réelle de l'oxalate de thorium(IV) n'est pas déterminée. En effet, le massif vers $2\theta = 17^\circ$ est difficile à modéliser. Par exemple, l'affinement du diagramme expérimental ci-dessus de l'essai OxNCP-UTh-14 en considérant l'oxalate de thorium(IV) dans une symétrie monoclinique *C2/m* n'explique pas pleinement le massif vers $2\theta = 17^\circ$. En considérant une symétrie triclinique *P-1* pour le même diagramme, celui-ci est mieux affiné. En revanche, le diagramme expérimental de l'essai OxNCP-UTh-24 comprenant également uniquement la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ triclinique s'affine bien en considérant la symétrie monoclinique *C2/m* de l'oxalate de thorium(IV).

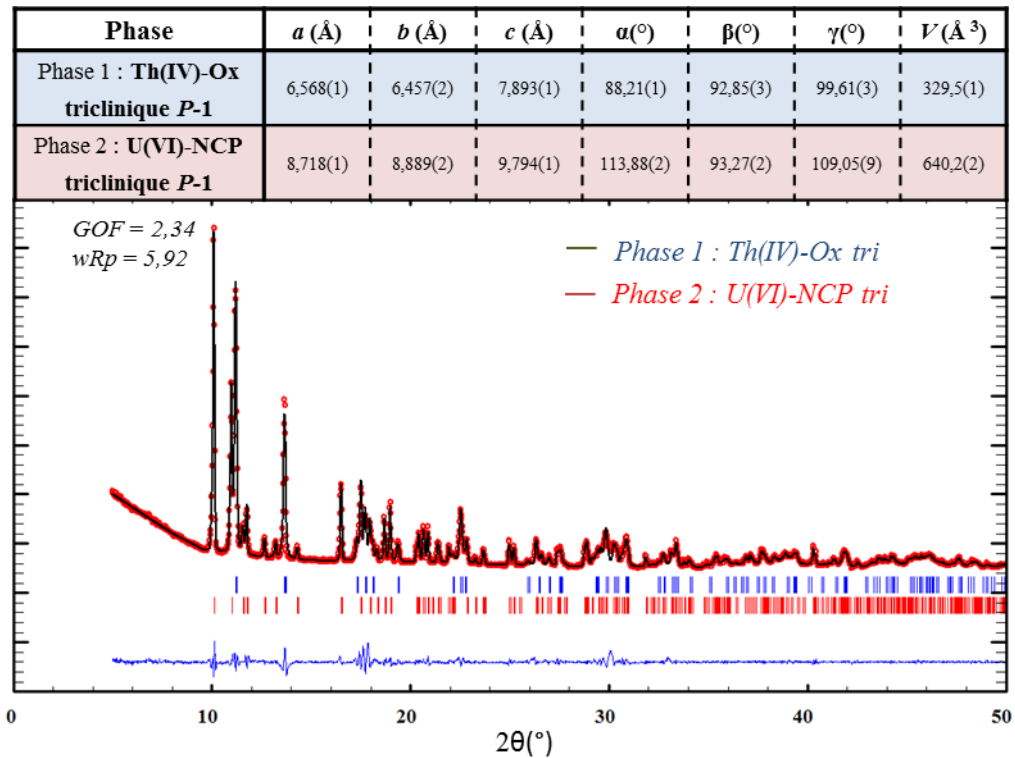


Figure A-10 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-14, avec l'oxalate de thorium(IV) dans une symétrie triclinique $P-1$ par le logiciel JANA2006.

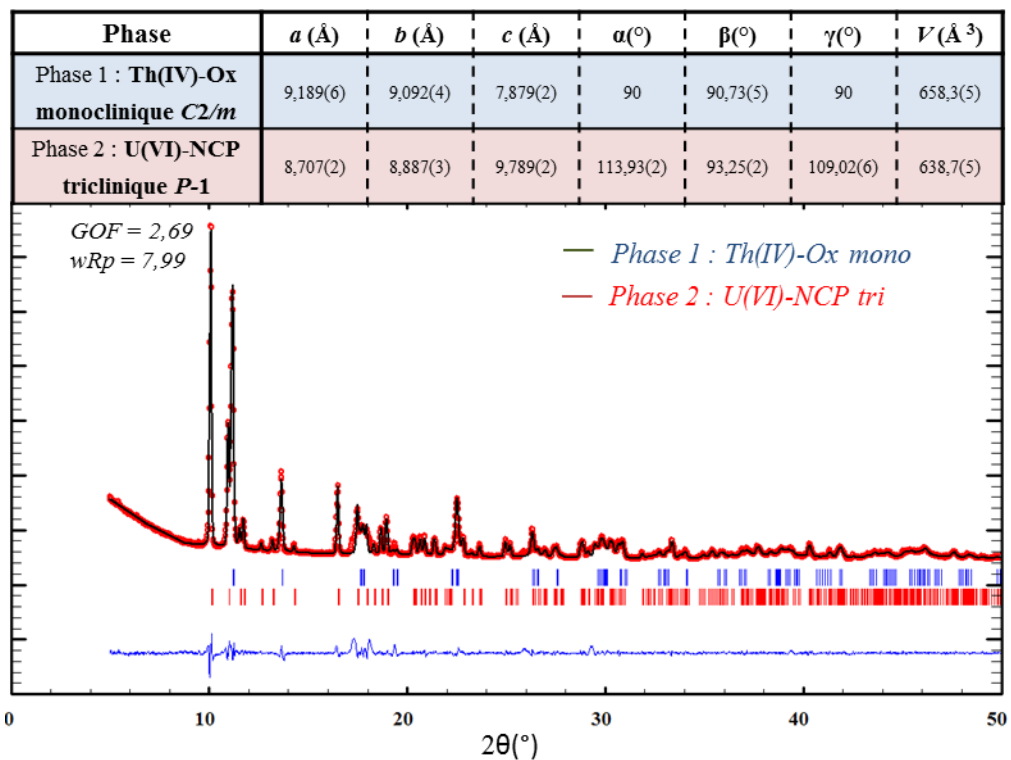


Figure A-11 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-24 par le logiciel JANA2006.

- Présence de la phase $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique

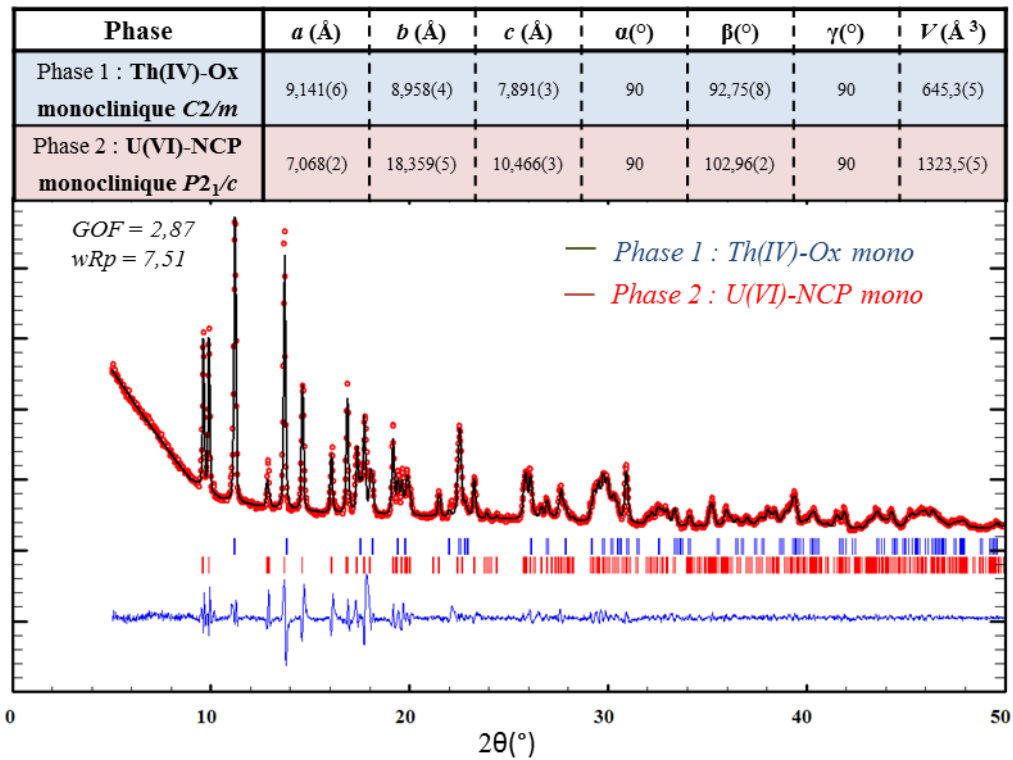


Figure A-12 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-1 par le logiciel JANA2006.

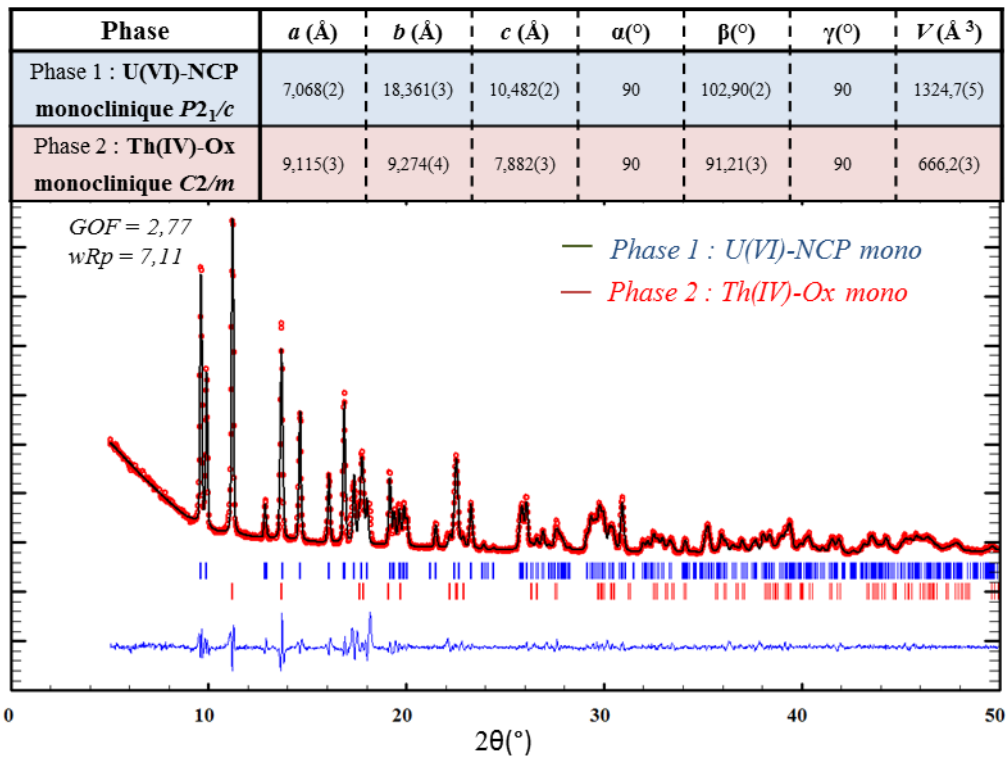


Figure A-13 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTh-4 par le logiciel JANA2006.

- Présence des phases $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$ monoclinique et triclinique

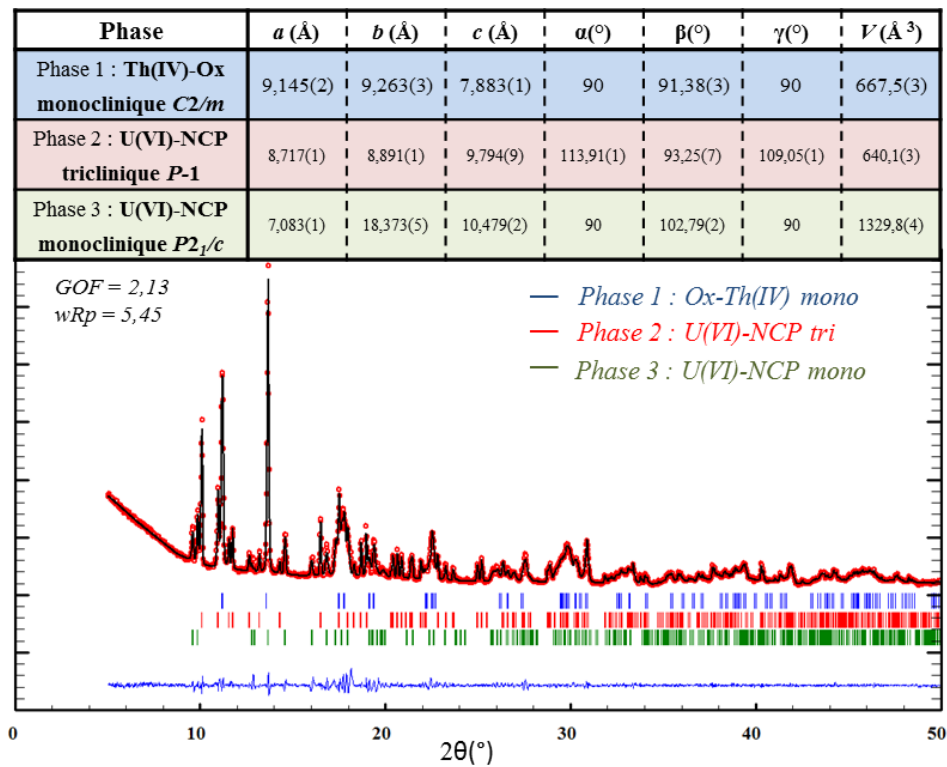


Figure A-14 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTH-8 par le logiciel JANA2006.

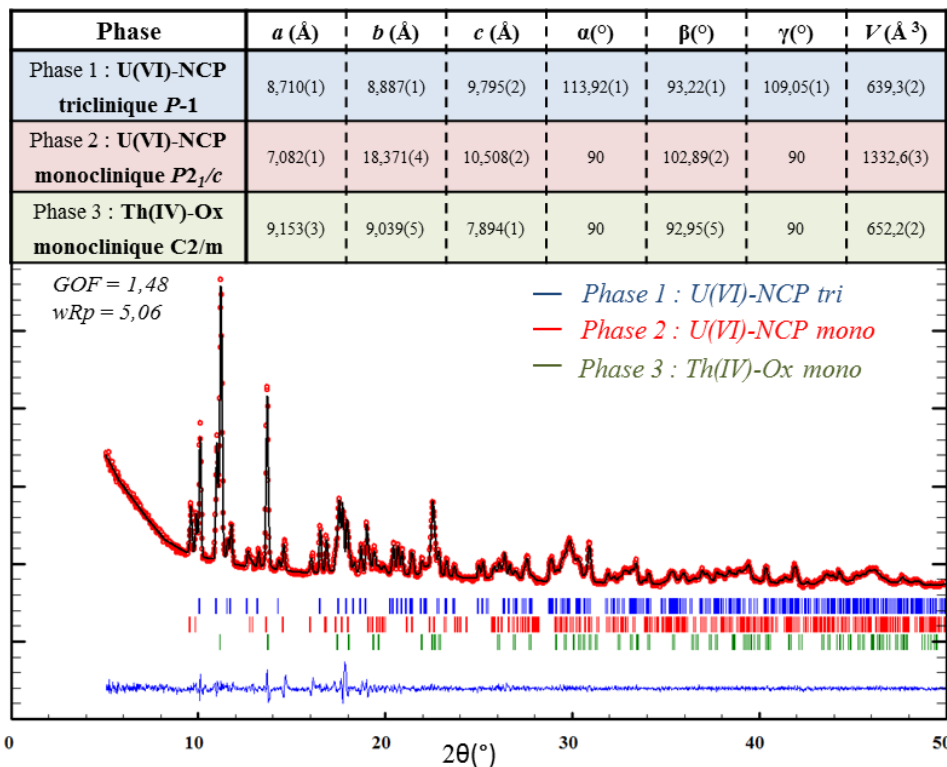


Figure A-15 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des précipités issus de l'essai OxNCP-UTH-19 par le logiciel JANA2006.

- Précipitation d'un oxalate de thorium(IV) seul
 - Affinement dans une symétrie triclinique

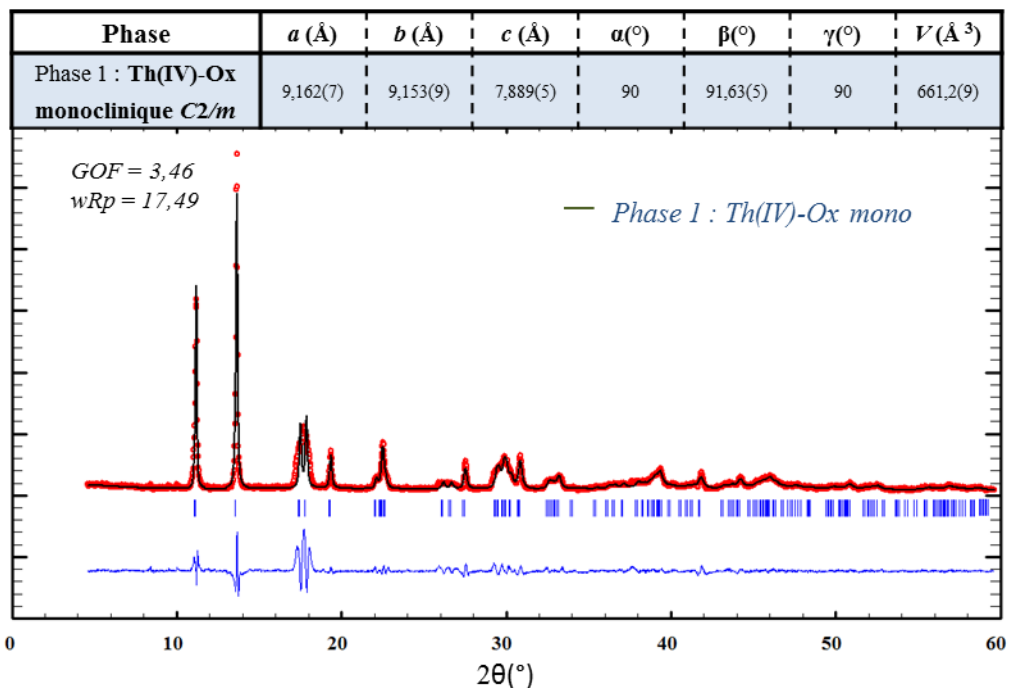


Figure A-16 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, d'un oxalate de thorium(IV) dans un symétrique monoclinique $C2/m$ par le logiciel JANA2006.

- Affinement dans une symétrie triclinique

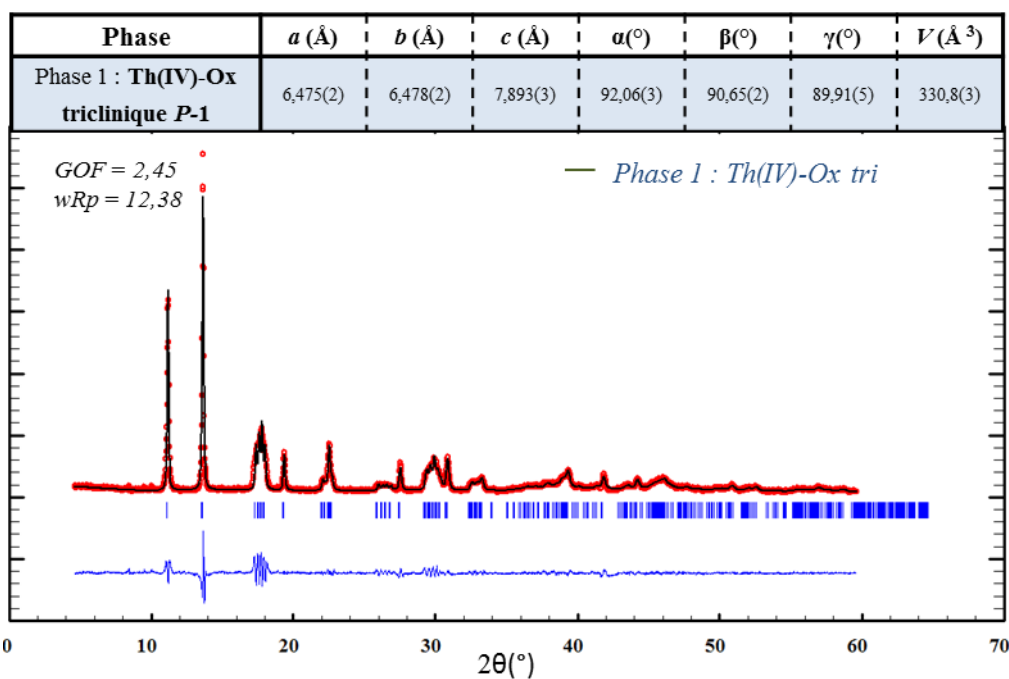


Figure A-17 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, d'un oxalate de thorium(IV) dans un symétrique triclinique $P-1$ par le logiciel JANA2006.

2. Echantillons U(VI)/Th(IV) après calcination oxydante (air)

- A l'issu de l'essai $[U]/[U+Th] = 100\%$

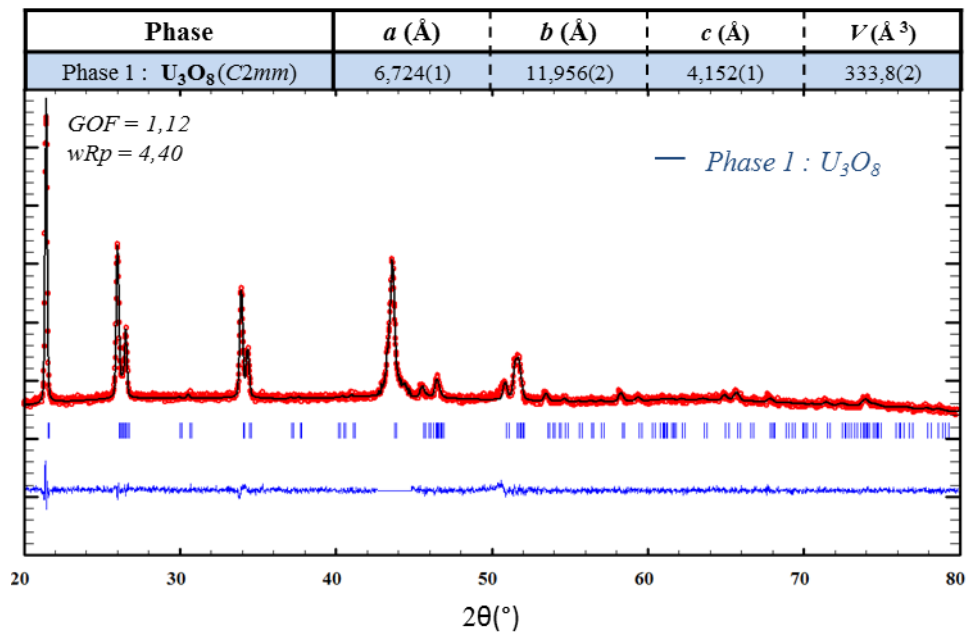


Figure A-18 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés de l'oxyde issu de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 100\%$ par le logiciel JANA2006.

- A l'issu de l'essai $[U]/[U+Th] = 70\%$

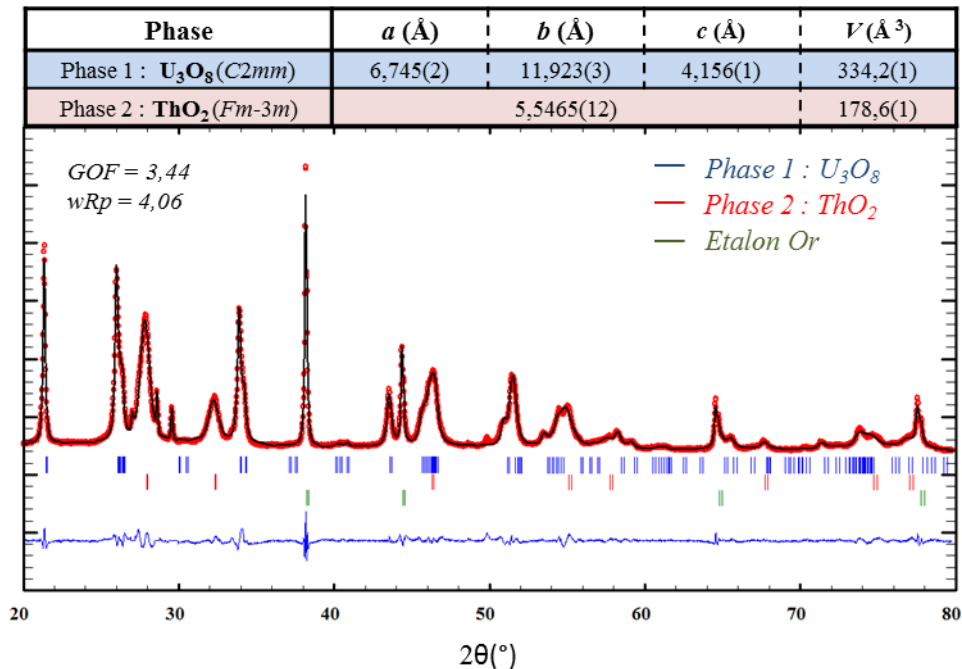


Figure A-19 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 70\%$ par le logiciel JANA2006.

- A l'issu de l'essai $[U]/[U+Th] = 30\%$

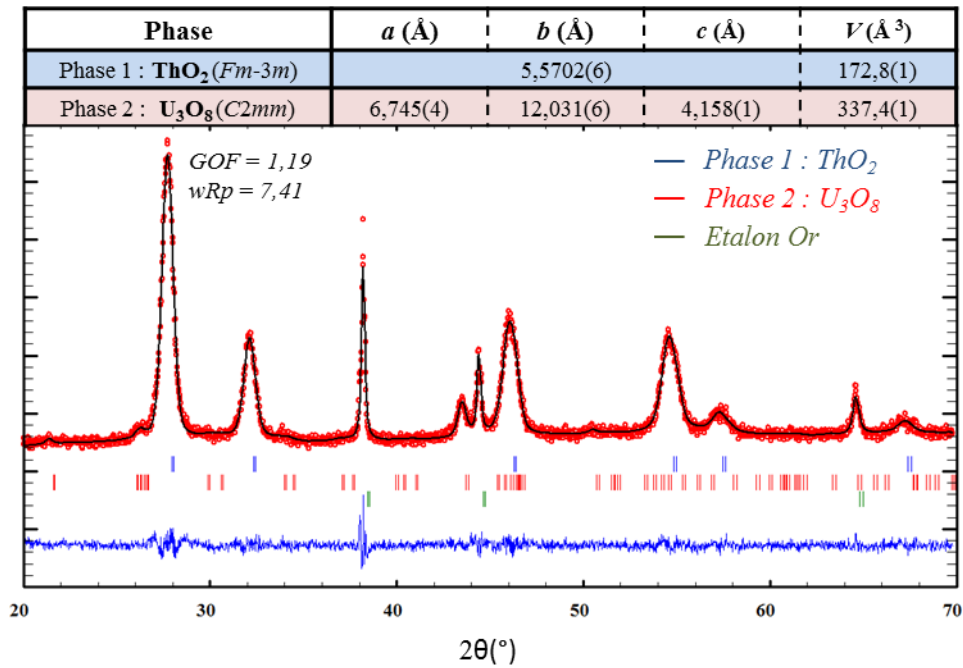


Figure A-20 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 30\%$ par le logiciel JANA2006.

- A l'issu de l'essai $[U]/[U+Th] = 0\%$

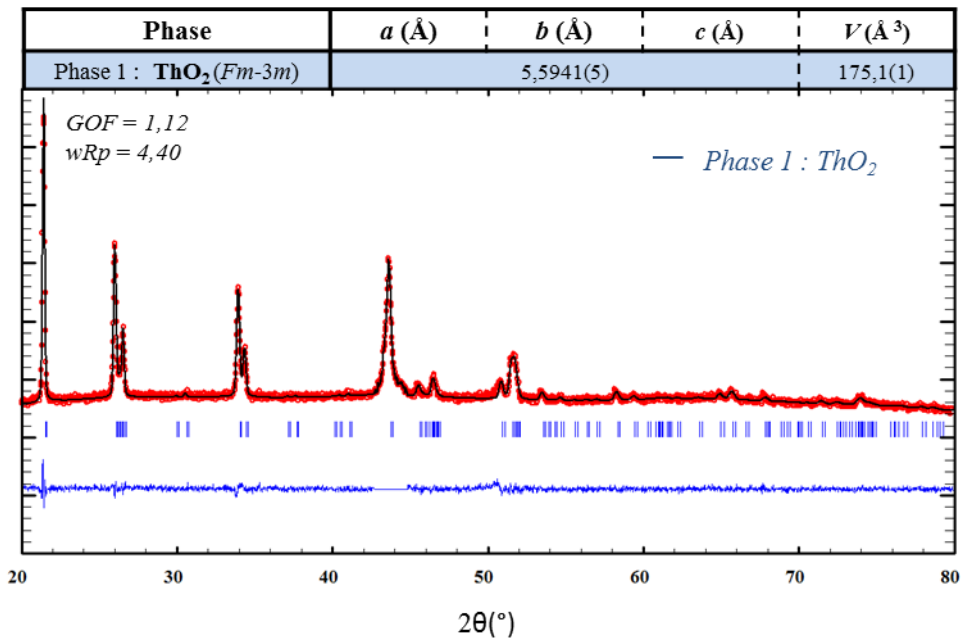


Figure A-21 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai $[U]/[U+Th] = 0\%$ par le logiciel JANA2006.

3. Echantillons U(VI)/Th(IV) après calcination réductrice (Ar/5%H₂)

- A l'issu de l'essai [U]/[U+Th] = 70%

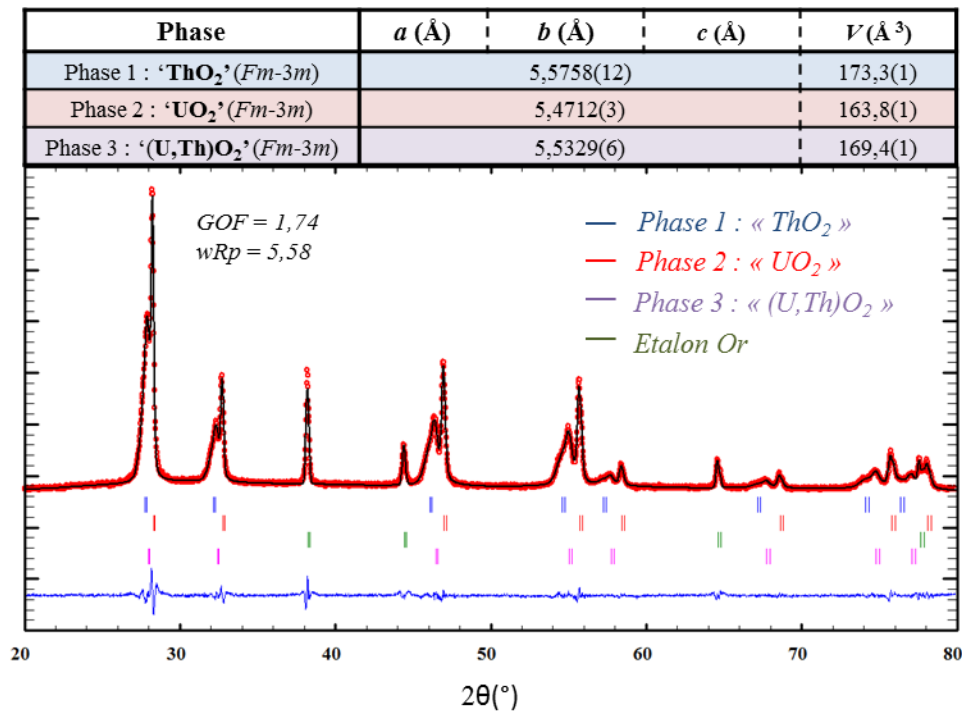


Figure A-22 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai [U]/[U+Th] = 70% par le logiciel JANA2006.

- A l'issu de l'essai [U]/[U+Th] = 20%

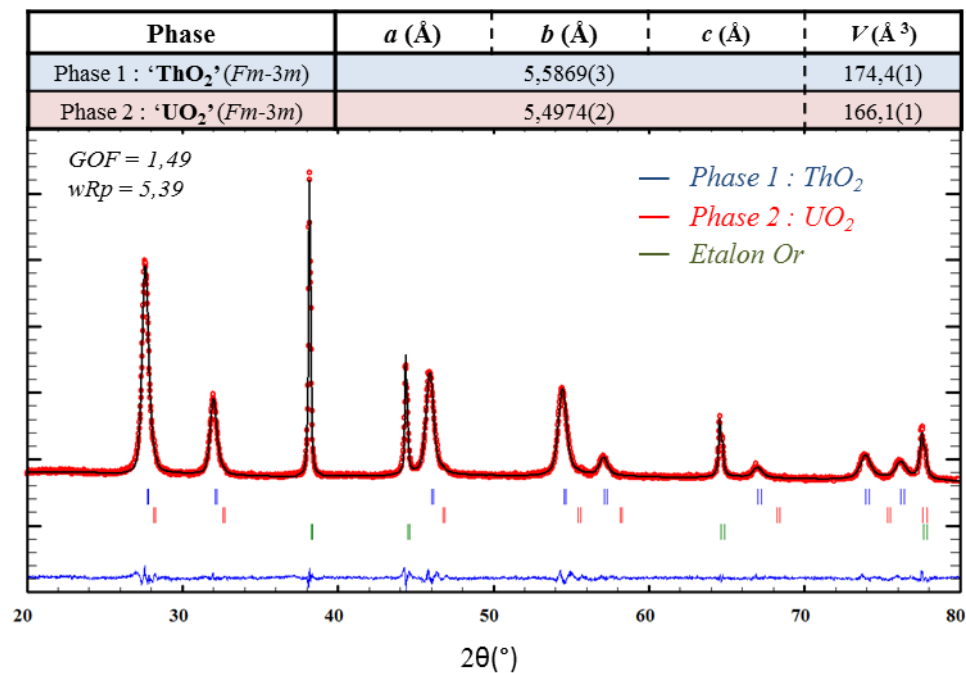


Figure A-23 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai [U]/[U+Th] = 20% par le logiciel JANA2006.

- Influence du broyage de la poudre

L'influence du broyage de la poudre avant calcination réductrice a été étudiée afin de vérifier si un échantillon broyé pouvait faciliter l'obtention d'une solution solide (U,Th)O₂. Un échantillon d'oxydes U₃O₈/ThO₂ a été séparé en deux lots dont l'un a été broyé pendant 20 minutes au mortier afin de supprimer tous les agglomérats et d'homogénéiser au mieux le mélange d'oxyde. L'affinement des diffractogrammes RX montre la quasi-absence de variation des paramètres de maille affinés des poudres obtenues avec et sans broyage préalable.

- A l'issu de l'essai [U]/[U+Th] = 60% - Sans broyage

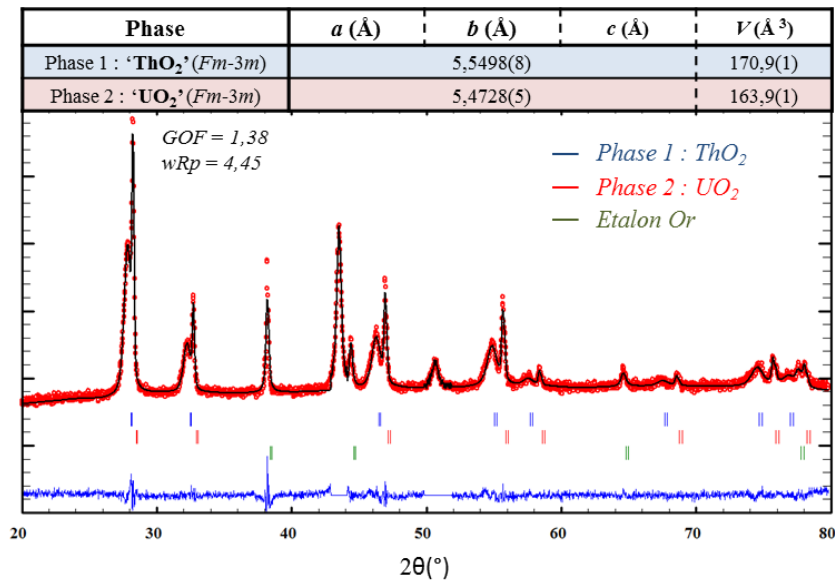


Figure A-24 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai [U]/[U+Th] = 60% sans broyage préalable de la poudre par le logiciel JANA2006.

- A l'issu de l'essai [U]/[U+Th] = 60% - Avec broyage

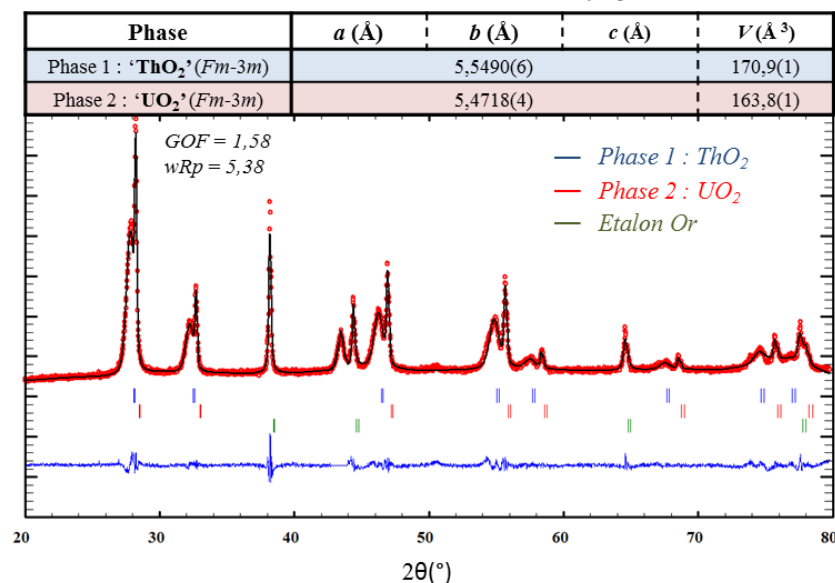


Figure A-25 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés des oxydes issus de la calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai [U]/[U+Th] = 60% avec broyage préalable de la poudre par le logiciel JANA2006.

4. Echantillons U(IV)/Pu(IV) après calcination oxydante

- Essai OxNCP-UPu-1

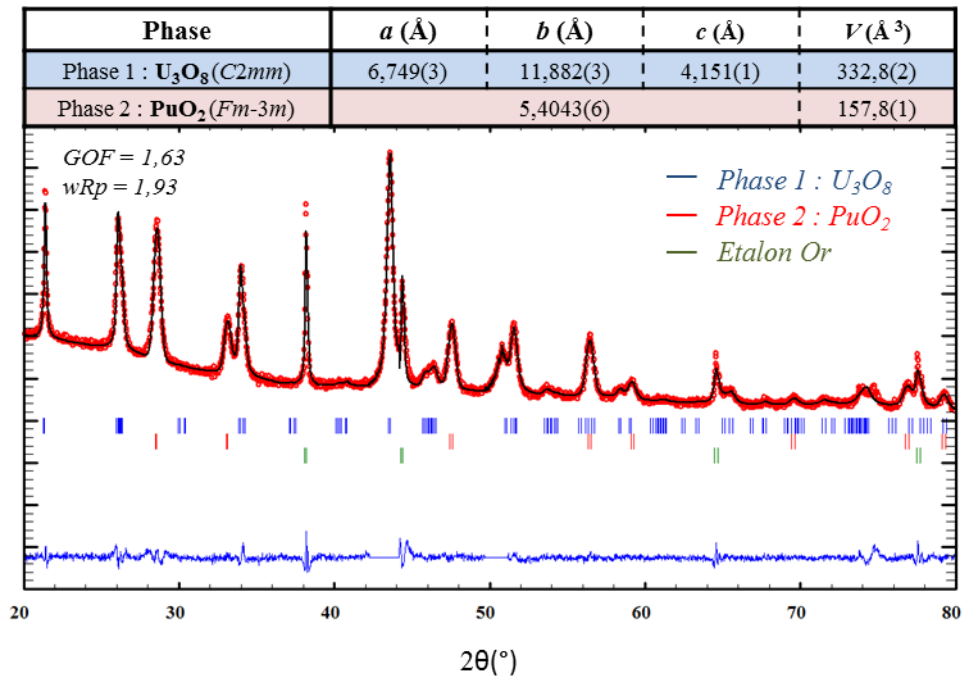


Figure A-26 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-1 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-2

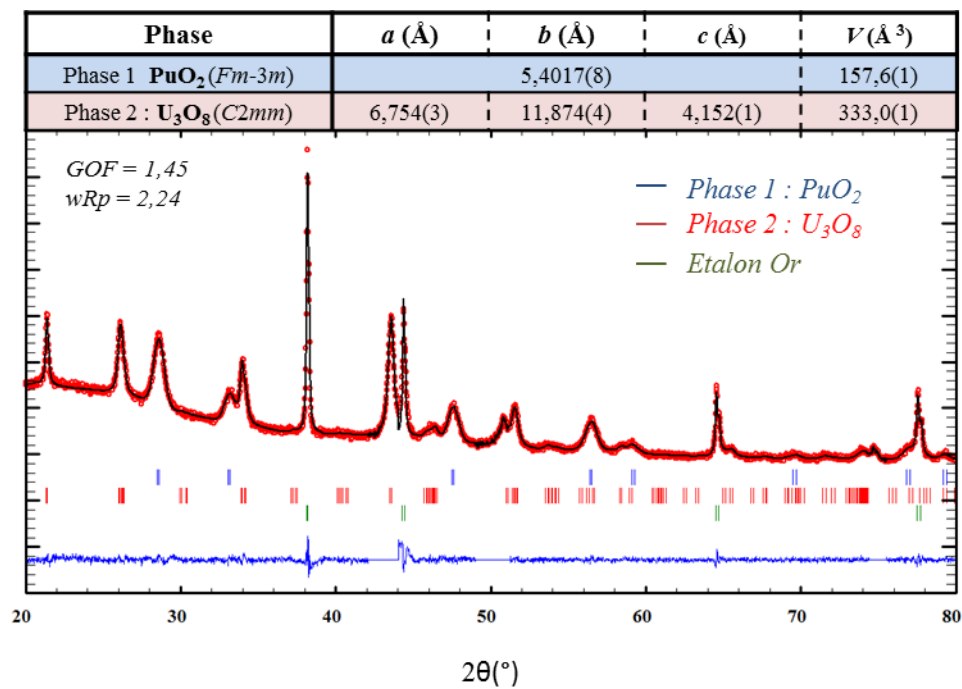


Figure A-27 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-2 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-3

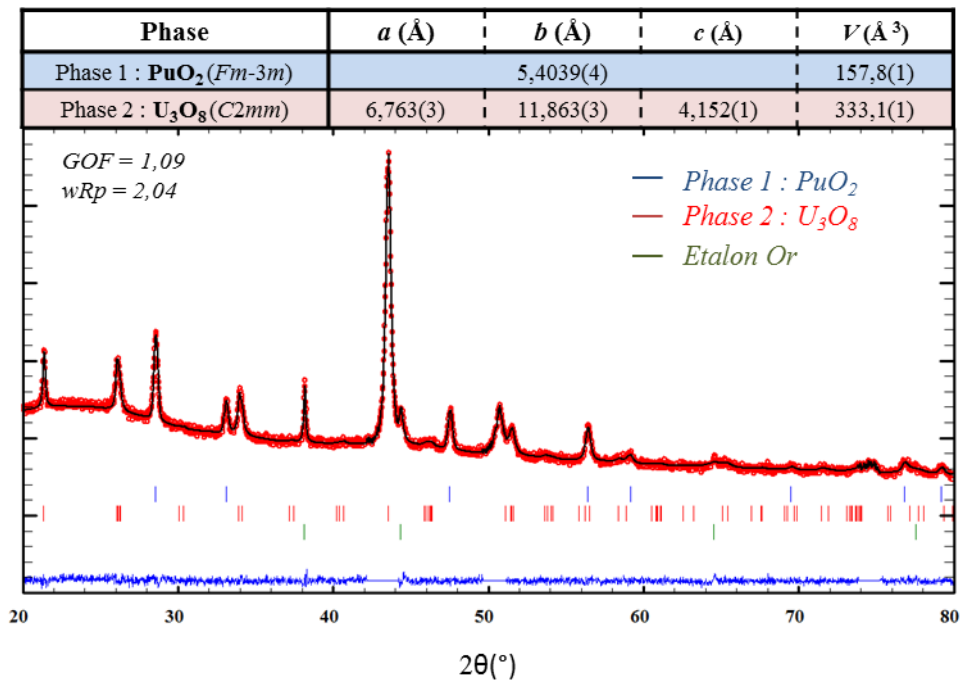


Figure A-28 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-4

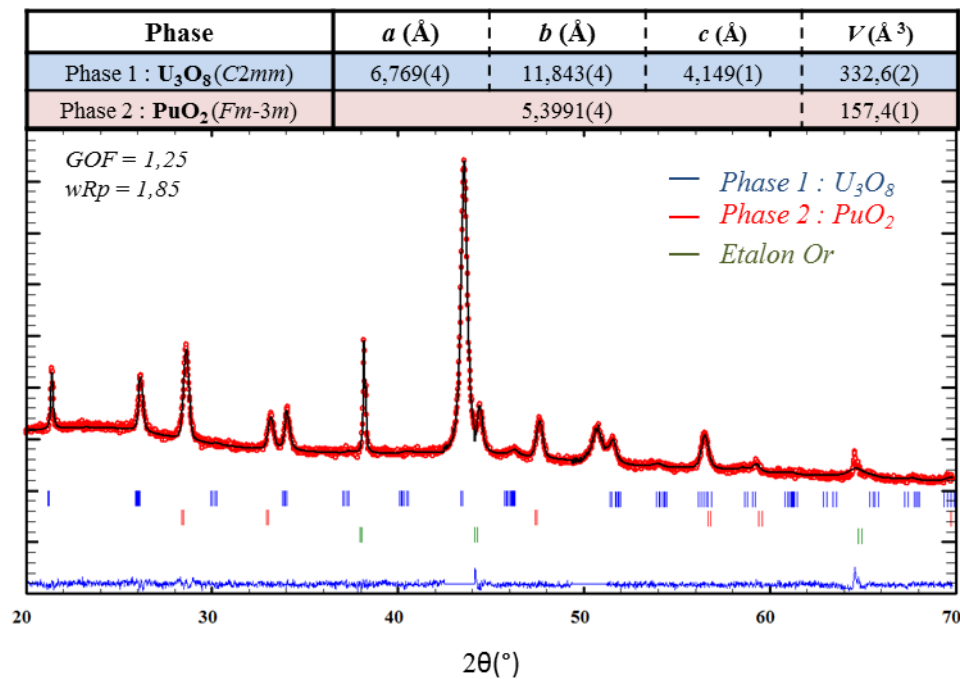


Figure A-29 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-4 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-5

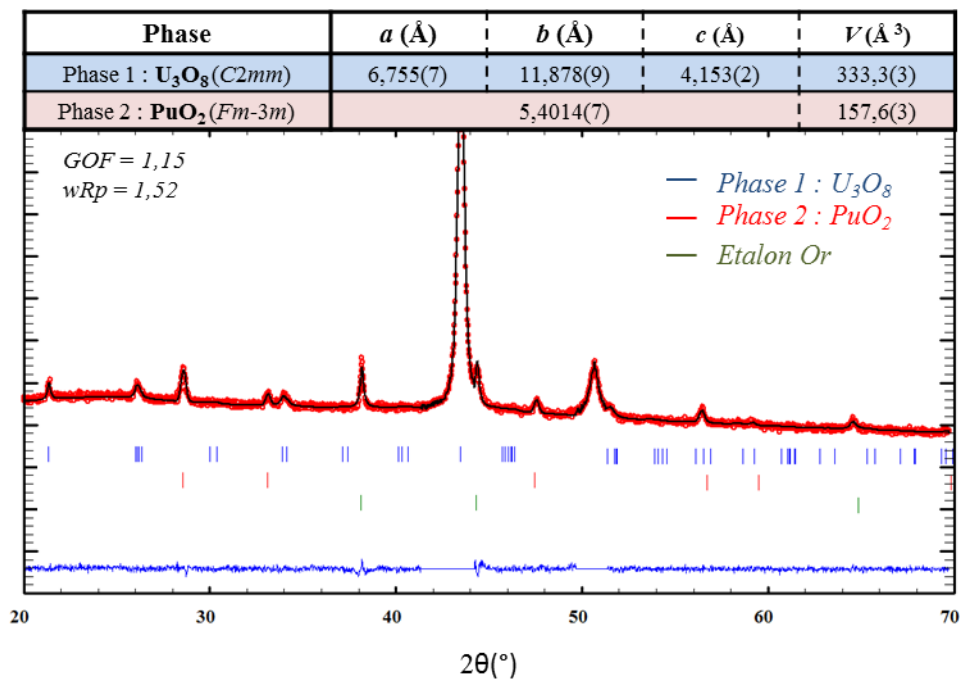


Figure A-30 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-5 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-8 (20% O_2 – Optimisation de calcination)

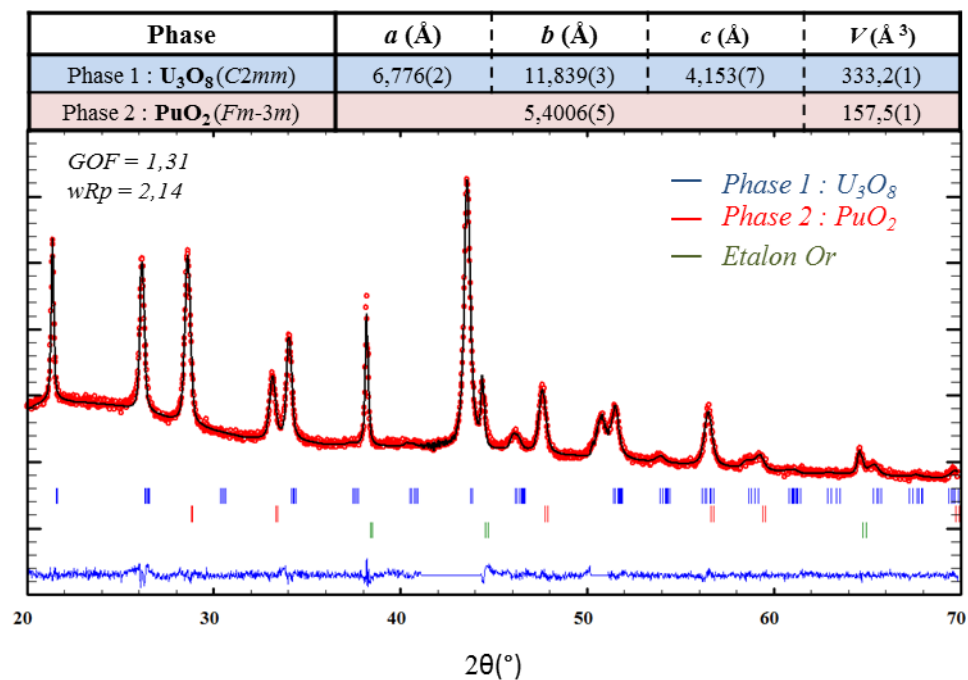


Figure A-31 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous air du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-8 (40% O₂– Optimisation de calcination)

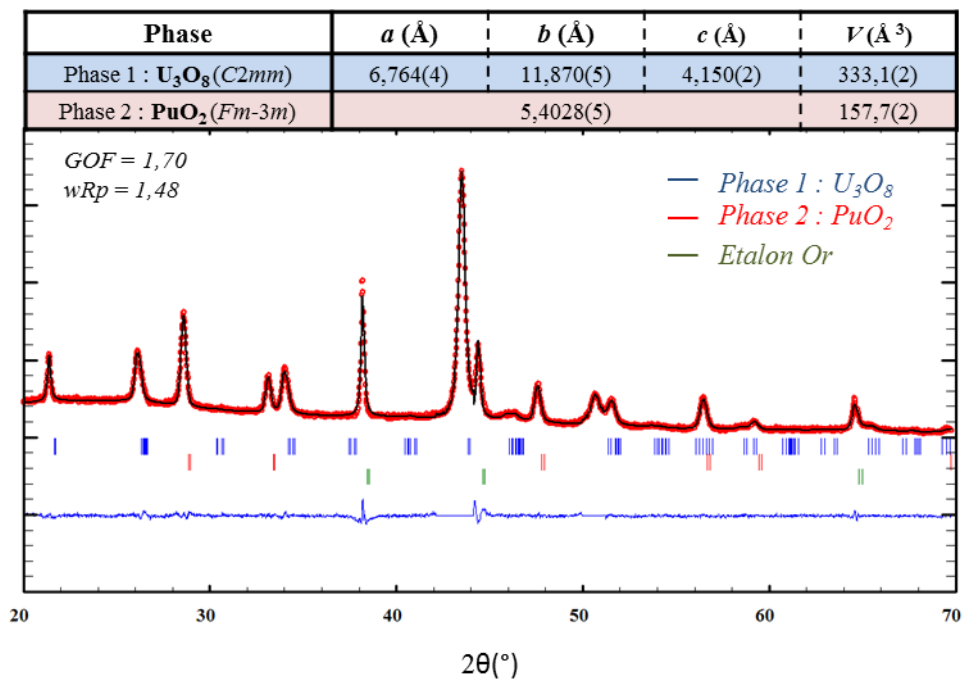


Figure A-32 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous 40%O₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-8 (60% O₂– Optimisation de calcination)

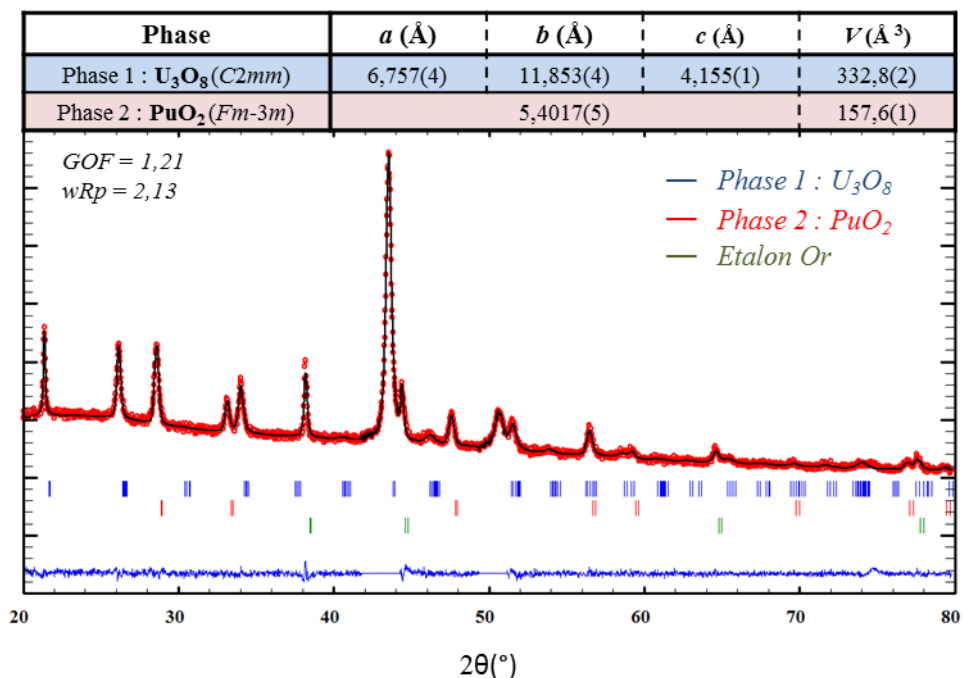


Figure A-33 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la calcination sous 60%O₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-8 par le logiciel JANA2006.

5. Echantillons U(IV)/Pu(IV) après calcination réductrice (Ar/5%H₂)

- Essai OxNCP-UPu-1

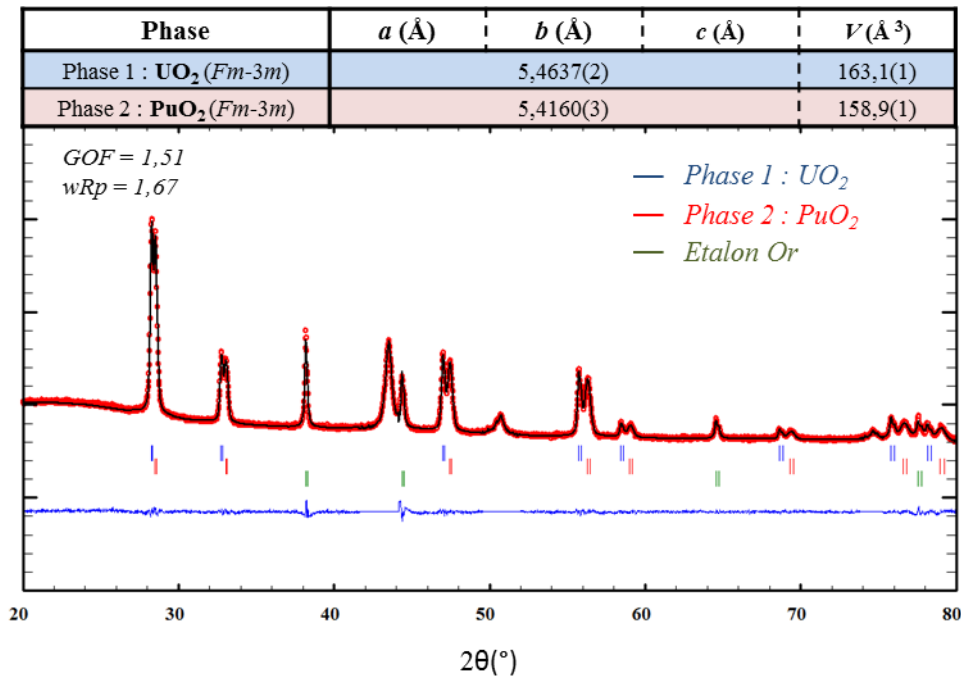


Figure A-34 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-1 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-2

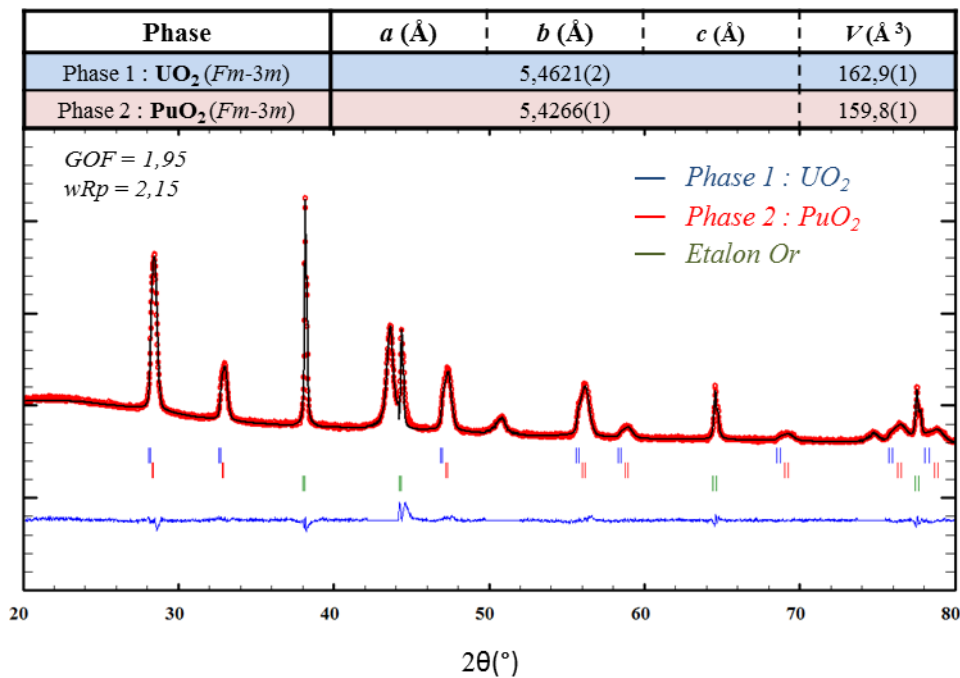


Figure A-35 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous Ar/5%H₂ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-2 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-3

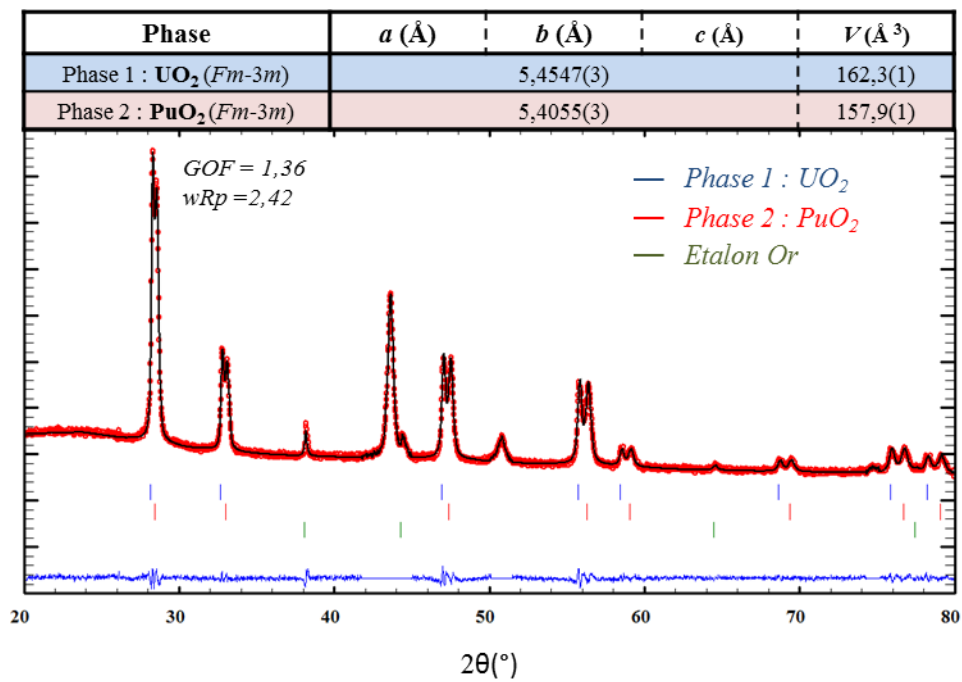


Figure A-36 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-3 par le logiciel JANA2006.

- Essai OxNCP-UPu-4

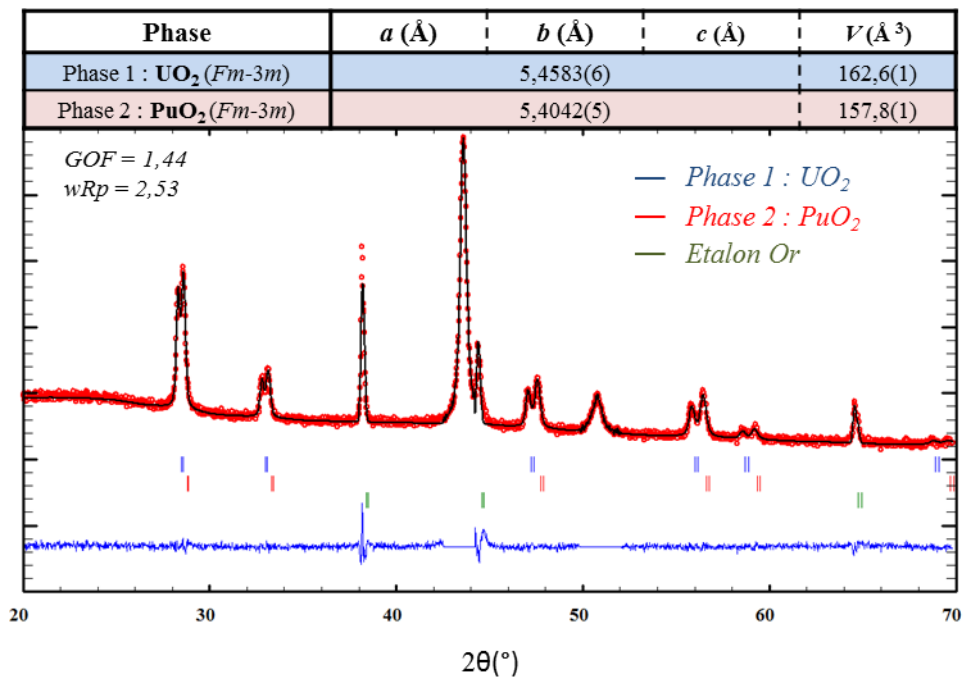


Figure A-37 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-4 par le logiciel JANA2006.

▪ Essai OxNCP-UPu-5

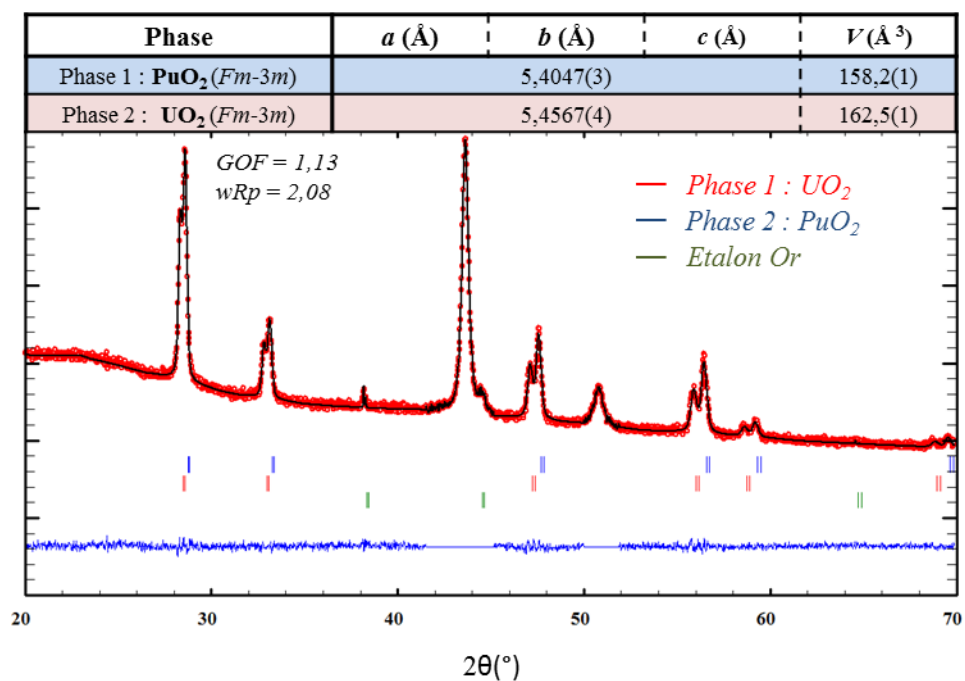


Figure A-38 : Affinement du diffractogramme de rayons X sur poudre, et paramètre de maille affinés, des oxydes issus de la seconde calcination sous $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ du composé obtenu lors de l'essai OxNCP-UPu-5 par le logiciel JANA2006.

Annexe VI : Imagerie MEB

Par souci de concision, peu de photographies par microscopie électronique à balayage ont été présentées dans le corps du manuscrit. Cette annexe permet d'ajouter quelques images MEB supplémentaires des différents composés d'intérêt. Les composés sont classés selon l'ordre d'apparition dans le manuscrit.

1. Cristaux à base d'amides - (Chapitre II – paragraphe 2.3.3)

L'évaporation de solution de nitrate d'uranyle et de deux équivalents d'amides a conduit à la formation de cristaux. Dans le cas des trois premiers amides (diéthylacétamide, éthylacétamide, et piracetam – Figure A-38), les structures cristallines des composés formés ont pu être résolues par diffraction des rayons X. Les cristaux formés à partir d'acétamide, de mauvaise qualité, n'ont quant à eux pas permis une résolution structurale.

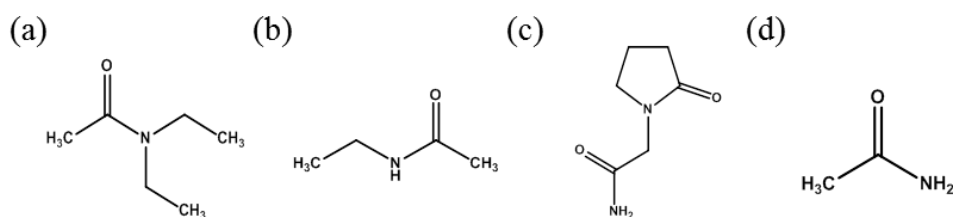
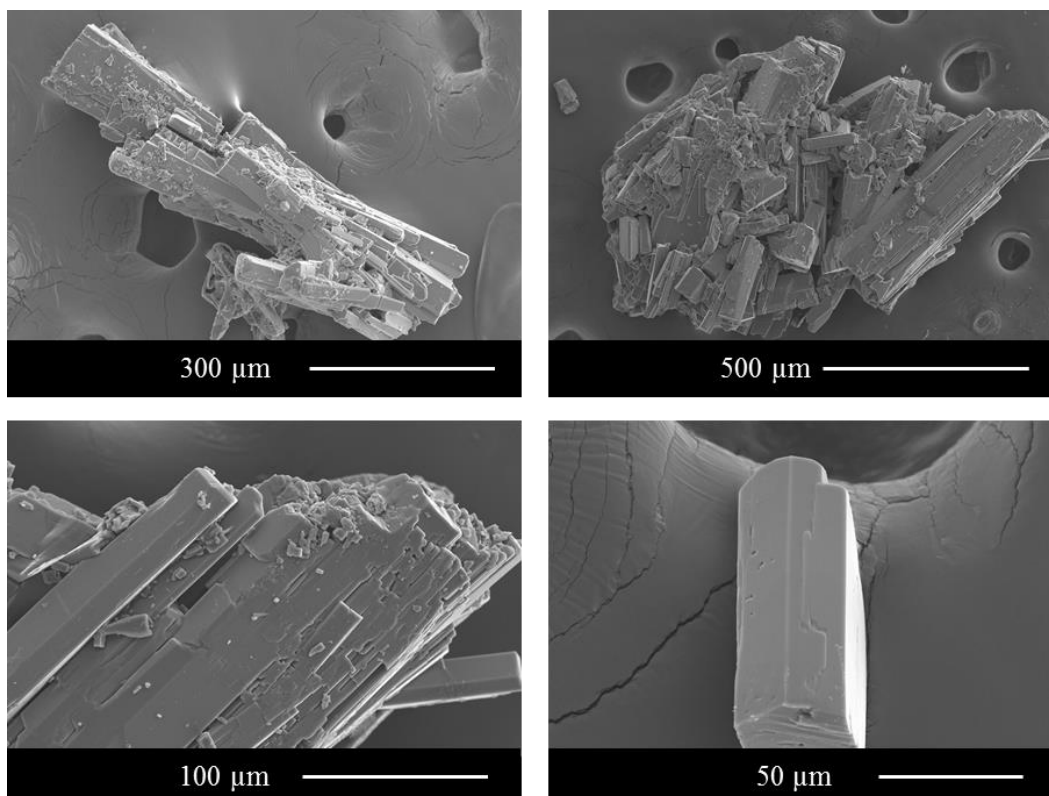
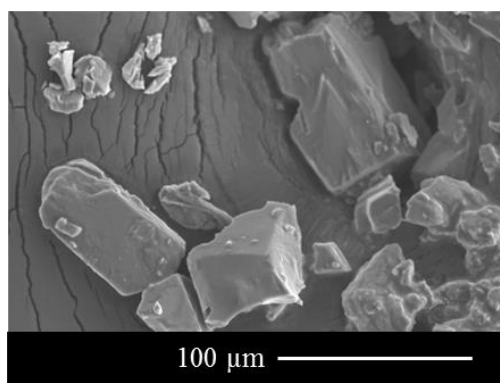
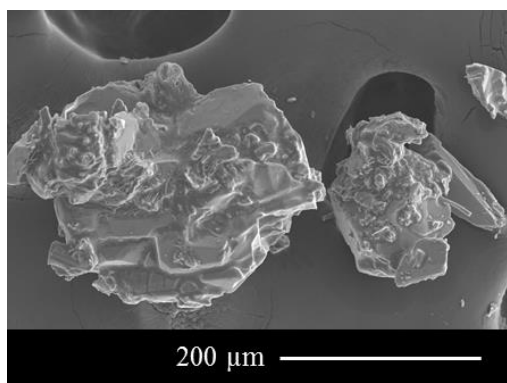


Figure A-39 : Formules de la diéthylacétamide (a), de l'éthylacétamide (b), de la piracetam (c) et de l'acétamide (d).

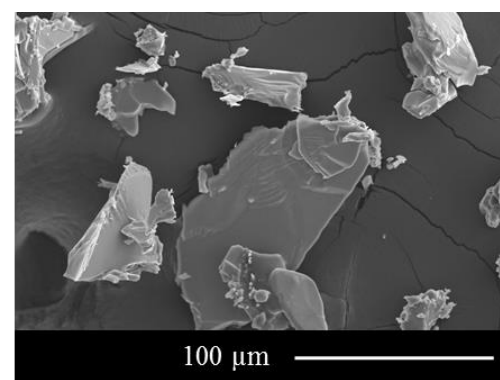
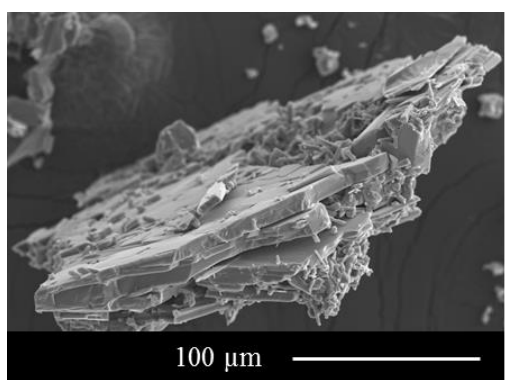
- Micrographies de $\text{UO}_2(\text{dam})_2(\text{NO}_3)_2$



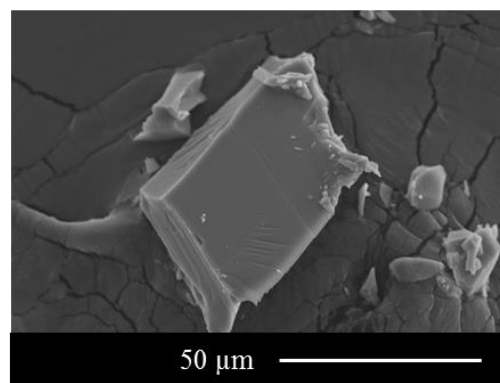
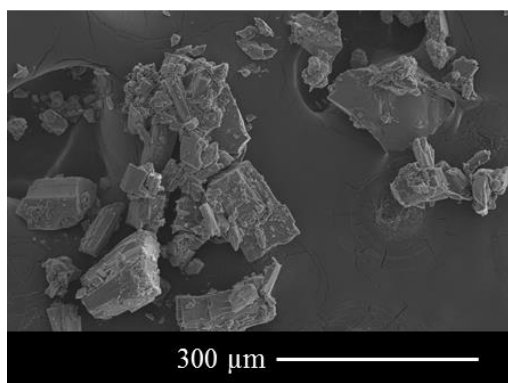
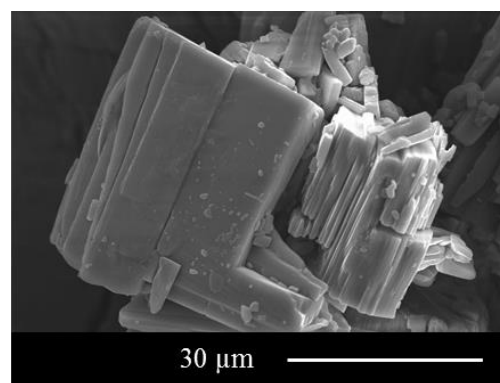
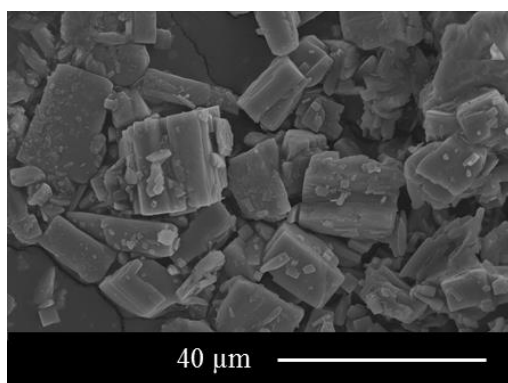
- Micrographies de $\text{UO}_2(\text{eam})_2(\text{NO}_3)_2$



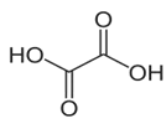
- Micrographies de $\text{UO}_2(\text{pam})_2(\text{NO}_3)_2$



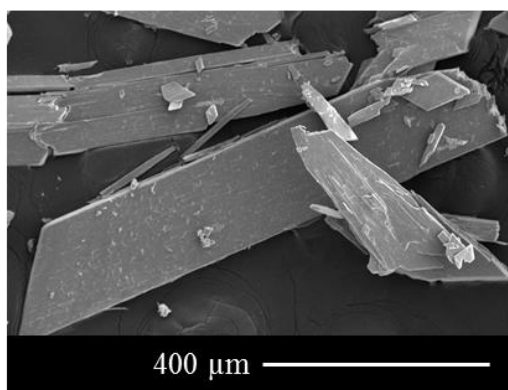
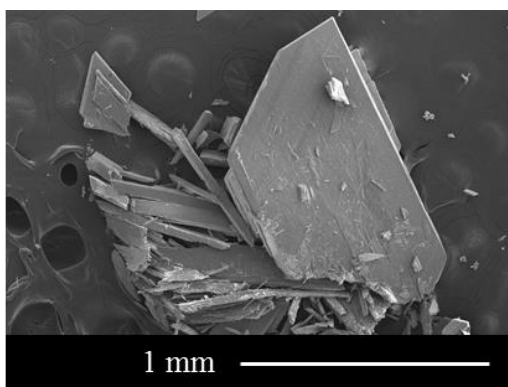
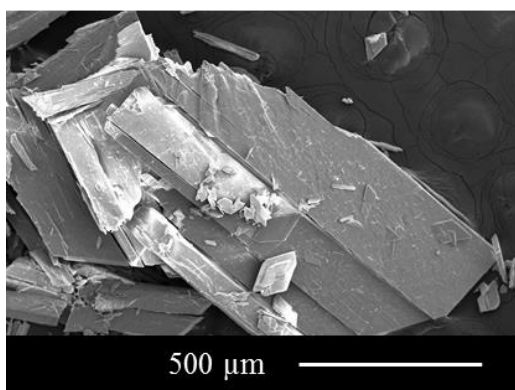
- Micrographies de cristaux d'U(VI) et d'acétamide (*structure non résolue*)



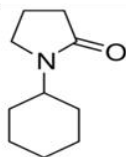
2. Acide oxalique – Micrographies de $\text{UO}_2[\text{C}_2\text{O}_4](\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Chapitre III – paragraphe 1.1)



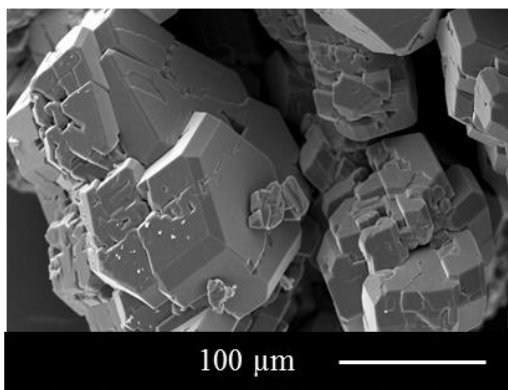
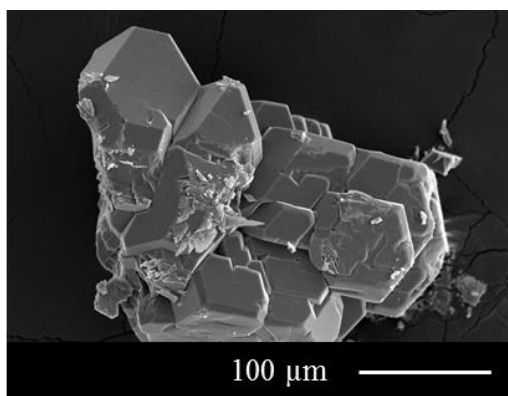
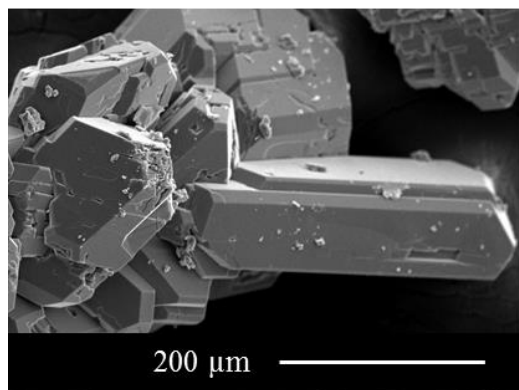
$[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 2$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



3. N-cyclohexylpyrrolidone – Micrographies de $\text{UO}_2(\text{NCP})_2(\text{NO}_3)_2$
(Chapitre III – paragraphe 1.2)

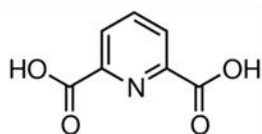


$[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 5$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



4. Cristaux à base d'acide dipicolinique (Chapitre III – paragraphe 1.3)

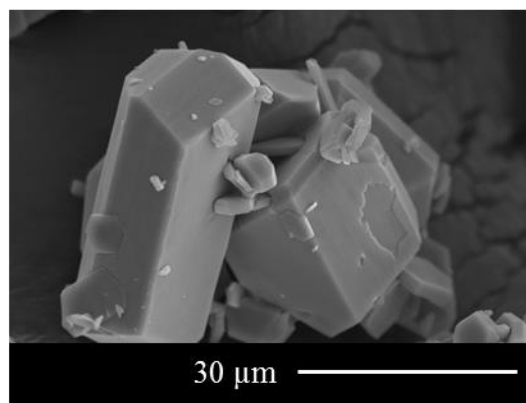
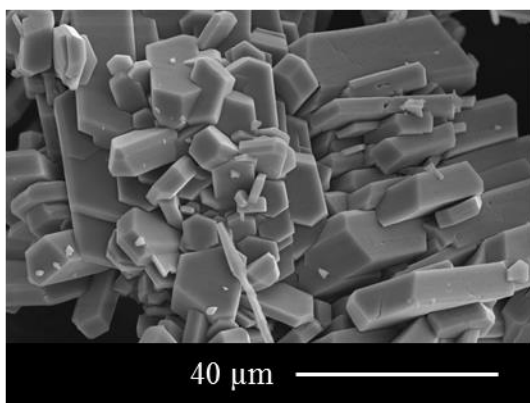
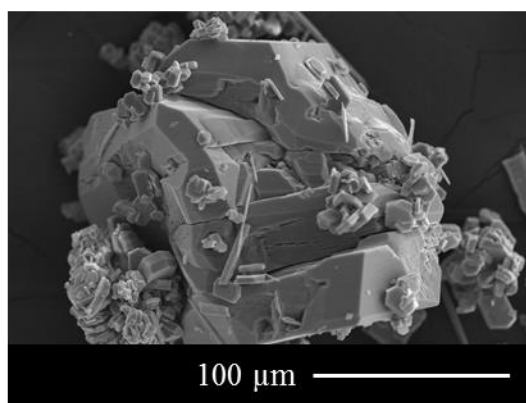
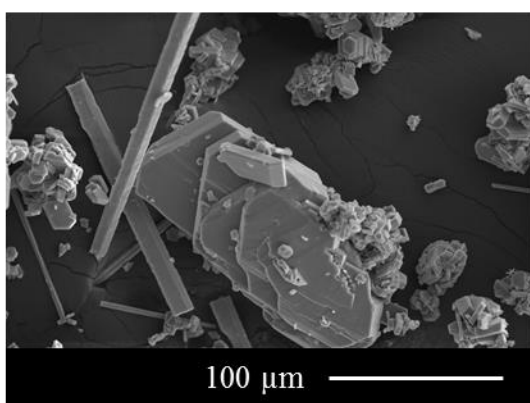
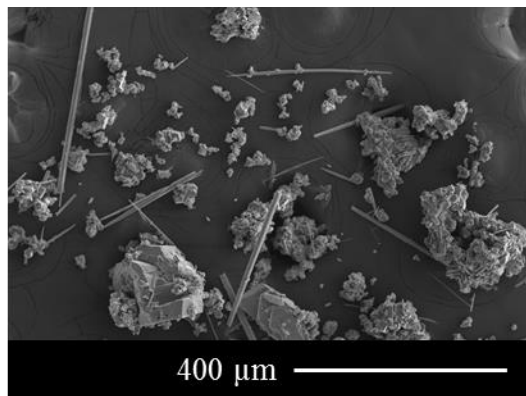
- Micrographies de $\text{UO}_2(\text{Hdpa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



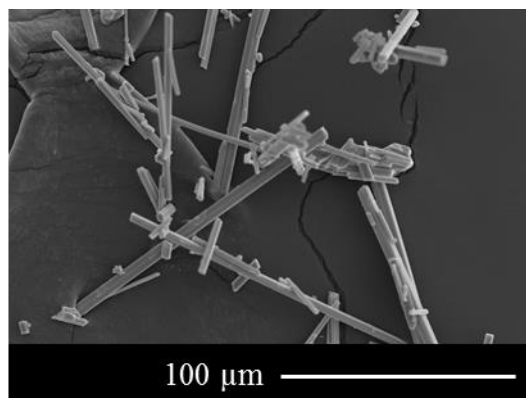
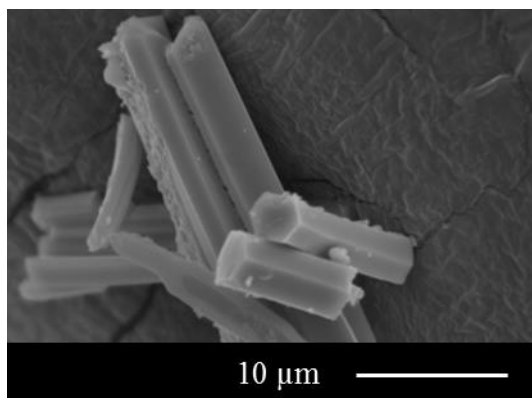
$[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$ et $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 2$

T = 50°C pendant 24 heures

il est à noter la présence de quelques baguettes de $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

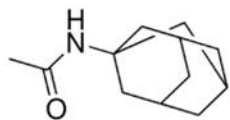


- Micrographies de $[\text{UO}_2(\text{dpa}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (dans le cas d'un rapport $[\text{ligand}]/[\text{U(VI)}] = 1$)

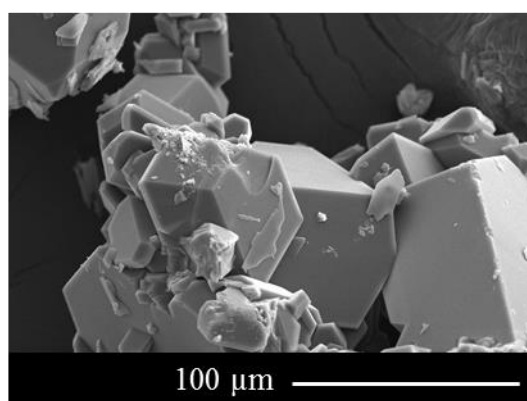
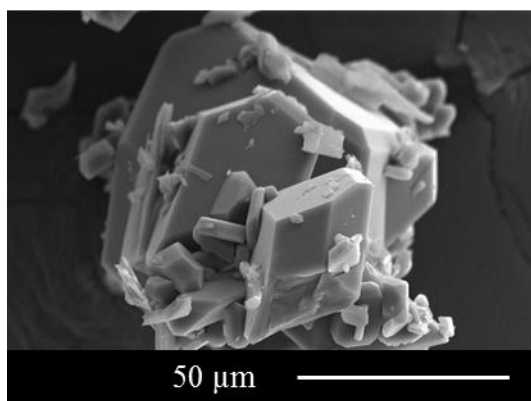
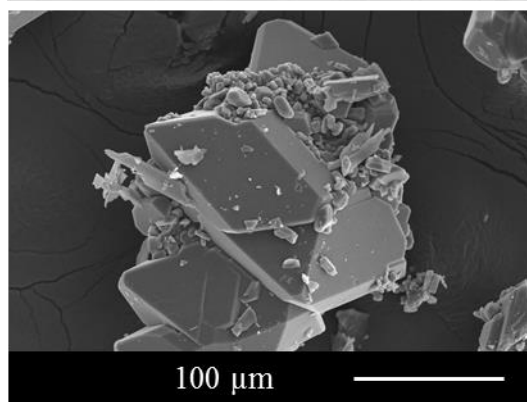
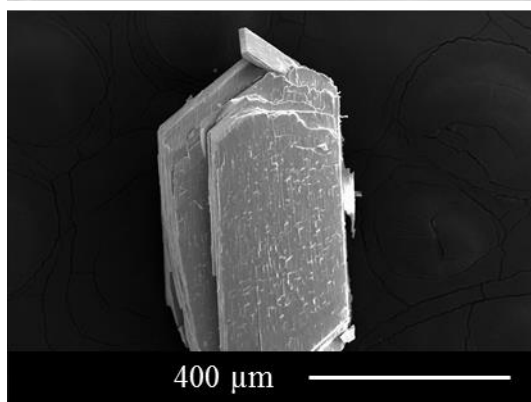
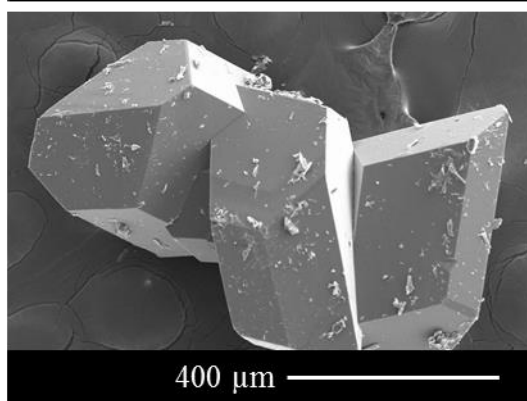
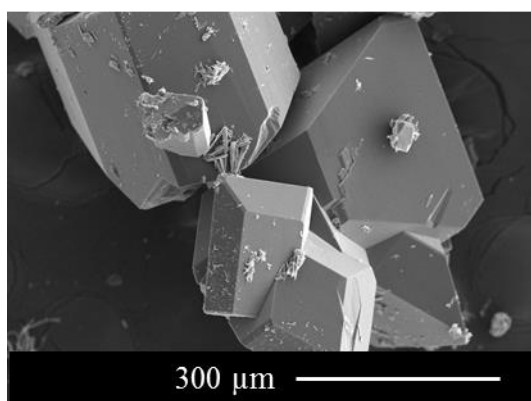
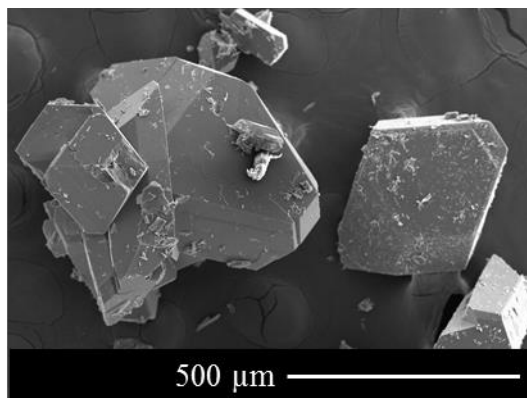


5. Cristaux à base d'adamantane acétamide (Chapitre III – paragraphe 1.4)

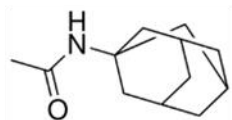
- Micrographies de $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$



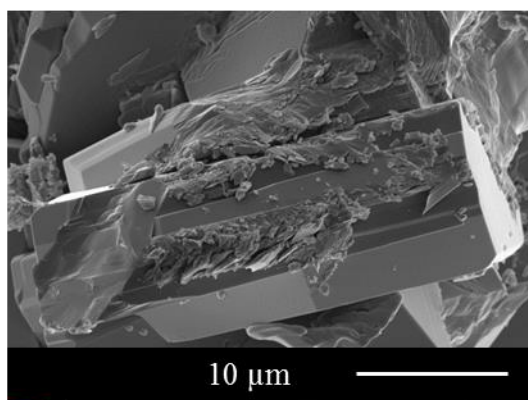
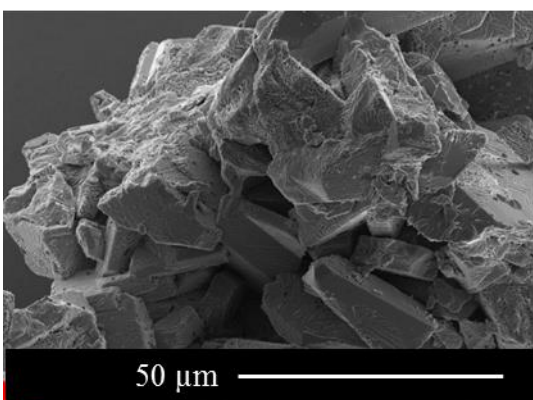
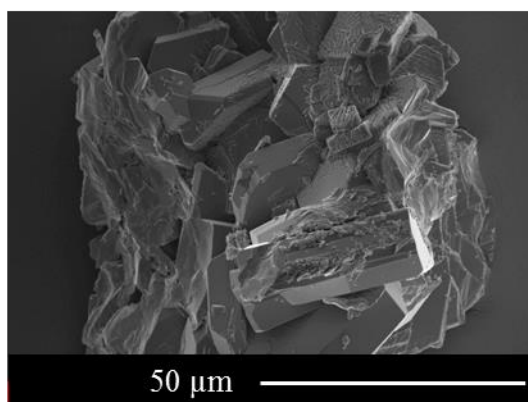
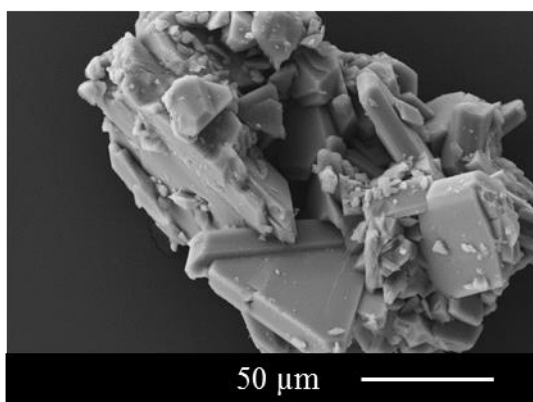
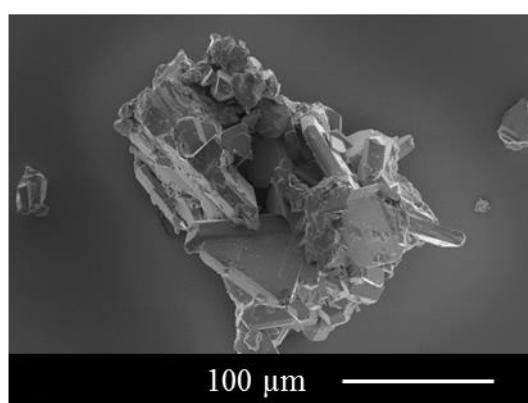
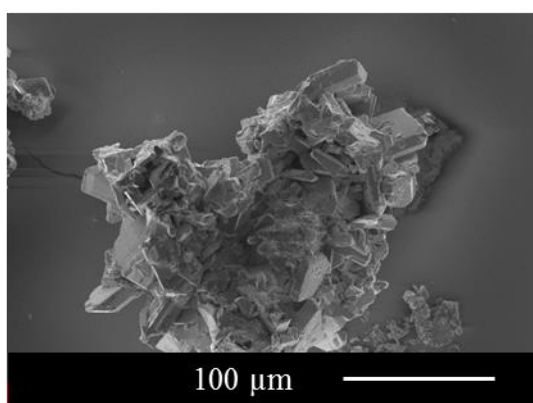
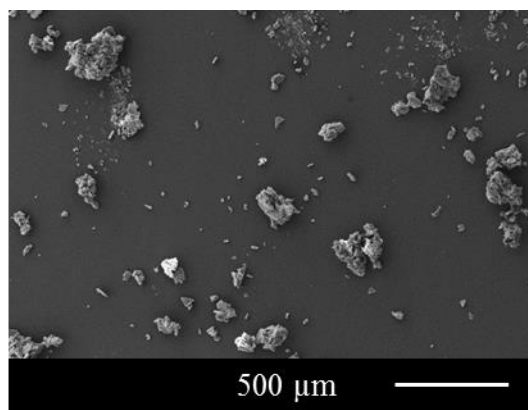
$[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 4$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



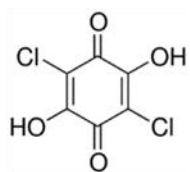
- Micrographies de $[\text{PuO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$



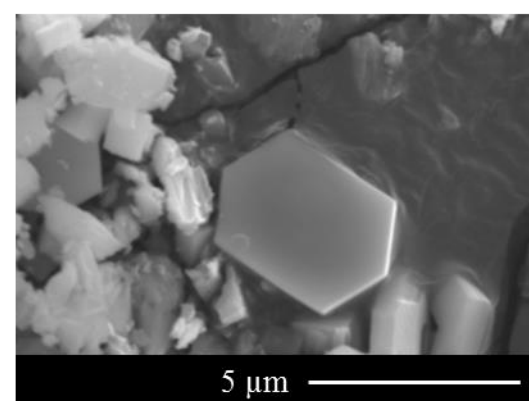
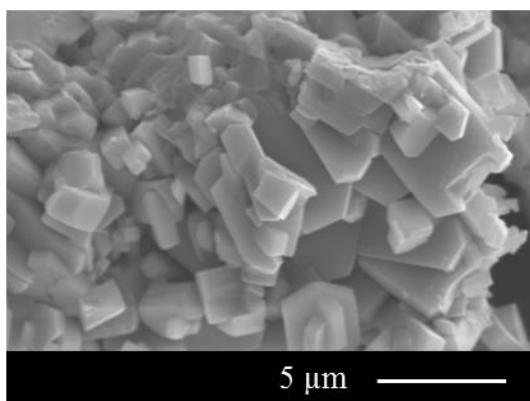
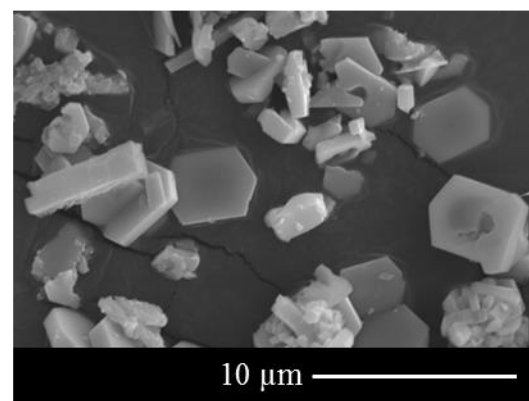
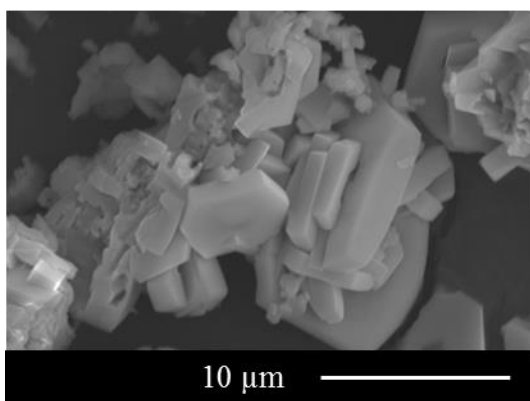
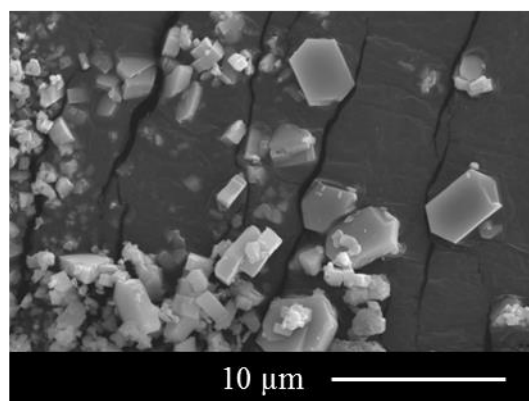
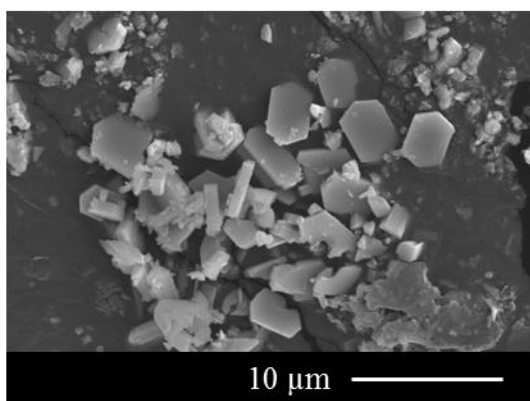
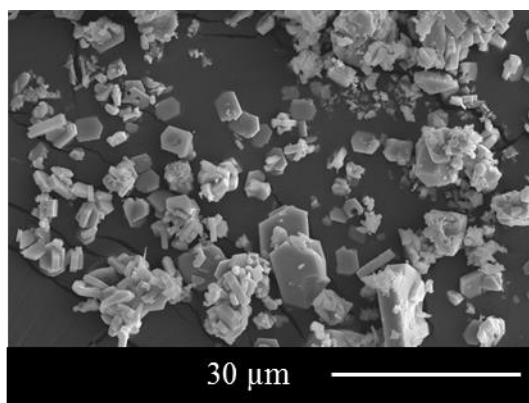
$[\text{Pu(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 4$
 $T = 20\text{-}22^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



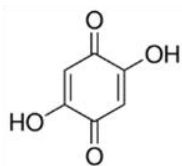
6. Acide chloranilique – Micrographies de $\text{UO}_2(\text{clan})(\text{H}_2\text{O})$
(Chapitre III – paragraphe 1.5)



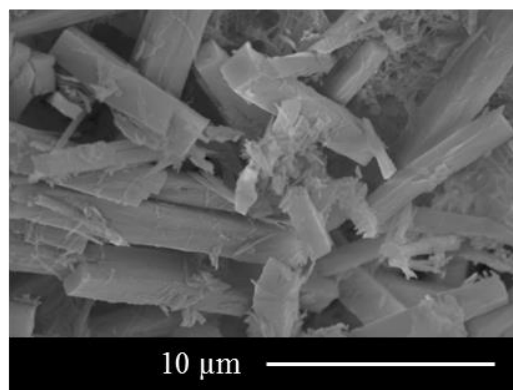
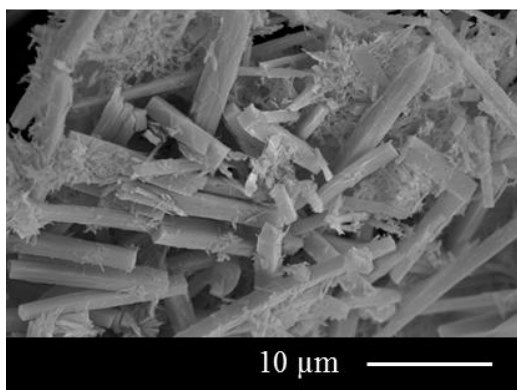
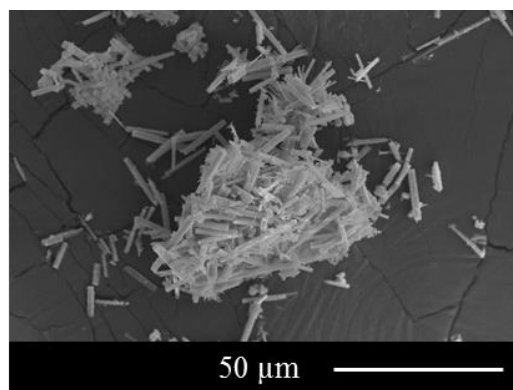
$[\text{U(VI)}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[\text{U}] = 2$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



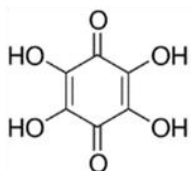
7. Micrographies de cristaux à base de DHBQ et d'uranium(VI)
(Chapitre III – paragraphe 1.6.1)



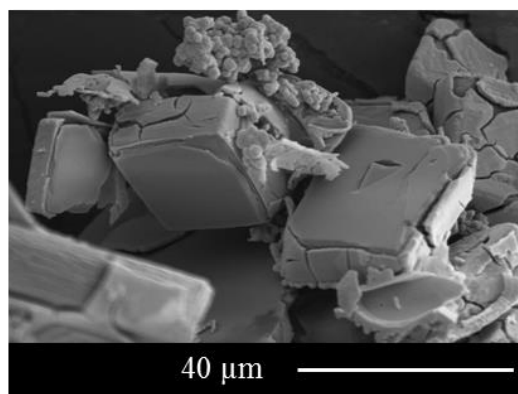
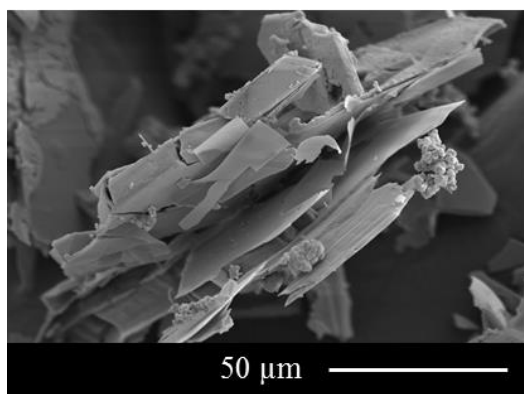
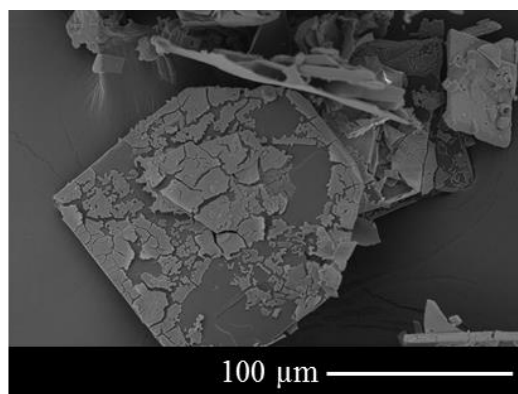
$[U(VI)] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[U] = 2$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures



8. Micrographies de cristaux à base de THBQ et d'uranium(VI)
(Chapitre III – paragraphe 1.6.2)

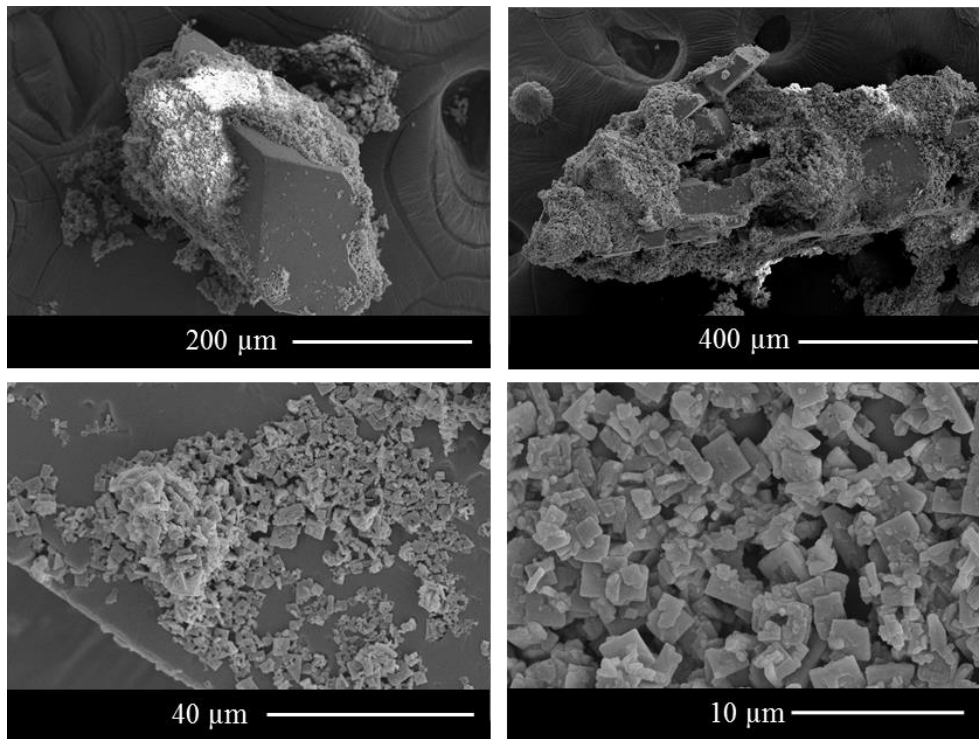


$[U(VI)] = 20 \text{ g.L}^{-1}$
 $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{ligand}]/[U] = 2$
 $T = 50^\circ\text{C}$ pendant 24 heures

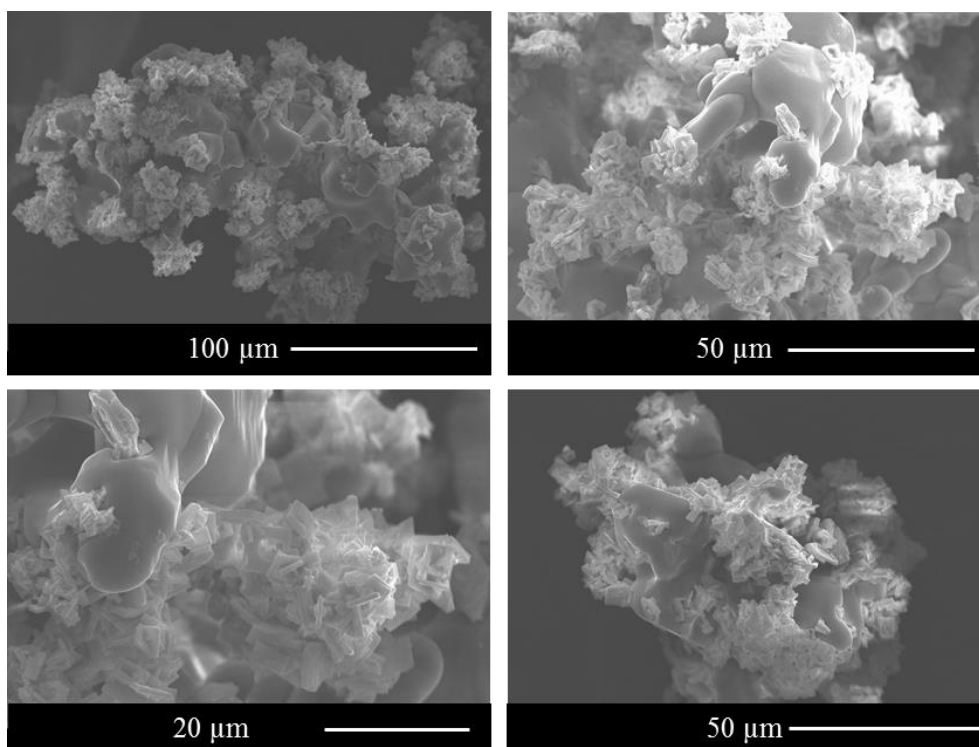


9. Micrographies des composés issus de la précipitation U(VI)/Th(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone

- Essai OxNCP-UTh-3 (*présence de gros blocs cristallins*)



- Essai OxNCP-UTh-14 (*conditions de référence*)



10. Micrographies des composés issus de la précipitation U(VI)/Pu(IV) par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone

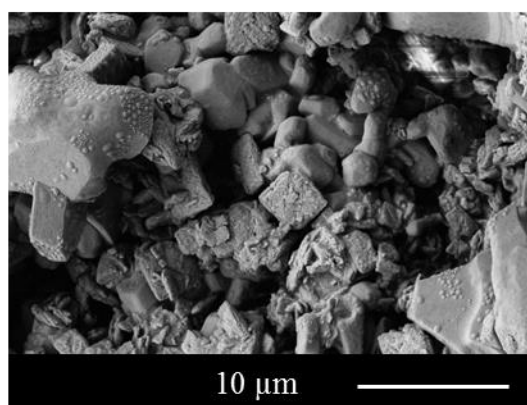
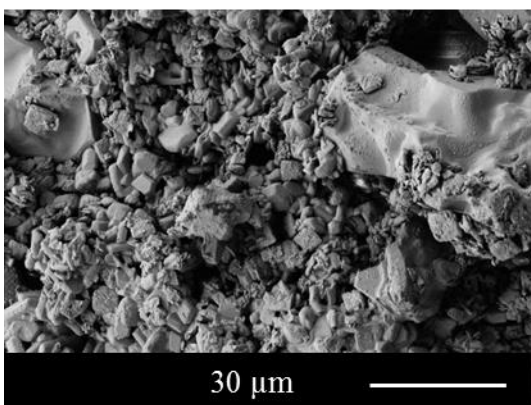
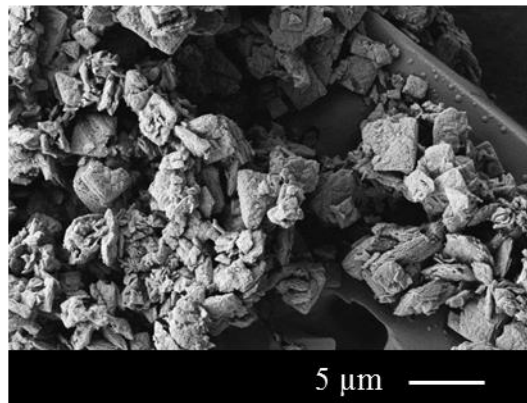
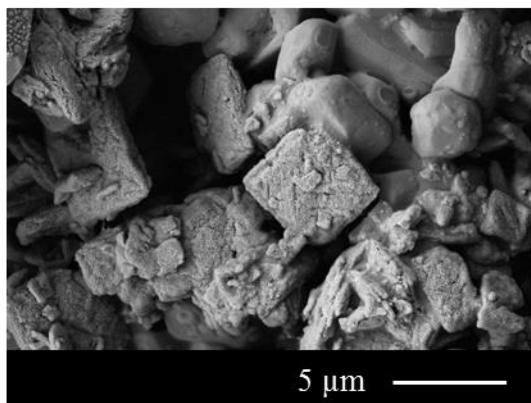
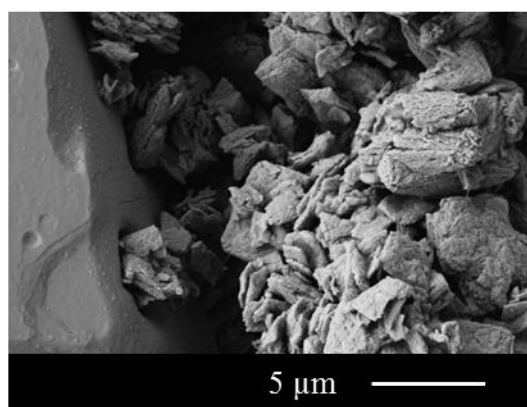
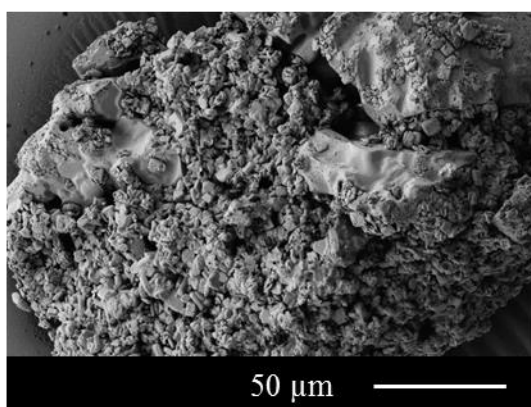
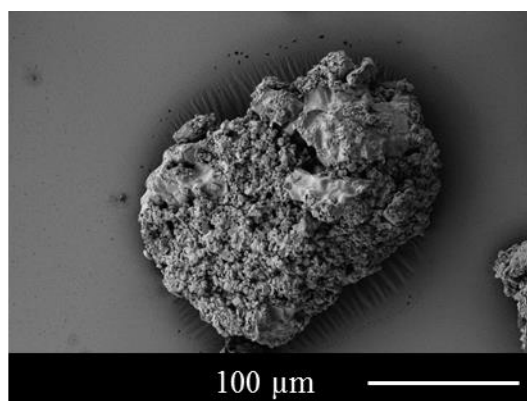
- Essai OxNCP-UPu-3 (*précipitation à température ambiante*)

[Ox]excès = 0,075 mol.L⁻¹

[NCP]excès = 0,5 mol.L⁻¹

[HNO₃] = 2,5 mol.L⁻¹

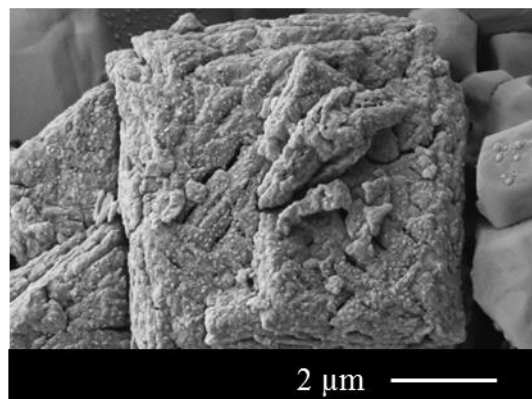
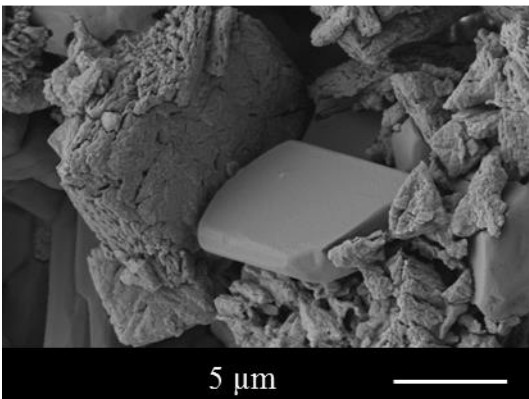
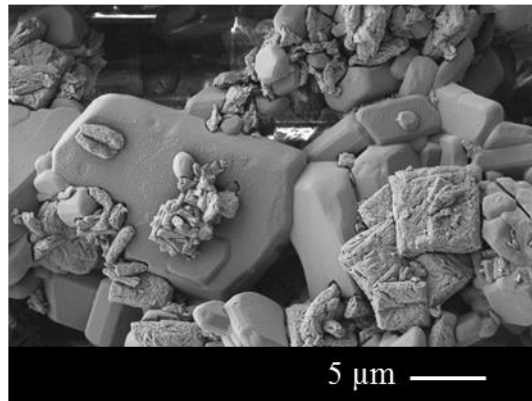
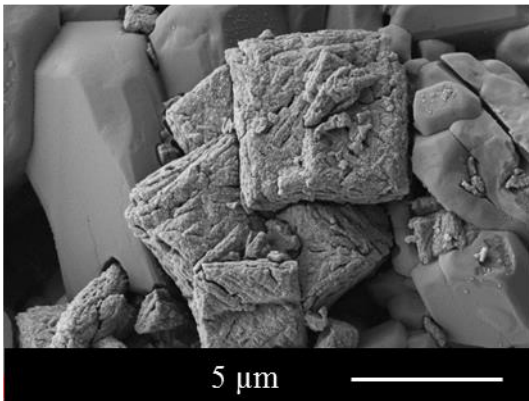
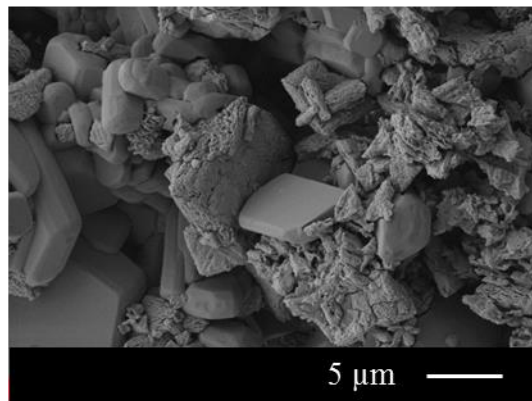
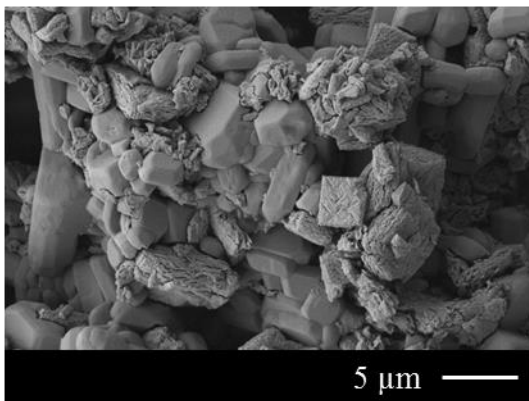
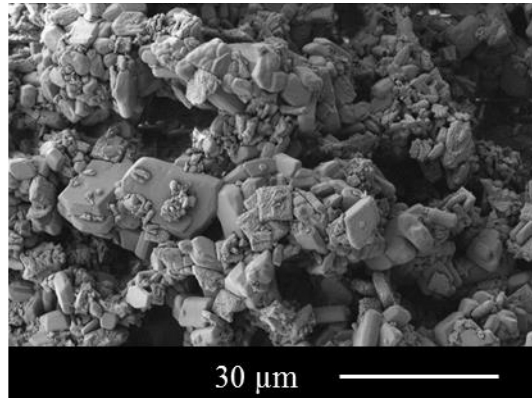
Température ambiante



- Essai OxNCP-UPu-4 (*précipitation à $T = 50^{\circ}\text{C}$*)

$[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Température régulée à 50°C



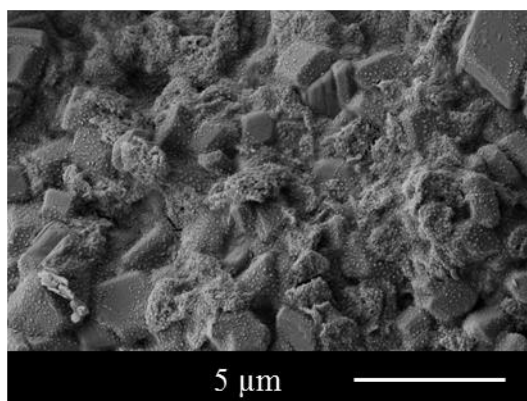
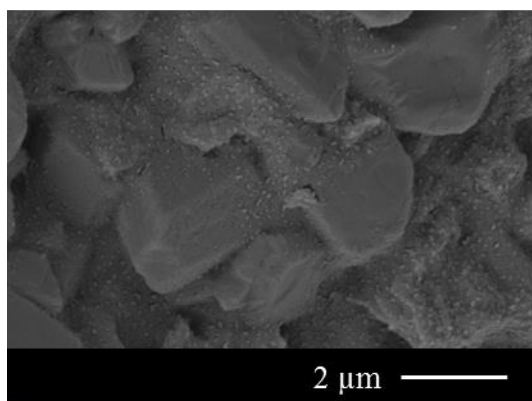
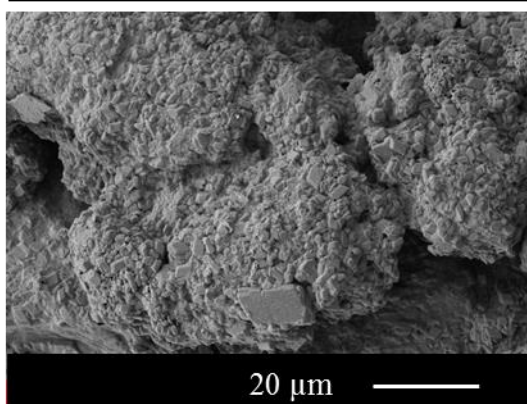
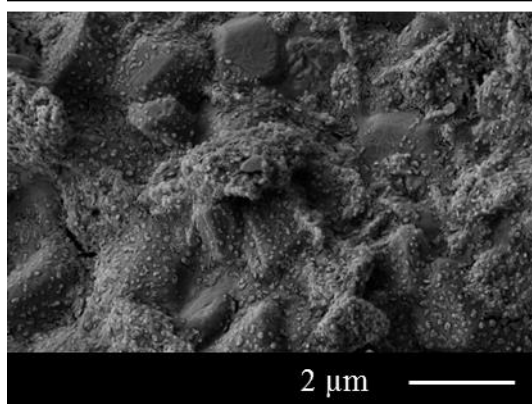
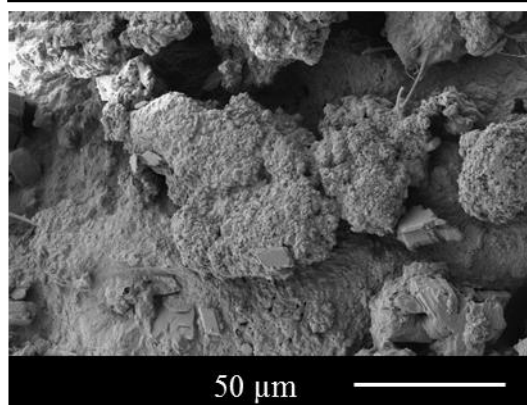
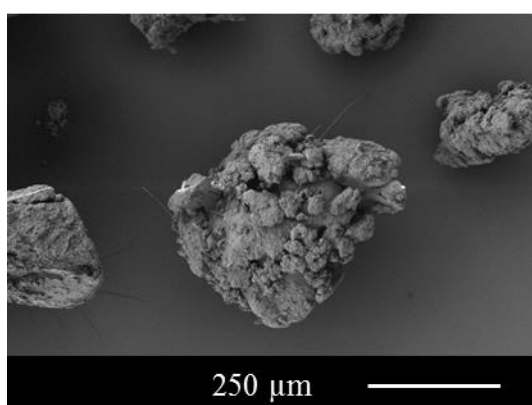
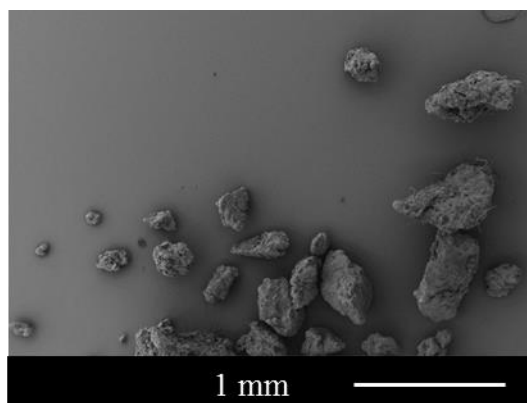
- Essai OxNCP-UPu-5 (*précipitation à $T = 5^{\circ}\text{C}$*)

$[\text{Ox}]_{\text{excès}} = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{NCP}]_{\text{excès}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

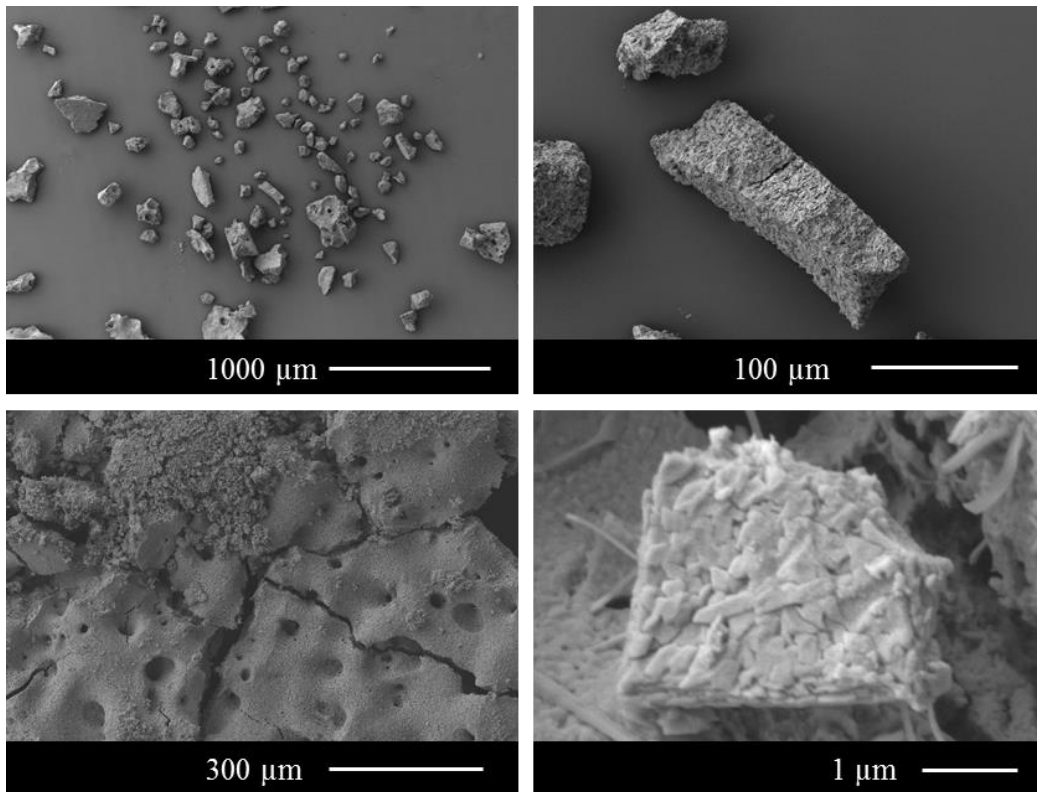
$[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Température régulée à 5°C

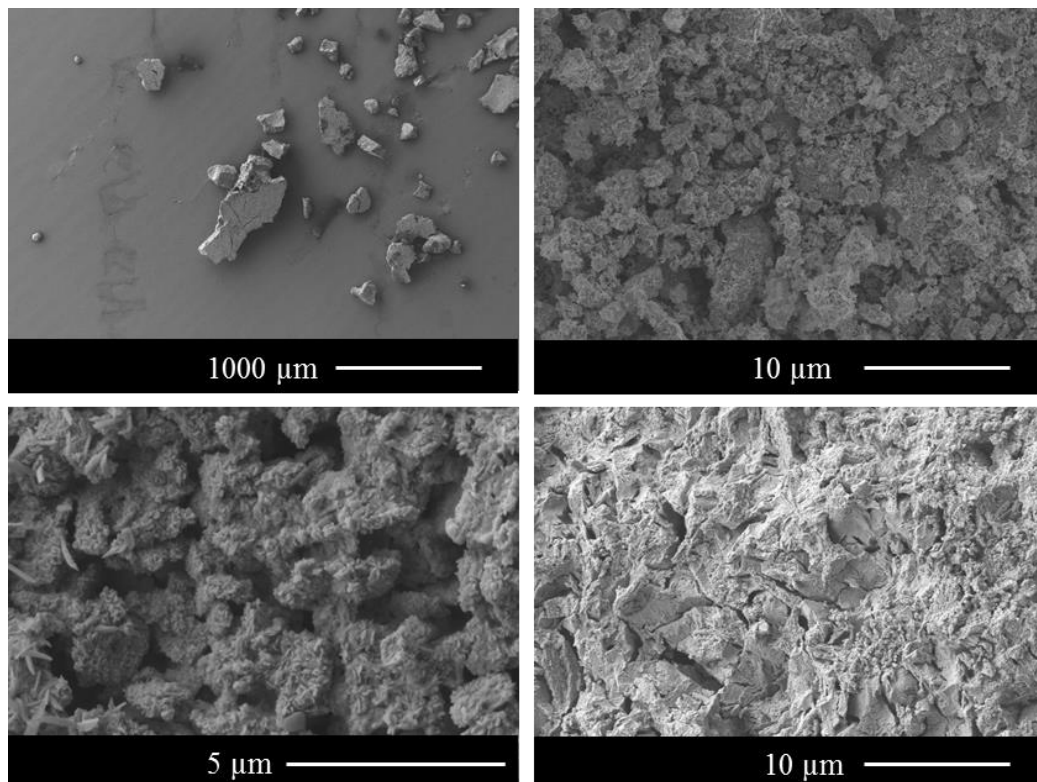


11. Micrographies des composés issus de la calcination des composés U(VI)/Pu(IV) précipités par le couple acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone

- Après calcination sous air



- Après calcination sous Ar/H₂



ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION QUANTITATIVE DE L'URANIUM(VI)
ET DU PLUTONIUM(IV) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE PAR DE
NOUVEAUX LIGANDS ORGANIQUES

Devant la baisse des ressources naturelles en uranium et la croissance élevée de besoin en énergie, les centrales nucléaires de quatrième génération de type réacteurs à neutrons rapides (RNR), permettant le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium, peuvent être une solution industrielle adaptée. Toutefois, ces évolutions induisent des modifications potentielles dans le procédé de retraitement des combustibles usés. De plus, la précipitation conjointe de l'uranium et du plutonium sans ajustement valentiel pourrait permettre de répondre aux exigences de performance et de sûreté. Néanmoins, si différents réactifs chimiques ont déjà été utilisés pour la conversion des actinides à l'échelle industrielle, l'extension à d'autres molécules d'intérêt mérite une évaluation ciblée. Dans ce contexte, ces travaux s'intéressent à la recherche de nouveaux ligands organiques permettant la précipitation quantitative de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu acide nitrique concentré.

L'ensemble des études menées a conduit à identifier de nouveaux ligands organiques capables de précipiter massivement l'uranium(VI) en milieu nitrique. Parmi les molécules identifiées, le mélange des ligands acide oxalique/N-cyclohexylpyrrolidone a été sélectionné pour une précipitation de ces deux actinides. La caractérisation du solide obtenu a été entreprise afin d'identifier les structures et les morphologies des composés formés. Dans différentes conditions chimiques, les mesures de solubilité au cours du temps ont permis d'évaluer les cinétiques de précipitation très rapides et la très faible solubilité des composés précipités. Enfin, le traitement thermique des différents précipités aboutit à la formation d'oxydes d'actinides dont les propriétés répondent potentiellement aux exigences de l'étape ultérieure de mise en forme du combustible.

Finalement, cette étude a permis de proposer un procédé de conversion innovant de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu nitrique et sans ajustement valentiel, respectant l'ensemble des critères du cahier des charges du traitement/recyclage des combustibles pour la génération IV de réacteurs.