



THÈSE

Soutenue le 9 décembre 2020 à

L'Université de Lille

par

Nicolas HIBERT

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Filière : Molécule et Matière Condensée

Synthèse et caractérisation structurale des complexes de plutonium à base de peroxyde

Président du jury :	M. Alexandre Maître	Professeur, Université de Limoges
Rapporteurs :	M. Philippe Moisy	Directeur de recherche, CEA Marcoule
	M. Yann Le Petitcorps	Professeur, Université de Bordeaux
Examineur :	M. Matthieu Virot	Chercheur, CEA Marcoule
Directrice de thèse :	Mme. Murielle Rivenet	Professeure, Centrale Lille
Co-directeur de thèse :	M. Olivier Tougaït	Professeur, Université de Lille
Encadrante :	Mme. Bénédicte Arab-Chapelet	Chef de laboratoire, CEA Marcoule
Co-encadrant :	M. Laurent Venault	Chercheur, CEA Marcoule

Thèse réalisée au CEA Marcoule et à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille

AVERTISSEMENT

Ce mémoire de thèse de l'Université de Lille est classé **confidentiel** pendant 5 ans à compter de la date de soutenance (9 décembre 2020). Durant cette période, toute reproduction doit être soumise à l'accord du CEA et du SCD de l'université de Lille. Le lecteur est tenu à la confidentialité quant aux informations contenues dans ce document.

Ce mémoire de thèse tombera dans le domaine public le 9 décembre 2025.

Remerciements

Ces travaux ont été menés au Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives, sur le site de Marcoule au Laboratoire de chimie du Solide et d’Élaboration des Matériaux d’actinides, LSEM (ex-Laboratoire d’études des Procédés de Conversion d’Actinides, LCPA) en partenariat avec l’Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l’Université de Lille. Je remercie l’ensemble des personnes qui m’ont accueilli au sein de ces deux laboratoires et qui m’ont permis d’approfondir mes connaissances en conversion ainsi que sur la fabrication de pastille d’oxyde frittée.

Je remercie les membres extérieurs du jury pour avoir accepté d’évaluer mes travaux de thèse. Plus précisément, je remercie Alexandre Maitre (Université de Limoges) pour avoir présidé ce jury et pour ses remarques constructives sur les travaux. Je remercie les rapporteurs, Philippe Moisy (CEA Marcoule) et Yann Le Petitcorps (Université de Bordeaux) pour le temps qu’ils ont consacré à la rédaction de leur rapport et pour leurs remarques éclairées. Je remercie également Matthieu Viroth (CEA Marcoule) pour avoir examiné ce travail et pour la richesse de nos échanges. Je souhaite remercier l’ensemble des membres du jury, ceux ayant participé à la soutenance par visioconférence et ceux ayant fait le déplacement à l’université de Lille malgré la situation sanitaire dégradée.

Je tiens à remercier chaleureusement mes encadrantes et encadrants pour leur soutien tout au long de ces quatre années de thèse. Je remercie particulièrement Bénédicte Arab-Chapelet pour tous ses conseils avisés, ses encouragements et son optimisme quotidien. Je souhaite à exprimer ma profonde gratitude à Murielle Rivenet pour sa sagacité ainsi que pour son aide dans l’aboutissement de ces travaux. Je souhaite remercier ensuite très chaleureusement Olivier Tougait pour m’avoir partagé son expertise en fabrication ainsi que pour son esprit cartésien inspirant. Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Laurent Venault pour son expertise en chimie des solutions et pour sa clairvoyance sur l’avancement et la réalisation des travaux.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement Virginie Brethenoux et Julie Hennuyer, techniciennes du laboratoire ex-LPCA, pour leur disponibilité et leur aide précieuse lors des manipulations et caractérisations. Je garderai en mémoire les bons moments partagés ensemble au laboratoire.

Je tiens également à remercier chaleureusement Christelle Tamain pour son expertise en spectroscopie ainsi que pour son aide précieuse pour la réalisation des caractérisations Raman. Par la suite, je tiens à remercier Romain Vauchy et Alexis Joly pour leur aide dans les caractérisations par diffraction aux rayons X, ainsi que Gauthier Jouan et Jean-Robert Sevilla pour leur aide dans les caractérisations par microscopie électronique à balayage.

Je suis également reconnaissant auprès de Laure Ramond pour avoir réalisé le pastillage et le frittage de la poudre d'oxydes U-Pu et auprès de Philippe Martin et de Laëtitia Medyk pour les caractérisations Raman menées sur la pastille d'oxyde frittée.

Je remercie également les permanents du laboratoire ex-LPCA pour nos discussions enrichissantes que j'ai eu l'opportunité de rencontrer, à savoir, Aurélie Gauthé, Eléonore Welcomme, Gilles Leturcq et Jean-Philippe Gaillard.

Je remercie les techniciens d'Atalante et de l'UCCS avec qui j'ai eu l'occasion de travailler dont notamment Mireille, Jackie, Emilie, Jérôme, Nadia, Patrick, Marc, Romain, Nora, Maxence, Philippe et Laurence et bien d'autres.

Je remercie les anciens thésards du Bâtiment 399 du CEA Marcoule dont Paul Estevenon pour ses conseils avisés sur les traitements de résultats expérimentaux, Vincent Fiegel et Brandon Perrin pour avoir partagé mon bureau et supporté ma compagnie, Lénéa Desfourgères pour ses conseils éclairés en ATG-DSC et Julia Hildago pour sa bonne humeur quotidienne !

Je pense également à Gaël Loubert, Blaise Haidon et Martin Leblanc au CEA Marcoule ainsi qu'à Florent Joly, Matthieu Campos, William Maschio, Artem Belonosov, Maeva Leloire, Maxime Dufaye, Paul-Henry Imbert à l'UCCS.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres des bureaux de l'AISTHER 2018 et 2019 pour toutes les missions réalisées ensemble. Je pense particulièrement à Julie Durain, Laëtitia Medyk, Laura Bonato, Jérémie Manau, Elisa Ré, Solène Bertolotto, Valentin Kerleguer, Pierre-François Mougard-Camacho, Julia Hildago, Oriane Farcy, Maxence Lafon et Victor Trillaud.

Je terminerai par remercier mes parents et ma sœur pour leur soutien inconditionnel au cours de ces quatre années de thèse et qui m'ont donné la force de terminer cette étude. Je remercie également Héloïse C. pour tous ses encouragements précieux et que j'ai beaucoup de chance de connaître.

Merci à tous et toutes !

Résumé

Dans le cadre de l'amélioration de la voie d'élaboration du combustible nucléaire recyclé et du multirecyclage du plutonium, la coconversion U-Pu représente une alternative potentielle au procédé actuel de mélange mécanique des poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium. Par rapport aux voies carbonées de coconversion, la voie peroxyde présente l'avantage, entre autres, de conduire à l'absence de carbone résiduel dans la poudre d'oxyde. Cependant, les connaissances actuelles sur les peroxydes de plutonium sont partielles et fragmentées, constituant un frein au développement technologique de la conversion du plutonium et à la coconversion U-Pu par voie peroxyde. Ainsi, l'évaluation de la faisabilité d'un tel procédé nécessite une consolidation préalable des connaissances des propriétés physico-chimiques des peroxydes de plutonium.

La première partie de ce travail a donc été consacrée à la caractérisation des complexes solubles et des sels de peroxyde de plutonium. Les coefficients d'extinction molaires des complexes solubles ont été estimés afin de quantifier la solubilité apparente du plutonium lors des expériences de synthèse par précipitation. Les conditions opératoires permettant l'obtention d'un rendement de précipitation quantitatif et d'un précipité de bonne filtrabilité ont été déterminées. En outre, une base de données nouvelles sur les propriétés de sels de peroxyde de plutonium a été établie à partir des caractérisations effectuées.

En seconde partie, des synthèses réalisées avec les systèmes mixtes U-Pu et U-Th ont abouti à l'obtention d'un mélange de peroxyde d'uranyle et de sel de peroxyde d'actinide +IV. Les conditions opératoires permettant l'obtention de rendements très élevés pour l'uranium et le plutonium ainsi qu'un précipité de bonne filtrabilité ont été déterminées. Par la suite, le traitement thermique du précipité a conduit à l'obtention d'une poudre d'oxydes avec une bonne aptitude à la fabrication de pastille frittée, ce qui a permis de démontrer la faisabilité de la coconversion U-Pu à l'échelle du laboratoire.

Abstract

In the framework of the improvement of the recycled nuclear fuel manufacturing and plutonium multirecycling, U-Pu coconversion represent a potential alternative to the current uranium and plutonium oxide powder mixing process. Compared to carbon-based U-Pu coconversion processes, the peroxide process has the advantage of, among others, leading to the absence of residual carbon in oxide powder. However, the current knowledge of plutonium peroxide is incomplete and scattered, hindering plutonium conversion and U-Pu coconversion technological developments. Thus, the feasibility evaluation of this process requires a preliminary strengthening of the knowledge of plutonium peroxide physicochemical properties.

The first part of this work has been dedicated to the characterization of plutonium peroxide soluble complexes and salts. Molar extinction coefficients of soluble complexes have been estimated in order to quantify the plutonium loss in precipitation experiments. The experimental conditions enabling very high yield of precipitation of Pu and an easy-filterable powder have been determined. Moreover, a new database of plutonium peroxide salt properties has been established from the acquired characterizations.

In the second part, syntheses carried out with mixed systems such as U-Pu and U-Th have led to obtaining a mix of uranyl peroxide and +IV actinide peroxide salt. The experimental conditions enabling very high yields for uranium and for plutonium and an easy-filterable powder have been determined. Then, thermal treatment of the precipitate has led to obtaining an oxide powder with a good ability to the manufacturing of sintered oxide pellet, which enables to demonstrate the feasibility of U-Pu coconversion at the laboratory scale.

Sommaire

Chapitre 1 : Contexte et objectifs d'étude	3
I. Contextualisation.....	3
I.A. Le cycle du combustible nucléaire français	3
I.B. La conversion de l'U et du Pu.....	4
I.C. La fabrication du combustible MOX.....	5
I.D. La coconversion U-Pu	6
I.E. La coconversion par voie peroxyde d'hydrogène.....	7
I.F. Conclusion	8
II. Eléments de base	9
II.A. Chimie des Actinides.....	9
II.B. Le peroxyde d'hydrogène.....	10
II.C. Comparaison des potentiels standards des éléments mis en jeux.....	12
III. La chimie des peroxydes de Pu(IV)	13
III.A. Complexation et effet redox du peroxyde d'hydrogène sur les ions Pu	13
III.B. Chimie des sels insolubles de peroxyde de Pu	21
III.C. Bilan des caractéristiques des complexes de peroxyde de Pu.....	33
IV. La chimie des peroxydes de Th(IV)	34
IV.A. Chimie des sels insolubles de peroxyde de Th.....	34
IV.B. Bilan des caractéristiques des sels de peroxyde de Th(IV)	38
V. La chimie du peroxyde avec systèmes mixtes U(VI)-An(IV).....	39
V.A. Système U(VI)-Th(IV)	39
V.B. Système U(VI)-Pu(IV)	40
V.C. Bilan des connaissances de la chimie des peroxydes avec système mixte U(VI)-An(IV) ...	41
VI. Bilan bibliographique et axes de recherche	42

Chapitre 2 : Etude des systèmes simples	43
I. Chimie du plutonium en milieu nitrique en présence de peroxyde d'hydrogène	43
I.A. Méthodologie.....	43
I.B. Expérience de synthèse du complexe soluble marron.....	46
I.C. Expériences de synthèse du complexe soluble rouge.....	55
I.D. Bilan des études en solution	62
II. Synthèse et caractérisation des sels de peroxyde de plutonium	65
II.A. Démarche expérimentale	65
II.B. Rendements de précipitation des sels de peroxyde de Pu	74
II.C. Analyse de la filtrabilité des précipités.....	80
II.D. Caractéristiques structurales des précipités	82
II.E. Composition chimique des précipités	86
II.F. Propriétés microstructurales des précurseurs et de l'oxyde	93
II.G. Comportement en température	96
II.H. Bilan des synthèses de l'étude paramétrique	103
III. Synthèse et caractérisation de sel de peroxyde de Th(IV).....	105
III.A. Détermination des conditions de précipitation en milieu acide nitrique	105
III.B. Caractérisations structurales et spectroscopiques du sel de peroxyde de Th	108
III.C. Essais de croissance cristalline du sel de peroxyde de Th.....	110
III.D. Comportement en température	115
III.E. Comparaison des systèmes simples de peroxyde d'An(IV)	119
IV. Bilan des travaux réalisés sur les systèmes simples H₂O₂-An(IV).....	122

Chapitre 3 : Etudes des systèmes mixtes	123
I. Essais de coconversion U-Pu et U-Th.....	123
I.A. Démarche expérimentale	123
I.B. Rendements de synprécipitation U-Pu et U-Th.....	129
I.C. Analyse de la filtrabilité des précipités U-Pu et U-Th.....	136
I.D. Bilan des études des rendements et de mesures de la filtrabilité.....	138
I.E. Analyse structurale des précipités	139
I.F. Analyses spectroscopiques des précipités.....	140
I.G. Comportement en température et identification de la phase cristalline des oxydes	143
I.H. Propriétés microstructurales des poudres précipitées et d'oxydes	148
I.I. Bilan des essais de coconversion U-Pu et U-Th.....	155
II. Elaboration d'une pastille d'oxydes U-Pu par voie peroxyde.....	157
II.A. Elaboration de la pastille crue et frittage	157
II.B. Analyses des propriétés microstructurales	161
II.C. Analyse des propriétés cristallines et physico-chimiques	166
II.D. Comparaison des propriétés de la pastille frittée U-Pu ex-peroxo avec les autres voies de fabrication.....	171
II.E. Bilan d'élaboration de pastille d'oxyde frittée U-Pu.....	172
III. Bilan des travaux réalisés en systèmes mixtes H₂O₂-U(VI)-An(IV)	173
Conclusions générales et perspectives.....	174
Annexes	177
Références bibliographiques	248

Table des figures

Figure n° 1 _ Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire français (ASN) [6]	3
Figure n° 2 _ Cartographie X du plutonium à la microsonde sur pastille MOX issue de la voie de fabrication MIMAS, zones noires = forte teneur en U, zones grises = riche en Pu (Guillet et al.) [9]	6
Figure n° 3 _ Potentiels normaux associés aux couples d'oxydoréduction de l'uranium (V/ESH) à 25°C en milieu acide perchlorique 1 M, en rouge les couples d'oxydo-réduction ayant des cinétiques rapides [53].....	9
Figure n° 4 _ Potentiels normaux associés aux couples d'oxydoréduction du plutonium (V/ESH) à 25°C en milieu acide perchlorique 1 M en rouge les couples d'oxydo-réduction ayant des cinétiques rapides [53].....	10
Figure n° 5 _ Comparaison des potentiels standards E° (V/ENH) du peroxyde d'hydrogène avec ceux des ions Pu et de ceux des ions U	12
Figure n° 6 _ A) Spectre UV-Vis d'absorption du complexe soluble, $\text{Pu}_k(\text{O}_2)_m(\text{CO}_3)_n^{(4k-2m-2n)-}$ (noir) et spectre UV-Vis enregistré en mode réflectance du solide $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6$ (rouge), reproduite depuis Runde et al. [92], B) Représentation structurale du complexe $\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6^{8-}$ dans le solide, $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6$ [92].....	13
Figure n° 7 _ Spectres UV-Visible des complexes solubles marron et rouge et de Pu(IV) en milieu acide chlorhydrique 0,5 M, reproduit depuis Connick et McVey [61]	15
Figure n° 8 _ A) Spectre UV-Vis liquide du complexe soluble de peroxyde de « Pu(IV) 455 nm », B) Spectre Raman en solution du complexe soluble de peroxyde de « Pu(IV) 455 nm », reproduit depuis Virot et al. [96,97]	18
Figure n° 9 _ Domaine de précipitation apparent du sel de peroxyde de Pu(IV) (Maillard et Adnet) [58].....	22
Figure n° 10 _ Représentation structurale de la phase cubique cfc du sel de peroxyde de Pu(IV) (Leary et al.) [44].....	25
Figure n° 11 _ Plan ab du composé $\text{K}_8[(\text{CO}_3)_3\text{Pu}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-\text{O}_2)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté, le composé à base de cérium est isotype [110] 26	
Figure n° 12 _ A) Solubilité apparente en Pu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction de l'acidité nitrique et du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ (Cuillerdier) [45], B) Solubilité apparente en Pu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ et de la présence d'ions sulfate (Ganivet) [89]	28

Figure n° 13 _ ATG d'un sel de peroxy-nitrato-sulfate de Pu(IV) séché préalablement à environ 120°C-140°C, avec une rampe de 2,5°C min ⁻¹ , atmosphère non-précisée (Moseley et Wing) [114]....	29
Figure n° 14 _ ATG d'un sel de peroxy-nitrate de Pu(IV), rampe en température 2,4°C·min ⁻¹ , atmosphère de calcination inconnue (Moseley et Robison) tirée de Cuillerdier [45]	30
Figure n° 15 _ Spectre infrarouge du sel de peroxy-perchlorate de Th(IV) synthétisé par Jere et Santhanma [124].....	36
Figure n° 16 _ ATG-TD du sel de peroxy-perchlorate de Th(IV) avec une rampe de 6°C·min ⁻¹ jusqu'à 600°C pour le signal ATG et avec une rampe : 10°C·min ⁻¹ jusqu'à 500°C pour le signal ATD.....	37
Figure n° 17 _ Représentation schématique des protocoles de synthèse des complexes solubles de plutonium	45
Figure n° 18 _ Evolution de l'absorbance UV-Vis en fonction du temps (min) de l'expérience d'ajouts (5) de 2,2 mM jusqu'à 10,1 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution [Pu ⁴⁺] _{ini} = 8,49 mM à [HNO ₃] _{ini} = 2,23 M et T = 22°C, avec les contributions de Pu ⁴⁺ initiale, de Pu ⁴⁺ résiduel, de Pu ³⁺ apparu et du complexe marron représentées respectivement par les couleurs verte, bleue et marron ; * échelle de temps = ajout de 2,2 mM de H ₂ O ₂ dans le milieu réactionnel	46
Figure n° 19 _ Spectre UV-Vis expérimental enregistré à t = 1 min après 1 ^{er} ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution [Pu ⁴⁺] _{ini} = 8,49 mM à [HNO ₃] _{ini} = 2,23 M et T = 22°C, A) Déconvolution manuelle du spectre expérimental (spectre noir) en contributions de Pu ⁴⁺ résiduel (spectre vert) et de complexe marron (spectre marron), B) Zoom sur la gamme spectrale 440 nm – 605 nm	48
Figure n° 20 _ Spectre de référence de Pu ⁴⁺ en milieu acide nitrique 2 M ; mise en évidence des valeurs d'absorbance aux lambda max et min, densité optique corrigée = 0,672.....	49
Figure n° 21 _ Spectre d'absorption Visible du complexe marron isolé du spectre expérimental enregistré à t = 1 min après 1 ^{er} ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution [Pu ⁴⁺] _{ini} = 8,49 mM à [HNO ₃] _{ini} = 2,23 M et T = 22°C après soustraction de la contribution en Pu ⁴⁺ résiduel.....	50
Figure n° 22 _ Diagramme de spéciation des ions Pu (%) en fonction du temps (min) de l'expérience de synthèse du complexe marron, 5 ajouts de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution [Pu ⁴⁺] _{ini} = 8,49 mM à [HNO ₃] _{ini} = 2,23 M et T = 22°C, * = temps d'ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène (0,27 équivalent molaire).....	52
Figure n° 23 _ Evolution de l'absorbance UV-Vis en fonction du temps (min) de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution [Pu ⁴⁺] _{ini} = 8,95 mM à [HNO ₃] _{ini} = 2,045 M et T	

= 22°C, avec les contributions de Pu^{4+} et de Pu^{4+} résiduel, de Pu^{3+} apparu, du complexe marron et du complexe rouge représentées respectivement par les couleurs verte, bleue, marron et rouge.....	55
Figure n° 24 _ Spectre UV-Vis expérimental de la solution à $t = 1$ min de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95$ mM à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045$ M et $T = 22^\circ\text{C}$, A) Déconvolution manuelle du spectre expérimental (spectre noir) en contributions de Pu^{4+} résiduel (signal vert), de Pu^{3+} apparu (signal bleu), du complexe marron (signal marron) et du complexe rouge (signal rouge) et B) Zoom sur la gamme spectrale 440 nm – 650 nm.....	56
Figure n° 25 _ Spectre Visible enregistré à $t = 1$ min lors de la synthèse du complexe rouge avec 113 équivalents molaires de peroxyde d'hydrogène avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,989$ M, $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 53$ mM et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 4$ M, zoom sur la zone spectrale 440 nm - 630 nm.....	57
Figure n° 26 _ Spectre d'absorption Visible du complexe rouge isolé du spectre expérimental enregistré à $t = 1$ min de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95$ mM à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045$ M et $T = 22^\circ\text{C}$	58
Figure n° 27 _ Diagramme de spéciation des ions Pu en solution (%) au cours du temps (min) lors de l'expérience de synthèse du complexe rouge avec l'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95$ mM à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2$ M et $T = 22^\circ\text{C}$	60
Figure n° 28 _ Variation de la valeur du coefficient d'extinction molaire des complexes solubles marron et rouge en fonction de la longueur d'onde (nm ou Å), A) Ce travail, $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2$ M et B) Connick et McVey, $[\text{HCl}] = 0,5$ M [61].....	62
Figure n° 29 _ A) Dispositif expérimental de précipitation des sels, réacteur en verre double enveloppe et thermostaté ; B) Montage de filtration sous vide Büchner, tulipe de 2,5 cm.....	66
Figure n° 30 _ Représentation schématique du protocole expérimental et caractérisations mis en œuvre pour la précipitation du sel de peroxyde de plutonium	67
Figure n° 31 _ Comparaison des rendements de précipitation suivant l'acidité nitrique initiale et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1$ M (β n°3), à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 2$ M (β n°4) et à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 3$ M (β n°5).....	75
Figure n° 32 _ Comparaison des rendements de précipitation suivant le temps de mûrissement (TM) et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené avec TM = 10 min (β n°9), TM = 30 min (β n°10), TM = 1 h (β n°11), TM = 2 h (β n°11) et TM = 3 h (β n°12).....	76
Figure n° 33 _ Comparaison des rendements de précipitation suivant le débit d'ajout (DA) du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené avec DA = $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (β n°8), DA = $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (β n°1) et DA = $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (β n°7).....	77

Figure n° 34 _ Temps de filtration normalisés ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$) calculés pour les essais β n°1, β n°3 $\rightarrow$ β n°6 et β n°7 $\rightarrow$ β n°8 , A) Effet de l'acidité initiale $[\text{H}^+]$, B) Effet du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	80
Figure n° 35 _ Temps de filtration normalisés ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$) calculés pour les essais β n°1, β n°9 $\rightarrow$ β n°12 et β n°16 $\rightarrow$ β n°18, A) Effet du temps de mûrissement, B) Effet de la teneur en éthanol dans la solution de rinçage.....	81
Figure n° 36 _ Diffractogrammes des précipités β n° 3 et β n°5, obtenus à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1 \text{ M}$ et 3 M respectivement, Profil A = Diffractogramme β n°3 et Profil B = Diffractogramme β n°5	82
Figure n° 37 _ Pics indexés (13) sur le diffractogramme du précipité β n°3 (phase A) obtenu à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$	83
Figure n° 38 _ Affinement Pattern-Matching par une symétrie cubique F d3m du profil de diffraction de phase A de sel de peroxyde de Pu(IV) β n°3, $\chi^2 = 2,70$	85
Figure n° 39 _ Diffractogrammes des précipités β n°13, obtenu par centrifugation, et β n°1, obtenu par filtration sous vide sur Büchner.....	85
Figure n° 40 _ Comparaison des spectres Infrarouge des précipités β n°3 et β n°5 correspondants aux deux phases cristallines A et B, A) Infrarouge : $4000 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$, B) Infrarouge Zoom : $1775 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$	87
Figure n° 41 _ Comparaison des spectres Raman des précipités β n°3 et β n°5, correspondants aux deux phases cristallines A et B, A) Spectres Raman : $380 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$, B) Spectres Raman : $750 \text{ cm}^{-1} - 1150 \text{ cm}^{-1}$	87
Figure n° 42 _ Comparaison des spectres des précipités β n°1, β n°14 et β n°15, A) Infrarouge, B) Raman	90
Figure n° 43 _ Spectres UV-Vis solide du précipité β n°3 _ #2 (phase A) (signal noir), comparé au spectre UV - Vis en solution des colloïdes de Pu d'Ockenden et Welch [55] (signal vert) et du « complexe Pu(IV) 455 nm » de Virot et al. [96] (signal bleu).....	92
Figure n° 44 _ Images en électrons secondaires du précipité de peroxyde de Pu β n°2, synthétisé à $T = 22^\circ\text{C}$ et ayant été rincé avec une solution EtOH - H_2O 50 % - 50 % vol.....	93
Figure n° 45 _ Images en électrons secondaires du peroxyde de Pu β n°15, ayant été rincé avec une solution $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$	93
Figure n° 46 _ Images en électrons secondaires du produit de dégradation issu du précipité β n°14 n'ayant pas été rincé	94

Figure n° 47 _ Images en électrons secondaires du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°3 obtenu à 1 M en acide nitrique initial.....	94
Figure n° 48 _ Images en électrons secondaires du précipité β n°11 et de sa poudre d'oxyde PuO ₂ obtenue après calcination sous air à 800°C	95
Figure n° 49 _ Courbes de répartition granulométrique du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°4 _#2	95
Figure n° 50 _ ATG-DSC-DTG de l'échantillon β n°1, isotherme à 26°C pendant 30 min (période d'inertage) et puis chauffe jusqu'à 600°C avec une rampe de 2°C·min ⁻¹ , sous Air (lignes pleines) et sous Ar (lignes en tiret), code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue	97
Figure n° 51 _ ATG-DSC des précipités β n°3 (phase cristalline A) et β n°5 (phase cristalline B) sous air jusqu'à 600°C, isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : 2°C·min ⁻¹ jusqu'à 600°C, code couleur : trait plein noir = signal TG, trait rouge = signal DSC, trait bleu = signal DTG	100
Figure n° 52 _ Etude du domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) selon l'acidité nitrique initiale et le rapport molaire [H ₂ O ₂] / [Th(IV)], avec [Th(IV)] = 0,1 M, étoiles = précipitation observée, Ø = absence de précipité visible au bout de deux semaines de mûrissement	106
Figure n° 53 _ Rendement de précipitation du Th(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale, [HNO ₃] _{ini} (noir), et en fonction de l'acidité totale, [H ⁺] _{totale} = [HNO ₃] _{initiale} + [H ⁺] _{libre} (rouge), et valeurs de solubilité apparente du Th(IV), [H ₂ O ₂] / [Th ⁴⁺] = 34, [Th ⁴⁺] = 0,177 M, temps de mûrissement = 2 semaines	107
Figure n° 54 _ Etude spectroscopique du précipité de peroxyde de Th(IV) δ n°3, A) Spectre infrarouge, B) Spectre Raman	108
Figure n° 55 _ Comparaison des diffractogrammes des précipités de peroxyde de Th(IV) δ n°1 → δ n°4 et δ n°7 et du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°18	109
Figure n° 56 _ Représentations schématiques des protocoles des essais de synthèse de monocristaux par méthode de basculement de solvant, A) Par diffusion gazeuse et B) Par ajout lent direct de vitesse contrôlée.....	110
Figure n° 57 _ Diffractogrammes du précipité δ n°7 et des poudres obtenues par basculement de solvant par diffusion gazeuse d'éthanol et méthanol (protocole A) et par ajout lent d'éthanol à vitesse contrôlée (protocole B)	111
Figure n° 58 _ Images en électrons secondaires enregistrées sur des feuillets de sel de peroxyde de Th(IV) obtenus par ajout lent d'éthanol à vitesse contrôlée, A) Grandissement x 2,5 K, B) Grandissement x 10 K.....	111

Figure n° 59 _ Pics indexés (7) sur le diffractogramme de peroxyde de Th(IV) obtenu par ajout lent d'éthanol.....	112
Figure n° 60 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching sur diagramme obtenu par ajout lent d'éthanol avec une maille hexagonale (P 6/mmm), $a = 4,2053$ (5) Å et $c = 31,102$ (5) Å, $\chi^2 = 4,74$..	112
Figure n° 61 _ Pics indexés (10) sur le diffractogramme obtenu par ajout lent d'éthanol.....	113
Figure n° 62 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching du diagramme de diffraction X du peroxyde de thorium obtenu par ajout lent d'éthanol, A) Avec une maille orthorhombique (P 2 2 2), $\chi^2 = 4,09$, B) Avec une maille monoclinique (P 2/m), solution #2,), $\chi^2 = 3,83$	114
Figure n° 63 _ A) ATG couplée à un spectromètre de masse du précipité δ n°7 menée sous flux d'Ar(g) avec une rampe de température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, gaz détectés : $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{O}_2\text{(g)}$, $\text{N}_2\text{O(g)}$, NO(g) et $\text{NO}_2\text{(g)}$, B) ATG-TD du précipité δ n°7 menée sous $\text{N}_2\text{(g)}$ avec une rampe en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, trait noir = ATG, trait rouge = ATD, trait bleu = DTG.....	116
Figure n° 64 _ DRX-HT du peroxyde de Th(IV) δ n°7 réalisée en atmosphère inerte, $\text{N}_2\text{(g)}$, par pas de 25°C , de 25°C jusqu'à 725°C A) Domaine angulaire 6° - 60° , B) Zoom : 6° - 35°	118
Figure n° 65 _ ATG-TD du peroxyde de Th(IV) δ n°7 (traits pleins) menée sous air (isotherme 30 min à $T = 26^\circ\text{C}$; rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et ATG - DSC du peroxyde de Pu(IV) β n°1 (trait en tiret) menée sous air (isotherme 30 min à $T = 26^\circ\text{C}$; rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), signaux noirs = ATG, signaux rouge = DSC/ATD, signaux bleus = DTG.....	120
Figure n° 66 _ Comparaison des images en électrons secondaires des précipités de peroxyde de Th(IV) δ n°7 (A) et de peroxyde de Pu(IV) β n°2 (B).....	120
Figure n° 67 _ Images des réacteurs expérimentaux et des précipités obtenus lors de expériences de synprécipitation d'U-Pu et d'U-Th.....	124
Figure n° 68 _ Rendements de synprécipitation suivant le rapport $[\text{Pu}] / ([\text{U}] + [\text{Pu}])$, A) Rendements de précipitation du Pu, analyses UV-Vis (γ n°1 $\rightarrow$ γ n°3) et ICP (γ n°2 $\rightarrow$ γ n°3) et B) Rendements de précipitation de l'U, analyses ICP (γ n°2 $\rightarrow$ γ n°3).....	129
Figure n° 69 _ Rendements de synprécipitation U-Pu suivant la concentration en acide nitrique initiale, A) Rendements de précipitation Pu, analyses UV-Vis et ICP (γ n°4 $\rightarrow$ γ n°6) et B) Rendements de précipitation U, analyses ICP (γ n°4 $\rightarrow$ γ n°6)	130
Figure n° 70 _ Rendements de synprécipitation U-Pu suivant le temps de mûrissement, A) Rendements de précipitation Pu, analyses UV-Vis et ICP (γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9) et B) Rendements de précipitation U, analyses ICP (γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9) * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Pu dans les eaux-mères.....	132

Figure n° 71 _ Rendements de synprécipitation U-Th suivant le rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$, calculés par analyses ICP essais ζ n°1 $\rightarrow$ ζ n°3, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure des concentrations résiduelles dans les eaux-mères.....	133
Figure n° 72 _ Temps de filtration normalisés ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$) obtenus dans la série d'expériences U-Pu γ n°1 $\rightarrow$ γ n°6, A) Effet du rapport molaire $[Pu] / ([Pu]+[U])$, B) Effet de la concentration initiale en acide nitrique	136
Figure n° 73 _ Effet du temps de mûrissement sur les temps de filtration normalisés des précipités U-Pu γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9 ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$)	137
Figure n° 74 _ Effet du rapport molaire $[Th] / ([Th]+[U])$ sur les temps de filtration normalisés des précipités U- Th ζ n°1 $\rightarrow$ ζ n°3 ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$)	137
Figure n° 75 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur les précipités U-Pu γ n°5, U-Pu γ n°7-8-9 et U - Th ζ n°3	139
Figure n° 76 _ Spectres infrarouge des précipités U-Pu, A) Précipités γ n°1, γ n°2 et γ n°3, B) Zoom sur la gamme spectrale : $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$	140
Figure n° 77 _ Spectre infrarouge du précipité U-Th ζ n°3, * bandes d'absorption $\nu(\text{CH}_2)$ spécifiques à l'éthanol de nettoyage	141
Figure n° 78 _ Spectres Raman A) Précipités U-Pu : γ n°1, γ n°2 et γ n°3, B) Précipités U-Th : ζ n°2 et ζ n°3	141
Figure n° 79 _ Spectres UV-Vis solide des précipités U-Pu γ n°5 (rouge), Pu β n°3 _ #2 (noir) comparés aux spectres UV- Vis de référence (*) du complexe soluble « Pu(IV) 455 nm » [96] (bleu), du colloïde de Pu [55] (vert) et de la studtite [169] (marron).....	142
Figure n° 80 _ ATG-DSC sous air (lignes pleines) et sous Ar (lignes en tiret) de l'échantillon U-Pu γ n°3, code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue, période d'inertage : isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C.....	143
Figure n° 81 _ Diffractogrammes des résidus d'oxydes obtenus à l'issue des traitements ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°3 à 800°C sous air et sous argon	144
Figure n° 82 _ ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°7-8-9 calciné sous Ar + H_2 5 %, code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue, période d'inertage : isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 650°C	145

Figure n° 83 _ Diffractogramme du résidu d'oxydes du précipité U-Pu γ n°7-8-9 calciné sous Ar + H ₂ 5 % à T = 1000°C, A) Domaine angulaire : 10° - 60°, et B) Zoom sur la zone angulaire : 26,5° - 39°	146
Figure n° 84 _ Diffractogramme du résidu d'oxydes du précipité U-Th ζ n°1 calciné sous Ar + H ₂ 5 % à T = 1000°C, A) Domaine angulaire : 10° - 60°B) Zoom sur la zone angulaire 25,5° - 39°	147
Figure n° 85 _ Images en électrons secondaires du précipité U-Th ζ n°3, synthétisé avec [Th] / ([Th] + [U]) = 50 %	149
Figure n° 86 _ Images en électrons secondaires des précipités U-Pu γ n°4 et γ n°6, synthétisés avec [Pu] / ([Pu] + [U]) = 25 - 50 % respectivement.....	149
Figure n° 87 _ Image en électrons secondaires du précipité U-Pu γ n°5 et sa cartographie élémentaire en uranium (M α) et en plutonium (M α).....	150
Figure n° 88 _ Courbes de répartition granulométrique des précipités A) U-Th ζ n°1 et B) U-Pu γ n° 7-8-9.....	151
Figure n° 89 _ Images en électrons secondaires du précipité U-Th ζ n°2 et de son produit de calcination sous Ar + H ₂ 5 % à 600°C	151
Figure n° 90 _ Image en électrons secondaires de la poudre d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 calcinée sous Ar + H ₂ 5 % à 575°C et sa cartographie élémentaire en uranium (M α) et en thorium (L α).....	152
Figure n° 91 _ Comparaison des images en électrons secondaires du précipité U-Pu γ n°5 et de son produit de calcination sous air à 800°C.....	152
Figure n° 92 _ Imagerie en électrons secondaires de la poudre d'oxydes d'U-Pu ex- γ n°5 calcinée sous air à 800°C et sa cartographie élémentaire en uranium (M α) et en plutonium (M α).....	153
Figure n° 93 _ Imagerie en électrons secondaires de la poudre d'oxydes d'U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinée sous Ar + H ₂ 5 % à 575°C et sa cartographie élémentaire en uranium (M α) et en plutonium (M α) ..	153
Figure n° 94 _ Courbes de répartition granulométrique des poudres d'oxydes calcinées à 575°C sous atmosphère réductrice Ar + H ₂ 5%, A) U-Th ex- ζ n°1 et B) U-Pu ex - γ n°7-8-9.....	153
Figure n° 95 _ Dispositif de pastillage tri-coquille, procédure : 450 MPa pendant une dizaine de secondes, dispositif préalablement lubrifié avec un mélange d'acide stéarique et de solvant éther	157
Figure n°96 _ Dilatomètre NETZSCH DIL 402 C, procédure de frittage « conditions RNR »: rampe de montée : 2°C·min ⁻¹ jusqu'à 1700°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice légèrement humidifié : Ar + H ₂ 5 %, (flux : 24 L·h ⁻¹) avec une faible teneur en eau fixée à 200 ppm (pO ₂ = 2,5 x 10 ⁻²⁷ atm) et rampe de redescente : 6°C·min ⁻¹	158

Figure n° 97 _ Pastille préparée à partir d'une poudre d'oxydes U-Pu obtenue par calcination des poudres précipitées des essais γ n°7, n°8 et n°9, A) Pastille crue, taux de compaction géométrique : $42 \pm 1 \%$ et B) Pastille frittée, taux de densification géométrique : $94,8 \pm 1 \%$ et mesurée par hydrométrie, $96,5 \pm 1 \%$	159
Figure n° 98 _ Analyse dilatométrique couplée à la mesure de la pression partielle pO_2 (rampe montée : $2^\circ C \cdot min^{-1}$, palier : 4 heures $1700^\circ C$, 200 ppm d' H_2O , rampe redescende $6^\circ C \cdot min^{-1}$) de la pastille d'oxyde d'U-Pu, A) Retrait linéaire relatif en fonction du temps en heure (montée, palier et redescende en température) et B) Retrait linéaire relatif en fonction de la température en $^\circ C$ (montée en température seulement) ; code couleur : trait plein noir = retrait linéaire relatif dL/L_0 , trait en pointillé rouge = $d\Delta L/dt$ et trait plein vert = pression partielle d' O_2 en atm, trait plein bleu = température en $^\circ C$	160
Figure n° 99 _ Représentation d'une poudre d'oxyde agglomérée, un grain pouvant représenté un agrégat polycristallin dans le cadre de cette étude, reproduite depuis Bernache-Assollant et Bonnet [36]	161
Figure n° 100 _ A) Image de la pastille d'oxyde frittée U-Pu enrobée dans la résine tronçonnée et polie, B) Image microscope optique de la coupe longitudinale de la pastille, grandissement x 1,25, mode étendu (MIA)	162
Figure n° 101 _ Répartition de la porosité surfacique de la pastille frittée U-Pu suivant différentes gammes de surface (mm^2) en pourcentage (%) et valeur totale de porosité surfacique (%)	163
Figure n° 102 _ Images de microscopie optique enregistrées sur la pastille frittée U-Pu à différents grandissements et traitées par le logiciel d'analyse d'images FIJI pour mesure de la porosité surfacique, A) Grand. x 10, B) Grand. x 20, C) Grand. x 50 et D) Grand. x 100.....	163
Figure n° 103 _ Images de microscopie optique enregistrées sur la pastille frittée U-Pu à différents grandissements après attaque chimique, A) Grand. x10, B) Grand. x20, C) Grand. x50, D) Grand. x100	164
Figure n° 104 _ Image de microscopie optique enregistrée sur la pastille frittée U-Pu avec un grandissement x 20 (A) et traité par le logiciel d'analyse d'images FIJI pour mesure de la taille de grains (B).....	165
Figure n° 105 _ Répartition en nombre des différentes gamme de taille de grains pour différents diamètres apparents DCE (μm), colonne A :statistiques de l'image de la Figure n° 104, et B, C, statistiques obtenues sur les deux autres images enregistrées	165

Figure n° 106 _ Affinement par Profil Matching du diffractogramme de la pastille d'oxyde frittée U-Pu 77-23, symétrie cubique avec $a = 5,45361 (2) \text{ \AA}$ et $\chi^2 = 4,49$, A) Domaine angulaire : $5^\circ\text{-}90^\circ$, B) Zoom : $28,0^\circ - 28,8^\circ$	166
Figure n° 107 _ Représentation expérimentale de la zone $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ à température ambiante sur le diagramme ternaire U-Pu-O, tirée de Truphemus [178].....	167
Figure n° 108 _ A) Positions des zones d'étude de cartographies élémentaires en U-Pu sur la pastille d'oxyde frittée et localisation des profils linéaires d'analyse élémentaire U-Pu (n°1 et n°2), B) Cartographies pseudo-quantifiées en U et en Pu enregistrées sur les différentes zones de mesure (champs 1, 2, 3 et 4).....	168
Figure n° 109 _ Fractions massiques en U, Pu et O et totale mesurées le long des profils linéaires A) #1 et B) #2.....	168
Figure n° 110 _ A) Moyenne des spectres Raman enregistrés sur la pastille d'oxyde frittée U-Pu 77-23 et B) Représentation de la distribution de la position de la bande T_{2g} des spectres Raman enregistrés	169
Figure n° 111 _ A) Cartographie linéaire de la position de la bande T_{2g} de la solution solide, B) Distribution moyenne de la position de la bande T_{2g} des spectres Raman enregistrés et calcul de la largeur à mi-hauteur : $1,20 \text{ cm}^{-1}$ (modélisation par loi gaussienne).....	170

Table des tableaux

Tableau n° 1 _ Effet catalyseur d'ions métalliques sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Jones et Clark) [57]	11
Tableau n° 2 _ Formules chimiques et structures proposées pour les complexes solubles marron et rouge de peroxyde de Pu(IV) [61]	14
Tableau n° 3 _ Comparaison des valeurs des $\lambda_{\max}$ et des ϵ rapportées dans la littérature [58,60–62,94], * = valeur approximative déduite par lecture sur graphique de la Figure n° 7 à 510 nm.....	16
Tableau n° 4 _ Composition des sels de peroxyde de Pu(IV) obtenus en milieu HNO ₃ , H ₂ SO ₄ et HCl, * = teneur peroxyde est plus faible en raison d'une dégradation accélérée du précipité (Hamaker et Koch [64])	24
Tableau n° 5 _ Comparatif des procédés de synthèse de sel de peroxyde de Pu(IV) mentionnés dans la littérature [5,44,89,91] atmos. = atmosphère.....	31
Tableau n° 6 _ Conditions de synthèse recommandées pour le sel de peroxyde de Pu(IV) par Hagan et Miner [115]	32
Tableau n° 7 _ Formules chimiques empiriques de sel de peroxyde de Th(IV) mentionnées dans la littérature [108,118,120,121].....	35
Tableau n° 8 _ Conditions opératoires de synthèse des complexes solubles de peroxyde de plutonium	45
Tableau n° 9 _ Comparaison des valeurs de $\lambda_{\max}$ du complexe marron tirées de ce travail et de la littérature [58,60–62,94].....	50
Tableau n° 10 _ Comparaison des valeurs de $\lambda_{\max}$ du complexe rouge de ce travail et tirées de la littérature [58,61]	58
Tableau n° 11 _ Valeurs de densité optique corrigée des espèces solubles de plutonium déduites de la déconvolution manuelle de la Figure n° 24 et de concentration des espèces de coefficient d'extinction molaire connu.....	59
Tableau n° 12 _ Conditions opératoires des essais β n°1 à β n°6, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale.....	69
Tableau n° 13 _ Conditions opératoires des essais β n°7 à n°12, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale.....	70

Tableau n° 14 _ Conditions opératoires des essais β n°13 à β n°19, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale, Centrif. = Centrifugation, * = volumique.....	70
Tableau n° 15 _ Récapitulatif des paramètres de synthèse étudiés et des caractérisations menées dans le cadre de la série d'expériences de synthèse du peroxyde de Pu β	73
Tableau n° 16 _ Solubilité apparente du sel de peroxyde de Pu(IV) de cette étude et rapportées dans la littérature [5,44,89] ainsi que la solubilité apparente de l'oxalate de Pu(IV) mentionnée par Haidon [139], TM = temps de mûrissement, TA = Temps d'ajout des réactifs dans le réacteur (10 min)	79
Tableau n° 17 _ Liste des 13 pics choisis pour les tests d'indexation sur le diffractogramme β n°3	83
Tableau n° 18 _ Symétries possibles pour la phase A de peroxyde de Pu β n°3 après indexation des pics à l'aide du logiciel Dicvol, Quadra. = quadratique, Ortho. = Orthorhombique	84
Tableau n° 19 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching du diffractogramme β n°3 _ #2 avec les trois symétries testées, Quadra. = quadratique, Ortho. = Orthorhombique	84
Tableau n° 20 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate D_{3h} « isolé » (état fondamental) (Casellato et al.) [101]	89
Tableau n° 21 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate C_{2v} « complexé » (Casellato et al.) [101] et des composés β n°3 et β n°5, * = pour un mode de complexation bidentate ou pontant.....	89
Tableau n° 22 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate de caractère « complexé » (Casellato et al.) [101] et sur les précipités β n°1 et β n°14	91
Tableau n° 23 _ Distribution granulométrique laser du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°4 _ #2 ...	96
Tableau n° 24 _ Comparaison des formules chimiques empiriques du précipité β n°1 calciné sous air et sous argon.....	99
Tableau n° 25 _ Formules chimiques empiriques initiales du précipité β n°1 calciné sous air et sous Ar tirées de cette étude et comparées aux rapports molaires O/Pu ⁴⁺ rapportés par Leary et al. [44].....	99
Tableau n° 26 _ Formules chimiques empiriques initiales des échantillons β n°1, β n°3 et β n°5 calcinés sous air.....	101
Tableau n° 27 _ Comparaison des formules chimiques empiriques des échantillons β n°3 et β n°5 calcinés sous air selon les deux méthodes de calculs n°1 et n°2, cette dernière en prenant en compte une stœchiométrie supplémentaire en groupement hydroxo (HO ⁻) pour assurer la neutralité des charges	102

Tableau n° 28 _ Résultat d'auto-indexation par le logiciel Dicvol sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec une symétrie hexagonale avec 7 pics indexés, sym = symétrie, GE = Groupe d'Espace, hexa = hexagonale	112
Tableau n° 29 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec une symétrie hexagonale, GE = Groupe d'Espace	113
Tableau n° 30 _ Résultat d'auto-indexation par le logiciel Dicvol sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec 10 pics indexés, sym = symétrie, GE = Groupe d'Espace, ortho = orthorhombique, mono = monoclinique.....	113
Tableau n° 31 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec les symétries orthorhombique et monoclinique, GE = Groupe d'Espace	114
Tableau n° 32 _ Comparaison des volumes et des distances interatomiques entre deux ions An(IV) sur des structures incluant des groupements peroxo pontants rapportées dans la littérature [92,110,123]	115
Tableau n° 33 _ Gammes de température attribuées aux départs des espèces gazeuses lors de la calcination sous atmosphère inerte du sel de peroxo-nitrate de Th(IV) de la présente étude et selon Jere et al. [125]	117
Tableau n° 34 _ Formules chimiques empiriques initiales du peroxo-nitrate de Th(IV) δ n°7 calcinée sous N ₂ (g) calculées par les méthode de calculs n°1 (*) et n°2 (§) et comparée à celles rapportées dans la littérature [121,122]	117
Tableau n° 35 _ Formules chimiques empiriques du peroxo-nitrate de Th(IV) (δ n°7) et du peroxo-nitrate de Pu(IV) (β n°1) calcinés sous air et calculées à partir des résultats ATG-TD (Th) et ATG-DSC (Pu) par la méthode de calcul n°1	119
Tableau n° 36 _ Conditions opératoires des essais γ n°1 à γ n°6 (U-Pu), [M] = [U(VI)] + [Pu(IV)], le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale	124
Tableau n° 37 _ Conditions opératoires des essais γ n°7 à γ n°9 (U-Pu), [M] = [U(VI)] + [Pu(IV)], le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale	125
Tableau n° 38 _ Conditions opératoires des essais ζ n°1 à ζ n°3, [M] = [U(VI)] + [Th(IV)], le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale	126
Tableau n° 39 _ Récapitulatif des objectifs des essais et des caractérisations des deux séries de synprécipitation U(VI)-Pu(IV) et U(VI)-Th(IV), * = essais U-Pu ayant été rassemblés dans l'objectif de l'élaboration de pastille, ** = synthèses U-Th ayant permis individuellement l'obtention de pastille	128

Tableau n° 40 _ Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP et rapports molaires $[Pu] / ([U] + [Pu])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP pour les essais γ n°1 $\rightarrow \gamma$ n°3	130
Tableau n° 41 _ Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP et rapports molaires $[Pu] / ([U] + [Pu])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP pour les essais γ n°4 $\rightarrow \gamma$ n°6	131
Tableau n° 42 _ Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP pour les essais γ n°7 $\rightarrow \gamma$ n°9, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Pu dans les eaux-mères	132
Tableau n° 43 _ Solubilités apparentes du Th et de l'U par mesures ICP et rapports molaires $[Th] / ([U] + [Th])$ mesurés dans les eaux-mères pour les essais ζ n°1 $\rightarrow \zeta$ n°3, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Th dans les eaux-mères	134
Tableau n° 44 _ Solubilités apparentes des essais de synprécipitation U-Pu et U-Th de cette présente étude déterminées par analyses ICP et rapportées dans la littérature [108,128], TM = Temps de murissement	135
Tableau n° 45 _ Valeurs des positions expérimentales attribuées à la studtite dans les précipités U-Pu, comparées aux bandes de référence de la studtite naturelle et synthétique (Bastians et al.) [168]	140
Tableau n° 46 _ Pertes de masse théoriques et expérimentales mesurées à partir des signaux TG du précipité U-Pu γ n°3 calciné sous air et sous argon, exp. = expérimental, théo. = théorique	144
Tableau n° 47 _ Résultats d'affinement Rietveld menés sur les diffractogrammes des poudres d'oxydes U-Pu obtenues après traitements ATG-DSC de l'échantillon γ n°3 sous air et sous argon à $T = 800^{\circ}\text{C}$	145
Tableau n° 48 _ Pertes de masse théorique et expérimentale mesurée à partir du signal TG du précipité U-Pu γ n°7 – 8 – 9 calciné sous Ar + H_2 5 %, * = étude ayant été réalisée en atmosphère argon, exp. = expérimental, théo. = théorique	146
Tableau n° 49 _ Résultat d'affinement Rietveld mené sur le diffractogramme de la poudre d'oxydes U-Pu ex- γ n°7- 8 – 9, obtenue après traitement ATG-DSC sous Ar et H_2 5 % à $T = 1000^{\circ}\text{C}$	147
Tableau n° 50 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching mené sur le diffractogramme de la poudre d'oxydes U-Th ex- ζ n°1, obtenue après traitement ATG-DSC sous Ar et H_2 5 % à $T = 1000^{\circ}\text{C}$	148
Tableau n° 51 _ Distribution granulométrique laser des précipités U-Th ζ n°1 et U-Pu γ n°7-8-9 ...	151
Tableau n° 52 _ Distributions granulométriques laser des poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinées à 575°C sous atmosphère Ar + H_2 5%	154

Tableau n° 53 _ Valeurs de surface spécifique des poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinées sous atmosphère Ar + H ₂ 5% à 575°C déterminées par mesure BET	154
Tableau n° 54 _ Valeurs du taux de compaction de la pastille crue et des taux de densification théoriques de la pastille frittée U-Pu.....	159
Tableau n° 55 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching du diffractogramme de la pastille d'oxyde frittée U- Pu 77-23	166
Tableau n° 56 _ Propriétés microstructurales de la poudre d'oxydes U-Pu tirées de cette étude comparées avec celles de poudres d'oxydes U-Pu rapportées dans la littérature [9,30,177,188,192].	171
Tableau n° 57 _ Caractéristiques physico-chimiques principales de la pastille frittée U-Pu tirées de cette étude et des pastilles frittées rapportées dans la littérature [9,177,188,192].....	171

Introduction

Introduction

En 2017, la part de l'énergie nucléaire dans la production électrique française était de 71,8 %. À l'horizon 2035, celle-ci devra être réduite à 50 % avec le renforcement de la part des Énergies Renouvelables (ENR) [1]. Malgré cette réduction, le Plan Pluriannuel de l'Énergie (PPE) de 2019 souligne également l'ambition du gouvernement français à conserver une filière de l'atome à la pointe au travers de son soutien dans le recyclage du combustible usé et dans différents projets de R&D dont le multirecyclage Pu et les Small Modular Reactors (SMR) [1].

Le principal combustible utilisé par les centrales nucléaires est appelé « UOX » (Uranium OXide). Une fois arrivé au terme de son utilisation, celui-ci est retraité. Sa dissolution dans de l'acide nitrique à chaud permet de séparer les matières valorisables, c'est-à-dire, l'« U » (uranium) et le « Pu » (plutonium) des déchets ultimes (procédé PUREX [2]) et qui sont ensuite insolubilisées séparément dans une phase solide. Le plutonium est ainsi récupéré sous forme d'oxyde PuO_2 [3]. Le nouveau combustible nucléaire appelé « MOX » (Mixed OXide) est actuellement élaboré à partir d'un cobroyage des poudres d'oxyde d' UO_2 et de PuO_2 [4]. La pastille crue est calcinée à haute température dans conditions atmosphériques contrôlées pour lui conférer ses caractéristiques finales durant l'étape appelée frittage.

L'hétérogénéité chimique et microstructurale au sein de la pastille frittée est tributaire des propriétés granulaires des constituants et de l'efficacité du mélange des poudres d'oxyde par action mécanique. Elle constitue un enjeu fort pour la voie de fabrication industrielle actuelle. Afin d'optimiser l'homogénéité de la répartition de la teneur Pu et les propriétés microstructurales de la pastille frittée, des voies de coconversion U-Pu innovantes sont recherchées reposant sur la cogestion de l'U et du Pu de la solution jusqu'à la phase oxyde. Ces nouvelles voies doivent permettre de réduire le risque de détournement de matières à des fins malveillantes et de limiter le nombre d'étapes du procédé de fabrication. De plus, elles doivent pouvoir répondre à la fois aux contraintes associées au multirecyclage Pu, prenant en compte de teneurs élevées en Pu et avec une isotopie dégradée, ainsi qu'aux exigences du cahier des charges des combustibles des réacteurs de 3^{ème} et 4^{ème} génération à l'avenir.

Dans ce contexte, parmi les voies de coconversion U-Pu candidates, la voie par peroxyde d'hydrogène présente plusieurs intérêts par rapport à celles mettant en jeux des composés organiques. Celle-ci permettrait en effet de synthétiser un précurseur d'oxyde décarboné et de simplifier la gestion des effluents. En outre, elle bénéficie du retour d'expérience industriel de la conversion de l'« URT » (Uranium de ReTraitement) par voie peroxyde et de la précipitation de peroxyde de plutonium développée à l'échelle industrielle aux Etats-Unis pour la préparation de Pu métallique [5]. Cependant, en France, la fragmentation et la partialité des connaissances sur la chimie des peroxydes de Pu ont constitué des freins au développement de la voie de conversion du Pu basée sur l'utilisation de peroxyde d'hydrogène ainsi qu'à la coconversion U-Pu par cette même voie.

Les conditions opératoires de cette étude s'apparentent à celles mises-en-œuvre dans le procédé de conversion du plutonium par voie oxalate ayant lieu à l'issue des étapes de séparation-purification du procédé PUREX de l'usine de La Hague [2]. Ces opérations sont réalisées en milieu acide nitrique concentré dans des conditions pour lesquelles très peu d'informations sont disponibles sur la faisabilité de la coconversion U-Pu par voie peroxyde. L'évaluation de la faisabilité de ce procédé de coconversion nécessite un approfondissement de l'état de connaissances de la chimie des peroxydes de Pu, en solution et en phase solide, et de leur évolution sous traitement thermique.

L'objet de ce travail de thèse est par conséquent d'enrichir les connaissances sur la chimie des peroxydes de plutonium et d'évaluer la faisabilité de la coconversion U-Pu par voie peroxyde. En outre, l'évaluation de l'aptitude à la fabrication de la poudre d'oxydes U-Pu issue de cette voie est également visée. Le présent manuscrit se divise en trois chapitres détaillant la démarche utilisée pour répondre à la problématique.

Le premier chapitre définit le contexte global de cette étude en précisant les notions de conversion et de fabrication. Il y sera également abordé une description des données de base des différents éléments mis en jeu au cours de cette étude ainsi qu'un bilan des connaissances actuelles sur les peroxydes de plutonium et sur les peroxydes de thorium. Enfin, une revue des informations disponibles sur les systèmes mixtes de peroxyde d'U(VI) et d'An(IV) ($\text{An(IV)} = \text{Pu(IV)} \text{ ou } \text{Th(IV)}$) est proposée. À la lumière de ce bilan bibliographique, les objectifs d'études sont explicités.

Le second chapitre présente les résultats des études menées en chimie en solution et en chimie du solide sur les peroxydes d'An(IV). Tout d'abord, les expériences de synthèse des complexes solubles de peroxyde de Pu sont abordées, celles-ci ayant permis de déterminer leurs coefficients d'extinction molaires et donc de calculer la solubilité apparente en Pu dans les filtrats des expériences de précipitation. Ensuite, la série d'expériences paramétriques ayant permis de déterminer les conditions optimales de rendement de précipitation Pu et de bonne filtrabilité du précipité est explicitée. Les résultats ayant permis l'approfondissement des connaissances des propriétés du sel de peroxyde de plutonium sont par la suite présentés, ainsi que les expériences de synthèses de peroxyde de thorium.

Le troisième chapitre retranscrit les résultats des études de coconversion des systèmes mixtes U(VI) - An(IV). L'analyse de l'influence du rapport molaire $[\text{An(IV)}] / ([\text{U(VI)}] + [\text{An(IV)}])$ et de l'acidité nitrique initiale sur le rendement de précipitation en An(IV) et en U(VI) ainsi que sur la filtrabilité du précipité est précisée. Les résultats de caractérisation des propriétés physico-chimiques des poudres précipitées et l'étude de leur comportement en température, avec l'identification des phases oxydes obtenues, sont décrits par la suite. Enfin, les travaux menés dans le cadre de la fabrication d'une pastille d'oxyde frittée U-Pu à partir d'une poudre d'oxydes ex-peroxyde sont présentés. Les caractéristiques physicochimiques de la pastille frittée obtenue sont explicitées et comparées à celles d'autres pastilles d'oxyde frittées UOX et MOX issues de voies d'élaboration conventionnelles.

Chapitre 1

Contexte et objectifs d'étude

Chapitre 1 : Contexte et objectifs d'étude

I. Contextualisation

I.A. Le cycle du combustible nucléaire français

Le cycle du combustible nucléaire français comprend une suite d'étapes allant de l'extraction minière de la matière première, à la fabrication du combustible, au retraitement du combustible utilisé à son exploitation en réacteur nucléaire et à l'entreposage des déchets (Figure n° 1) [6].

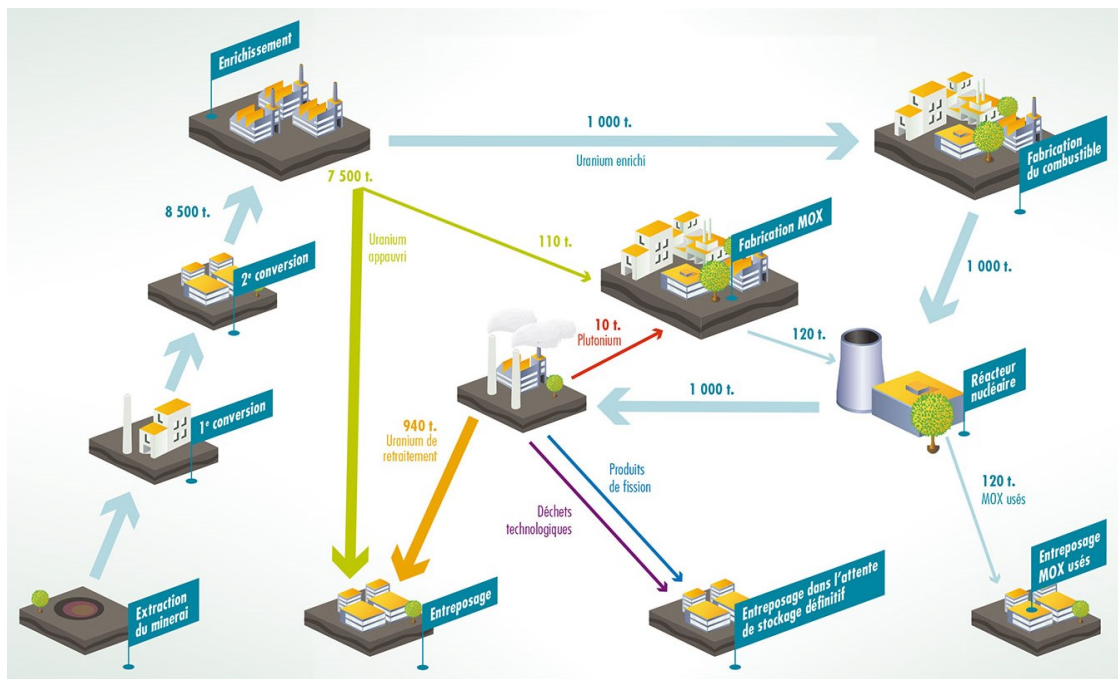


Figure n° 1 _ Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire français (ASN) [6]

À ce jour, le parc nucléaire français en activité est composé de 56 réacteurs de 2^{ème} génération de type « REL » (Réacteur à Eau Légère) [1]. À l'issue de son temps d'exploitation, le combustible UOX utilisé est recyclé à l'usine Orano de La Hague [2]. Il est tout d'abord dissous dans l'acide nitrique concentré à chaud en vue de la séparation et de la purification de l'U et du Pu des déchets ultimes par le procédé « PUREX » (Plutonium Uranium Refining by EXtraction).

En sortie du procédé, le Pu et l'U sont obtenus séparément en milieu acide nitrique [2]. Le plutonium est précipité par voie oxalique et converti en oxyde de plutonium, PuO_2 , afin d'être utilisé en mélange à l' UO_2 pour la fabrication du combustible MOX. La majorité de l'URT (Uranium de Retraitement) est converti par voie peroxyde en U_3O_8 en vue de son entreposage. Une faible partie de l'URT est réenrichie pour fabriquer le combustible « URE » (Uranium de Retraitement Enrichi) [7,8].

Dans le cadre de l'élaboration du combustible MOX, le mélange par cobroyage de poudres d'oxyde de PuO_2 et d' UO_2 appauvri est effectué via le procédé « MIMAS » (MIcronized MASTer blend) à l'usine Orano de Mélox située sur le site de Marcoule [4]. À l'issue de sa période d'utilisation, le combustible MOX irradié n'est pas recyclé en raison de l'isotopie dégradée du plutonium, avec des teneurs élevées en isotopes ^{240}Pu (29 %) et ^{242}Pu (12 %) après cinq ans de refroidissement avec un taux de combustion de 55 GWj/t [9]. Il est stocké provisoirement en vue d'une réutilisation potentielle en réacteur « RNR » (Réacteur à Neutrons Rapides).

Cette étude étant dédiée au développement d'un procédé de coconversion de l'uranium et du plutonium par précipitation et à l'évaluation de l'aptitude de la poudre oxyde produite pour la fabrication de combustible MOX, les étapes de conversion et de fabrication du combustible MOX ainsi que leurs enjeux sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

I.B. La conversion de l'U et du Pu

La conversion correspond à l'étape de transfert des actinides dissous en solution vers une phase solide, appelée précurseur, qui peut être ensuite calcinée pour obtenir une phase oxyde. Le procédé de conversion fixe les caractéristiques physico-chimiques du précurseur telles que la forme physique (poudre précipitée [5,9–12] pâte agglomérée [13,14], et microsphères gélifiées [15,16] ou imprégnées (résines échangeuses d'ions de type « WAR » (Weak Acid Resin) [17,18]), la granulométrie, la surface spécifique et la morphologie. Les paramètres microstructuraux de l'oxyde sont ainsi grandement orientés par ceux de son précurseur d'oxyde [2]. Les propriétés physico-chimiques finales de la poudre d'oxyde (teneur résiduelle en impuretés, stœchiométrie en oxygène, surface spécifique...) sont également impactées par les conditions de calcination (rampe en température et atmosphère).

Pour la conversion des actinides, les voies les plus étudiées sont la précipitation, la dénitrification thermique et les procédés de type sol-gel. Cette thèse étant réalisée dans le cadre de l'étude des procédés de précipitation, seuls ces derniers seront détaillés par la suite.

La **conversion par précipitation** consiste à insolubiliser l'élément d'intérêt dissous en solution par effet de sels à l'aide d'un ou de plusieurs agents chimiques. L'oxyde de l'élément d'intérêt est obtenu au travers d'une ou de plusieurs étapes de **calcination**. La précipitation peut, dans des conditions particulières, être spécifique à l'élément d'intérêt [9] et ajouter ainsi un facteur de décontamination vis-à-vis de certains éléments tels que les lanthanides ou d'autres actinides. Cependant, **des étapes de filtration et de séchage du précipité sont nécessaires** à l'issue de l'étape de précipitation, celles-ci pouvant être difficiles à mener. La morphologie du précipité a une influence importante sur son aptitude à la filtration et ainsi que sur sa coulabilité [19]. Généralement, elle n'est que peu affectée par le traitement thermique [20], ses propriétés peuvent donc être déterminantes sur l'aptitude au pastillage et au frittage de la poudre d'oxyde résultante [2].

I.B.1. Conversion de l'U(VI)

Parmi les voies de conversion de l'U par précipitation, les plus répandues sont les voies ammoniacale (appelée « ADU » pour Ammonium Di-Uranate [10,11]), carbonate (appelée « ACU » pour Ammonium Carbonate Uranate [10,11]), et peroxyde d'hydrogène [2]. Cette dernière constitue la voie industrielle de référence en France, à l'issue du retraitement des combustibles usés de l'usine de La Hague. La solution concentrée de nitrate d'uranyle ($\sim 1,26 \text{ M} \leftrightarrow \sim 300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) est convertie en peroxyde d'uranyle, par ajout de peroxyde d'hydrogène. Cette opération est réalisée à l'usine d'Orano de Pierrelatte [2,21]. Le précipité ainsi obtenu est ensuite transformé en oxyde d'uranium, U_3O_8 , en vue de son entreposage.

I.B.2. Conversion du Pu(IV)

Aux Etats-Unis, la conversion du Pu par voie peroxyde d'hydrogène a été employée dans le cadre de l'élaboration du Pu métal [5,12]. Toutefois, l'étape de lavage lente du précipité du peroxyde de Pu(IV) a induit le remplacement de la voie peroxyde par la voie oxalique [22]. En France, la conversion du Pu par voie oxalique a lieu à l'usine d'Orano de La Hague [2,9,23] avec des concentrations Pu de l'ordre de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. **La très faible solubilité de l'oxalate de Pu(IV) [24] explique l'intérêt accordé à ce composé d'un point de vue industriel [21].** La voie oxalique bénéficie d'un retour d'expérience de plus d'une cinquantaine d'années, démontrant la fiabilité du procédé [23]. L'oxalate de plutonium est transformé en oxyde de plutonium, PuO_2 , par traitement thermique entre 450°C et 650°C sous oxygène [2,23] ou sous air [25].

I.C. La fabrication du combustible MOX

L'oxyde de Pu issu du retraitement est ensuite mis en œuvre à l'usine MELOX dans l'objectif de fabriquer le combustible MOX au travers du procédé MIMAS [2,9].

Il consiste au broyage d'un premier mélange de poudres d'oxydes UO_2 et PuO_2 avec une teneur initiale $\text{Pu} / (\text{U} + \text{Pu}) = 30 \text{ \%}$ massique. Après une étape de tamisage permettant de contrôler la granulométrie, une quantité suffisante de poudre d'oxyde UO_2 est ajoutée, appelée UO_2 de dilution, pour obtenir la teneur en plutonium requise (généralement comprise entre 3 % et 10 %). Le second mélange est alors pastillé et fritté à haute température à 1700°C pendant 4 heures sous une atmosphère réductrice Ar-H_2 légèrement humidifiée ($20 < \text{H}_2/\text{H}_2\text{O} < 50$) [9], la faible teneur en eau permettant d'obtenir un oxyde du type $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ proche de la stœchiométrie en oxygène [2,4].

Les étapes de métallurgie des poudres du procédé MIMAS fixent les propriétés physico-chimiques finales de la pastille telles que sa densité, sa porosité, ses propriétés microstructurales et la stœchiométrie en oxygène. **Afin que la pastille accommode son propre gonflement, une densité de 95 % et une porosité de type fermée sont requises [9].**

De plus, une taille de grain optimisée est souhaitable. En effet, la taille des grains doit être suffisamment élevée pour favoriser la rétention des gaz de fission (Xe (g), Kr (g)) au sein de la pastille, sans toutefois élever le risque de fissuration sous l'effet de la pression interne [26,27].

Les pastilles d'oxydes frittés élaborées par le procédé MIMAS ont la caractéristique de ne pas aboutir à une répartition homogène en plutonium [9,28,29]. Trois phases d'oxyde sont rapportées : une première phase d'oxyde riche en plutonium, appelée « agglomérat ou amas », une seconde phase d'oxyde d'uranium, appelée « matrice », et une troisième phase d'oxyde de teneur Pu intermédiaire, appelée « enrobage » (Figure n° 2).

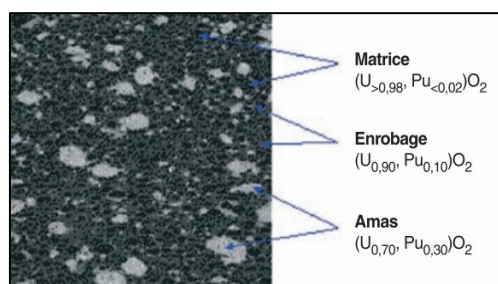


Figure n° 2 _ Cartographie X du plutonium à la microsonde sur pastille MOX issue de la voie de fabrication MIMAS, zones noires = forte teneur en U, zones grises = riche en Pu (Guillet et al.) [9]

Cette hétérogénéité Pu est d'ordre chimique ainsi que d'ordre structural, imputable aux différences notables entre les propriétés microstructurales des poudres d'oxydes utilisées en entrée de procédé. En effet, la morphologie de la poudre UO_2 , pouvant être issue de la conversion ADU, correspond à des agglomérats sphériques alors que la poudre PuO_2 , issue de la conversion oxalique, correspond à des plaquettes [29,30].

I.D. La coconversion U-Pu

L'homogénéité de la répartition en plutonium peut être accrue par coconversion U-Pu [31–34]. Dans le cadre des études menées pour le développement des systèmes nucléaires du futur, les procédés de coconversion de l'uranium et du plutonium sont également étudiés afin de s'affranchir de l'étape de séparation des actinides U et Pu, et de simplifier le schéma de retraitement. La coconversion permet également d'être non proliférante, le flux de plutonium étant alors toujours associé à celui d'uranium.

Idéalement, un procédé de coconversion par coprécipitation doit permettre l'obtention d'un oxyde mixte monophasique $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, appelée solution solide, assurant une distribution homogène U-Pu à l'échelle moléculaire [9]. La solution solide est aisément obtenue par calcination d'un précipité U-Pu obtenue par **coprécipitation**, c'est-à-dire, que l'uranium et le plutonium sont inclus au sein d'une même structure cristalline. Elle peut également être obtenue par calcination à haute température d'un mélange intime de d'oxydes d'uranium et de plutonium [31].

Lorsque le mélange d'oxydes est issu de la calcination d'un mélange de précipités d'uranium et de plutonium et que ces deux éléments appartiennent à des phases cristallines (ou amorphes) distinctes on parle de **synprécipitation**. Dans ce cas, les cinétiques de précipitation doivent être rapides et les solubilités des précipités U et Pu doivent être égales et très faibles [32]. La calcination de ce précipité conduit à l'obtention d'un mélange biphasique d'oxydes d'U et de Pu, pouvant aboutir à une solution solide lors de l'étape de frittage [9]. Cependant, la formation de la solution solide lors du frittage constitue un frein à la croissance granulaire [2].

L'homogénéité U-Pu est un paramètre crucial dans la définition de la qualité de la pastille. Une distribution homogène du Pu permet de limiter les zones de point chauds et par conséquent, de limiter l'émission de gaz de fission et le gonflement de la pastille. De plus, une distribution homogène U-Pu facilite la dissolution ultérieure du combustible MOX dans le cadre de son retraitement potentiel [35].

I.E. La coconversion par voie peroxyde d'hydrogène

Les nouveaux procédés de coconversion prévoient de récupérer quantitativement l'U et le Pu, **sans ajustement valentiel en sortie du procédé PUREX** [2]. Ils se doivent également d'être exploitables sur une large gamme de conditions chimiques (acidité, concentration des actinides, présence d'impuretés, ...) et de répondre ainsi aux enjeux du multirecyclage du plutonium [31–34]. Enfin, la poudre oxyde produite doit être compatible avec les étapes ultérieures de fabrication de MOX et présenter notamment une teneur en carbone résiduelle réduite afin de minimiser le risque de dégagement de CO(g) au cours du frittage.

En effet, avec l'augmentation de la température, la porosité se ferme [36] et l'émission de gaz provoque une augmentation de la pression interne au sein des pores fermés. Un grossissement de ces pores est alors observé, induisant une dé-densification en fin de frittage [37]. Ce phénomène, appelé « solarization » pour les pastilles UO₂ [38–40], peut avoir pour origine l'utilisation de précurseur d'oxyde carboné [41] ou encore l'utilisation de liant ou de lubrifiant organique [39].

Dans le cadre de cette thèse, le développement d'un procédé de coconversion par précipitation par le peroxyde d'hydrogène a été retenu en raison de plusieurs avantages. Il s'agit d'**une voie décarbonée** induisant l'absence de carbone résiduel dans l'oxyde final et un **recyclage simplifié des effluents (H₂O (g), O₂ (g) et NO_x(g))**, l'agent de précipitation étant aisément détruit par chauffage [42] ou par bullage de NO_x [43]. De plus, le **taux de décontamination est plus élevé** que les autres voies de conversion du Pu [44,45].

Il faut noter que dans ce procédé, **l'instabilité de l'agent précipitant** (décomposition catalysée par certains éléments métalliques en solution) et **la solubilité du sel de peroxyde de Pu(IV) plus élevée** que celle mesurée par la voie oxalate [46] constituent des enjeux importants pour le développement d'un procédé de coconversion U-Pu par voie peroxyde d'hydrogène.

Un procédé de coconversion U-Pu par voie peroxyde est mentionné dans la littérature [47], mais relativement peu d'informations sont disponibles. Le procédé, appelé Brevet Pechiney [47] dans la suite de ce document, décrit une méthode de précipitation de l'U(VI) par le peroxyde d'hydrogène à une acidité libre 0,5 M, **transposable au système U(VI) et Pu(IV)**.

Deux équivalents de peroxyde d'hydrogène sont nécessaires. En préalable à l'étape de filtration, la solution contenant le précipité est un peu diluée et une faible quantité de floculant « AN 945 BPM » est ajoutée. L'étape de séchage à 50°C est suivie d'une première calcination de 4 h à 650°C et puis d'une seconde calcination à 700°C sous atmosphère $N_2(g) + H_2(g)$. La poudre est ensuite pastillée à 390 MPa et puis, frittée à 1750°C sous atmosphère $N_2(g) + H_2(g)$, durant une durée non précisée dans le brevet. Les pastilles frittées atteignent un taux de densification de 96 % par rapport à la densité théorique. Les effluents acides sont intégralement recyclés.

Cependant, ce brevet ne présente aucun exemple de fabrication de pastille U-Pu, seule la fabrication de pastilles d'oxyde frittées UO_2 étant décrite.

Le procédé de coconversion U-Pu par voie peroxyde référencé dans la littérature est donc très peu détaillé mais semble avoir été mis en œuvre à faible acidité, inférieure à 1 M, et en présence de floculant.

I.F. Conclusion

Les étapes de conversion et de fabrication sont des étapes clés du procédé de traitement des combustibles car elles permettent d'orienter les propriétés du combustible MOX.

Le développement d'un nouveau procédé de coconversion doit permettre de répondre aux enjeux des systèmes nucléaires du futur et notamment au multirecyclage du Pu. Il doit notamment précipiter simultanément et quantitativement l'U(VI) et le Pu(IV), tout en garantissant une séparation liquide/solide aisée. Après traitement thermique, la poudre d'oxyde obtenue doit répondre aux spécifications industrielles de la fabrication du combustible MOX.

La littérature semble indiquer que le développement d'un procédé de coconversion U(VI)-Pu(IV) par précipitation par peroxyde d'hydrogène est envisageable. Cependant, les informations disponibles étant très parcellaires, cette étude devra vérifier la faisabilité de la coconversion U-Pu par peroxyde d'hydrogène à l'échelle du laboratoire.

II. Eléments de base

L'objectif de cette partie est de présenter sommairement les notions de base de la chimie des actinides et du peroxyde d'hydrogène mis en jeu dans le cadre de cette étude.

II.A. Chimie des Actinides

La série des actinides comporte 14 éléments chimiques allant du thorium ($Z = 90$) au lawrencium ($Z = 103$). De manière analogue à la série des lanthanides dont les propriétés physico-chimiques découlent du remplissage de la couche 4f, la série des actinides résulte du remplissage de la couche 5f [48,49]. Les états d'oxydation que les actinides peuvent prendre en solution sont liés au nombre d'électrons présents dans leurs orbitales extérieures telles que les orbitales 5f, 6d et 7s. Tous les éléments actinide sont des radioisotopes du fait de leur décroissance radioactive [49]. Seuls le thorium, le protactinium et l'uranium ont une origine naturelle, les autres éléments étant issus d'activités anthropiques [49].

- Le thorium

Le thorium n'a qu'un seul état d'oxydation stable en phase aqueuse, Th(IV), contrairement aux autres éléments dans la série tels que U, Np, Pu et Am. Le potentiel standard du couple (Th(IV)/Th(0)) est égal à -1,5 V/ESH. La stabilité accrue de l'ion Th^{4+} est expliquée par sa configuration électronique qui correspond à celle du gaz noble Rn.

- L'uranium

L'uranium existe naturellement aux états d'oxydation +IV et +VI dans de nombreux minerais [50] dont la studtite, $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [51], et la métastudtite, $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [52], qui correspondent à des peroxydes d'uranyle, UO_2^{2+} . Dans cette étude, le degré d'oxydation utilisé est l'uranium U(VI), soit UO_2^{2+} , qui est le plus stable en milieu acide nitrique en l'absence d'agent anti-nitieux [2] (Figure n° 3).

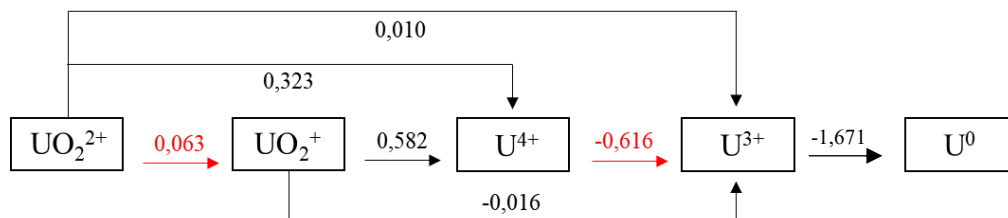


Figure n° 3 _ Potentiels normaux associés aux couples d'oxydoréduction de l'uranium (V/ESH) à 25°C en milieu acide perchlorique 1 M, en rouge les couples d'oxydo-réduction ayant des cinétiques rapides [53]

- Le plutonium

La chimie en solution du Pu illustre la grande variété des propriétés physico-chimiques de la série des actinides. Le Pu est susceptible d'exister sous cinq degrés d'oxydation en solution aqueuse.

De plus, la proximité des valeurs des potentiels des couples oxydoréducteur +III à +VI situés vers 1 V/ENH [53] confère à cet élément la spécificité de pouvoir être présent en solution sous quatre états d'oxydation simultanés. Il en résulte une grande complexité du comportement d'oxydoréduction [49]. En milieu acide nitrique, le degré d'oxydation le plus stable est Pu^{4+} [54] (Figure n° 4).

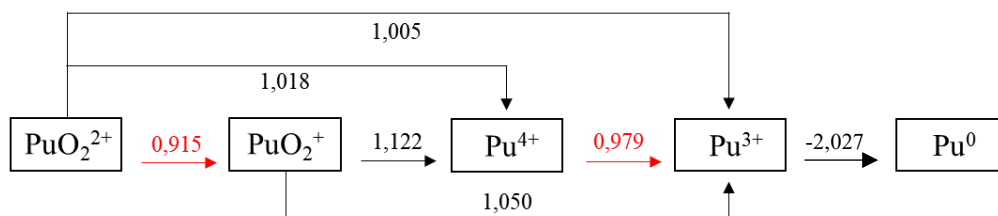


Figure n° 4 _ Potentiels normaux associés aux couples d'oxydoréduction du plutonium (V/ESH) à 25°C en milieu acide perchlorique 1 M en rouge les couples d'oxydo-réduction ayant des cinétiques rapides [53]

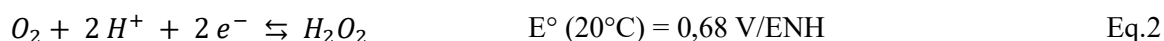
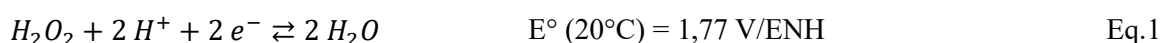
Une acidité minimale de 0,5 M doit être conservée pour éviter le phénomène d'hydrolyse de l'ion Pu^{4+} et la formation de colloïdes de Pu(IV) [55,56].

II.B. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène, de formule chimique H_2O_2 , est un composé aux propriétés très diverses allant du redox [57–60], à la complexation [61–63] et à la précipitation des actinides [64–68]

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore et miscible à l'eau en toute proportion [69]. Dans le cadre de ces études, une solution concentrée à 30 % massique, 9,8 M, a été généralement utilisée.

La molécule de peroxyde d'hydrogène peut réagir comme oxydant ou réducteur selon les cas, comme en témoigne les réactions suivantes [Eq.1 - Eq.2] [70],



Cette singularité rend le peroxyde d'hydrogène intrinsèquement instable, sa dismutation [Eq.1 + Eq.2] conduit à l'obtention d'eau, de dioxygène et de chaleur [Eq.3] [71],

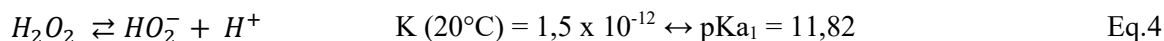


Du dioxygène gazeux $\text{O}_2(\text{g})$ est ainsi produit par la décomposition du peroxyde d'hydrogène, ce qui explique pourquoi il est nécessaire d'utiliser des réacteurs non-étanches ou alors avec un système d'évacuation de gaz en cas de décomposition [57].

Toutefois, il convient de noter qu'à température ambiante, pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,01 à 0,1 M et pour des acidités nitriques de 1 M jusqu'à 6 M, **la constante cinétique de réaction de la décomposition du peroxyde d'hydrogène est extrêmement faible** [72].

Néanmoins, à partir de 8 M en acide nitrique, une loi du premier ordre sur la production d'O₂ est observée avec une constante de vitesse de $k = 8 \times 10^{-6} \cdot s^{-1}$ [72]. Les paramètres favorisant la décomposition du peroxyde d'hydrogène sont précisés dans la section suivante.

Par ailleurs, le peroxyde d'hydrogène se déprotone à une basicité très élevée ($pK_a = 11,82$) [Eq.4] [70]. Sa deuxième acidité est trop faible pour être considérée en phase aqueuse [Eq.5].



La forme complexante du peroxyde d'hydrogène est la forme basique, O₂²⁻ [2], induisant la libération de deux équivalents d'ion H⁺ dans le milieu réactionnel selon la réaction [Eq.6],



Cette acidité générée, appelée « acidité libre », contribue à l'augmentation de l'acidité expérimentale.

Plusieurs paramètres peuvent accélérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit notamment de **l'augmentation de la température**, d'une **acidité** ou d'une **basicité élevée**, de **l'irradiation par rayons UV et ionisants** ou encore, par la présence de **catalyseurs métalliques** [69].

Lorsque la température augmente ou que la concentration en acide nitrique est trop élevée, l'acide nitrique produit de l'acide nitreux, qui catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène [73–75].

En outre, à température ambiante, certains métaux de transition peuvent catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène [57], comme explicité dans le Tableau n° 1.

Ion métallique	Quantité ajoutée (ppm)	Oxygène actif perdu en 24 h à 100°C (%)
Aucun	-	2
Al(III)	10	2
Sn(IV)	10	2
Zn(II)	10	10
Fe(III)	1,0	15
Cu(II)	0,1	24
Cr(II)	0,1	96

Tableau n° 1 _ Effet catalyseur d'ions métalliques sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Jones et Clark) [57]

Ainsi, le Fe(III), le Cu(II) et le Cr(II) sont considérés comme des impuretés détruisant le peroxyde d'hydrogène résiduel dans les filtrats après précipitation du peroxyde de Pu [42]. Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'action du Fe(II) implique la formation de radicaux HO· et HO₂· s'apparentant aux réactions de type Fenton [76–78].

Par ailleurs, la présence de Fe(III) au sein du milieu réactionnel avec des ions Pu et du peroxyde d'hydrogène conduit à l'obtention d'ions Pu(VI), ce qui n'est pas observé en présence de peroxyde d'hydrogène seul [79,80].

En outre, les ions Pu constituent également un catalyseur de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. À température ambiante et avec une concentration en Pu(IV) égale à 1,25 M, une loi du premier ordre par rapport au volume d'O₂ produit par la décomposition du peroxyde, avec une constante de vitesse égale à $k = 18 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, est observée d'après les résultats d'Elson [72]. Dans ce cas, le mécanisme de la décomposition du peroxyde d'hydrogène est décrit par le couple de réactions de réduction de Pu⁴⁺ et d'oxydation du Pu³⁺. Ces réactions seront explicitées dans la partie III.A.2.

II.C. Comparaison des potentiels standards des éléments mis en jeu

Les potentiels standards des ions Pu sont situés aux alentours de 1 V/ENH, entre les potentiels standards d'oxydation et de réduction du peroxyde d'hydrogène (Figure n° 5). **Ainsi, les ions Pu peuvent être oxydés ou réduits par le peroxyde d'hydrogène.**

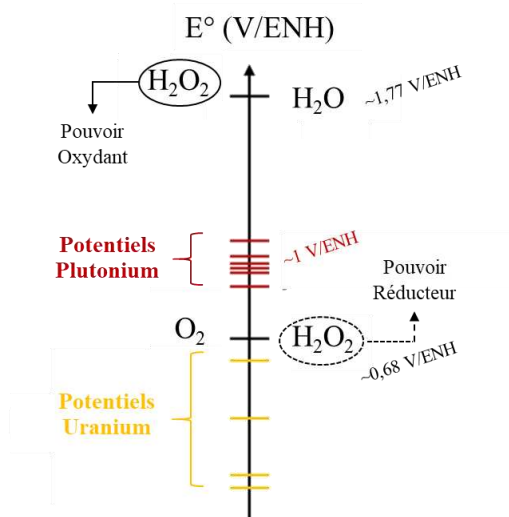


Figure n° 5 _ Comparaison des potentiels standards E° (V/ENH) du peroxyde d'hydrogène avec ceux des ions Pu et de ceux des ions U

En revanche, les potentiels standards des ions U se situent tous en dessous de la valeur du potentiel standard du peroxyde d'hydrogène. **Par conséquent, les ions U ne peuvent être qu'oxydés par le peroxyde d'hydrogène [81].**

Il convient de noter que la température et les concentrations en ions H⁺ et nitrate jouent un rôle sur la spéciation des ions Pu en solution, leurs effets n'étant pas encore complètement élucidés [82]. L'augmentation de l'acidité H⁺ favorise la réaction de dismutation de l'ion PuO₂⁺ [83]. L'accroissement de la concentration en nitrate induit une diminution du potentiel formel du couple rédox Pu⁴⁺/Pu³⁺, probablement imputable à la formation préférentielle de complexes solubles de nitrate de plutonium(IV), Pu(H₂O)_x(NO₃)_y^(4-y) [82,84].

III. La chimie des peroxydes de Pu(IV)

Le peroxyde d'hydrogène est un composé de choix en vue de la réduction de PuO_2^{2+} en Pu^{4+} [58,85–88] et de la précipitation et conversion en oxyde [5,44,45,88–91]. Les produits de dégradation du peroxyde d'hydrogène sont l'oxygène et l'eau, dont la gestion est aisée [46,88]. Cependant, l'instabilité des composés de type peroxyde en solution et en phase solide peut s'avérer un frein au développement d'un procédé industriel de conversion du plutonium mettant en œuvre ce réactif [45,91].

Cette partie dresse un bilan de l'état des connaissances concernant la chimie en solution et en phase solide des peroxydes de plutonium.

III.A. Complexation et effet redox du peroxyde d'hydrogène sur les ions Pu

III.A.1. Complexes solubles de peroxyde de Pu

Dans le cadre de cette partie, seuls les complexes solubles de peroxyde à base de Pu(IV) en milieu carbonate et en milieu nitrate sont abordés. Les complexes solubles rapportés dans le milieu nitrique, correspondant à celui de la présente étude, sont présentés plus en détail.

- **Complexe soluble de peroxo-carbonate de Pu(IV)**

Runde *et al.* [92] ont mis en évidence un spectre d'absorption UV-Vis d'un complexe soluble de peroxo - carbonate de Pu(IV) (Figure n° 6, A) par ajout de peroxyde d'hydrogène dans une solution d'ions Pu(IV) en milieu carbonate concentré à température ambiante.

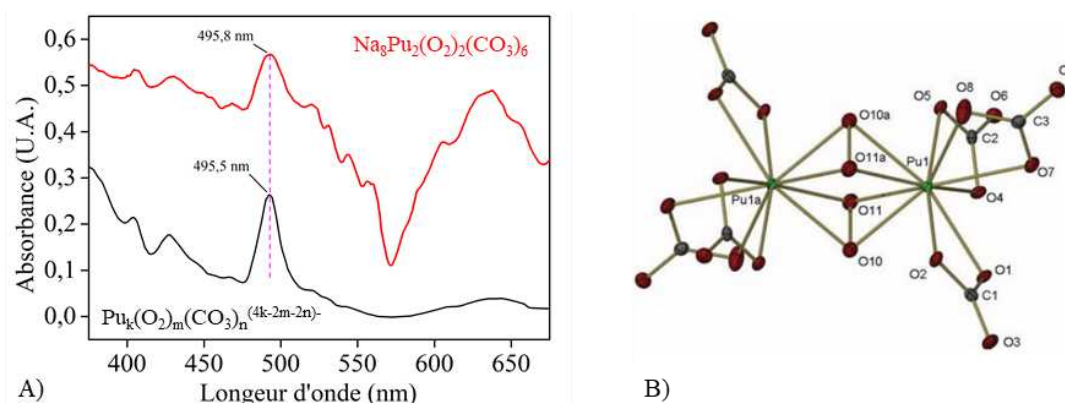


Figure n° 6 _A) Spectre UV-Vis d'absorption du complexe soluble, $\text{Pu}_k(\text{O}_2)_m(\text{CO}_3)_n^{(4k-2m-2n)-}$ (noir) et spectre UV-Vis enregistré en mode réflectance du solide $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6$ (rouge), reproduite depuis Runde *et al.* [92], B) Représentation structurale du complexe $\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6^{8-}$ dans le solide, $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6$ [92]

Des monocristaux ont été obtenus après ajout de méthanol dans le milieu expérimental, permettant l'utilisation de la diffraction X 4-cerle pour la résolution de la structure cristalline. Il s'agit d'un sel de sodium de peroxo-carbonate de Pu(IV), de formule $\text{Na}_8\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6$. Le motif comprend un dimère d'ions Pu^{4+} , dont l'association est assurée par deux molécules de peroxyde pontantes, O_2^{2-} , et de six molécules de carbonate bidentates, CO_3^{2-} (Figure n° 6, B).

À noter que la position du $\lambda_{\max}$ du solide est très proche de celle du complexe soluble, suggérant une structure dimérique similaire [92].

- **Complexes solubles marron et rouge de peroxyde de Pu(IV)**

Connick et McVey [61] rapportent l'existence de deux complexes solubles de peroxyde de Pu(IV) en milieu acide chlorhydrique 0,5 M. Un premier ajout de peroxyde d'hydrogène dans une solution diluée de Pu^{4+} conduit à l'obtention d'un complexe de couleur marron foncé. Un second ajout provoque l'apparition d'un autre complexe de couleur rouge sang. La poursuite de l'ajout de peroxyde d'hydrogène provoque la formation d'un précipité de couleur verte.

Les deux complexes solubles sont des complexes biatomiques en Pu(IV) se formant instantanément lors du mélange des réactifs [61,62]. La différence de couleur est attribuée au nombre différent de molécules de peroxyde impliquées dans chacun des complexes, respectivement 1 et 2 motifs peroxy par atome de Pu(IV) pour les complexes marron et rouge.

Par convention, le rapport molaire entre le peroxyde et le plutonium est exprimé de la façon suivante O^-/Pu , O^- représentant un « oxygène actif » de la molécule de peroxyde, cette dernière comportant deux atomes d'oxygène actif. À partir de leurs analyses spectrophotométriques, Connick et McVey [61] ont proposé les formules chimiques et structures récapitulées dans le Tableau n° 2.

Couleur complexe	Formules chimiques proposées	Rapport O^-/Pu	Structure n°1	Structure n°2
Marron	$[\text{Pu}(\text{OO})(\text{OH})\text{Pu}]^{5+}$ et $[\text{Pu}(\text{OO})\text{Pu}(\text{OH})]^{5+}$	1		
Rouge	$[\text{Pu}(\text{OO})_2\text{Pu}]^{4+}$ et $[(\text{HOO})\text{Pu}(\text{OO})\text{Pu}(\text{OH})]^{4+}$	2		

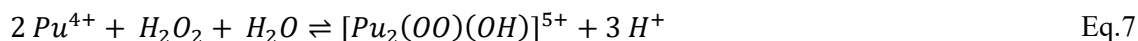
Tableau n° 2 _ Formules chimiques et structures proposées pour les complexes solubles marron et rouge de peroxyde de Pu(IV) [61]

Dans le cas du complexe marron, les deux atomes de Pu^{4+} sont complexés par un groupement peroxyde de manière pontante et par un groupement hydroxyle qui peut être soit pontant, soit complexé à un seul atome de Pu^{4+} .

Dans le cas du complexe rouge, les structures les plus probables contiennent soit deux groupements de peroxyde pontants ou alors un seul groupement de peroxyde pontant avec un groupement hydroxyle et un groupement perhydroxyle associé à l'un des deux atomes de Pu^{4+} . **À ce jour, la structure de ces deux complexes n'est toujours pas établie avec certitude.**

Afin d'écrire les réactions de formation des complexes marron et rouge, Connick et McVey [61] ont utilisé les formules chimiques correspondant aux structures cycliques (structures n°1, Tableau n° 2), **sans donner de précisions pour étayer leur choix.**

Les réactions de formation des complexes marron [Eq.7] et rouge [Eq.8] proposées sont les suivantes :



Les constantes de réactions [Eq.7] et [Eq.8] ont été calculées en milieu acide chlorhydrique 0,5 M. Les valeurs des constantes d'équilibre du complexe marron [Eq.9] et du complexe rouge [Eq.10] valent :

$$K_{\text{marron}} = \frac{[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}_{\text{eq}} [\text{H}^+]^3_{\text{eq}}}{[\text{Pu}^{4+}]^2_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}} = 8,8 \times 10^6 \quad \text{Eq.9}$$

$$K_{\text{rouge}} = \frac{[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}_{\text{eq}} [\text{H}^+]^4_{\text{eq}}}{[\text{Pu}^{4+}]^2_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}} = 6,3 \times 10^8 \quad \text{Eq.10}$$

La valeur des coefficients d'extinction molaires des complexes marron et rouge en fonction de la longueur d'onde a été déterminée en milieu acide chlorhydrique 0,5 M (Figure n° 7).

Connick et McVey [61] ont précisé les valeurs de longueur d'onde au maximum d'absorption (λ_{max}) et de coefficient d'extinction molaire (ϵ) du complexe soluble marron, qui sont respectivement égales à 495,5 nm et 266 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

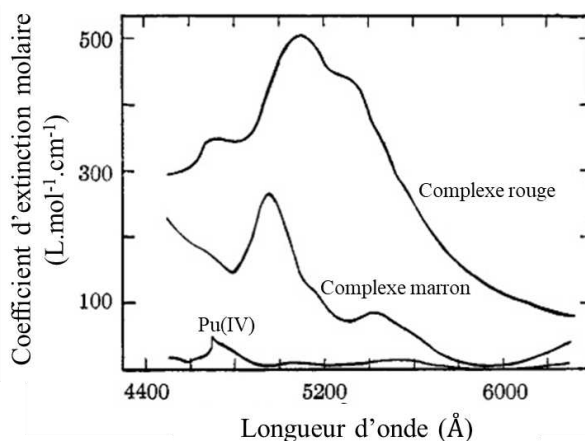


Figure n° 7 _ Spectres UV-Visible des complexes solubles marron et rouge et de Pu(IV) en milieu acide chlorhydrique 0,5 M, reproduit depuis Connick et McVey [61]

Du fait de la précipitation du sel de peroxyde de Pu(IV) sous l'effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène à plus haute concentration, Connick et McVey [61] indiquent qu'il n'est pas possible d'isoler le complexe soluble rouge et par conséquent, d'en déterminer directement le coefficient d'extinction molaire. Les auteurs ont donc travaillé à partir de mélanges des complexes solubles (marron et rouge) dont ils ont extrait la contribution du complexe marron (Figure n° 7).

Pour cela, ils ont modélisé une courbe expérimentale à l'aide de deux paramètres arbitraires, x et K , correspondant respectivement à un facteur de calcul du coefficient d'extinction molaire du complexe rouge et à la constante d'équilibre de la réaction : complexe marron + $H_2O_2 \rightarrow$ complexe rouge + $2 H^+$ ([Eq.11- Eq.12]).

$$\log \left(\frac{(C_1 + C_2) * (H_2O_2)}{C_1} \right) = \log \left(x * \left[\frac{1}{K} + (H_2O_2) \right] \right) \quad \text{Eq.11}$$

$$K = \frac{[Pu_2(OO)_2]^{4+}}{[Pu_2(OO)(OH)]^{5+} * [H_2O_2]} \quad \text{Eq.12}$$

C_1 représente la concentration du mélange de complexes solubles à haute concentration en peroxyde d'hydrogène et C_2 , la concentration apparente en complexe marron. Pour de faibles valeurs de $[H_2O_2]$, l'ordonnée est égale à « x / K » alors que pour des valeurs très élevées de $[H_2O_2]$, l'ordonnée à l'origine de la droite $\log x (H_2O_2)$ indique la valeur de « x ».

Une lecture graphique de la Figure n° 7 permet de situer la valeur du $\lambda_{\max}$ vers 510 nm et de déterminer un coefficient d'extinction molaire égal à environ $500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La formation des complexes solubles de peroxyde de Pu(IV) est mentionnée en milieu acide nitrique [58,60,85] et en milieu acide perchlorique [93,94]. En revanche, il n'est pas fait référence à la formation de ces complexes solubles en milieu acide sulfurique, imputable au pouvoir complexant élevé des ions sulfate [95].

En outre, Mazumdar et Valdyanathan [59] mentionnent l'existence d'un complexe soluble de peroxyde de Pu^{3+} en milieu acide perchlorique et acide sulfurique, $[Pu(III)O_2Pu(III)OH]^{3+}$, jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel dans la réaction d'oxydation de Pu^{3+} en Pu^{4+} par le peroxyde d'hydrogène. Toutefois, s'agissant de la seule étude y faisant référence, l'existence de ce complexe reste à confirmer.

Le Tableau n° 3 rassemble les différentes valeurs de $\lambda_{\max}$ et de ϵ des complexes peroxo solubles de Pu(IV) répertoriées dans la littérature.

Milieu expérimental	Complexe Marron		Complexe Rouge		Références
	$\lambda_{\max}$	ϵ complexe marron	$\lambda_{\max}$	ϵ complexe rouge	
[HCl] = 0,5 M	495,5 nm	$266 \pm 19 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	~ 510 nm	$\sim 500 \pm 35 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} *$	Connick et McVey [61]
[HClO ₄] = 1,04 M	495 nm	$260 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	Ekstrom et McLaren [62]
[HClO ₄] = 1,5 M	495 nm	$251 \pm 15 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	Mazumdar <i>et al.</i> [94]
[HNO ₃] = 1,9 M	495 nm	$\sim 280 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	Koltunov <i>et al.</i> [60]
[HNO ₃] = 0,5 -8 M	496 nm	-	506 nm	-	Maillard et Adnet [58]

Tableau n° 3 _ Comparaison des valeurs des $\lambda_{\max}$ et des ϵ rapportées dans la littérature [58,60–62,94], * = valeur approximative déduite par lecture sur graphique de la Figure n° 7 à 510 nm

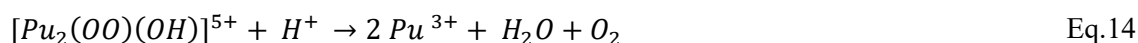
Seules les cinétiques de formation [62] et de décomposition du complexe marron [94] sont rapportées. Ekstrom et McLaren [62] avancent la loi de vitesse suivante pour la formation du complexe marron [Eq.13],

$$\frac{d([Pu(OO)(OH)Pu]^{5+})}{dt} = k_1 [Pu^{4+}]^2 [H_2O_2] \quad \text{Eq.13}$$

Avec $k_1 = 8,64 \times 10^5 \text{ M}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C .

Du fait de la forte valeur de k_1 , Ekstrom et McLaren [62] indiquent que la formation du complexe marron peut être qualifiée d'immédiate. Connick et McVey [61] mentionnent que les formations des complexes marron et rouge sont « instantanées » lors du mélange des réactifs.

L'étude de la cinétique de décomposition du complexe marron publiée par Mazumdar *et al.* [94] conclut à une loi d'ordre un par rapport à la concentration en complexe marron. Par ailleurs, la décomposition du complexe marron en milieu acide perchlorique de 0,9 à 2 M dépend de l'acidité suivant les expressions [Eq.14 - Eq.15].



$$-\frac{d([Pu(OO)(OH)Pu]^{5+})}{dt} = k_2 [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] [H^+] \quad \text{Eq.15}$$

avec $k_2 = (1,40 \pm 0,14) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C .

Les auteurs indiquent qu'en milieu acide perchlorique à 1,5 M, la concentration des ions Pu^{3+} produite est égale à deux fois la concentration en peroxyde d'hydrogène décomposée, la totalité de celle-ci ayant été considérée comme engagée dans la formation du complexe marron [Eq.7].

En outre, Maillard et Adnet [58] ont mis en évidence l'existence de ces complexes solubles dans le cadre de l'étude de la réduction de PuO_2^{2+} en Pu^{4+} par le peroxyde d'hydrogène en milieu nitrique sur une gamme de concentration en acide comprise entre 0,5 M et 6 M.

Toutefois, ils notent une stabilité précaire des complexes solubles, celle-ci étant réduite avec l'augmentation de l'acidité nitrique. Ce constat est en accord avec les réactions de formation des complexes solubles qui libèrent respectivement 3 moles et 4 moles d'acide H^+ par complexe marron et rouge formé.

- **Complexe soluble « Pu(IV) 455 nm »**

Par ailleurs, plus récemment, Virot *et al.* [96,97] ont mis en évidence un nouveau complexe peroxo de Pu(IV) soluble. Ils indiquent que l'addition de peroxyde d'hydrogène à une solution de Pu(IV) stabilisée en milieu acide nitrique 1 M conduit à la formation d'un complexe présentant des bandes d'absorption UV - Vis dont les maxima sont situés à $\lambda = 455 \text{ nm}$ et $\lambda = 660 \text{ nm}$.

La solution, initialement de couleur marron, devient verte. La formation de ce complexe a également été constatée lors du traitement par ultrasons d'une solution de Pu^{3+} sous atmosphère Ar/O_2 (203 kHz, 20°C, 250 mL, 0,13 $\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$). Ce complexe de peroxyde de Pu(IV) est noté « **complexe Pu(IV) 455 nm** ».

La Figure n° 8 présente les spectres UV-Vis en solution (A) et Raman (B) enregistrés sur des solutions contenant le « complexe Pu(IV) 455 nm ».

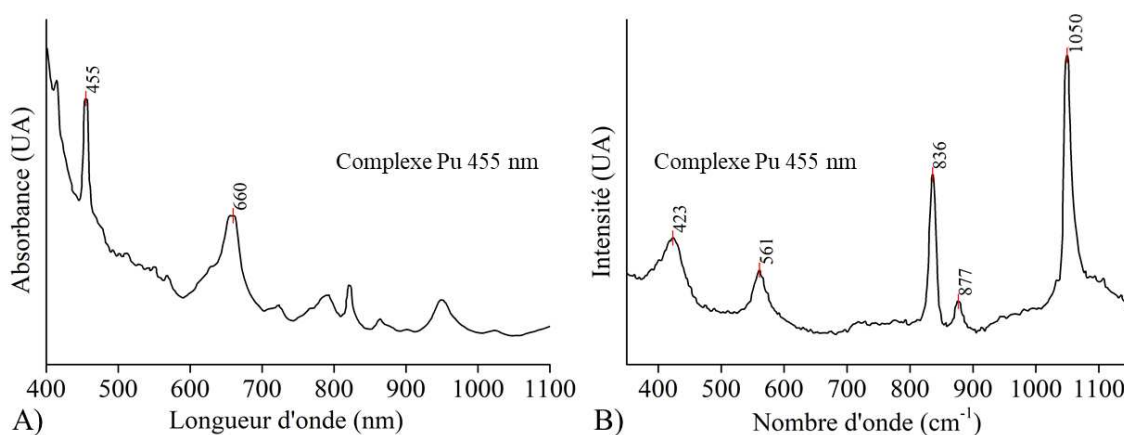


Figure n° 8 _A) Spectre UV-Vis liquide du complexe soluble de peroxyde de « Pu(IV) 455 nm », B) Spectre Raman en solution du complexe soluble de peroxyde de « Pu(IV) 455 nm », reproduit depuis Virot et al. [96,97]

Sur le spectre Raman du « complexe Pu(IV) 455 nm » (Figure n° 8, B), les bandes à $\nu = 877 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux groupements peroxyde d'hydrogène libres [98,99] et aux groupements nitrate de caractère libre [100,101]. Les bandes $\nu = 423 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 836 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement à la liaison $\text{Pu}-\text{O}^-$ probablement et à la liaison $\text{O}-\text{O}$ de la molécule de peroxyde complexée. La bande $\nu = 561 \text{ cm}^{-1}$ n'a pas été attribuée.

Les analyses par XANES et EXAFS confirment que le « complexe Pu(IV) 455 nm » est bien un complexe de Pu(IV) dont la formule chimique pourrait être $\text{Pu(IV)}_{4+n}(\text{O})_x(\text{O}_2)_y\text{OH}_z$, incluant également des ions nitrate NO_3^- dans la structure dont le mode de coordination reste à préciser. En ajoutant de l'acide nitrique, ce complexe se décompose. Cette espèce évolue lentement, à l'échelle de plusieurs mois, vers la formation de colloïde de plutonium.

III.A.2. Chimie redox du système peroxyde d'hydrogène – Pu

La spéciation des ions Pu avec le peroxyde d'hydrogène dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux dont l'état d'oxydation initial du Pu, les concentrations initiales en Pu et en peroxyde d'hydrogène ainsi que la nature des contre-ions présents en solution, de l'acidité et de la température.

Ainsi, cette partie se restreindra à décrire les réactions d'oxydo-réduction entre les ions plutonium : Pu^{3+} , Pu^{4+} et PuO_2^{2+} avec le peroxyde d'hydrogène en milieu acide nitrique concentré, $[\text{HNO}_3] > 0,5 \text{ M}$, de manière à s'affranchir de la formation des hydroxydes et colloïdes de plutonium [56].

- **Réduction de PuO_2^{2+} en Pu^{4+}**

La réduction de PuO_2^{2+} en Pu^{4+} par le peroxyde d'hydrogène est une réaction qui a fait l'objet de plusieurs études en raison de son application industrielle dans l'ajustement de l'état d'oxydation du PuO_2^{2+} en Pu^{4+} au préalable des cycles de purification du Pu [58,85,86,102].

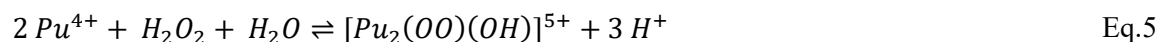
Le mécanisme de réduction passe dans un premier temps par la réduction de PuO_2^{2+} en PuO_2^+ [58,85,86] suivie de la dismutation de PuO_2^+ en PuO_2^{2+} et Pu^{4+} [83,103], celle-ci étant favorisée en milieu acide avec une dépendance de premier ordre sur la concentration en ion H^+ [83].

- **Réaction de réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+}**

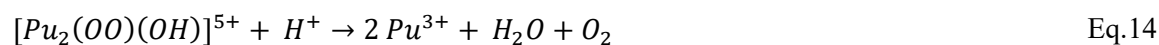
Connick et McVey [61] indiquent que Pu^{4+} est réduit par le peroxyde d'hydrogène en Pu^{3+} avec des cinétiques mesurables en milieux acide chlorhydrique, acide perchlorique et acide nitrique. En milieu acide sulfurique, la formation des complexes solubles de sulfate de Pu(IV) ralentit, voire empêche, la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} , du fait du pouvoir fort complexant des ions sulfate [46].

Par ailleurs, Connick et McVey indiquent que la réaction de réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} n'est pas complète car la réaction d'oxydation du Pu^{3+} en Pu^{4+} par le peroxyde d'hydrogène intervient lorsque la concentration en Pu^{3+} augmente [61].

Le mécanisme de réduction de Pu^{4+} en Pu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène peut en partie avoir lieu par la formation intermédiaire des complexes peroxo solubles de Pu(IV) marron [Eq.7] et rouge [Eq.8] dont les réactions de formation sont rappelées ci-dessous,



La réaction de décomposition du complexe marron conduit à la formation de Pu^{3+} dans le milieu réactionnel selon la réaction [Eq.14],

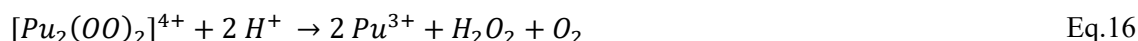


Mazumdar *et al.* [94] ont étudié la vitesse de la réaction de décomposition du complexe marron en milieu acide perchlorique 1,5 M ($k_2 = (1,40 \pm 0,14) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C).

Ils ont vérifié que la quantité de Pu^{3+} formée est le double de la quantité de complexe soluble marron décomposée. La loi de vitesse suit un ordre 1 par rapport à la concentration en complexe soluble et par rapport à la concentration en acide.

La décomposition du complexe rouge devrait également conduire à l'obtention de Pu^{3+} , cependant, aucune information n'est disponible dans la littérature concernant les cinétiques de formation et de décomposition du complexe rouge.

Par analogie avec la réaction de décomposition du complexe marron, la réaction de décomposition du complexe rouge pourrait s'écrire selon la réaction [Eq.16],



D'ailleurs, les travaux de Mazumdar *et al.* [94], d'Ekstrom et McLaren [62] et de Newton et Baker [60] suggèrent une réaction de réduction de Pu^{4+} en Pu^{3+} passant par le complexe marron comme intermédiaire.

En revanche, Koltunov *et al.* [60] et Balakrishnan et Mazumdar [93] indiquent que la réaction de réduction pourrait mettre en jeu les radicaux $HO\cdot$ et $HO_2\cdot$.

Plus précisément, Koltunov *et al.* [60] ont montré qu'en milieu acide nitrique et en présence d'un fort excès en peroxyde, la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} est du premier ordre par rapport à la concentration en Pu^{4+} , suggérant un mécanisme réactionnel faisant intervenir le radical perhydroxyle $HO_2\cdot$ selon les réactions suivantes [Eq.17 - Eq.18],



Toutefois, Koltunov *et al.* [60] mentionnent qu'un second ordre par rapport à la concentration en Pu^{4+} est constaté dans le cas d'un faible excès en peroxyde d'hydrogène (~ 3). Dans ce cas, la cinétique serait cohérente avec un mécanisme passant par le complexe soluble marron.

En outre, Gourisse [104] rapporte qu'en milieu acide perchlorique et acide chlorhydrique, tant qu'il reste du peroxyde d'hydrogène, la vitesse de la réduction directe du Pu^{4+} en Pu^{3+} selon la réaction [Eq.19] est négligeable devant la vitesse de décomposition du complexe marron selon la réaction [Eq.14].



Ainsi, le mécanisme de la réduction des ions Pu^{4+} en Pu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène dépend de la nature du milieu et du rapport molaire entre le peroxyde d'hydrogène et le plutonium.

- **Réaction d'oxydation du Pu^{3+} en Pu^{4+}**

La réaction d'oxydation des ions Pu^{3+} en Pu^{4+} par le peroxyde d'hydrogène en milieu sulfate et perchlorate a été étudié par Mazumdar et Vaidyanathan [59]. La réaction d'oxydation s'écrit selon l'équation [Eq.20], et la loi de vitesse associée est donnée par la relation [Eq.21],



$$\frac{-d([Pu^{3+}])}{dt} = k_3 [Pu^{3+}]^2 [H_2O_2] \quad \text{Eq.21}$$

La constante de vitesse en milieu acide perchlorique 1,2 M et acide sulfurique 0,2 M à 28 °C est égale à $k_3 = 5 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ pour $[\text{Pu}^{3+}]_0 = 5 \text{ mM}$.

Le mécanisme proposé pour expliquer la réaction d'oxydation suggère la formation d'un complexe de peroxyde de Pu(III), de manière analogue aux complexes solubles des peroxydes de Pu(IV), de formule chimique hypothétique, $[\text{Pu(III)(OO)Pu(III)(OH)}]^{3+}$. Toutefois, l'existence de complexes solubles de peroxyde de Pu(III) reste à démontrer, aucune preuve expérimentale n'étant fournie par les auteurs [59].

Une fois que le rapport molaire $[\text{Pu}^{4+}] / [\text{Pu}^{3+}]$ atteint 0,3, la vitesse d'oxydation diminue et la réaction de réduction devient prépondérante.

- **Equilibre stationnaire du rapport $\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$ en présence de peroxyde d'hydrogène**

Un état d'équilibre stationnaire est atteint lorsque les vitesses des réactions d'oxydation du Pu^{3+} et de réduction du Pu^{4+} s'égalisent, conduisant à la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. La stabilisation du rapport molaire $[\text{Pu}^{4+}] / [\text{Pu}^{3+}]$ dépend de l'acidité expérimentale ainsi que de la nature chimique des contre-ions présents en solution [61].

À l'état stationnaire, le système réactionnel peut être décrit par les deux réactions suivantes [Eq.19 - Eq.20] :



En sommant [Eq.19] et [Eq.20], il vient la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène [Eq.3]



Balakrishnan et Mazumdar [93] ont montré que **la valeur prise par le rapport molaire $[\text{Pu}^{4+}] / [\text{Pu}^{3+}]$ lorsque l'état stationnaire est atteint dépend du milieu réactionnel et des conditions mises en œuvre**. Par ailleurs, toutes conditions identiques, ils notent que la valeur du rapport molaire $[\text{Pu}^{4+}] / [\text{Pu}^{3+}]$ obtenue une fois l'état stationnaire atteint soit par réduction de Pu^{4+} , soit par oxydation de Pu^{3+} est la même.

III.B. Chimie des sels insolubles de peroxyde de Pu

III.B.1. Données physico-chimiques sur les complexes insolubles de peroxyde de Pu(IV)

En raison de leur faible stabilité, peu d'information est disponible sur les propriétés et la composition chimique des complexes insolubles de peroxyde de Pu(IV). Néanmoins, la composition chimique des sels semble dépendre des conditions chimiques initiales pour une même structure donnée [46,105].

- **Domaine de précipitation apparent du sel de peroxyde de Pu(IV)**

La précipitation de peroxyde de Pu(IV) a lieu par effet de sel. L'espèce d'intérêt, le cation Pu^{4+} , chargée positivement, est complexée par le peroxyde déshydrogéné, OO^{2-} , ligand anionique. Les contre-ions présents dans le milieu réactionnel complexant initialement le cation Pu^{4+} peuvent être incorporés dans la structure du précipité. Les ions nitrate, chlorure et sulfate ont été détectés dans les précipités, à l'exception des contre-ions perchlorate [12,64–66].

La littérature indique que lorsque les concentrations en Pu^{4+} et en peroxyde d'hydrogène sont suffisamment élevées, un complexe insoluble vert précipite. Aucune émission gazeuse de dioxygène étant détectée durant la réaction de précipitation, le degré d'oxydation du plutonium au sein du précipité est considéré comme étant égal à +IV. Le degré d'oxydation du plutonium a été vérifié par titrage potentiométrique des ions Pu sur des solutions acidifiées dans lesquelles le précipité a été dissous [12,44,64–66].

Dans le cadre de l'étude de la formation du sel de peroxyde de Pu(IV) à partir de la réduction du PuO_2^{2+} en Pu^{4+} , **Maillard et Adnet [58] ont évalué le domaine de précipitation apparent du peroxyde de Pu(IV)** en fonction de la concentration en acide nitrique et du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(VI)}]$ pour différentes valeurs de concentration initiale en Pu(VI) allant de 0,01 à 1 M (Figure n° 9).

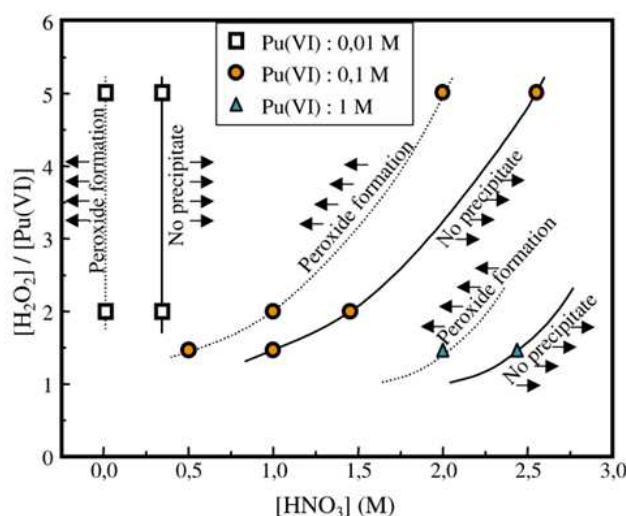


Figure n° 9 _ *Domaine de précipitation apparent du sel de peroxyde de Pu(IV) (Maillard et Adnet) [58]*

Le degré d'oxydation initial du plutonium étant +VI, le résultat de leur étude n'est pas directement transposable au système $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Pu}^{4+}$ car la réduction du PuO_2^{2+} en Pu^{4+} a consommé une partie du peroxyde d'hydrogène [58,85,86].

Toutefois, il apparaît que l'augmentation des concentrations en Pu(VI) et en peroxyde d'hydrogène accroît le domaine de précipitation du sel de peroxyde de Pu(IV).

- **Description des compositions chimiques rapportées**

La première mention d'un précipité de peroxyde de Pu est rapportée en 1949 par Cunningham et Werner [106]. **Ils proposent $\text{Pu}(\text{O}_2)_2$ comme formule chimique du peroxyde de Pu** et ont estimé une solubilité de peroxyde de Pu égale à $2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acide nitrique 1 M et peroxyde d'hydrogène 6 M. Cette formule chimique est encore utilisée ponctuellement pour décrire le sel de peroxyde de Pu(IV) [107]. Cependant, la grande majorité des auteurs s'accordent sur le fait qu'il ne s'agit pas d'une espèce stœchiométrique en peroxyde [12,64–66].

En effet, plusieurs études [12,64–66] ont examiné les effets du contre-ion, de la température et des impuretés sur la formation du peroxyde de Pu(IV). **Leurs auteurs s'accordent sur un nombre d'équivalent d'oxygène actif par rapport au Pu(IV) égal à 3 approximativement** (au lieu de 4 si le composé avait été stœchiométrique). Cette stœchiométrie a été vérifiée pour des conditions de synthèse variées [64–66]. Plus précisément, Koshland *et al.* [65] indiquent que la solution de lavage, la température de synthèse, la nature du contre-ion présent en solution et la concentration en Pu^{4+} ne modifient pas la valeur du rapport $\text{O}^-/\text{Pu} = 3$. Toutefois, à température ambiante, une réduction du rapport $\text{O}^-/\text{Pu} = 3$ à 2 est observée sur les précipités séchés et le rapport continue à baisser avec une prolongation du séchage sous vide.

À la lumière de cette information, **la formule chimique $\text{Pu}_2\text{O}(\text{O}_2)_3$, aboutissant à un sel neutre, est proposée dans plusieurs travaux** [12,44,91,108]. Celle-ci comprend un groupement oxyde (également appelé groupement oxo), O^{2-} , et trois groupements peroxo, O_2^{2-} . En outre, les travaux d'Emonin, rapportés par Cuillerdier [45], ont montré que le sel de peroxyde semble être une espèce très hydratée, la formule chimique empirique, **$\text{Pu}_2\text{O}(\text{O}_2)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$** , étant proposée.

Par ailleurs, du fait de la réaction parasite de réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène, **un composé à base de Pu(III) et de Pu(IV), noté $\text{Pu}_4(\text{O}_2)_7$ est rapporté** [2]. Toutefois, aucune preuve expérimentale n'est disponible pour étayer la présence d'ion Pu(III) au sein du précipité., **la majorité des auteurs s'accordant sur la présence unique de Pu(IV) au sein du précipité** [12,64–66].

D'autres auteurs prennent en compte les contre-ions dans l'écriture de la formule chimique du sel de peroxyde de plutonium [64–66]. Hopkins, ayant synthétisé un précipité de peroxyde de Pu(IV) à partir d'une solution d'acide nitrique 1 M, indique que les composés lavés avec l'acide sulfurique ou avec un mélange éthanol-acétone présentent un rapport O^-/Pu égale à environ 3,36 ou 3,06 respectivement [66]. **Il précise que des groupements nitrate, des groupements hydroxyle ou des atomes d'oxygène de type oxo, peuvent être inclus dans le précipité pour équilibrer les charges.** Ainsi, il propose la formule chimique empirique, **$\text{Pu}(\text{R})_{4-x}(\text{O})_x$** , avec x le nombre d'oxygène de type peroxyde, O, et 4-x, le nombre d'anions, R.

En outre, plusieurs synthèses ont été réalisées par Hamaker et Koch [64] en milieu acide sulfurique 1 M, acide nitrique 1 M et acide chlorhydrique 1 M à différentes températures, les précipités obtenus étant lavés à l'eau et puis, séchés sous vide. **Les teneurs en sulfate, en nitrate, en chlorure et en peroxyde dans les précipités ont été mesurées pour établir leurs formules chimiques empiriques.** En milieu acide nitrique, le rapport O⁻/Pu moyen est égale à 3,1. Le Tableau n° 4 récapitule les formules chimiques empiriques déterminées par les auteurs dans les différents milieux. Une contamination récurrente en sulfate, apportée par leur solution mère de peroxyde d'hydrogène, est constatée dans les précipités de peroxy-nitrate et peroxy-chlorure.

Milieu de synthèse	Formule chimique empirique
[H ₂ SO ₄] = 1 M	$\text{Pu}^{4+} (\text{O}^-)_{2,68-2,85} (\text{SO}_4^{2-})_{0,32-0,33} (\text{NO}_3^-)_{0,00-0,04} (\text{O}^{2-})_{0,24-0,34} \cdot 2,06 - 2,68 \text{ H}_2\text{O}$
[HNO ₃] = 1 M	$\text{Pu}^{4+} (\text{O}^-)_{2,61-3,52} (\text{SO}_4^{2-})_{0,05-0,14} (\text{NO}_3^-)_{0,06-0,33} (\text{O}^{2-})_{0,06-0,46} \cdot 1,65 - 2,68 \text{ H}_2\text{O}$
[HCl] = 1 M *	$\text{Pu}^{4+} (\text{O}^-)_{2,24-2,54} (\text{SO}_4^{2-})_{0,02} (\text{Cl}^-)_{0,45-0,47} (\text{O}^{2-})_{0,48-0,63} \cdot 3,0 - 3,1 \text{ H}_2\text{O}$

Tableau n° 4 _ Composition des sels de peroxyde de Pu(IV) obtenus en milieu HNO₃, H₂SO₄ et HCl, * = teneur peroxyde est plus faible en raison d'une dégradation accélérée du précipité (Hamaker et Koch [64])

Il convient de souligner que **la stœchiométrie en oxygène de type oxyde, O²⁻, dans le sel est avancée par Hamaker et Koch pour assurer la neutralité des charges, sans toutefois que les auteurs puissent en garantir la véracité** [64]. De plus, ils notent qu'à conditions de synthèse égales, les nombres d'oxygène de type oxyde ne sont pas égaux, ce qui peut être induit par une variabilité des teneurs en contre-ion et en peroxyde au sein de leurs précipités.

- **Propriétés structurales des sels de peroxyde de Pu(IV)**

Les précipités d'Hamaker et Koch [64] et de Koshland *et al.* [65] ont été caractérisés par diffraction X par Zachariasen. **Deux phases de symétries différentes ont été détectées : une phase de symétrie hexagonale 2 D de paramètre de maille $a = 4,00$ (2) Å sans que le paramètre de maille c ne soit précisé, et une phase de symétrie cubique à face centrée (*cfc*) de paramètre de maille $a = 16,5$ (1) Å.** Par ailleurs, il n'y a pas de différence entre les composés séchés et humides. Il convient de noter qu'aucun diffractogramme de sel inorganique de peroxyde de Pu(IV) n'est disponible dans la littérature.

Concernant la phase cubique *cfc*, Hamaker et Koch [64] notent que celle-ci est formée pour les composés peroxy-nitrate, peroxy-chlorure et peroxy-sulfate sans modification de la structure du précipité. Ce résultat suggère que les contre-ions présents dans le précipité de symétrie cubique sont sous une forme amorphe ou sous une forme adsorbée. Leary *et al.* [12,44] notent que **le rapport O⁻ / Pu est égal à $3,03 \pm 0,04$** sur les composés humides et séchés. Ils font l'hypothèse que le dernier équivalent de charge est compensé soit par un oxygène de type oxyde, soit par un contre-ion.

Les analyses indiquent que les quantités de contre-ion sont généralement inférieures à un équivalent par mole de Pu(IV) et qu'au vu du caractère colloïdal de la phase, les contre-ions sont probablement présents dans le sel dans un état adsorbé. Ils en concluent que la formule chimique empirique de la phase *cfc* est $\text{Pu}_2\text{O}(\text{O}_2)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, dont une représentation est proposée à la Figure n° 10. Cette représentation structurale respecte le rapport $\text{O}^- / \text{Pu(IV)} = 3$ déterminé expérimentalement. Le rapport $\text{O}^{2-} / \text{Pu(IV)} = 1$, représenté par les ponts oxo, a été avancé pour assurer la neutralité de charge du précipité, sans toutefois qu'aucune preuve expérimentale ne confirme cette hypothèse.

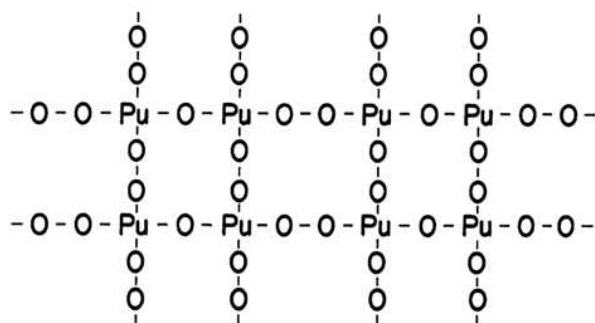


Figure n° 10 _ Représentation structurale de la phase cubique *cfc* du sel de peroxyde de Pu(IV) (Leary *et al.*) [44]

Il a été remarqué que la filtrabilité de la poudre ayant une symétrie cubique *cfc* est bien plus faible que celle de la phase hexagonale, imputable à son caractère colloïdal. Cette différence de filtrabilité entre les deux phases explique pourquoi la phase hexagonale est préférentiellement précipitée dans le cadre des procédés industriels de synthèse de peroxyde de Pu(IV) (chapitre 1, partie III.B.2).

Dans le cas du précipité de symétrie hexagonale, Hamaker et Koch [64] indiquent que les contre-ions peuvent faire partie intégrante du cristal. Leary *et al.* [12,44] ont montré que pour la **phase hexagonale**, le rapport O^- / Pu est égal à $3,37 \pm 0,11$ pour le composé non-séché contre $3,02 \pm 0,07$ pour le précipité sec. Celle-ci contient des quantités plus élevées de contre-ion sulfate et chlorure que la phase cubique.

À ce jour, aucune représentation de la structure de la phase hexagonale n'est proposée dans la littérature. Néanmoins, Hamaker et Koch [64] représentent la symétrie hexagonale suivant des couches d'atomes Pu(IV) complexés par des molécules de peroxyde, stabilisées entre elles par les contre-ions présents en solution, mais également par des anions du type perhydroxyle, HOO^- , oxyde, O^{2-} , ou encore hydroxyle, HO^- , et par de l'eau. Ils indiquent que la diversité de la composition en anions entre les couches de peroxyde de Pu(IV) peut expliquer la variabilité du rapport O^- / Pu . La présence d'anion perhydroxyle ou peroxyde entre les couches hexagonales pourrait induire l'augmentation du rapport O^- / Pu , sans pour autant modifier la symétrie du composé.

En outre, ils notent que l'absence de précision sur la valeur du paramètre de maille *c* pourrait provenir d'un manque de régularité dans la direction perpendiculaire aux plans hexagonaux, attribuable à la forte variabilité de la composition en anion entre les couches hexagonales [64].

Par ailleurs, un sel de peroxyde de Th(IV) ($a = 4,15 \pm 0,02$ Å, c non-précisé), isotype avec le sel de peroxyde de Pu(IV) de symétrie hexagonale [64,65], et deux formes cristallisées de sels de peroxyde de neptunium(IV), isotopes à celles du sel de peroxyde de Pu(IV), sont mentionnés dans la littérature [67,109].

La première phase, synthétisée à une faible acidité, $[\text{HNO}_3] = 1$ M, est considérée comme isotype de la phase cubique *cfc* du peroxyde de Pu(IV) (paramètre de maille $a = 17$ Å). La deuxième phase, synthétisée à une plus forte acidité nitrique, $[\text{HNO}_3] = 4$ M, est considérée comme étant presque identique à la phase hexagonale du peroxyde de Pu(IV) [67] (paramètres de maille a et c non-précisés). Dukes et Burney [109] indiquent que les rapports $\text{O}^-/\text{Np(IV)}$ sont égaux à 2,9 et 3,3 pour les phases potentiellement cubique et hexagonale respectivement, ce qui est cohérent avec les rapports $\text{O}^-/\text{Pu(IV)}$ mesurés pour les sels de peroxyde de Pu(IV) [64–66]. **Cependant, les diffractogrammes des sels de peroxyde de Th(IV) et de Np(IV) ne sont pas inclus dans leurs études.**

En milieu carbonate à une acidité plus faible, voire à la neutralité, des sels cristallisés de peroxy- carbonate de Pu(IV) et d'alcalin, de formules chimiques $\text{M}_8[(\text{CO}_3)_3\text{Pu}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-O}_2)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, avec $\text{M} = \text{Na}^+$ ou K^+ , ont été synthétisés par Runde *et al.* [92] et Sweet *et al.* [110], respectivement. Les structures cristallines de ces sels, résolues à partir des monocristaux, présentent une symétrie triclinique $P\bar{1}$, composée de dimères de Pu(IV) liés entre eux par deux molécules de peroxyde pontantes ($\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$). La sphère de coordination est complétée par six groupements carbonate, CO_3^{2-} , bidentates (Figure n° 11).

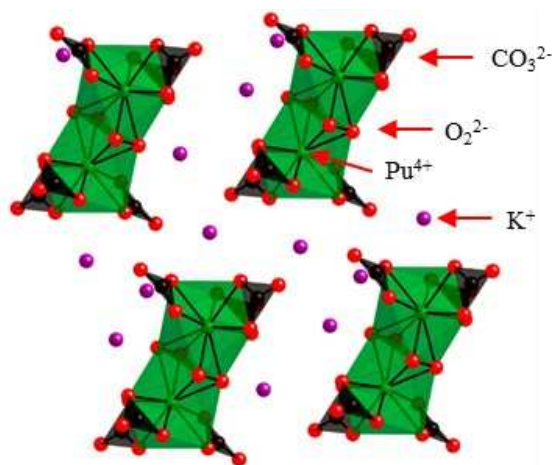


Figure n° 11 _ Plan *ab* du composé $\text{K}_8[(\text{CO}_3)_3\text{Pu}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-O}_2)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté, le composé à base de cérium est isotype [110]

Par ailleurs, les auteurs ont également obtenus des composés isotopes avec l'ion Ce(IV), prouvant le caractère analogue de l'ion Ce(IV) pour l'ion Pu(IV) dans leurs conditions expérimentales [92,110]. De plus, pour les sels de peroxy-carbonates de Pu, il convient de noter que le rapport O^-/Pu est égal à 2, cette valeur étant inférieure à celle mesurée pour les sels peroxyde de Pu synthétisés à plus forte acidité, pour lesquels le rapport moyen O^-/Pu est d'environ 3.

- **Paramètres déterminant la structure des sels de peroxy-nitrate de Pu(IV)**

Hamaker et Koch [64] indiquent qu'il n'a pas été possible de déterminer les conditions d'obtention des deux phases cristallines des sels de peroxyde de Pu(IV) à partir de leurs résultats expérimentaux. **Ainsi, Leary [12] a été le premier à mettre en évidence l'impact de l'acidité totale et de la nature des contre-ions sur la structure cristalline du peroxyde de Pu(IV).**

Il a évalué les effets des contre-ions nitrate, chlorure, sulfate et perchlorate et de l'acidité, pour une gamme allant de 0,45 M à 4,1 M, sur la nature de la phase cristalline. **Il note que la valeur de l'acidité totale est un paramètre déterminant la phase cristalline du précipité** [12,44]. La phase hexagonale est systématiquement obtenue pour une acidité totale supérieure à 2 M tandis que la phase *cfc* est favorisée à plus faible acidité, ~ 0,5 M. Un mélange des deux phases est obtenu à 1 M en acidité totale.

Il note que la nature de la phase dans laquelle le précipité cristallise ne semble pas être fortement impactée par la nature du contre-ion ou par la valeur du rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu(IV)]$. Cependant, la phase *cfc* semble être favorisée lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente, celle-ci étant stabilisée jusqu'à environ 2,8 M en acide. En revanche, il apparaît que la phase hexagonale pourrait être favorisée par une concentration en sulfate élevée. **Cependant, l'impact des ions sulfate sur la phase du précipité de peroxyde de Pu(IV) reste ouvert à discussion** [88].

En outre, à une acidité constante de 0,48 M, l'augmentation de la teneur en ion perchlorate de 0,25 M à 4 M induit un changement de phase de cubique à hexagonale. Pour autant, aucun groupement perchlorate n'a été détecté dans le précipité formé en présence de 4 M d'ions perchlorate et il n'a pas pu être séché sans destruction [12].

- **Signatures spectrales Infrarouge des sels**

Bien que Leary [12] n'ait pas publié les spectres infrarouge des deux phases, il signale des différences entre les deux spectres, pouvant être attribuées à une modification de la nature de liaison Pu-O. Il ne fait pas mention des bandes d'absorption spécifiques aux groupements contre-ion, dont il a montré l'existence par dosage chimique.

Ainsi, la phase *cfc* présente une bande à $\nu = 834 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ alors que la phase hexagonale possède deux bandes d'absorption à $\nu = 861 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$. Leary [12] attribue les deux bandes à $\nu = 834 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 861 \text{ cm}^{-1}$ à la liaison O-O et la bande $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$ à la liaison O-H d'un groupement perhydroxyle.

Il indique que la phase *cfc* ne semble pas contenir de groupement perhydroxyle. Cette hypothèse a été confirmée par l'une de ses expériences de synthèse menée avec du peroxyde de deutérium, D_2O_2 (84 %), aucune modification des positions des bandes d'absorption n'ayant été observée.

Par ailleurs, Johnson et Vejvoda [111] utilisent les bandes d'absorption infrarouge des groupements nitrate et sulfate pour identifier les précipités de peroxydes de Pu(IV). Selon leur étude [111], les bandes à $\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 1103 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux groupements nitrate et sulfate respectivement, sont détectées sur leurs sels de peroxy-nitrate et de peroxy-sulfate de Pu(IV).

En outre, aucune étude de spectroscopie Raman des sels de peroxyde de Pu(IV) n'est mentionnée dans la littérature.

- **Solubilité des sels de peroxyde de Pu(IV)**

La dissolution totale des sels de peroxyde de Pu(IV) est rapportée pour des acidités nitrique d'environ 7 M, ce qui en fait des composés de choix pour la purification du Pu(IV) [112,113] et pour des doubles recristallisations [45]. **En revanche, la littérature s'accorde pour indiquer que les sels de peroxyde de Pu(IV) sont insolubles pour une concentration en acide inférieure à 5 M [5,89].**

En effet, Ganivet [89] montre qu'à 5,2 M en acide, la solubilité apparente du Pu est égale à $1,19 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que celle-ci chute à $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une acidité de 4,2 M. La solubilité diminue fortement avec l'abaissement de l'acidité et lorsque le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ augmente [45] (Figure n° 12, A).

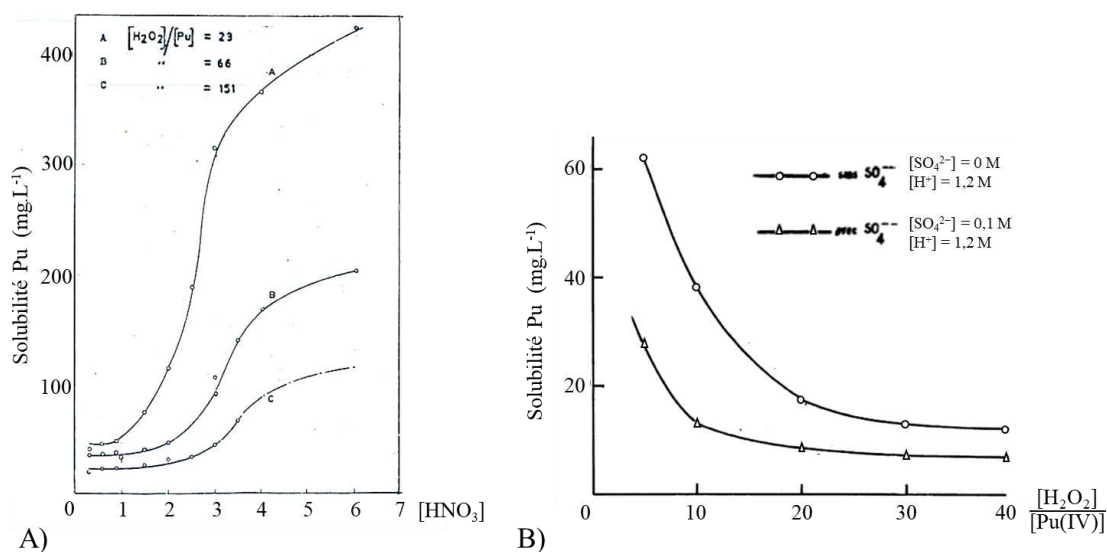


Figure n° 12 _ A) Solubilité apparente en Pu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction de l'acidité nitrique et du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ (Cuillerdier) [45], B) Solubilité apparente en Pu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ et de la présence d'ions sulfate (Ganivet) [89]

De plus, l'ajout d'ion sulfate réduit la solubilité apparente des sels de peroxyde de Pu(IV) [89], celle-ci diminuant de 13 à $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en absence et en présence d'ions sulfate respectivement.

Par ailleurs, pour une acidité totale constante $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, la solubilité apparente du Pu semble dépendre de la nature du contre-ion d'après les études d'Hamaker et Koch [64]. En effet, la solubilité apparente Pu varie de 3,3 à $10,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu sulfate, de 15 à $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu nitrate et de 153 à $245 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu chlorure [64].

D'ailleurs, Leary [12] note que la solubilité apparente du Pu pour des synthèses du sel de symétrie cubique menées avec une acidité $[H^+] = 0,5 \text{ M}$, s'étend de 6 à $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que pour un essai ayant abouti à l'obtention d'un sel de symétrie hexagonale mené à une acidité $[H^+] = 4 \text{ M}$, la solubilité apparente du Pu est de $266 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. À première vue, ce résultat semble indiquer que la phase hexagonale est plus soluble que la phase cubique. **Cependant, il n'est pas possible de déterminer si l'accroissement de la solubilité apparente du Pu est imputable à un changement de symétrie ou à l'effet de l'augmentation de l'acidité seule.**

De manière générale, les auteurs ne font pas de distinction entre la phase cubique et la phase hexagonale lors de la mesure de la solubilité apparente du Pu.

- **Décomposition thermique des sels**

Moseley et Wing [114] ont caractérisé un sel de peroxy-nitrato-sulfate de Pu(IV) par ATG, l'atmosphère de calcination n'étant pas renseignée. À noter que, préalablement à sa calcination, le sel de peroxy-nitrato-sulfate a été séché une heure à une température comprise entre 120°C et 140°C , conduisant à l'observation d'une perte de masse nulle jusqu'à environ $T = 140^\circ\text{C}$ (Figure n° 13).

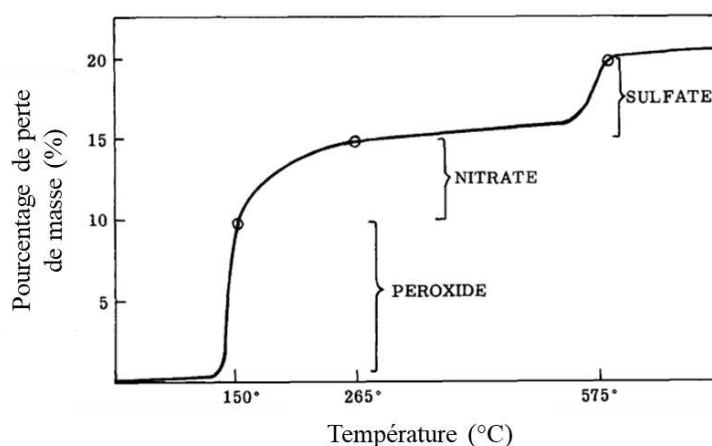


Figure n° 13 _ ATG d'un sel de peroxy-nitrato-sulfate de Pu(IV) séché préalablement à environ 120°C - 140°C , avec une rampe de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosphère non-précisée (Moseley et Wing) [114]

Ni la perte de masse, ni l'atmosphères de séchage ne sont rapportées dans leur rapport. Selon Moseley et Wing [114], le départ des groupements peroxyde intervient à 150°C , les départs des groupements nitrato et des groupements hydroxyle (**non-précisés sur la Figure n° 13**) interviennent entre 150°C et 300°C et le départ des groupements sulfate a lieu à partir de 575°C . Une température de calcination de 1000°C est nécessaire pour réduire la teneur en sulfate à niveau inférieur à $0,1 \%$.

La perte de masse finale est de 20% , sans prendre en compte la perte de masse liée au séchage préalable. Ainsi, il n'est donc pas possible de remonter à la perte de masse totale du sel hydraté.

Par ailleurs, une étude ATG d'un sel de peroxy-nitrate de Pu a été menée par Moseley et Robison, rapportée par Cuillerdier [45] (Figure n° 14). À l'exception de la valeur d'acidité nitrique utilisée pour la synthèse, 3,5 M, aucune autre information concernant les conditions opératoires n'est précisée.

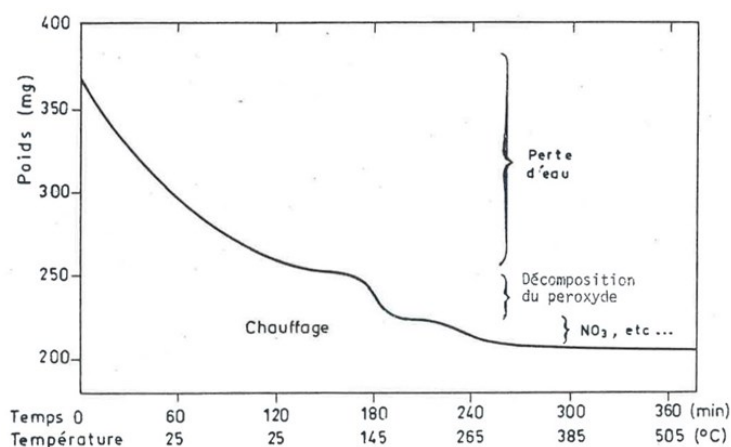


Figure n° 14 _ ATG d'un sel de peroxy-nitrate de Pu(IV), rampe en température $2,4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosphère de calcination inconnue (Moseley et Robison) tirée de Cuillerdier [45]

La perte de masse finale du sel de peroxy-nitrate est d'environ 39 % massique. D'après les auteurs, la perte de masse observée entre 25°C et 135°C ($\sim 29\%$) est attribuée à l'élimination des molécules d'eau. La rapide perte de masse ($\sim 7\%$) entre 135°C et 170°C est imputable à la décomposition des groupements peroxyde. Les groupements nitrate et hydroxyde se décomposent entre 210°C et 290°C (perte de masse $\sim 3\%$). Moseley et Robison indiquent que la calcination du sel de peroxy-nitrate de Pu conduit à l'obtention de l'oxyde PuO_2 à partir de 300°C .

Néanmoins, cette température d'obtention de PuO_2 est plus faible que celle mentionnée par Martella *et al.* [91], qui mentionnent que l'oxyde PuO_2 est obtenu par calcination du sel de peroxy-nitrate de Pu(IV) à 450°C pendant 2 heures.

III.B.2. Procédés industriels de conversion Pu par voie peroxyde d'hydrogène

Ce bilan bibliographique recense les procédés de précipitation développés aux Etats-Unis à Los Alamos par Leary *et al.* [44], à Savannah Rivers par Mainland *et al.* [5] et à Rocky Flats par Hagan et Miner [90,115] et par Martella *et al.* [91,116], ainsi qu'en France par Ganivet [89]. La très grande majorité des procédés développés en France ou aux Etats-Unis ont été mis au point afin d'obtenir du plutonium métal, le peroxyde de Pu étant un intermédiaire réactionnel.

Le Tableau n° 5 renseigne les valeurs des concentrations mères utilisées et les conditions opératoires des procédés de Leary *et al.* [44], de Ganivet [89], de Mainland *et al.* [5] et de Martella *et al.* [91] à des fins de comparaison.

Références		Leary <i>et al.</i> (1959) [44]	Ganivet (1960) [89]	Mainland <i>et al.</i> (1961) [5]	Martella <i>et al.</i> (1984) [91]
Stade de développement		Pilote : 354 g de PuO ₂ ²⁺	Pilote : 300 g de Pu ⁴⁺	Pilote : 700 g de Pu ³⁺	Labo : 5 g de Pu ⁴⁺
Type de procédé		Batch	Batch	Batch	Batch et continu
Solution mère	[Pu]	88,43 g·L ⁻¹ ↔ 0,37 M	8,4 - 16,7 g·L ⁻¹ ↔ 35 – 70 mM	64,815 g·L ⁻¹ ↔ 0,271 M	57,4 g·L ⁻¹ ↔ 0,24 M
	[HNO ₃]	2,7 M	0,9 M	4,7 M	4 M
	[H ₂ SO ₄]	0,15 M	0,1 M	ø	ø
	[NH ₂ SO ₃ H]	ø	ø	0,3 M	ø
Solution mère	[H ₂ O ₂]	30 % - 9,79 M (0,2 L réduction + 2,1 L précipitation)	30 % - 9,79 M	50 % - 18,7 M (1,3 L lent + 4,2 L rapide)	35 % - 11,43 M
Ajustement valentiel	Rapport [H ₂ O ₂] / [Pu]	1,54	ø	8,3	ø
	Temps de mélange	1 heure	ø	Correspondant au temps d'ajout du peroxyde	ø
	Température	25°C	ø	15°C	ø
Précipitation	Acidité initiale	[HNO ₃] = 1,7 M	[HNO ₃] = 0,6 M	[HNO ₃] = 3,1 M	[HNO ₃] = 2,83 M
		[H ₂ SO ₄] = 0,095 M	[H ₂ SO ₄] = 0,066 M	[NH ₂ SO ₃ H] = 0,2 M	ø
	Débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène	Lent uniforme V = 100 mL·min ⁻¹	Lent début (100 mL·min ⁻¹) et puis rapide (500 mL·min ⁻¹)	Lent (non-précisé) jusqu' 2 M (R = 8) et puis rapide (non-précisé) jusqu'à 6 M (R = 35)	Lent uniforme V = 1 mL·min ⁻¹
	T°C ajout H ₂ O ₂	10°C	25°C	15°C	22°C - 24°C
	[Pu(IV)]	56,15 g·L ⁻¹ ↔ 0,235 M	7 - 10 g·L ⁻¹ ↔ 0,03 - 0,042 M	43 g·L ⁻¹ ↔ 0,18 M	40,6 g·L ⁻¹ ↔ 0,17 M
	[H ₂ O ₂]	3,3 M	3 M	6,3 M	3,3 M
	Rapport [H ₂ O ₂] / [Pu]	14	71 - 100	35	20
	Temps de murissement	30 minutes	2 h agitation et 10 h décantation	30 minutes	30 minutes
	Rendement	99,5 %	99,9 %	99,7 %	99,6 % - 99,8 %
	Solubilité apparente Pu	~ 40 mg·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹	~129 mg·L ⁻¹	80 - 150 mg·L ⁻¹
Séparation liquide/solide		Filtration à T = 10°C	Filtration	Filtration à T = 6°C	Filtration
Lavage	#1	H ₂ O ₂ (2 %) 0,5 L (x 6)	H ₂ O ₂ (2%) 0,5 L (x 2)	H ₂ O ₂ (2%) 1,5 L (x 4)	Eau
	#2	EtOH, 0,25 L (x 2)	EtOH, 1 L (x 2)	Non-renseigné	Non-renseigné
Séchage	#1	Air sec	Sous vide, 90°C - 100°C	1) Air sec, T = 25°C, 2h - 3h	Non-renseigné
	#2	Non-renseigné	Non-renseigné	2) Air sec, T = 55°C, 2h	Non-renseigné
Calcination	Atmos., T°C, temps	Non-renseigné	Non-renseigné	Air, 1000°C	Air, 450°C, 2 h

Tableau n° 5 – Comparatif des procédés de synthèse de sel de peroxyde de Pu(IV) mentionnés dans la littérature [5,44,89,91] atmos. = atmosphère

Tous les procédés ont en commun l'utilisation d'un excès important de peroxyde d'hydrogène par rapport à la concentration en Pu. L'absence de complexes supérieurs [89] et la procédure de destruction de l'excédent du peroxyde d'hydrogène étant bien définie [42,116], une concentration supérieure à 3 M en peroxyde d'hydrogène est recommandée dans les eaux-mères.

À l'exception du procédé de Ganivet [89] qui emploie une acidité expérimentale faible, $\sim 0,7$ M, les autres procédés américains utilisent **une acidité supérieure ou égale à 2 M en H^+** , avec pour objectif de précipiter préférentiellement le sel de phase hexagonale présentant une meilleure filtrabilité [5,44]. Ganivet [89], bien que n'ayant pas vérifié la structure de ses composés par diffraction des rayons X, a opté pour la précipitation du sel de symétrie cubique *cfc* en présence d'ions sulfate pour améliorer la filtrabilité de la poudre. À noter que Leary *et al.* [44] utilisent également une faible quantité de sulfate afin d'obtenir une meilleure reproductibilité des rendements de précipitation et de filtrabilité.

Toutefois, Mainland *et al.* [5] déconseillent l'emploi d'ions sulfate, engendrant un précipité de densité plus faible ainsi qu'une température de calcination devant être égale ou supérieure à 1000°C. Bien que la solubilité apparente en Pu dans les filtrats est plus élevée sans ion sulfate, elle ne constitue généralement qu'une perte de rendement se limitant à moins de 0,5 %. Ainsi, les procédés plus récents se sont affranchis de l'emploi d'ion sulfate en optimisant certaines conditions opératoires dont notamment, la procédure d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur [5,91,115].

De plus, une concentration expérimentale élevée en Pu est recommandée pour obtenir une réaction de précipitation rapide [5,44]. En effet, 30 minutes de temps de mûrissement sont nécessaires pour des concentrations expérimentales en Pu comprise entre 0,17 M et 0,24 M. L'utilisation de concentrations plus faibles en Pu, 0,03 M - 0,04 M, nécessite un temps de mélange plus long, de 3 heures à 12 heures, comme cela est le cas du procédé de Ganivet [89].

En outre, Hagan et Miner [115], qui ont étudié l'impact de plusieurs paramètres de synthèse sur la solubilité apparente du Pu et l'aptitude à la filtration du précipité, recommandent les conditions de synthèse explicitées au Tableau n° 6.

Paramètre étudié	Valeur recommandée
$[HNO_3]_{\text{expérimental}}$	2,3 à 2,7 M
$[H_2O_2]$	22 moles par mole de Pu(IV)
Impuretés	Présentes
Temps de murissement	30 minutes
Débit d'ajout du H_2O_2	2 moles par min par mole de Pu(IV)
Température	14°C

Tableau n° 6 _ Conditions de synthèse recommandées pour le sel de peroxyde de Pu(IV) par Hagan et Miner [115]

Les auteurs notent que ces recommandations s'appliquent à des procédés **de type batch ou continu**.

III.C. Bilan des caractéristiques des complexes de peroxyde de Pu

D'une part, trois complexes solubles de peroxyde de Pu(IV) dont l'existence a été vérifiée expérimentalement sont répertoriés dans la littérature. Il s'agit des complexes marron et rouge, composés de groupement peroxyde pontant et de pont hydroxyde, ainsi que le composé vert « complexe Pu(IV) 455 nm », qui pourrait correspondre à un peroxo-oxo hydrate de Pu(IV). En milieu acide, la décomposition des complexes solubles marron et rouge induit l'apparition d'ions Pu^{3+} en solution. Néanmoins, les ions Pu^{3+} peuvent être également oxydés en ions Pu^{4+} , de sorte que dans de nombreux cas, la solution finale contient un mélange de Pu^{4+} et de Pu^{3+} . En fait, la composition finale de la solution et les cinétiques de réduction ou d'oxydation des différents ions dépendent de la composition chimique initiale de la solution (degré d'oxydation du plutonium, nature et concentration en l'acide) et des conditions opératoires (concentrations relatives de Pu et de H_2O_2 , température...).

D'autre part, deux phases cristallines de sel de peroxyde de Pu(IV), dont la formation est principalement dirigée par l'acidité du milieu réactionnel, sont rapportées. La structure des sels de peroxyde de Pu(IV) adopte soit une symétrie *cfc*, soit une symétrie hexagonale. La phase *cfc* est stable à une acidité nitrique faible d'environ 0,5 M et présente la caractéristique d'être difficilement filtrable. La formule chimique empirique communément admise à ce jour pour la phase *cfc* est $\text{Pu}_2(\text{O}_2)_3(\text{O})$, incluant un équivalent d'oxygène oxyde, correspondant à un pont oxo. À une acidité nitrique élevée, supérieure à 2 M, la phase hexagonale cristallise, celle-ci ayant une bonne filtrabilité. Cette phase incorpore une quantité de contre- ion plus élevée que la phase cubique *cfc* pouvant être inclus dans la structure du sel et contribuant à sa neutralité. La formule chimique empirique s'approchant d'une description la plus fidèle de cette phase est, $\text{Pu}^{4+}(\text{R}^-)_{4-x}(\text{O}^-)_x$, avec x le groupement peroxyde et 4-x, le nombre d'anions, R^- .

Aucun diffractogramme, spectre infrarouge ou spectre Raman n'est documenté dans la littérature actuelle. En outre, seulement deux études ATG, partiellement décrites, sont rapportées. La calcination du sel de peroxyde de Pu(IV) conduit à l'obtention d'oxyde PuO_2 entre 300°C et 450°C.

Malgré un niveau de connaissance incomplet sur la chimie des sels de peroxyde de Pu(IV), des procédés à l'échelle industrielle ont déjà vu le jour. Si les paramètres de synthèse tels que le débit d'ajout et la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée ainsi que le temps de murissement sont contrôlés précisément, la précipitation peut être quasi-quantitative et aboutir à une poudre présentant une bonne filtrabilité. L'usage d'ion sulfate est déconseillé, induisant une température de calcination très élevée du précipité.

Ainsi, les phénomènes d'oxydation-réduction, conjointement à la formation de complexes solubles de peroxydes de Pu(IV) sont à prendre en compte dans le cadre d'études visant à former le précipité de peroxyde de plutonium. La vérification de l'existence des deux phases cristallines et l'acquisition d'informations sur leurs propriétés physico-chimiques méritent d'être menées pour approfondir les connaissances actuelles fragmentaires et incomplètes.

IV. La chimie des peroxydes de Th(IV)

Comme pour les sels de peroxyde de Pu(IV), plusieurs sels de peroxyde de Th(IV), dont la composition chimique semble dépendre fortement des conditions expérimentales initiales, sont rapportés dans la littérature [105,108,117,118].

IV.A. Chimie des sels insolubles de peroxyde de Th

Le thorium n'absorbant pas dans le domaine du visible, seuls des complexes insolubles de peroxyde de thorium sont recensés dans la littérature. La nature du peroxyde de Th(IV) dépend de l'acidité et de la nature des contre-ions en solution [105].

Les premières mentions de peroxyde de Th(IV) font état d'un composé ayant une formule chimique égale à $\text{Th}_2\text{O}(\text{O}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [108,118] ou pouvant être défini comme un mélange de $\text{Th}(\text{HO}_2)_2(\text{OH})_2$ et de $\text{Th}(\text{HO}_2)_3(\text{OH})$, formés par hydrolyse de $\text{Th}(\text{HO}_2)_4$ [117].

Hasty et Boggs [119,120] indiquent avoir synthétisé un sel de peroxo-chlorure de Th(IV) en solution aqueuse, présentant une texture gélatineuse. Les tentatives de séchage du précipité ont échoué, aboutissant à la décomposition du sel. Ils suggèrent que le sel de peroxo-chlorure de Th(IV) est analogue à la famille des espèces polymériques du type, $[\text{Th}(\text{O})(\text{OH})]_n\text{Th}$, intervenant lors de l'hydrolyse de l'ion Th(IV). Le précipité contiendrait des groupements perhydroxyle [119,120]. Ils proposent la formule chimique empirique suivante, $\text{Th}(\text{O}_2)_{1,1-x}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{1,4+x}(\text{Cl})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{1,8-x}$.

Pour des acidités faibles, $\sim 0,01 \text{ M}$, jusqu'à des acidités nitriques comprises entre $0,3 \text{ M}$ et $1,3 \text{ M}$, Oringer *et al.* [118] ainsi que McTaggart et Mailen [108] avancent la formule chimique empirique $\text{Th}_2\text{O}(\text{O}_2)_3$. Cette formule est similaire à celle du sel de peroxyde de Pu(IV) mentionnée par certains auteurs [12,44,91,108]. Toutefois, les auteurs n'apportent pas de preuve expérimentale concernant l'absence de molécules de nitrate au sein du sel de peroxyde de Th(IV) [108,118].

Pour des acidités comprises entre $0,33$ et $0,40 \text{ M}$, Johnson *et al.* [121] indiquent avoir précipité un composé correspondant à un sel de peroxo-nitrate de Th(IV) avec une formule chimique empirique, $\text{Th}_6(\text{OO})_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. La formation de $3,4 \pm 0,1$ de moles d'ion H^+ a été détectée suite à la réaction de précipitation dans le milieu expérimentale, correspondant à l'acidité libre. Sur le précipité lavé avec de l'eau bouillante et puis, laissé à sécher à l'air ambiant, un rapport OO^{2-}/Th égal à $1,7$ a été mesuré. Cette teneur n'ayant pas évolué jusqu'à 16 jours, suggérant une certaine stabilité du composé. Ils précisent que la composition chimique du sel est indépendante de la concentration en peroxyde d'hydrogène tant que celle-ci est en excès suffisant par rapport à la concentration en ion Th(IV).

Le Tableau n° 7 récapitule les formules chimiques empiriques proposées pour le sel de peroxyde de Th(IV) rapportées dans la littérature.

Milieu de synthèse	Formule chimique empirique	Référence
[HCl] = 0,3 - 0,5 M	$\text{Th}(\text{O}_2)_{1,1-x}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{1,4+x}(\text{Cl})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{1,8-x}$	Hasty et Boggs [120]
[HNO ₃] = 0,01 – 1,3 M	$\text{Th}_2\text{O}(\text{O}_2)_3$	Oringer <i>et al.</i> [118] McTaggart et Mailen [108]
[HNO ₃] = 0,33 – 0,40 M	$\text{Th}_6(\text{O}_2)_{10}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Johnson <i>et al.</i> [121]

Tableau n° 7 – Formules chimiques empiriques de sel de peroxyde de Th(IV) mentionnées dans la littérature [108,118,120,121]

Du point de vue structural, Johnson *et al.* [121] rapportent que le précipité est amorphe aux rayons X. Cependant, ils annoncent qu'il est probablement constitué d'atomes de Th(IV), reliés entre eux par des groupements peroxyde pontants et par des molécules d'eau liées par liaison hydrogène. Des groupements nitrate peuvent être présents en bout de chaîne. Du fait que la formation du sel a lieu dans des conditions opératoires présentant une acidité élevée, la présence d'ions hydroxyle est exclue.

D'autres sels de peroxyde de thorium cristallisés sont répertoriés en milieu acide par Hamaker et Koch [64] et Koshland *et al.* [65]. Dans le cadre de leurs études des sels de peroxyde de Pu(IV), ils ont également synthétisé des sels de peroxyde de thorium dans des conditions opératoires relativement similaires. **Ils indiquent la formation d'un sel de peroxyde de Th(IV) cristallisé, isotype du sel de peroxyde de Pu(IV) de symétrie hexagonale.** À noter que les synthèses du sel de peroxyde de Th(IV) ont été menées à des acidités sulfuriques plus faibles, 0,067 N [65] et 0,1 N [64], que celle utilisée pour la synthèse du sel de peroxyde de Pu(IV) (0,5 M).

L'ion Th(IV) ne subissant pas de changement de valence, la détermination de la quantité de peroxyde engagée dans le précipité est mesurée directement par dosage potentiométrique avec l'ion stanneux. **Le rapport O⁻ / Th mesuré sur les précipités humides est compris entre 3,03 et 3,27 d'après Koshland *et al.* [65] et égal à 3,05 d'après Hamaker et Koch [64].** Sur certains composés séchés, un rapport O⁻ / Th inférieur à 3 est mesuré, l'écart observé être probablement attribuable à une décomposition des ions peroxyde lors de l'étape de séchage.

La formule chimique empirique globale proposée par Hamaker et Koch [122] correspond à **Th(O₂)_{1,6}(A)_{0,5}(O)_{0,15}**, où A représente un contre-ion. Cette formule chimique est proche de celle proposée par Hopkins [66] pour les sels de peroxydes de Pu(IV), à l'exception de l'ajout d'oxygène de type oxyde. Pour rappel, la formule chimique empirique proposée par Hopkins [66] correspond à Pu(R)_{4-x}(O)_x, avec x le nombre d'oxygène de type peroxyde, O, et 4-x, le nombre d'anions, R (partie III.B.1).

- **Description des structures de sels cristallins**

Hamaker et Koch [64] et Koshland *et al.* [65] indiquent que les précipités humides et séchés de peroxyde de Th(IV) présentent **une structure de symétrie hexagonale avec un paramètre de maille $a = 4,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et un paramètre de maille c non-précisé, isotype à la phase hexagonale du peroxyde de Pu(IV).** Cette phase cristalline est rapportée pour des sels de peroxy-sulfate et de peroxy-nitrate de Th(IV). La représentation structurale proposée est similaire à celle du peroxyde de Pu(IV), avec des couches hexagonales, constituées d'atomes de Th(IV) reliés entre eux par les ions peroxyde pontants, associées entre elles par les contre-ions ou par les ions HO_2^- , O^{2-} , O_2^{2-} , OH^- et de l'eau [64].

En outre, Connor *et al.* [105] mentionnent que les profils de diffraction des sels de peroxyde de Th(IV) ne présentent que « quelques pics assez larges ». **Aucun diffractogramme de sel de peroxyde de Th(IV) n'est disponible dans la littérature actuelle.**

À une acidité sulfurique plus élevée, $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 0,3 \text{ M}$, une autre variété de sel de peroxy-sulfate de Th(IV) est obtenue [64]. Les études de composition chimique d'Hamaker et Koch indiquent qu'il s'agirait d'un sel de peroxy-sulfate de Th(IV) avec un rapport O^- / Th égal à 2 [64]. Cette hypothèse a été confirmée par Bonato *et al.* [123] ayant récemment résolu sa structure cristalline. **Il s'agit d'un sel de formule chimique, $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, de symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace P na_2 et des paramètres de maille $a = 10,2600 (5) \text{ \AA}$, $b = 16,3746 (7) \text{ \AA}$ et $c = 4,2696 (1) \text{ \AA}$.**

- **Signature spectrale Infrarouge et Raman des sels**

Jere et Santhamma [124] ont caractérisé un sel de peroxy-perchlorate de thorium par spectroscopie infrarouge (Figure n° 15). Ils indiquent que l'absence de la bande caractéristique du peroxyde entre 840 cm^{-1} et 880 cm^{-1} est imputable au fait que les groupements peroxyde sont pontants et en mode de coordination C_2 [124].

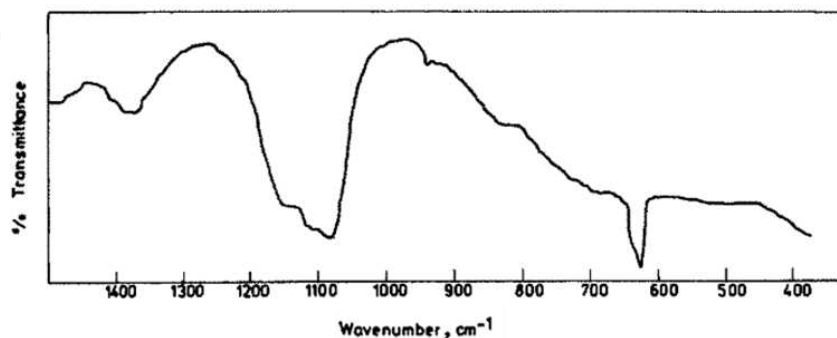


Figure n° 15 _ Spectre infrarouge du sel de peroxy-perchlorate de Th(IV) synthétisé par Jere et Santhanma [124]

La présence des bandes d'absorption des groupements perchlorate à $\nu_4 = 630 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu_3 = 1085 \text{ cm}^{-1}$ et l'absence des bandes d'absorption ν_1 et ν_2 sont attribuées à un mode de complexation libre [124]. **Ainsi, les auteurs indiquent que les contre-ions perchlorate ne sont pas coordonnés aux ions Th(IV) et que ce résultat est transposable aux sels de peroxy-nitrate et peroxy-sulfate de Th(IV).**

En outre, Jere *et al.* [125] indiquent à partir de leurs résultats par spectroscopie Raman menés sur un sel de peroxy-nitrate de thorium que la position de la bande spécifique des groupements peroxyde est située à $\nu = 850 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'un mode de complexation pontant. **Pour autant, le spectre Raman du sel du peroxy-nitrate de Th(IV) n'est pas inclus dans leur rapport.**

- **Solubilité du sel**

Abrao *et al.* [126] mentionnent qu'il est possible de dissoudre le peroxyde de Th(IV) en solution acide nitrique 7 M. Néanmoins, aucune valeur de solubilité des sels de peroxyde de Th(IV) n'a été trouvée dans la littérature consultée.

- **Décomposition thermique du sel**

Une étude ATG-TD d'un sel de peroxy-perchlorate réalisée par Jere et Santhamma [124] est présentée à la Figure n° 16. La nature chimique de l'atmosphère de calcination n'est pas renseignée.

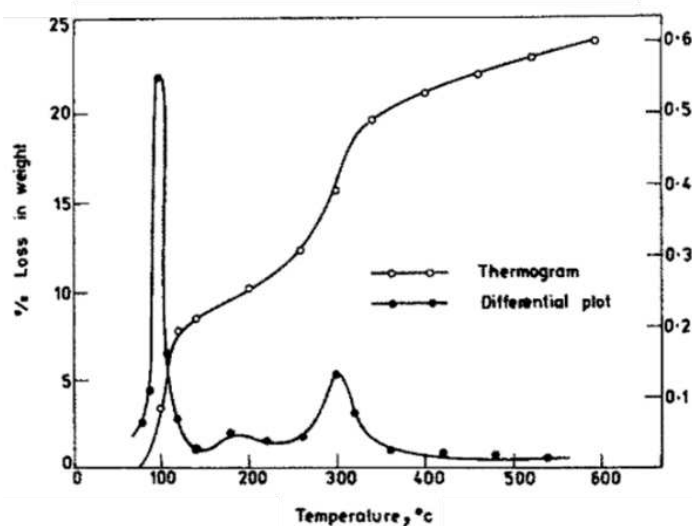


Figure n° 16 _ ATG-TD du sel de peroxy-perchlorate de Th(IV) avec une rampe de $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 600°C pour le signal ATG et avec une rampe : $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C pour le signal ATD

Initialement, une perte endothermique est observée, celle-ci étant liée aux départs des molécules d'eau. La décomposition des groupements de peroxyde à partir de 115°C est associée à un flux de chaleur exothermique. Jere *et al.* [125] indiquent que, suivant la nature du sel, la décomposition des groupements de peroxyde se termine entre 200°C et 220°C . Des pertes de masse associées à des effets endo- et exothermique se superposent donc au-delà de 150°C . Les auteurs ajoutent que les effets endothermiques observés à plus haute température sont imputables aux décompositions de molécules d'eau complexées aux ions Th(IV) ou à la décomposition de groupements hydroxyle pontants. **Une perte de masse finale d'environ 24 % est observée.**

La température d'obtention d'oxyde est située à une température égale ou supérieure à 600°C . Ce résultat est cohérent avec celui d'Abrao *et al.* [126] qui rapportent que la calcination du sel de peroxyde de Th(IV) à 800°C conduit à l'obtention d'oxyde ThO_2 .

IV.B. Bilan des caractéristiques des sels de peroxyde de Th(IV)

Comme pour les sels de peroxyde de Pu(IV), les connaissances des sels de peroxyde de Th(IV) sont partielles et de nombreuses formules chimiques empiriques sont proposées dans la littérature. Toutefois, deux catégories de sel semblent se distinguer selon l'acidité imposée à la solution en amont de la précipitation.

Des sels de peroxyde de Th(IV) composés de groupements peroxyde, perhydroxyle, hydroxyle et de contre-ion sont rapportés en milieux aqueux et à de faibles acidités. Ces sels présentent une texture gélatineuse, s'apparentant à celle de l'hydroxyde de Th(IV). En milieu chlorhydrique, la formule chimique empirique du sel proposée est $\text{Th}(\text{O}_2)_{1,1-x}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{1,4+x}(\text{Cl})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{1,8-x}$. Les précipités séchés sont amorphes et leur stabilité semble être très précaire une fois extraits des eaux-mères.

À des acidités plus élevées, des sels de peroxyde de Th(IV) cristallins sont rapportés. Ils sont constitués de feuillets oxo-peroxyde de thorium, assemblés en partie par les contre-ions initialement présents dans la solution. Ils sont isotypes au sel de peroxyde de Pu(IV) de symétrie hexagonale. La formule chimique empirique du sel est $\text{Th}(\text{O}_2)_{1,6}(\text{A})_{0,5}(\text{O})_{0,15}$, où A et O représentent un contre-ion et un groupement oxo respectivement. De plus, lorsque l'acidité sulfurique est suffisamment élevée, supérieure à 0,3 M, un autre sel de peroxo- sulfate de Th(IV) de symétrie orthorhombique est obtenu.

Le sel de peroxyde de Th(IV) semble être un bon analogue structural du sel de peroxyde de Pu(IV) de symétrie hexagonale. Des études de cristallisation pourront être menées afin d'améliorer la connaissance structurale et de déterminer la formule chimique de cette phase.

V. La chimie du peroxyde avec systèmes mixtes U(VI)-An(IV)

Contrairement aux ions oxalate qui peuvent former un oxalate mixte d'actinides An(IV) et An(III) [24], le peroxyde d'hydrogène n'est pas connu pour précipiter l'ion uranyle et un ion actinide tétravalent au sein d'une même phase cristalline.

La littérature indique qu'en milieu mixte U(VI) - An(IV) (An(IV) = Th(IV) ou Pu(IV)), une synprécipitation est observée, aboutissant à l'obtention d'un mélange de studtite et de sel de peroxyde d'An(IV).

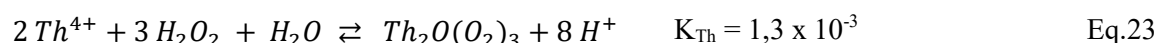
À noter qu'en anglais, le terme « coprecipitation » fait référence à la fois à une coprécipitation ou à une synprécipitation. Dans le cadre de cette étude, la distinction entre ces deux termes est prise en compte.

V.A. Système U(VI)-Th(IV)

À faibles acidités (pH ~ 2), Oringer *et al.* [118] ont développé un procédé de synprécipitation de studtite et de peroxyde de Th(IV). L'objectif était de réduire la solubilité apparente de l'uranium dans les effluents de synthèse peroxyde d'uranyle à partir de l'ajout de thorium dans les solutions à recycler.

La réaction de synprécipitation aboutit à un mélange de précipités d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$ et de $\text{Th}_2\text{O}(\text{O}_2)_3$.

Les auteurs n'apportent pas de preuve expérimentale pour appuyer leur formule chimique empirique. Ils indiquent que leur procédé permet de réduire la concentration résiduelle en uranium dans les effluents jusqu'à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les réactions de précipitation sont décrites par les équations [Eq.22] et [Eq.23],



Ils indiquent que pour la gamme d'acidité considérée, les constantes d'équilibre de la studtite et du sel de peroxyde de Th(IV) correspondent à $K_{\text{U}} = 1,5 \times 10^{-3}$ et $K_{\text{Th}} = 1,3 \times 10^{-3}$.

Les auteurs notent également que les rendements de précipitation en U et en Th augmentent lorsque le rapport massique Th / U croît ou lorsque l'acidité diminue. La réaction de synprécipitation est généralement caractérisée par une vitesse très rapide pour des acidités faibles, celle-ci étant quasiment finie au bout de 15 minutes. À noter que la vitesse de précipitation diminue lorsque le rapport massique Th / U ou la concentration en peroxyde d'hydrogène décroissent [118].

Pour des acidités nitriques plus élevées (0,3 M – 1,3 M), McTaggart et Mailen [108] rapportent que la réaction de précipitation aboutit également à **un mélange de précipités d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$ et de $\text{Th}_2\text{O}(\text{O}_2)_3$** . Pour un temps de mûrissement de 30 min à une acidité nitrique de 0,3 M ou de 2 h 30 min à une acidité nitrique 1,3 M, les rendements de précipitation de l'U sont très élevés, $R > 99 \%$. En revanche, les rendements de précipitation du Th(IV) sont plus faibles.

En effet, celui est égal à 85,6 % pour un temps de mûrissement de 6 heures à une acidité nitrique de 0,3 M et égal à 7,0 % pour un temps de mûrissement de 6 heures à une acidité nitrique de 1,3 M [108].

D'après leurs calculs des constantes d'équilibre indiquant $K_U = 1,5 \times 10^{-3}$ et $K_{Th} = 3,1 \times 10^{-3}$, ils notent que **la solubilité du sel de peroxyde de Th(IV) est plus élevée que celle de la studtite lorsque qu'une acidité nitrique élevée est employée**. Par ailleurs, McTaggart et Mailen [108] indiquent que **la cinétique de précipitation du sel de peroxyde de Th(IV) est plus lente que celle de la studtite**. Cet écart de cinétique conduit à une ségrégation des espèces solides dans le précipité.

Par la suite, les précipités ont été calcinés à 350°C, avec un palier à 220°C pour permettre une lente décomposition des groupements peroxyde, **aboutissant à un mélange de poudres d'UO₃ et de ThO₂**. Les surfaces spécifiques mesurées sur les poudres d'oxydes sont 8,2 m² · g⁻¹ et 25,9 m² · g⁻¹ pour les essais menés à 0,3 M et à 1,3 M en acide nitrique respectivement.

Des tentatives de fabrication de pastille ont été réalisées à partir des deux poudres d'oxydes. Des pastilles frittées avec de taux de densification relativement faibles ont été obtenues, $D_{Th} = 77\% - 90\%$. L'obtention de taux de densification faibles a été attribué à la mauvaise homogénéité élémentaire en Th(IV) au sein du précipité. Les auteurs précisent que l'implémentation d'une étape de tamisage a permis d'éliminer la présence de gros amas d'oxyde ThO₂ au sein de la pastille frittée.

En conclusion, les auteurs indiquent des études supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les étapes de synprécipitation et de fabrication afin d'obtenir des pastilles frittées de meilleure qualité.

V.B.Système U(VI)-Pu(IV)

En dehors du brevet mentionné dans la partie I.D de ce chapitre, seuls les travaux de Ganivet [127,128] ont trait à la synprécipitation de studtite et de sel de peroxyde de Pu(IV). Pour rappel, le procédé Pechiney [47] utilise une acidité faible, $[H^+] = 0,5\text{ M}$, en présence d'un flocculant, permettant d'améliorer la filtrabilité du précipité, la phase cubique *cfc* de peroxyde de Pu(IV) étant attendue pour cette valeur d'acidité.

Les travaux de Ganivet [127,128] ont eu pour objectif d'évaluer la faisabilité d'une synprécipitation U- Pu par voie peroxyde à une faible acidité en présence d'ions sulfate. Les ions sulfate permettent de réduire la solubilité apparente du Pu dans les eaux-mères et d'améliorer la filtrabilité du précipité de peroxyde de Pu(IV) de symétrie cubique *cfc*.

Ganivet met en évidence l'antagonisme des conditions optimales de précipitation de la studtite et des sels de peroxyde de plutonium [127,128]. En effet, les conditions optimales de synthèse de la studtite sont une acidité faible, $pH = 2,1 - 2,8$, et une concentration en peroxyde d'hydrogène en excès de 2 - 5 équivalents par rapport à l'uranium [47].

En revanche, la précipitation des sels de peroxyde de Pu(IV) doit avoir lieu avec une acidité minimale de 0,5 M pour empêcher l'hydrolyse de l'ion Pu(IV) [129] et avec un rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu(IV)]$ élevé [5,44].

Ainsi, Ganivet utilise une acidité expérimentale de 0,4 M en présence d'ions sulfate, $[SO_4^{2-}] = 7,3$ mM, avec un rapport molaire $[H_2O_2] / ([U] + [Pu])$ égal à 3,5. Les teneurs en Pu(IV) et en U(VI) restantes dans les eaux-mères, contrôlées par radiométrie et par spectrophotométrie respectivement, indiquent **une synprécipitation avec des rendements quantitatifs, $R > 99,9$ %, pour l'U et le Pu**. Ce résultat est corroboré par la conservation du rapport molaire initial $[Pu] / ([U] + [Pu])$ dans les eaux- mères de précipitation.

Les étapes de calcination du précipité et de fabrication de pastille frittée à partir de la poudre d'oxyde U-Pu n'ont pas été étudiées par Ganivet. Il convient de noter que la présence de sulfate dans le précipité aurait induit une température de calcination très élevée, $T \geq 1000^\circ C$ [5,114].

V.C. Bilan des connaissances de la chimie des peroxydes avec système mixte U(VI)-An(IV)

Les études de synprécipitation avec les systèmes mixtes U(VI) - Th(IV) et U(VI) - Pu(IV) rapportées dans la littérature donnent des résultats encourageants pour des acidités faibles.

L'accroissement de l'acidité nitrique, de 0,3 à 1,3 M, diminue le rendement et la cinétique de précipitation du sel de peroxyde de Th(IV). En revanche, le rendement et la cinétique de précipitation de la studtite restent élevés jusqu'à une acidité nitrique 1,3 M, pour un temps de mûrissement d'au moins 1 h 30 min. L'écart des cinétiques de précipitation entre la studtite et le sel de peroxyde de Th(IV) conduit à une mauvaise répartition élémentaire en Th(IV) au sein du précipité.

La réaction de synprécipitation de studtite et du sel de peroxyde de Pu(IV) aboutit à l'obtention de rendements quantitatifs pour l'U et de Pu, $R > 99,9$ %, à une faible acidité, 0,4 – 0,5 M, et avec un temps de mûrissement allongé de 12 heures. L'utilisation d'une faible teneur de flocculant ou d'ions sulfate permet d'améliorer filtrabilité du précipité.

Pour le système U-Th, les tests de fabrication de pastilles frittées ont été infructueux, avec l'obtention de taux de densification inférieurs à 90 %. Pour le système U-Pu, aucune étude de calcination du précipité ou de fabrication de pastille frittée à partir de poudre d'oxyde U-Pu ex-peroxo n'est rapportée.

La recherche de conditions expérimentales garantissant l'obtention de rendements de synprécipitation élevés et un précipité de bonne filtrabilité, tout en s'affranchissant de l'emploi de flocculant ou d'acide sulfurique, représente un enjeu intéressant pour la coconversion U-Pu par voie peroxyde.

VI. Bilan bibliographique et axes de recherche

Dans le contexte du multirecyclage Pu, de nouveaux procédés de coconversion ne nécessitant pas d'ajustements valenciaux sont recherchés. Un procédé avancé se doit d'intégrer une gestion optimisée des effluents et de garantir un rendement de précipitation quantitatif et l'obtention d'un précipité répondant aux spécifications industrielles en termes de filtrabilité, de composition et de réactivité. La voie peroxyde, se caractérisant par l'absence de source de carbone, bénéficie de l'expérience des procédés de précipitation de la studtite et du peroxyde de plutonium déjà implémentés séparément à l'échelle industrielle. La voie peroxyde est envisagée ici dans la perspective d'une coconversion U-Pu.

Le caractère fragmentaire des connaissances physico-chimiques sur les sels de peroxyde de plutonium constitue un frein au développement technologique de la coconversion U-Pu. En effet, les formules chimiques des sels de peroxy-nitrate de Pu(IV) sont approximatives, les données cristallographiques sont incomplètes, la solubilité en milieu nitrique demeure incertaine et aucune étude de la cinétique de précipitation n'a été menée, selon les données disponibles de la littérature. Les caractérisations physiques et chimiques des sels sont difficilement comparables aux données existantes. Aucun diffractogramme X, ni spectre infrarouge, ni spectre Raman n'est accessible. Très peu d'analyses thermogravimétriques sont également disponibles. Un constat similaire est observé pour les sels de peroxyde de Th(IV), isotype de l'une des deux phases cristallines des sels de peroxyde de Pu(IV).

Ainsi, en préalable à l'étude de systèmes mixtes, il apparaît nécessaire d'enrichir les connaissances du système de peroxyde de plutonium. L'étude de la solution devrait permettre, d'une part, de déterminer les coefficients d'extinction molaires des complexes solubles, étape préliminaire au calcul de la solubilité apparente du Pu lors des expériences de précipitation, d'autre part, d'appréhender le pouvoir oxydoréducteur du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des ions plutonium. Dans l'optique d'expérience de synprécipitation, la consolidation des connaissances sur les propriétés structurales et chimiques des sels de peroxyde de plutonium s'impose. L'optimisation des paramètres de synthèse conduisant à un rendement de précipitation élevé et à une poudre de bonne filtrabilité sont également à préciser. Du fait de son isotypie structurale avec le peroxyde de Pu(IV), le peroxyde de Th(IV) représente un système d'étude alternatif. L'ensemble de ces points constituent les thèmes abordés au cours du second chapitre.

En outre, très peu de travaux préalables existent sur la synprécipitation U(VI)-An(IV) par voie peroxyde. La synprécipitation U(VI)-An(IV) par voie peroxyde à faible acidité nitrique et en présence d'ions sulfate ou de flocculant semble aboutir à des rendements de précipitation quantitatifs et à un précipité de bonne filtrabilité. L'obtention de caractéristiques identiques tout en s'affranchissant de l'emploi d'une acidité nitrique faible, d'ions sulfate ou de flocculant représente un enjeu majeur pour le développement d'un procédé de coconversion U-Pu par voie peroxyde. De plus, le comportement en température du précipité ainsi que l'aptitude à la fabrication de pastille frittée de la poudre d'oxyde ex-peroxy nécessitent être évalués. L'ensemble de ces points constituent les objets d'étude du troisième chapitre.

Chapitre 2

Etude des systèmes simples

Chapitre 2 : Etude des systèmes simples

Ce chapitre présente les synthèses et caractérisations menées en système peroxyde de plutonium et en système peroxyde de thorium.

La synthèse des complexes solubles de peroxyde de plutonium, présentée en première partie, a été réalisée dans l'objectif d'isoler leurs spectres UV-Vis et de déterminer leurs coefficients d'extinction molaire en milieu acide nitrique 2 M.

L'étude paramétrique menée dans le but de déterminer les conditions opératoires favorisant un rendement de précipitation en peroxyde de Pu élevé et l'obtention d'un précipité de bonne filtrabilité, est présentée en deuxième partie.

La troisième partie aborde les synthèses de peroxydes de Th(IV) menées afin de s'affranchir du paramètre redox et de comparer les résultats obtenus en systèmes peroxyde de Th(IV) et peroxyde de Pu(IV), du point de vue structure et solubilité.

I. Chimie du plutonium en milieu nitrique en présence de peroxyde d'hydrogène

Les expériences de synthèse de peroxyde de Pu solubles ont été réalisées dans l'objectif d'isoler les spectres UV-Vis de référence des complexes solubles marron et rouge, de déterminer leurs coefficients d'extinction molaires en milieu acide nitrique 2 M et d'évaluer la spéciation des ions Pu au cours du temps en présence d'un faible rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu^{4+}]$, la littérature actuelle étant très incomplète sur ces points particuliers.

Les résultats de ces études permettront de quantifier les teneurs résiduelles en Pu en solution dans les surnageants lors des expériences de précipitation des peroxydes de plutonium et devraient donner un aperçu de la réactivité d'un système chimique s'approchant de celle des eaux-mères issues des expériences de précipitation.

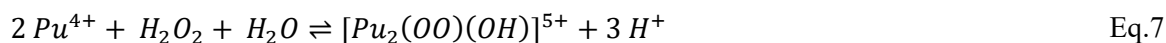
I.A. Méthodologie

La formation des deux complexes solubles référencés de couleur marron et rouge (Chapitre 1, section III.A.1) a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis au travers de deux expériences en milieu acide nitrique initial 2 M et en présence de peroxyde d'hydrogène avec une concentration comprise entre 2 et 22 mM et pour une concentration expérimentale en Pu(IV) de l'ordre de 8-9 mmol·L⁻¹.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante (22°C) avec une répartition isotopique du Pu égale à : ²³⁸Pu = 0,2%, ²³⁹Pu = 76,4 %, ²⁴⁰Pu = 21,3 %, ²⁴¹Pu = 1,4 % et ²⁴²Pu = 0,7 % (Annexe C.2).

I.A.1. Protocole de synthèse du complexe marron

D'après la littérature, la formation du complexe marron $[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}$ [Eq.7] implique un équivalent de H_2O_2 pour deux cations Pu^{4+} , soit un oxygène actif noté O^- par ion Pu^{4+} [61]. La formation de ce complexe est favorisée pour de faibles rapports molaires $[H_2O_2] / [Pu^{4+}]$. Des rapports molaires plus élevés tendent à privilégier la formation d'un complexe rouge $[Pu_2(OO)_2]^{4+}$ au détriment de ce complexe marron [61] [Eq.8].



La vitesse de formation des complexes solubles est décrite comme étant instantanée suite au mélange des réactifs [61,62]. Par la suite, le complexe marron de peroxyde de Pu(IV) se décompose lentement avec la réduction des ions Pu^{4+} en ions Pu^{3+} [58,60,94]. Pour cela, les conditions opératoires ont donc été mises en œuvre afin de former quantitativement et rapidement le complexe marron, d'une part, en limitant les risques d'interférence liés à la formation d'un complexe rouge, d'autre part, en inhibant sur des durées courtes l'évolution de ce complexe avec formation de Pu^{3+} .

Une aliquote ($V = 42,5 \mu L$) de la solution mère de Pu(IV) ($[Pu^{4+}] = 0,2 M$ dans une concentration d'acide nitrique $2 M$) est introduite dans une cuve spectrophotométrique en quartz de $1 cm$. La quantité d'acide nitrique concentré, nécessaire pour ajuster la concentration d'acide à la valeur cible, est alors ajoutée. Le volume réactionnel est alors de $1 mL$ et $[Pu^{4+}]_{ini} = 8,5 mM$.

Une solution diluée de peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2] = 0,098 mol \cdot L^{-1}$) est alors additionnée par fraction successive de $22,6 \mu L$, correspondant à un ajout de $2,2 mM$ de H_2O_2 dans le milieu réactionnel (soit $0,27$ équivalent molaire de H_2O_2 par rapport à Pu). Au total, cinq ajouts de $2,2 mM$ de peroxyde d'hydrogène dilué ont été réalisés à $3 minutes$ d'intervalle jusqu'à atteindre une concentration introduite en peroxyde d'hydrogène : $[H_2O_2]_{introduite} = 10,1 mM$ (soit un rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu^{4+}]$ final égal à $1,33$).

En outre, l'acidité libre générée par la réaction de complexation [Eq.7], appelée $[H^+]_{libre}$, est égale à 3 fois la concentration en plutonium utilisée. Or, celle-ci étant de $8,5 mM$, l'acidité libre est estimée à $26 mM$ au maximum, ce qui est négligeable devant la concentration d'acide nitrique introduite initialement ($[HNO_3]_{initiale} = 2,23 M$).

Après chaque ajout de peroxyde d'hydrogène, la cuve est agitée manuellement pendant une dizaine de secondes puis un premier spectre UV-Vis est enregistré. Par la suite, plusieurs spectres UV-Visible sont enregistrés au cours du temps afin de suivre l'évolution de la spéciation des ions Pu à intervalle d'environ $2 - 3 min$. Les expériences ont été réalisées en boîte-à-gants (B-à-G). Le spectrophotomètre employé est décrit à l'Annexe A.

I.A.2. Protocole de synthèse du complexe rouge

Comme pour la synthèse précédente, la concentration expérimentale en Pu^{4+} a été fixée à une valeur de l'ordre de quelques $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un milieu acide nitrique 2 M.

La littérature [61] mentionne que la formation du complexe rouge répond à une stœchiométrie 1:1 entre H_2O_2 et Pu^{4+} [Eq.8] et que la formation de ce complexe est favorisée par des rapports molaires $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}]$ plus élevés que le complexe marron. Par ailleurs, à l'instar du complexe marron, le complexe rouge peut également évoluer du fait de la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} [58].



Une aliquote ($V = 67,1 \mu\text{L}$) de la solution mère de Pu(IV) ($[\text{Pu}^{4+}] = 0,2 \text{ M}$ dans une concentration d'acide nitrique 2 M) est introduite dans une cuve en quartz de 1 cm. La quantité d'acide nitrique concentré souhaitée est alors ajoutée, le volume réactionnel étant de 1,5 mL et $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95 \text{ mM}$.

Un seul ajout ($V = 34 \mu\text{L}$) d'une solution diluée de peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,98 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a été effectué, correspondant à un ajout 21,7 mM de H_2O_2 dans le milieu réactionnel (soit 2,48 équivalents molaires de H_2O_2 par rapport à Pu). Un seul ajout a été réalisé dans le but d'obtenir rapidement une concentration élevée en complexe rouge, tout en évitant la formation du précipité de peroxyde de Pu observée à partir d'un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}^{4+}] \geq 3$ pour une acidité nitrique de 2 M et une concentration en Pu égale à 0,1 M [58] (Chapitre 1, partie III.B.1, Figure n° 9, p.22).

L'acidité libre générée par la réaction de complexation [Eq.8], égale à quatre fois la concentration en plutonium utilisée, est estimée à 36 mM au maximum, ce qui est négligeable devant la concentration d'acide nitrique introduite initialement ($[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045 \text{ M}$).

La Figure n° 17 représente schématiquement les protocoles expérimentaux des deux expériences menées, dont les caractéristiques principales sont récapitulées dans le Tableau n° 8.

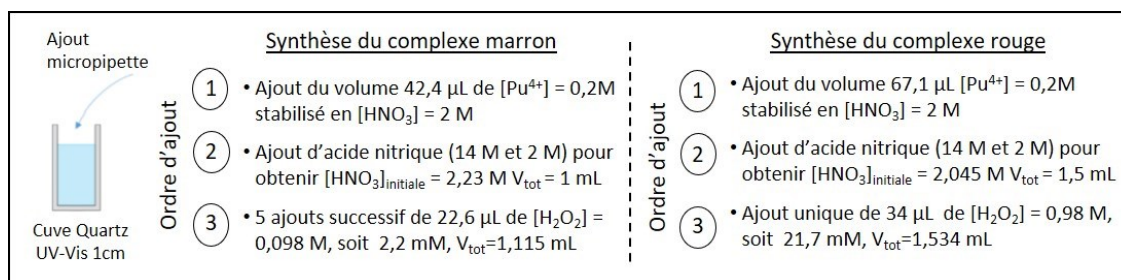


Figure n° 17 _ Représentation schématique des protocoles de synthèse des complexes solubles de plutonium

	$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}}$	$[\text{HNO}_3]_{\text{ini}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ajoutée}}$	$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{après ajout(s) } \text{H}_2\text{O}_2}$	$[\text{H}^+]_{\text{libre}}$	$[\text{H}^+]_{\text{totale}}$	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ajoutée}}}{[\text{Pu}]}$
Complexe marron	8,49 mM	2,230 M	2,2 x 5 = 10,1 mM	7,61 mM	0,023 M	2,026 M	$0,27 \times 5 = 1,33$
Complexe rouge	8,95 mM	2,045 M	21,7 mM	8,75 mM	0,036 M	2,036 M	2,48

Tableau n° 8 _ Conditions opératoires de synthèse des complexes solubles de peroxyde de plutonium

I.B. Expérience de synthèse du complexe soluble marron

I.B.1. Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de la solution de plutonium

La Figure n° 18 présente les spectres UV-Vis enregistrés lors de l'expérience de synthèse du complexe marron, mettant en œuvre 5 ajouts de 2,2 mM de H_2O_2 avec $[\text{Pu}^{4+}] = 8,49 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$. Les spectres ont été enregistrés à intervalle régulier ($\sim 2 \text{ min}$) sur les 26 premières minutes et deux spectres ont été enregistrés pour des durées de réactions plus longues (1060 min et 5080 min).

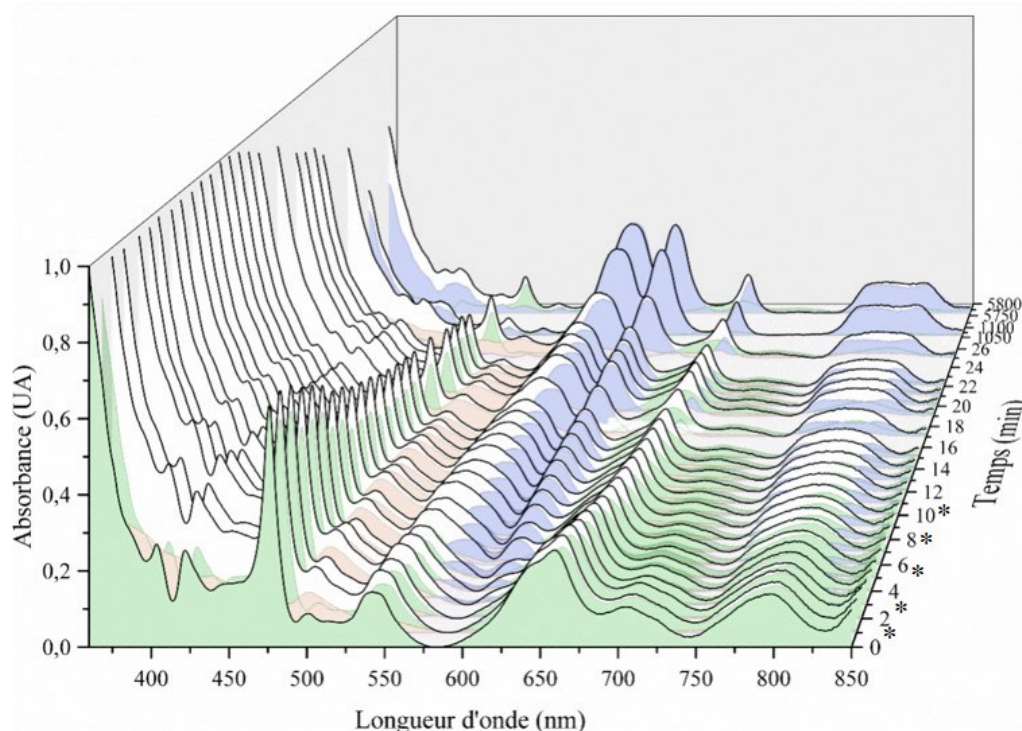


Figure n° 18 – Evolution de l'absorbance UV-Vis en fonction du temps (min) de l'expérience d'ajouts (5) de 2,2 mM jusqu'à 10,1 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,49 \text{ mM}$ à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$ et $T = 22^\circ\text{C}$, avec les contributions de Pu^{4+} initiale, de Pu^{4+} résiduel, de Pu^{3+} apparu et du complexe marron représentées respectivement par les couleurs verte, bleue et marron ; * échelle de temps = ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le milieu réactionnel

À $t = 0 \text{ min}$, le spectre UV-Vis initial confirme la présence unique de Pu^{4+} (représentée par le signal UV-Vis vert sur la Figure n° 18). Un premier ajout de 2 mM de peroxyde d'hydrogène est effectué.

À $t = 1 \text{ min}$, la présence du complexe marron est détectée avec $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ (signal marron sur la Figure n° 18) et la teneur en Pu^{4+} a diminué. Il s'agit des deux seules espèces présentes en solution. Le complexe marron semble donc se former très rapidement après l'ajout et le mélange des réactifs.

De $t = 2 \text{ min}$ jusqu'à $t = 26 \text{ min}$, quatre ajouts de 2 mM de peroxyde d'hydrogène sont effectués. La présence supplémentaire de Pu^{3+} est détectée (signal bleu sur la Figure n° 18). L'intensité de la bande caractéristique de Pu^{3+} à $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$ augmente progressivement. Ce phénomène s'accompagne d'une décroissance progressive de l'intensité de la bande caractéristique de Pu^{4+} à $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$.

L'intensité du spectre du complexe marron commence par augmenter, suite aux deux premiers ajouts de peroxyde d'hydrogène à 1 min et à 3 min, pour ensuite se stabiliser lors des ajouts à 6, 8 et 10 min, et puis, enfin, diminuer progressivement suite au dernier ajout.

À $t = 1060$ min, le complexe marron n'est plus détecté. La solution contient encore un peu de Pu^{4+} et du Pu^{3+} dont le spectre prédomine. Ces deux espèces restent présentes dans le spectre à $t = 5080$ min, les intensités relatives aux bandes de Pu^{4+} étant plus marquées à $t = 5080$ min qu'à $t = 1060$ min.

Pour analyser quantitativement ce faisceau de spectres, il faut dans un premier temps déterminer le spectre de référence du complexe marron. Cette détermination est permise par analyse des différentes contributions présentes dans les spectres UV-Vis enregistrés. Les teneurs expérimentales en Pu^{4+} résiduel et en Pu^{3+} apparu vont pouvoir être déterminées à partir des spectres de référence de Pu^{4+} et de Pu^{3+} présentés en Annexe B.1.

I.B.2. Détermination du spectre de référence et du coefficient d'extinction molaire du complexe marron

La **relation de Beer-Lambert** indique que l'absorbance totale d'une solution contenant plusieurs espèces absorbant dans le domaine de l'UV-Visible correspond à la somme de l'absorbance de chacune des espèces en solution [Eq.24] [130].

$$A_{n\lambda} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i\lambda} l C_i \quad \text{Eq.24}$$

$A_{n\lambda}$: absorbance totale de la solution à la longueur d'onde λ ,

$\varepsilon_{i\lambda}$: coefficients d'extinction molaires à la longueur d'onde λ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les différents constituants du mélange,

l : trajet optique en cm^{-1} ,

C_i : concentrations ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) des différentes molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

La Figure n° 19 reprend le spectre d'absorption UV-Visible expérimental enregistré à $t = 1$ min après ajout de 0,25 équivalent de peroxyde d'hydrogène ainsi que les contributions des différentes espèces en solution.

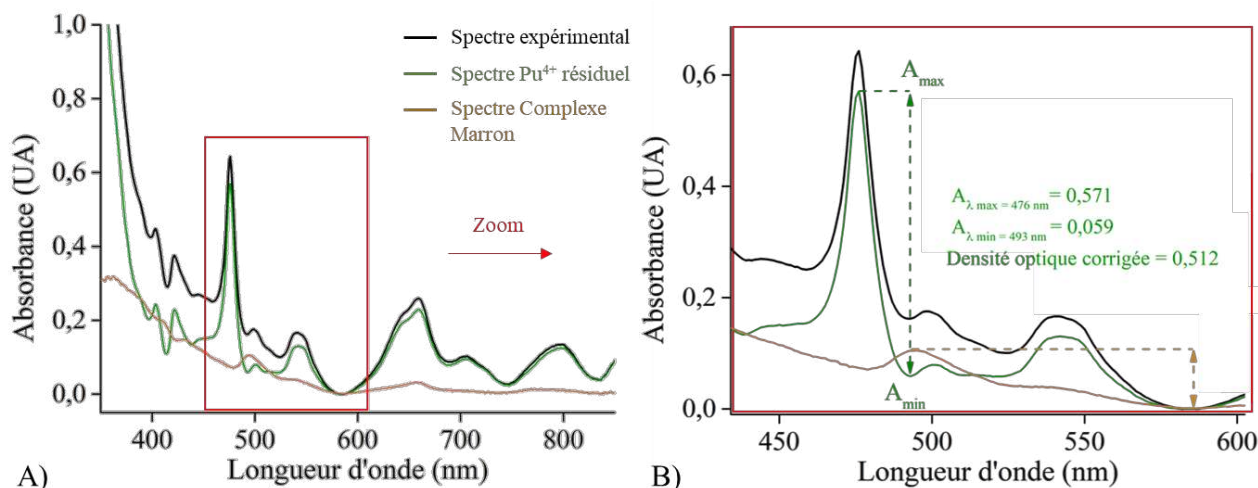


Figure n° 19 _ Spectre UV-Vis expérimental enregistré à $t = 1$ min après 1^{er} ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[Pu^{4+}]_{ini} = 8,49$ mM à $[HNO_3]_{ini} = 2,23$ M et $T = 22^\circ C$, A) Déconvolution manuelle du spectre expérimental (spectre noir) en contributions de Pu^{4+} résiduel (spectre vert) et de complexe marron (spectre marron), B) Zoom sur la gamme spectrale 440 nm – 605 nm

À $t = 1$ min, un seul ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène a été effectué et seuls le **Pu^{4+} résiduel** et le **complexe soluble marron** sont présents en solution (Figure n° 19).

D'après [Eq.24], il est possible d'établir la relation [Eq.25],

$$A_{tot} = A_{Pu^{4+} \text{ résiduel}} + A_{[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}}$$

Et donc,

$$A_{[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}} = A_{tot} - A_{Pu^{4+} \text{ résiduel}} \quad \text{Eq.25}$$

Ainsi, pour obtenir le spectre isolé du complexe marron, il est nécessaire de soustraire au spectre expérimental le spectre étalon du Pu^{4+} (Annexe B.1), correspondant à la teneur en Pu^{4+} résiduel (signal vert sur la Figure n° 19). L'Annexe B.2 présente la méthodologie de déconvolution manuelle du spectre de Pu^{4+} de référence à partir du spectre expérimental utilisée dans le cadre de cette étude, se basant sur la méthode utilisée pour déterminer les concentrations d'espèces solubles à base de plutonium rapportée par la littérature [61,131].

La contribution à l'absorbance totale du Pu^{4+} résiduel a été déterminée à partir de son spectre de référence en milieu acide nitrique 2 M et du calcul de la **densité optique corrigée**. Ce calcul consiste à effectuer la différence entre deux valeurs d'absorbance mesurées à deux longueurs d'onde spécifiques (Figure n° 20).

Plus précisément, il s'agit de la **différence entre l'absorbance maximum** mesurée au sommet de la bande d'absorbance spécifique à l'espèce étudiée et l'**absorbance mesurée à la vallée** de la même bande, les longueurs d'onde associées au maximum et à la vallée de la bande d'absorbance étant respectivement nommées λ_{max} et $\lambda_{vallée}$ (ou λ_{min}) [Eq.26].

$$\text{Densité optique corrigée} = A_{\lambda_{\max}} - A_{\lambda_{\text{vallée}}} \quad \text{Eq.26}$$

$A_{\lambda_{\max}}$: valeur de l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ mesurée au sommet de la bande d'absorption,

$A_{\lambda_{\text{vallée}}}$: valeur de l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda_{\text{vallée}}$, correspondant à l'extremum inférieur de la bande d'absorption spécifique à l'espèce étudiée, notée également $\lambda_{\min}$. À noter que dans certains cas, l'absorbance au niveau de la ligne de base peut être également utilisée.

Dans le cas de l'ion Pu^{4+} , les valeurs des lambdas max et vallée sont 476 nm et 493 nm (Annexe B.1).

Sur la Figure n° 20 **donnée à titre d'exemple**, la densité optique corrigée est donc égale à 0,672.

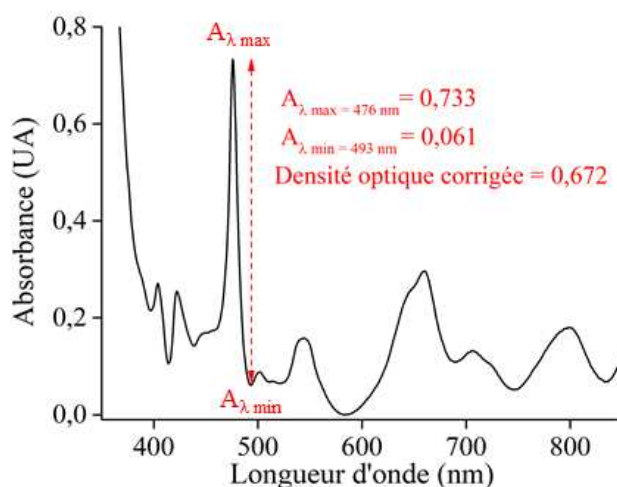


Figure n° 20 _ Spectre de référence de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M ; mise en évidence des valeurs d'absorbance aux lambda max et min, densité optique corrigée = 0,672

Le coefficient d'extinction molaire de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M, ϵ , étant égal à $67,7 \pm 3,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Annexe B.1), la valeur de densité optique corrigée du Pu^{4+} correspond à une concentration en $[\text{Pu}^{4+}] = 0,672 / 67,7 = 9,926 \text{ mM} \sim 10 \text{ mM}$.

En utilisant la même approche, la densité optique corrigée de la teneur en Pu^{4+} résiduel et la concentration en Pu^{4+} ont pu être déterminées à partir du spectre UV-Vis expérimental de la Figure n° 19. Elles valent respectivement 0,512 et $0,512 / 67,7 = 7,567 \text{ mM}$.

Pour isoler la contribution UV-Vis du complexe marron au spectre expérimental, la contribution UV - Vis en ion Pu^{4+} résiduel correspondant à une concentration en 7,567 mM a donc été soustraite. La contribution du complexe marron est présentée sur la Figure n° 21.

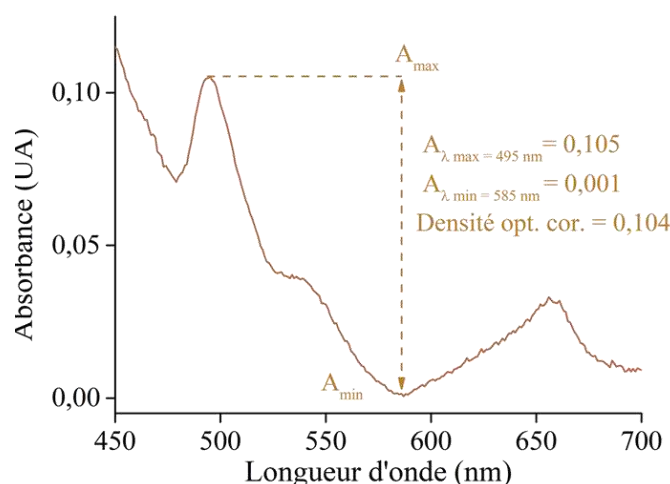


Figure n° 21 _ Spectre d'absorption Visible du complexe marron isolé du spectre expérimental enregistré à $t = 1 \text{ min}$ après 1^{er} ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,49 \text{ mM}$ à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$ et $T = 22^\circ\text{C}$ après soustraction de la contribution en Pu^{4+} résiduel

La Figure n° 21 correspond au **spectre de référence du complexe marron**, sur lequel les valeurs de référence maximale et minimale (vallée) de lambda sont respectivement égales à $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$ et $\lambda_{\min} = 585 \text{ nm}$. Cette valeur expérimentale de $\lambda_{\max}$ est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Tableau n° 9).

Milieu expérimental	$\lambda_{\max}$	Référence
$[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$	495,5 nm	McVey & Connick [61]
$[\text{HClO}_4] = 1,5 \text{ M}$	495 nm	Mazumdar <i>et al.</i> [94]
$[\text{HClO}_4] = 1 \text{ M}$	495 nm	Ekstrom et McLaren [62]
$[\text{HNO}_3] = 1 - 2 \text{ M}$	495 nm	Koltunov <i>et al.</i> [60]
$[\text{HNO}_3] = 0,5 - 8 \text{ M}$	496 nm	Maillard et Adnet [58]
$[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$	495 nm	Ce travail

Tableau n° 9 _ Comparaison des valeurs de $\lambda_{\max}$ du complexe marron tirées de ce travail et de la littérature [58,60–62,94]

La densité optique corrigée de la contribution du complexe marron calculée sur la Figure n° 21 est égale à 0,104. Pour obtenir une estimation du coefficient d'extinction molaire du complexe marron, il est nécessaire de calculer la concentration en complexe marron. Cette détermination s'appuie sur un bilan matière en plutonium [Eq.27].

$$n(Pu)_{initial} = V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial} = V_{exp} * \sum_{i=1}^n C_i \quad \text{Eq.27}$$

$n(Pu)_{initial}$: la quantité initiale en Pu introduite en moles,

V_{exp} : volume du mélange réactionnel,

C_i : concentration en l'espèce i pouvant être du Pu^{4+} résiduel, du Pu^{3+} apparu ou du Pu(IV) engagé dans la formation du complexe marron (soit deux fois la concentration en complexe marron).

Ainsi, dans le cas de la solution dont le spectre d'absorption UV-Visible est représenté sur la Figure n° 19, le nombre de moles de Pu(IV) engagées dans la formation du complexe marron correspond au nombre de moles du Pu^{4+} initialement introduites dans le milieu réactionnel moins le nombre de moles de Pu^{4+} résiduel.

Il se déduit de l'[Eq.27],

$$n(Pu)_{initial} = V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial} = V_{exp} * ([Pu^{4+}]_{résiduel} + [Pu(CM)])$$

Deux atomes de Pu^{4+} étant impliqués dans le complexe marron [61], le bilan de matière en plutonium s'écrit [Eq.28],

$$V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial} = V_{exp} * ([Pu^{4+}]_{résiduel} + 2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}])$$

En isolant le terme $[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]$, il vient,

$$[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] = \frac{1}{2} * \left(\frac{V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial}}{V_{exp}} - [Pu^{4+}]_{résiduel} \right) \quad \text{Eq.28}$$

En tenant compte des quantités initiales de plutonium mises en œuvre et de la concentration en Pu^{4+} résiduel déduite de la Figure n° 19, il vient :

$$[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] = \frac{1}{2} * \left(\frac{1,000 * 8,489}{1,023} - 7,567 \right) = \frac{8,298 - 7,567}{2} = \frac{0,731}{2} = 0,366 \text{ mM}$$

Par conséquent, la concentration du complexe marron est 0,366 mM.

Le coefficient d'extinction molaire du complexe marron peut ainsi être déterminé à partir de l'[Eq.29],

$$A_{[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}} = \epsilon_{\lambda \text{ marron}} * l * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]$$

$$\epsilon_{\lambda \text{ marron}} = \frac{A_{[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}}}{l * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]} = \frac{0,104}{1 * 0,000366} = 284 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{Eq.29}$$

L'incertitude associée à cette valeur, calculée à partir de la loi de propagation des incertitudes (Annexe B.3), est estimée à 8 %, soit $\pm 23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. **Ainsi, le coefficient d'extinction molaire du complexe marron tiré de cette étude est estimé à $284 \pm 23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.**

Cette valeur est légèrement plus élevée que celles rapportées dans la littérature : Connick et McVey [61] indiquent que $\epsilon = 266 \pm 19 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 495,5 \text{ nm}$ en milieu $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$ et Mazumdar *et al.*[94] indiquent que $\epsilon = 251 \pm 15 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ en milieu $[\text{HClO}_4] = 1,5 \text{ M}$.

Les écarts entre la valeur de coefficient tirée de ce travail et celles rapportées dans la littérature sont faibles et compris dans la gamme d'incertitude associée au coefficient.

I.B.3. Spéciation du plutonium

Le traitement des spectres d'absorption UV-Vis de la Figure n° 18 selon la méthode précédente permet de déterminer les proportions relatives de chacune des espèces du plutonium (Pu^{4+} , Pu^{3+} , $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}} = 2 * [\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}$) présentes en solution à l'instant t (Figure n° 22).

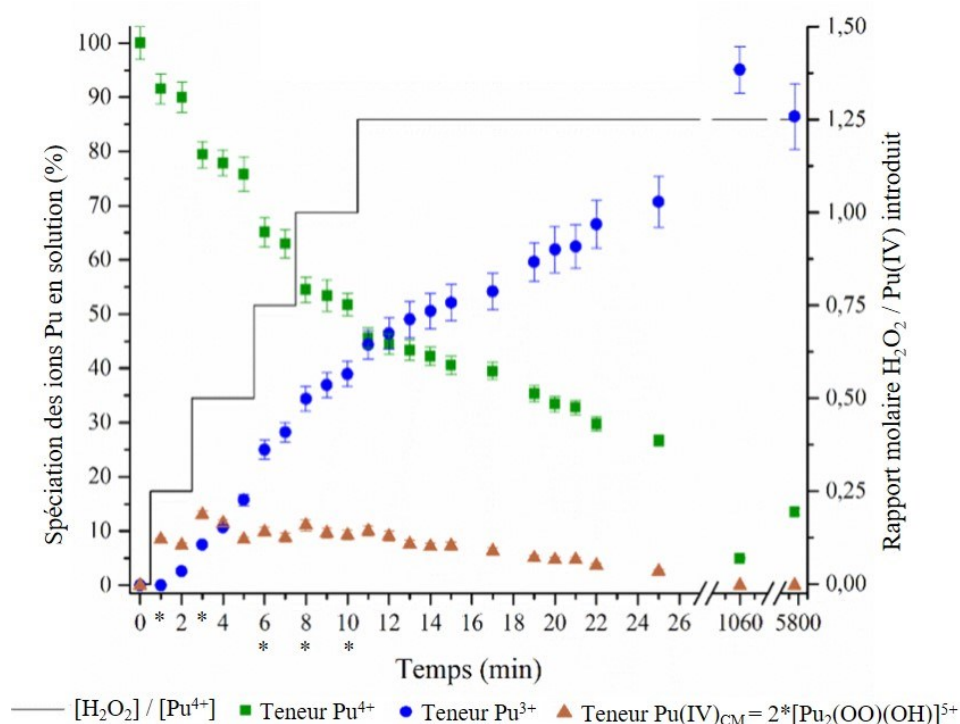


Figure n° 22 _ Diagramme de spéciation des ions Pu (%) en fonction du temps (min) de l'expérience de synthèse du complexe marron, 5 ajouts de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,49 \text{ mM}$ à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$ et $T = 22^\circ\text{C}$, * = temps d'ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène (0,27 équivalent molaire)

L'examen de la Figure n° 22 indique une réduction quasi-totale du Pu^{4+} en Pu^{3+} en 18 heures (1060 min). Dans un premier temps, cette réduction suit l'augmentation de la teneur en H_2O_2 du milieu puis la conversion se poursuit, mais avec une cinétique plus lente.

L'analyse du diagramme de spéciation des ions Pu permet de distinguer jusqu'à cinq périodes de temps dominées par des réactivités différentes et décrites sommairement ci-dessous.

- À $t = 0 \text{ min}$, solution initiale avec Pu^{4+} seul

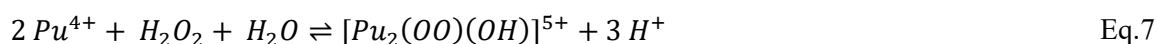
Le spectre d'absorption UV-Visible enregistré au temps $t = 0 \text{ min}$, juste avant ajout de peroxyde d'hydrogène, montre que la solution expérimentale est uniquement composée de Pu^{4+} .

- À $t = 1$ min, apparition du complexe marron dans la solution

Durant la période de temps très courte comprise entre $t = 0$ min à $t = 1$ min, la teneur en Pu(IV) engagée dans le complexe marron, notée $Pu(IV)_{CM}$, est de 10 ± 1 %, la teneur du Pu^{4+} résiduel étant réduite à 90 ± 4 %, suite au premier ajout de 0,25 équivalent de H_2O_2 .

L'obtention quasi-immédiate d'un complexe marron est cohérente avec la littérature qui mentionne que la formation du complexe marron a lieu « instantanément » [60–62], [94] suite au mélange des réactifs.

D'après Connick et McVey [61], l'équation de formation du complexe marron s'écrit [Eq.7],



Ekstrom et McLaren [62], l'expression de la vitesse de réaction, calculée à 25°C et en milieu acide perchlorique 1 M, est la suivante [Eq.13],

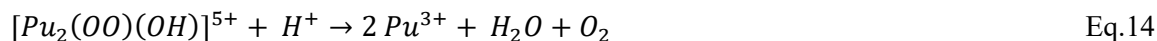
$$\frac{d[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]}{dt} = k_1 * [Pu^{4+}]^2 * [H_2O_2] \quad \text{Eq.13}$$

La constante de vitesse k_1 est très élevée et égale à $8,64 \times 10^5 \text{ M}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et la vitesse de réaction inverse peut être considérée comme négligeable. Ces résultats donnent à penser que la cinétique de réaction est probablement également très rapide en milieu nitrique.

- De $t = 2$ min à $t = 26$ min, apparition de Pu^{3+} dans la solution

À partir de $t = 2$ min, l'augmentation de la teneur en Pu^{3+} coïncide avec la diminution de la teneur en $Pu(IV)_{CM}$ et en Pu^{4+} résiduel. Ce résultat semble être en cohérence avec le rôle d'intermédiaire réactionnel du complexe marron dans la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} , comme cela a déjà été mentionné par Ekstrom et McLaren [62] ainsi que par Mazumdar *et al.* [94].

Ainsi, durant cette période de temps, **une réaction de décomposition du complexe marron conduisant à l'obtention de Pu^{3+}** dans le milieu réactionnel pourrait avoir lieu selon l'équation bilan suivante [61,62,94] [Eq.14] :



D'après [Eq.14], la vitesse de réduction peut être en partie décrite par la vitesse de décomposition du complexe marron. L'expression de la vitesse de la réaction [Eq.14] a été déterminée par Mazumdar *et al.* [94] [Eq.15],

$$-\frac{d[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]}{dt} = k_2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] * [H^+] \quad \text{Eq.15}$$

La constante de vitesse en milieu acide perchlorique 1,5 M est $k_2 = (1,40 \pm 0,25) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$ [94].

Parallèlement à la réaction de décomposition du complexe peroxyde marron, la réduction de Pu^{4+} en Pu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène peut également se faire *via* la formation de radicaux, notamment $\text{HO}_2^\bullet$, comme cela est proposé par Koltunov *et al.* [60] et Balakrishnan *et al.* [93].

Simultanément à sa décomposition, **le complexe marron continue à être formé suite aux ajouts successifs de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène**. Après le second ajout, la teneur en $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}}$ atteint sa valeur maximal, environ $15 \pm 1 \%$ de la teneur totale en plutonium.

Les troisième, quatrième et cinquième ajouts de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène permettent de maintenir la teneur en $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}}$ à environ $10 \pm 1 \%$. Après le cinquième ajout et dernier, la teneur en $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}}$ diminue progressivement au cours du temps pour atteindre $3 \pm 1 \%$ à $t = 25 \text{ min}$.

En résumé, durant la période de 2 min à 25 min, la décomposition du complexe marron et la potentielle formation de radicaux conduisent à l'obtention d'ions Pu^{3+} en solution. La teneur en Pu^{3+} augmente passant de 0% à $70 \pm 3 \%$, au détriment de celle de Pu^{4+} résiduel qui chute de $90 \pm 4 \%$ à $27 \pm 1 \%$ et de $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}}$ qui baisse de $10 \pm 2 \%$ à $3 \pm 1 \%$ respectivement.

- À $t = 1060 \text{ min} = 17 \text{ h } 40 \text{ min}$, forte présence de Pu^{3+} dans la solution,

À $t \sim 18 \text{ heures}$ (1060 min), la quasi-totalité des ions Pu(IV) a été réduite, la teneur en Pu^{3+} en solution atteignant $95 \pm 4 \%$.

La littérature [61,93] mentionne qu'en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, un état stationnaire entre Pu^{4+} et Pu^{3+} est atteint : le rapport des concentrations $[\text{Pu}^{4+}] / [\text{Pu}^{3+}]$ est imposé par le milieu réactionnel. Kaya *et al.* [102] indiquent que dans le cas d'un milieu constitué d'acide nitrique 4 M et en excès de peroxyde d'hydrogène, la teneur en Pu^{3+} atteint 100% .

La teneur en Pu^{3+} de $95 \pm 4 \%$ pourrait s'approcher de celle de l'état stationnaire, cependant, **il n'est pas possible de vérifier si ce régime stationnaire a bien été atteint à partir des résultats expérimentaux de cette présente étude.**

- À $t = 5080 \text{ min} = 3,5 \text{ jours}$, oxydation partielle de Pu^{3+} dans la solution,

À $t = 5800 \text{ min} = 3,5 \text{ jours}$, **une réoxydation partielle des ions Pu^{3+} a été constatée** : la teneur en Pu^{3+} n'est plus que de $84 \pm 3 \%$ contre $95 \pm 4 \%$ à $t \sim 18 \text{ h}$.

L'ion Pu^{3+} n'est pas stable en milieu acide nitrique 2 M notamment en raison de la présence d'acide nitrique et d'acide nitreux qui peuvent provoquer son oxydation [132,133].

L'acide nitreux ne peut pas s'accumuler en solution tant que le peroxyde d'hydrogène est présent, ces deux espèces réagissant entre elles rapidement en solution acide [74,75,134].

Mais une fois que le peroxyde d'hydrogène a été entièrement consommé, l'oxydation du Pu^{3+} en Pu^{4+} devient prépondérante.

I.C. Expériences de synthèse du complexe soluble rouge

I.C.1. Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de la solution de plutonium

La Figure n° 23 présente le faisceau de spectres UV-Vis enregistrés pour l'expérience de synthèse du complexe rouge en mettant en œuvre 2,5 équivalents molaires de H_2O_2 par rapport à Pu^{4+} à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$. Dans cette expérience, un nombre limité de spectres UV-Vis a été enregistré entre $t = 1 \text{ min}$ et $t = 6000 \text{ min}$.

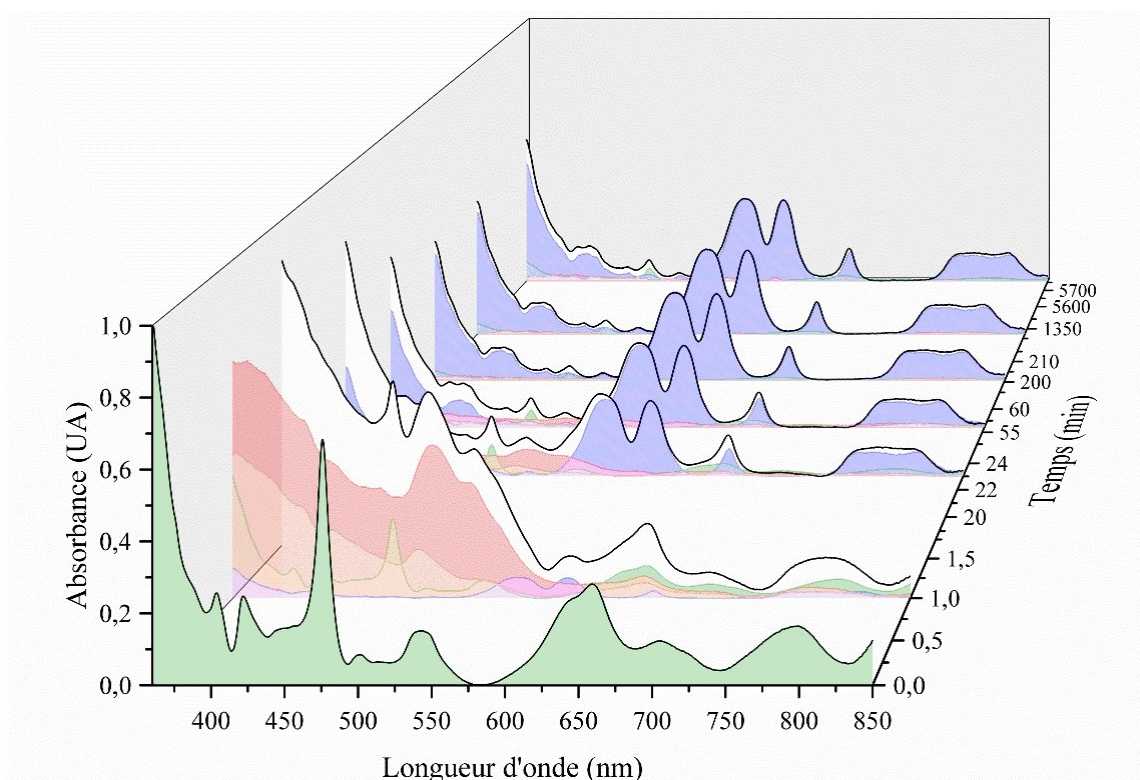


Figure n° 23 _ Evolution de l'absorbance UV-Vis en fonction du temps (min) de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95 \text{ mM}$ à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045 \text{ M}$ et $T = 22^\circ\text{C}$, avec les contributions de Pu^{4+} et de Pu^{4+} résiduel, de Pu^{3+} apparu, du complexe marron et du complexe rouge représentées respectivement par les couleurs verte, bleue, marron et rouge

À $t = 1 \text{ min}$, toutes les espèces solubles sont présentes en solution, à savoir, les ions Pu^{4+} résiduel, les ions Pu^{3+} apparu, le complexe marron et le complexe rouge. Il apparaît qualitativement que la teneur en Pu^{4+} a significativement diminué par rapport au spectre de référence à $t = 0 \text{ min}$. Cette observation indique que les complexes marron et rouge se forment très rapidement après l'ajout et le mélange des réactifs, ce qui est cohérent avec l'expérience précédente.

À $t = 23 \text{ min}$, la teneur en ion Pu^{3+} est majoritaire. La formation de Pu^{3+} s'accompagne de la disparition progressive des complexes marron et rouge. De plus, la teneur en Pu^{4+} résiduel est devenue très faible. Cette observation rend compte d'une réduction du Pu^{4+} résiduel en Pu^{3+} au sein de la solution, comparable à celle observée dans l'expérience précédente sur une durée analogue.

De $t = 58$ min jusqu'à $t = 1340$ min, la teneur en Pu^{3+} continue à augmenter progressivement au détriment des teneurs en complexe rouge et Pu^{4+} résiduel. Il convient de noter qu'à partir de $t = 200$ min, les complexes solubles ne sont plus présents en solution.

À $t = 5800$ min, la présence de Pu^{3+} est inférieure à celle détectée à $t = 1340$ min. La chute de la teneur en Pu^{3+} se traduit par l'augmentation de la teneur en Pu^{4+} .

De façon analogue à ce qui a été fait pour l'expérience précédente, l'analyse quantitative de ces données nécessite dans un premier temps de déterminer le spectre de référence du complexe rouge.

Cette détermination, détaillée dans les paragraphes qui suivent, s'appuie sur la connaissance des spectres de référence du Pu^{3+} et du Pu^{4+} présentés en Annexe B.1 et du spectre de référence du complexe marron présenté dans le paragraphe I.B.3.

I.C.2. Déterminations du spectre de référence et du coefficient d'extinction molaire du complexe rouge

La Figure n° 24 présente les différentes contributions en espèces solubles à base de plutonium participant au spectre UV-Vis expérimental (signal noir) enregistré à $t = 1$ min.

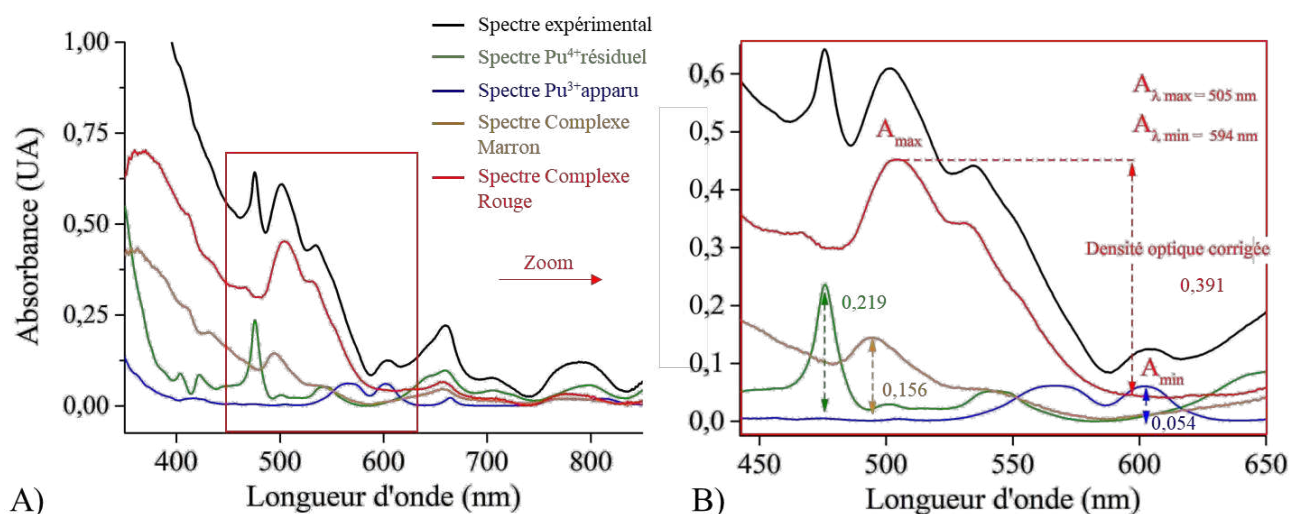


Figure n° 24 _ Spectre UV-Vis expérimental de la solution à $t = 1$ min de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95$ mM à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045$ M et $T = 22^\circ\text{C}$, A) Déconvolution manuelle du spectre expérimental (spectre noir) en contributions de Pu^{4+} résiduel (signal vert), de Pu^{3+} apparu (signal bleu), du complexe marron (signal marron) et du complexe rouge (signal rouge) et B) Zoom sur la gamme spectrale 440 nm – 650 nm

Une approche similaire à celle utilisée précédemment pour isoler le spectre de référence du complexe marron est appliquée et permet de définir le coefficient d'extinction molaire du complexe rouge à partir de la relation [Eq.30].

$$\varepsilon_{\lambda \text{ rouge}} = \frac{A_{[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}}}{l * [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]} \quad \text{Eq.30}$$

La densité optique corrigée du complexe rouge, $A_{[Pu_2(OO)_2]^{4+}}$, est obtenue en soustrayant au spectre expérimental enregistré à $t = 1$ min (Figure n° 24) les contributions des espèces Pu^{4+} résiduel, Pu^{3+} apparu et du complexe marron. La soustraction des teneurs en ion Pu^{4+} résiduel et Pu^{3+} apparu permet d'isoler les contributions spectrales des complexes marron et rouge.

Afin de soustraire la teneur en complexe marron et isoler la teneur en complexe rouge, une expérience complémentaire a été menée dans l'objectif de définir les valeurs de référence maximale et minimale de λ du complexe rouge. Ces valeurs ont été déterminées au cours d'une expérience réalisée en milieu acide nitrique 4 M et mettant en œuvre un large excès de peroxyde d'hydrogène, $[H_2O_2] / [Pu(IV)] = 113$, $[H_2O_2] = 5,989$ M et $[Pu^{4+}] = 53$ mM.

Afin d'éviter que la précipitation du sel de peroxyde de Pu(IV) ne dégrade la qualité du signal UV-Vis, le spectre a été enregistré immédiatement après mélange des réactifs. De plus, aucun autre complexe soluble supérieur n'étant mentionné dans la littérature pour un excès élevé en peroxyde d'hydrogène [61,89,116], il est considéré que **la totalité des ions Pu^{4+} en solution est complexée sous la forme du complexe rouge.**

Le spectre d'absorption Visible ainsi obtenu a permis de déterminer les positions de référence des λ max et vallée du complexe rouge, situés respectivement à $\lambda_{max} = 505,5$ nm et $\lambda_{min} = 594$ nm (Figure n° 25).

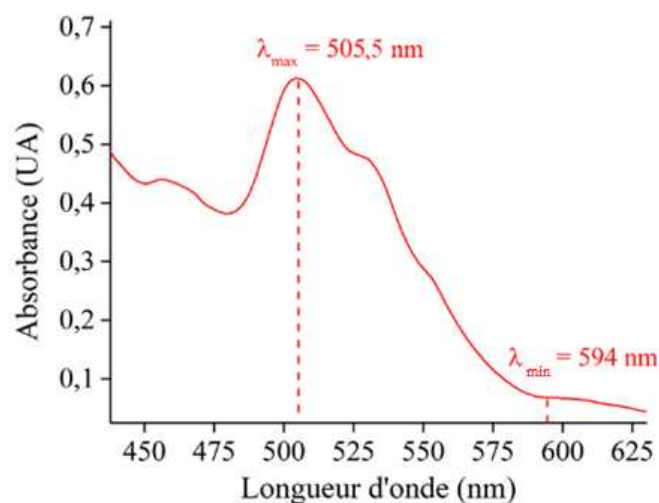


Figure n° 25_ Spectre Visible enregistré à $t = 1$ min lors de la synthèse du complexe rouge avec 113 équivalents molaires de peroxyde d'hydrogène avec $[H_2O_2] = 5,989$ M, $[Pu^{4+}]_{ini} = 53$ mM et $[HNO_3]_{ini} = 4$ M, zoom sur la zone spectrale 440 nm - 630 nm

Il est admis que les positions des λ max et min du complexe rouge ne varient pas sur la gamme d'acidité nitrique 2 – 4 M, en accord avec les travaux de Maillard et Adnet [58] qui utilisent une position de λ max associée au complexe rouge située à 506 nm pour une gamme d'acidité nitrique allant de 0,5 M à 8 M.

Le spectre expérimental contenant les contributions des complexes rouge et marron est déconvolué manuellement de façon à atteindre un $\lambda_{\max}$ situé à $\lambda_{\max} = 505,5$ nm. **Le spectre ainsi obtenu est considéré comme correspondant à celui du complexe rouge isolé des contributions du Pu^{4+} résiduel, du Pu^{3+} apparu et du complexe marron** (Figure n° 26).

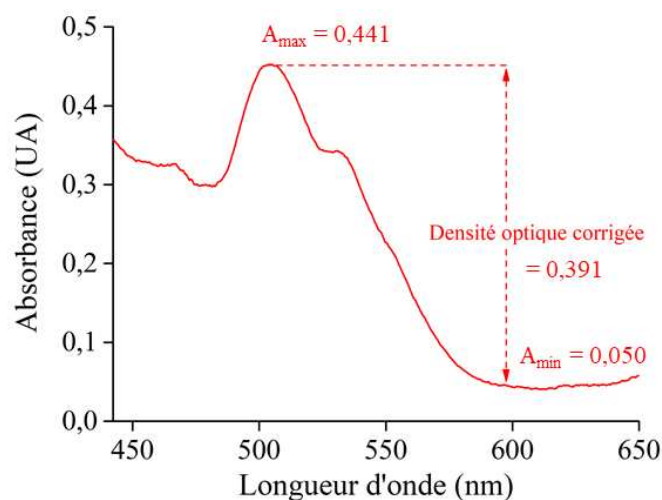


Figure n° 26 _ Spectre d'absorption Visible du complexe rouge isolé du spectre expérimental enregistré à $t = 1$ min de l'expérience d'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95$ mM à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,045$ M et $T = 22^\circ\text{C}$

Il se caractérise par des $\lambda_{\max}$ et $\lambda_{\min}$, $\lambda_{\max} = 505,5$ nm et $\lambda_{\min} = 594$ nm, correspondant exactement à celles déterminées au cours de l'expérience de synthèse du complexe rouge précédemment présentée (Figure n° 25).

Il convient de noter que la valeur de la position du $\lambda_{\max}$ expérimental obtenue dans la présente étude est très proche de celle obtenue par Maillard et Adnet [58], mais plus faible que celle rapportée par Connick et McVey [61] (Tableau n° 10). Cet écart pourrait être attribué à la différence de milieux réactionnels, acide nitrique et acide chlorhydrique.

$\lambda_{\max}$	Milieu expérimental	Référence
510 nm	$[\text{HCl}] = 0,5$ M	Connick et McVey [61]
506 nm	$[\text{HNO}_3] = 0,5 - 8$ M	Maillard et Adnet [58]
505,5 nm	$[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2$ M	Ce travail

Tableau n° 10 _ Comparaison des valeurs de $\lambda_{\max}$ du complexe rouge de ce travail et tirées de la littérature [58,61]

Le Tableau n° 11 présente les densités optiques corrigées des espèces solubles (Pu^{4+} résiduel, Pu^{3+} apparu, complexe marron et complexe rouge) déduites de la déconvolution manuelle du spectre expérimental de la Figure n° 24. Les concentrations associées aux espèces solubles de coefficient d'extinction molaire connu (Pu^{4+} résiduel, Pu^{3+} apparu, complexe marron) sont également renseignées.

Espèce soluble à base de Pu	$A_{\lambda_{max}}$	$A_{\lambda_{vallée}}$	Densité optique corrigée	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Concentration (mM)
Pu ⁴⁺ résiduel	0,239	0,020	0,219	67,7	3,235
Pu ³⁺ apparu	0,055	0,001	0,054	35,3	1,530
[Pu ₂ (OO)(OH)] ⁵⁺	0,160	0,004	0,156	284	0,549
[Pu ₂ (OO) ₂] ⁴⁺	0,441	0,050	0,391	?	?

Tableau n° 11 _ Valeurs de densité optique corrigée des espèces solubles de plutonium déduites de la déconvolution manuelle de la Figure n° 24 et de concentration des espèces de coefficient d'extinction molaire connu

Une fois la densité optique corrigée du complexe rouge déterminée, égale à 0,391 sur la Figure n° 26, la concentration en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe rouge est calculée à partir d'un bilan matière sur le plutonium, selon la même méthode que celle utilisée dans la partie précédente I.B.2.

La quantité de Pu(IV) engagée dans le complexe rouge correspond à la quantité de Pu⁴⁺ introduite initialement de laquelle ont été soustraites les quantités de Pu⁴⁺ résiduel, de Pu³⁺ apparu et de Pu(IV) engagée dans le complexe marron.

$$\begin{aligned}
 n(Pu)_{initial} &= V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial} \\
 &= V_{exp} * ([Pu^{4+}]_{résiduel} + [Pu^{3+}]_{apparu} + [Pu(CM)] + [Pu(CR)]) \\
 &= V_{exp} * ([Pu^{4+}]_{résiduel} + [Pu^{3+}]_{apparu} + 2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] + 2 * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}])
 \end{aligned}$$

En isolant la concentration en complexe rouge, [[Pu₂(OO)₂]⁴⁺], il vient [Eq.31],

$$\begin{aligned}
 &[[Pu_2(OO)_2]^{4+}] \\
 &= \frac{1}{2} * \left(\frac{V_{initial} * [Pu^{4+}]_{initial}}{V_{exp}} - [Pu^{4+}]_{résiduel} - [Pu^{3+}]_{apparu} - 2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}] \right) \quad \text{Eq.31}
 \end{aligned}$$

En tenant compte des quantités initiales de Pu mises en œuvre et des concentrations de Pu⁴⁺ résiduel, de Pu³⁺ apparu et de complexe marron, notées dans le Tableau n° 11, il vient :

$$[[Pu_2(OO)_2]^{4+}] = \frac{1}{2} * \left(\frac{1,5 * 8,947}{1,534} - 3,235 - 1,530 - 1,099 \right) = 1,444 \text{ mM}$$

Par conséquent, la concentration du complexe rouge est 1,444 mM.

Le coefficient d'extinction molaire du complexe rouge peut ainsi être déterminé,

$$\epsilon_{\lambda_{rouge}} = \frac{A_{[Pu_2(OO)_2]^{4+}}}{l * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}]} = \frac{0,391}{1 * 0,001444} = 271 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

L'incertitude associée à ce résultat, calculée à partir de la loi de propagation des incertitudes (Annexe B.3), est estimée à 11 %, soit $\pm 31 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. **Ainsi, le coefficient d'extinction molaire du complexe rouge tiré de cette étude est estimé à $271 \pm 31 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.**

Cette valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe rouge est quasiment deux fois plus faible que celle rapportée par Connick et McVey, qui est environ $500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en milieu acide chlorhydrique 0,5 M [61]. L'origine de cet écart est délicate à attribuer.

Néanmoins, cette différence pourrait être imputable par l'utilisation de méthodes de calcul différentes pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du complexe rouge (Chapitre 1, section III.A.1), ainsi que par la nature chimique distincte des milieux expérimentaux.

I.C.3. Spéciation du plutonium

Le traitement du faisceau de spectres de la Figure n° 23 selon la méthode exposée dans le paragraphe I.C.2 permet de déterminer les proportions relatives de chacune des espèces du plutonium (Pu^{4+} , Pu^{3+} , $\text{Pu(IV)}_{\text{CM}} = 2 * [\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}$ et $\text{Pu(IV)}_{\text{CR}} = 2 * [\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}$) présentes en solution à l'instant t.

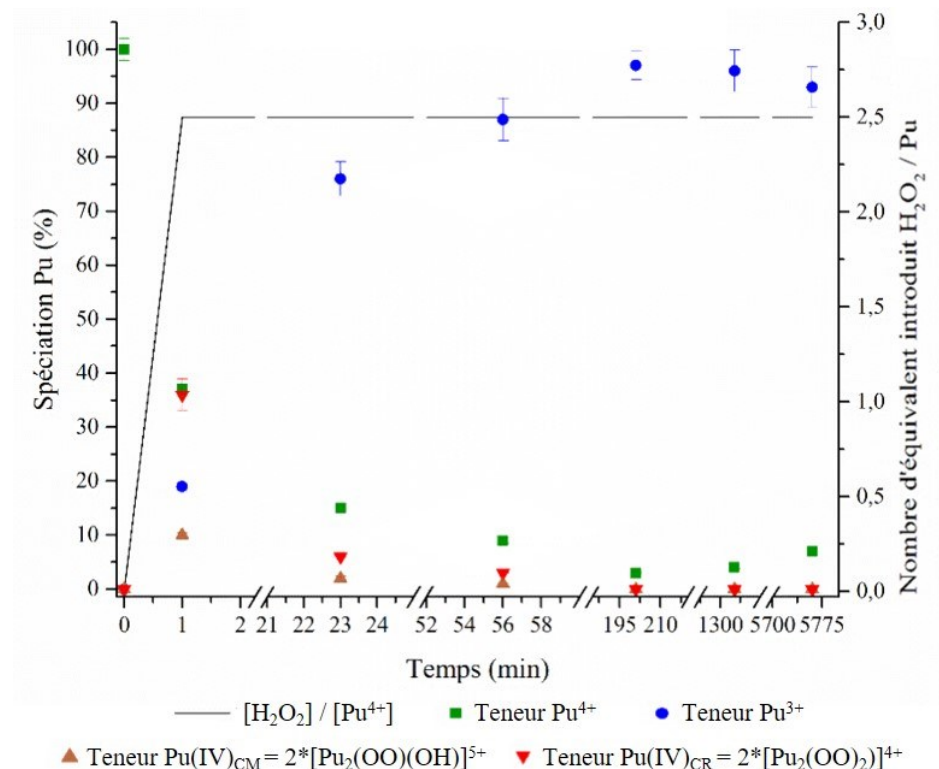


Figure n° 27 _ Diagramme de spéciation des ions Pu en solution (%) au cours du temps (min) lors de l'expérience de synthèse du complexe rouge avec l'ajout de 22 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,95 \text{ mM}$ à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$ et $T = 22^\circ\text{C}$

La Figure n° 27 construite à partir de ces données montre l'évolution de ces différentes espèces du plutonium en solution et son examen indique que la réduction de Pu^{4+} en Pu^{3+} est quasi-totale en 3 heures et 25 minutes.

Cette réduction a lieu rapidement, les complexes marron et rouge semblant jouer le rôle d'intermédiaires réactionnels, comme cela a déjà été mentionné pour le complexe marron par Ekstrom et McLaren [62] et Mazumdar *et al.* [94].

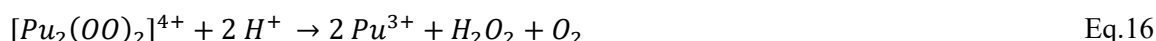
Toutefois, la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} pourrait également se produire par d'autres réactions, radicalaires ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) notamment [60,93] (Chapitre 1, partie III.A.2). En effet, le Pu^{3+} apparaît de manière simultanée à la formation des complexes rouge et marron, suggérant une possible contribution supplémentaire des radicaux dans le mécanisme de réduction.

Comme dans le cas de l'expérience précédente, l'analyse du diagramme de spéciation des ions Pu permet de distinguer **jusqu'à quatre périodes de temps dominées par des réactivités différentes.**

- À $t = 0$ min, le spectre atteste de la présence unique d'ions Pu^{4+} .
- À $t = 1$ min, apparition des complexes solubles marron et rouge et d'ions Pu^{3+}

À $t = 1$ min, la teneur en Pu^{4+} résiduel a déjà fortement diminué, celle-ci étant de 37 ± 3 %. La teneur en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe rouge est de 35 ± 2 % et la teneur en Pu(IV) engagée dans le complexe marron est de 10 ± 1 %. Une teneur relativement importante de Pu^{3+} , 18 ± 1 %, est également présente dès $t = 1$ min.

Durant cette phase, les réactions de formation [Eq.7] (p.15), [Eq.8] (p.15) et de décomposition [Eq.14] (p.17), [Eq.16] des complexes solubles ont lieu.



La réaction [Eq.16] a été avancée de façon à respecter la neutralité des charges, cette réaction n'est toutefois pas mentionnée dans la littérature.

Très peu d'informations sont répertoriées dans la littérature concernant le complexe rouge, probablement du fait de la difficulté à le stabiliser indépendamment de la précipitation d'un peroxyde de Pu(IV) solide de couleur verte [61].

En outre, la réaction de réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} semble plus rapide que dans le cas de l'expérience de synthèse du complexe marron, ce qui pourrait être attribué à la décomposition du complexe rouge et/ou à la formation d'espèces radicalaires en plus forte proportion pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}] = 2,48$.

- Entre $t = 23$ minutes et $t = 201$ minutes, forte présence de Pu^{3+} dans la solution,

À $t = 23$ minutes, les proportions en complexes rouge et marron ont fortement diminué, étant respectivement de 6 ± 1 % et 2 ± 1 %, au profit d'une augmentation de la teneur en Pu^{3+} qui atteint désormais 77 ± 3 %. La teneur en Pu^{4+} résiduel a également diminué à 15 ± 1 %.

À $t = 56$ min, les proportions en complexes rouge et marron sont devenues très faibles, étant respectivement égales à 3 ± 1 % et à 1 ± 1 %. La teneur en Pu^{4+} résiduel a également baissé à une valeur de 10 ± 1 % alors que celle de Pu^{3+} a augmenté et atteint 86 ± 3 %.

À $t = 201 \text{ min} = 3 \text{ h } 21 \text{ min}$, la réduction du Pu^{4+} est quasiment totale avec une teneur en Pu^{3+} de $97 \pm 3 \%$. Les complexes solubles ne sont plus présents. Il est donc possible de considérer que le peroxyde d'hydrogène a été entièrement consommé et que les réactions d'oxydation du Pu^{3+} par l'acide nitrique et par l'acide nitreux peuvent alors débiter [73,132].

- À partir de $t = 1336 \text{ min}$, oxydation partielle de Pu^{3+} dans la solution,

De $t = 1336 \text{ min}$ (22 h 16 min) jusqu'à $t = 5760 \text{ min}$ (4 jours), la teneur en Pu^{3+} diminue légèrement, évoluant de $96 \pm 4 \%$ à $93 \pm 4 \%$, tandis que la teneur en Pu^{4+} augmente légèrement, variant de $4 \pm 1 \%$ à $7 \pm 1 \%$.

Ce résultat est cohérent avec celui observé lors de l'expérience précédente, l'oxydation du Pu^{3+} en Pu^{4+} étant probablement liée aux effets oxydants de l'acide nitrique et de l'acide nitreux une fois le peroxyde d'hydrogène consommé [73,132,133]

I.D. Bilan des études en solution

Les spectres de référence non-répertoriés dans la littérature des complexes solubles marron et rouge en milieu acide nitrique initial 2 M ont été isolés à partir de spectres UV-Vis expérimentaux enregistrés.

La Figure n° 28 compare les allures des spectres dans la gamme du visible des complexes solubles marron et rouge obtenus au cours de cette présente étude à celles publiées par Connick et McVey [61].

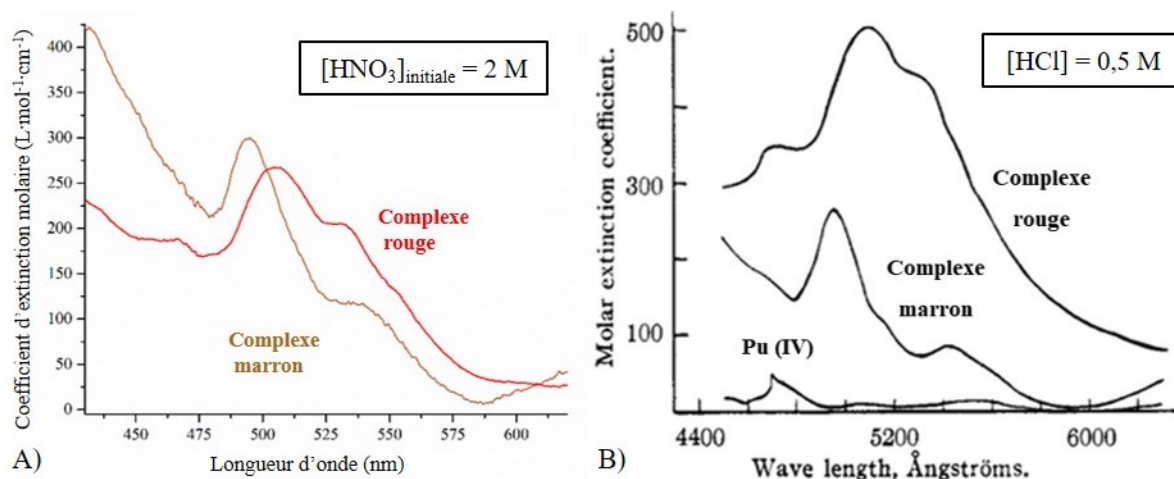


Figure n° 28 _ Variation de la valeur du coefficient d'extinction molaire des complexes solubles marron et rouge en fonction de la longueur d'onde (nm ou Å), A) Ce travail, $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$ et B) Connick et McVey, $[\text{HCl}] = 0,5 \text{ M}$ [61]

Pour le complexe marron, les valeurs de λ_{max} et de coefficient d'extinction molaire sont respectivement $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ et $\epsilon = 284 \pm 23 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en milieu acide nitrique initial 2 M. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans la littérature par Connick et McVey [61], indiquant que $\epsilon = 266 \pm 19 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 495,5 \text{ nm}$ en milieu acide chlorhydrique 0,5 M.

Pour le complexe rouge, les valeurs de $\lambda_{\max}$ et de coefficient d'extinction molaire sont respectivement $\lambda_{\max} = 505,5 \text{ nm}$ et $\epsilon = 271 \pm 31 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en milieu acide nitrique initial 2 M. Ces valeurs sont différentes de celles rapportées par Connick et McVey, celles-ci étant respectivement $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ et environ $500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en milieu acide chlorhydrique 0,5 M [61]. **L'origine exacte de ces écarts est délicate à déterminer**, celle-ci pouvant être liée à l'utilisation de méthodes de détermination du coefficient d'extinction molaire du complexe rouge différentes ainsi que par la nature distincte des milieux expérimentaux.

En dehors des résultats précédemment cités, cette étude sur la chimie en solution de plutonium initialement au degré d'oxydation +IV en présence de peroxyde d'hydrogène a permis de **confirmer les propriétés réductrices du peroxyde d'hydrogène sur l'ion Pu^{4+} à température ambiante**. Dans les conditions mises en œuvre, une réduction quasi-totale de Pu^{4+} en Pu^{3+} (95 - 96 %) a été observée pour des durées comprises entre 15 h et 24 h.

Le mécanisme de la réduction en milieu acide nitrique 2 M n'a pas pu être mis en évidence à partir des résultats tirés de cette étude. Deux phénomènes pourraient contribuer à la réduction des ion Pu^{4+} . D'une part, il pourrait s'agir de la décomposition du complexe soluble marron pour des rapports molaires initiaux faibles, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}] = 0,27 - 1,33$, et de la décomposition des complexes solubles marron et rouge pour un rapport molaire initial élevé, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}] = 2,48$. De plus, les réactions de type radicalaire mettant en œuvre les espèces $\text{HO}_2\cdot$ et/ou $\text{HO}\cdot$ [60,93] pourraient également jouer un rôle dans la réduction des ions Pu^{4+} en ions Pu^{3+} .

Toutefois, en raison d'un nombre limité de données expérimentales, la spéciation du plutonium dans des solutions où les deux complexes se forment simultanément n'a pu être établie que de façon parcellaire. Des études complémentaires permettraient d'affiner l'évolution des différentes espèces du plutonium dans ces conditions.

II. Synthèse et caractérisation des sels de peroxyde de plutonium

Les synthèses des peroxydes de plutonium solides ont été réalisées dans l'optique de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des sels (nature chimique, structure cristalline, solubilité, stabilité, morphologie) et d'optimiser les paramètres procédé (temps de murissement, conditions de filtration, de lavage et de séchage), l'objectif final étant de déterminer les conditions de synthèse favorisant un rendement de précipitation élevé et l'obtention d'un précipité présentant une bonne filtrabilité.

II.A. Démarche expérimentale

Suite à l'examen de la bibliographie, il apparaît que la majorité des données disponibles sur la précipitation du sel de peroxyde de Pu(IV) ont été acquises pour des conditions expérimentales relativement **éloignées de celles de la précipitation de l'oxalate de plutonium utilisé lors du procédé de conversion industriel**. Ces conditions, à savoir, une concentration en acide nitrique d'environ 2 M, une concentration en Pu oscillant entre 0,12 M et 0,42 M [21,23], un excès oxalique d'environ 0,1 M et une température proche de 50°C [22,135] correspondent au minimum de solubilité de l'oxalate de Pu(IV) et à la meilleure filtrabilité du précipité. Ainsi, dans le cadre des synthèses du peroxyde de plutonium, les conditions de précipitation ont été choisies de façon à s'apparenter au procédé industriel de précipitation d'oxalate de Pu(IV). Néanmoins, des ajustements ont été effectués notamment au niveau de l'acidité et de la température notamment.

Une série d'expériences, appelée « **série Béta - β** », a été réalisée dans l'objectif de cerner l'influence de la concentration initiale en acide nitrique, de la température, du temps de mûrissement, de l'ajout de d'acide sulfurique, du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène, de la méthode de séparation solide - liquide, de la nature de la solution de lavage, et du temps séchage sur le rendement de précipitation et les propriétés physico-chimique du précipité. Tout d'abord, le protocole expérimental choisi pour la synthèse de référence du peroxyde de plutonium, appelée β n°1, est explicité.

- **Essai de référence « β n°1 »**

Afin de s'approcher des données d'entrée d'un procédé de conversion, la concentration en Pu^{4+} de la solution expérimentale est égale à 0,085 M pour l'essai β n°1. La valeur expérimentale de la concentration en plutonium est dépendante de la concentration de la solution mère en Pu^{4+} disponible au laboratoire, celle-ci étant comprise entre 0,2 M (47,8 g·L⁻¹) et 0,3 M (71,7 g·L⁻¹) stabilisée en acide nitrique 2 M. L'évolution de la concentration mère est contrôlée par spectrophotométrie UV-Vis, permettant de déterminer la teneur en ions Pu^{4+} à partir du spectre UV- Vis de Pu^{4+} de référence.

En lien avec les procédés rapportés par la littérature [5,44,89,91,115], **un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ important a été utilisé afin de minimiser la solubilité apparente en Pu dans le filtrat**, appelé également « eaux-mères ».

Contrairement aux complexes d'oxalate de Pu(IV), aucun complexe supérieur de peroxyde de Pu(IV) n'est mentionné dans la littérature [89]. Par conséquent, la solubilité apparente en Pu diminue avec l'augmentation du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$. En utilisant une solution mère de peroxyde d'hydrogène concentrée commerciale de 30 % massique ($\sim 9,8 \text{ M}$), **le rapport molaire de l'essai de référence est égal à $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}] = 44$** , avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,74 \text{ M}$ et $[\text{Pu(IV)}] = 0,085 \text{ M}$.

Une acidité nitrique initiale de 3 M a été retenue afin de précipiter le sel de peroxyde de Pu(IV) sous la forme cristalline hexagonale, celle-ci présentant une meilleure filtrabilité [5,44,64,65] (chapitre 1, partie III.B.1). À noter que l'acidité totale est égale à la somme des contributions en H^+ de la solution de Pu(IV), de la solution d'acide nitrique ajoutée et de l'acidité libre générée par la réaction de précipitation. Pour rappel, la forme complexante du peroxyde d'hydrogène étant la forme basique, O_2^{2-} , deux équivalents d'ion H^+ sont libérés lors de la précipitation (Chapitre 1, partie II.B).

Un rapport molaire O/Pu égal à 3 ayant été mesuré par la plupart des auteurs [12,44,64–66], **la concentration d'acidité libre est estimée à trois fois la concentration en plutonium employée**, soit $[\text{H}^+]_{\text{libre}} = 3 * [\text{Pu}^{4+}]$. À noter que cette valeur correspond au maximum que l'acidité libre peut atteindre dans le cas d'un rendement de précipitation quantitatif du plutonium ($R \geq 99 \%$).

Les expériences de précipitation ont été conduites dans un réacteur en verre à double paroi de 4,5 cm de diamètre extérieur, 2,4 cm de diamètre intérieur et de 13,7 cm de hauteur, de volume 40 mL (Figure n° 29, A). **La température est maintenue à 10°C**, afin de réduire le risque de catalyse de la décomposition du peroxyde avec l'augmentation de la température. La régulation de la température est assurée par un système de circulation d'eau thermostatée. **Le milieu réactionnel est homogénéisé par agitation magnétique**, la vitesse de rotation étant fixée à $420 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Le dispositif de filtration sous vide, décrit par la suite, est illustré à la Figure n° 29, B.

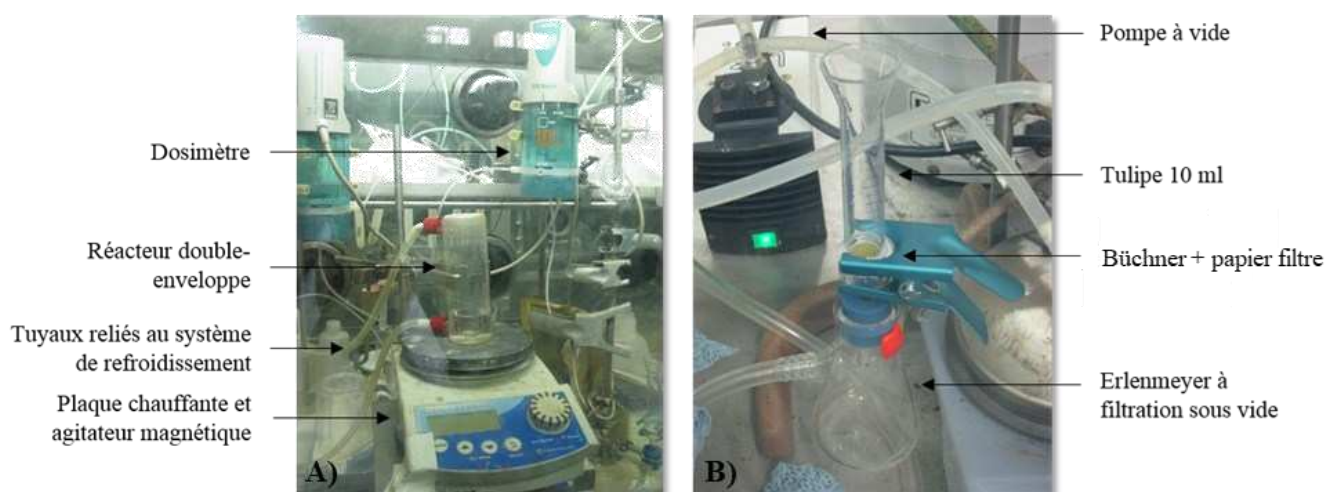


Figure n° 29 _ A) Dispositif expérimental de précipitation des sels, réacteur en verre double enveloppe et thermostaté ; B) Montage de filtration sous vide Büchner, tulipe de 2,5 cm

Une représentation schématique du protocole expérimental est proposée à la Figure n° 30, les précisions sur les volumes des solutions mères utilisées sont rapportées en Annexe C.1.

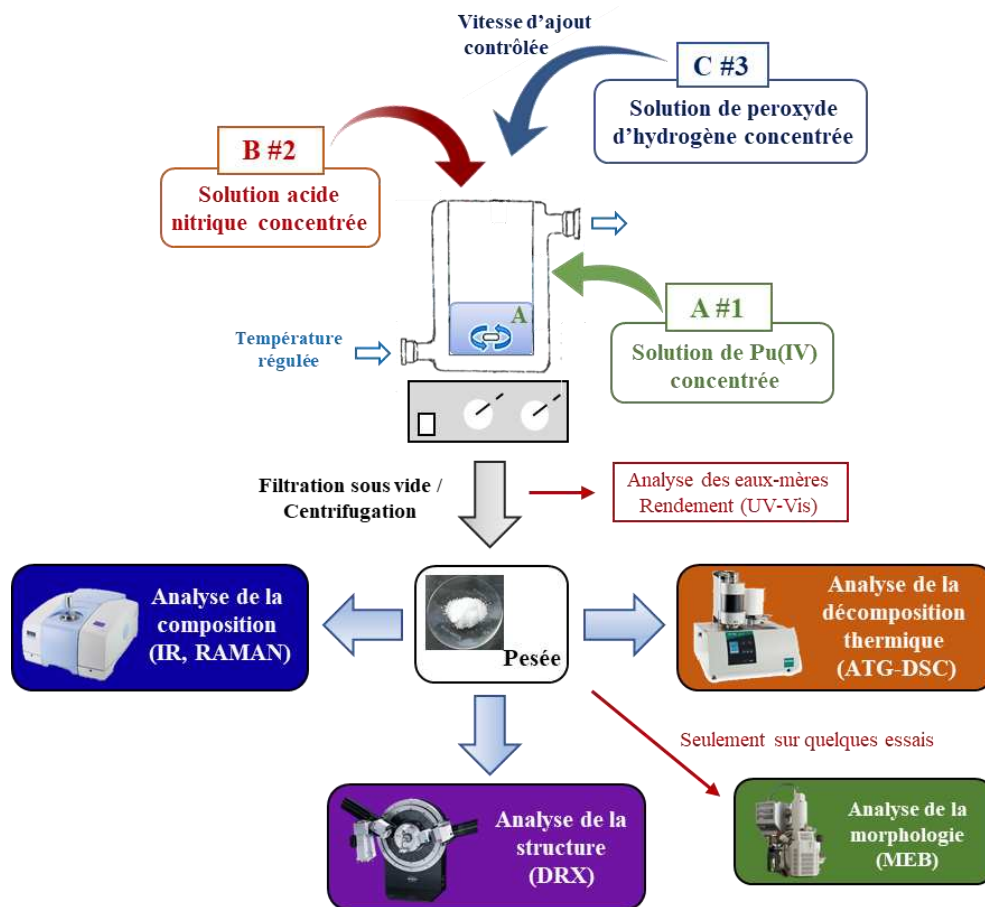


Figure n° 30 _ Représentation schématique du protocole expérimental et caractérisations mis en œuvre pour la précipitation du sel de peroxyde de plutonium

Le volume de la solution mère de Pu^{4+} est introduite en premier à l'aide d'une micropipette. La solution d'acide nitrique concentrée 65 % massique ($\sim 14,5 \text{ M}$) est ajoutée en deuxième, de la même manière (Figure n° 30). L'ajout de la solution d'acide nitrique a pour but d'ajuster l'acidité expérimentale à la valeur souhaitée à l'issue du dernier ajout de peroxyde d'hydrogène.

Le volume adéquat de peroxyde d'hydrogène concentré 30 % massique ($\sim 9,8 \text{ M}$) est ajouté en dernier à l'aide d'une burette à piston, appelé Dosimètre de la marque Metrohm [136], dont le débit peut être fixé entre $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figure n° 30). Le débit d'ajout de l'essai de référence est fixé à $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, cette valeur étant proche du débit d'ajout constant employé par Martella *et al.* [91] de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le volume de peroxyde d'hydrogène est introduit au centre du vortex de la solution maintenue sous agitation.

À l'issue du dernier ajout de peroxyde d'hydrogène, un temps de mûrissement d'une heure est imposé, durant lequel l'agitation est maintenue. Un temps de mûrissement d'une heure a été choisi sur la base de la concentration expérimentale en plutonium employée pour l'essai de référence β n°1.

Dans le cas des procédés américains, un temps de mûrissement plus court de 30 min est utilisé, associé à une concentration expérimentale en plutonium plus élevée, comprise entre 0,17 et 0,24 M [5,44,91,115]. Dans le cadre de l'essai β n°1, la concentration en plutonium est de 0,085 M, ainsi, un temps de mûrissement allongé à une heure a été défini.

Ensuite, à l'issue du temps de mûrissement, le précipité est filtré sous vide. La filtration est réalisée sur un Büchner de petit diamètre, 5 cm, sur un papier-filtre de marque Whatman et de caractéristique GF/F, $\phi = 2,5$ cm, convenant à des particules de taille supérieure à 0,7 μm . Le dispositif de filtration est illustré à la Figure n° 29, B. L'aspiration sous vide est assurée par une pompe à vide de 1 mbar de dépression et de 20 L·min⁻¹ de débit. Les eaux-mères sont conservées pour caractérisation UV-Visible.

Le gâteau est rincé à deux reprises par un volume de 2 mL d'un mélange eau-éthanol 50 % - 50 % volumique afin d'éliminer les réactifs en excès, notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'acide nitrique. Le temps de filtration du précipité, correspondant au temps nécessaire à l'aboutissement des étapes de séparation solide- liquide et de rinçage après ajout de la solution lavante, est mesuré.

Le gâteau lavé est ensuite disposé dans une boîte à pétri et puis laissé à sécher pendant 30 – 45 min avant d'être écrasé à l'aide d'une spatule métallique. **Il est ensuite maintenu pendant une nuit dans la boîte à pétri en atmosphère boîte à gants**, dont le renouvellement d'air favorise son séchage. Une poudre fine manipulable est alors obtenue à l'issue du temps de séchage.

La partie suivante présente les conditions opératoires modulées dans le cadre de la série d'expériences paramétriques β .

- **Essais de l'étude paramétrique β n°2 à β n°19**

Les expériences ont été réalisées en milieu acide nitrique avec une concentration expérimentale en Pu(IV) comprise entre 0,085 et 0,1 M (24 g·L⁻¹).

Des acidités nitriques variables ont été testées (1 M, 2 M et 3 M). Pour les essais à 1 et 2 M, la solution d'acide nitrique introduite était légèrement diluée afin de conserver un même volume d'ajout et donc, une concentration de Pu(IV) constante entre les essais. À noter qu'en prenant en compte l'acidité libre, l'acidité totale pour chaque essai est respectivement 1,3 M, 2,3 M et 3,3 M en supposant un rendement de précipitation quantitatif du Pu, $R \geq 99 \%$.

De plus, l'ajout d'une faible quantité d'acide sulfurique concentré à 96 % massique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \sim 18$ M) dans de l'acide nitrique a été effectué lors d'un essai de précipitation. La concentration en acide sulfurique ajoutée était de 0,6 M dans une acidité nitrique de 2,3 M, conduisant à une acidité initiale d'environ $[\text{H}^+] = 3$ M. En prenant en compte l'acidité libre générée dans le cas d'un rendement de précipitation quantitatif du Pu, $R \geq 99 \%$, l'acidité totale de cet essai correspond à 3,3 M.

Les autres paramètres variables ont porté sur des éléments de procédé tels le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ – $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), le temps de mûrissement (10 min – 3 h), la température (10°C – 22°C), ainsi que sur l'optimisation du mode de récupération du solide (centrifugation ou filtration), incluant les moyens de lavage (absence de lavage, solution d'acide nitrique 1 M ou mélange eau - EtOH : 10 % - 90 % vol., 90 % - 10 % vol. et 100 % - 0 % vol.) et la méthode de séchage (20 h – 96 h).

Le Tableau n° 12, le Tableau n° 13 et le Tableau n° 14 décrivent les conditions expérimentales retenues pour la série d'expériences paramétriques β .

Série Béta	β n°1	β n°2	β n°3	β n°4	β n°5	β n°6
[Pu(IV)]	85 mM		101 mM			88 mM
[H₂O₂]	3,70 M		4,65 M			3,82 M
[H₂O₂] / [Pu(IV)]	44		46			44
T°C	10 °C	22 °C	10 °C			
[HNO₃]_{initiale}	3 M		1 M	2 M	3 M	2,3 M
[H₂SO₄]_{initiale}			-			0,6 M
[H⁺]_{totale}	3,3 M		1,3 M	2,3 M	3,3 M	3,3 M
Débit d'ajout du peroxyde	1,2 mL·min ⁻¹					
Agitation	420 tr·min ⁻¹					
Temps de murissement	1 heure					
Méthode de séparation	Filtration Büchner					
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique					
Temps de séchage	20 h air B-à-G					

Tableau n° 12 _ Conditions opératoires des essais β n°1 à β n°6, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

Les précisions sur les volumes des solutions utilisées sont apportées en Annexe C.1.

Série Béta	β n°7	β n°8	β n°9	β n°10	β n°11	β n°12
[Pu(IV)]	85 mM					
[H ₂ O ₂]	3,70 M					
[H ₂ O ₂] / [Pu(IV)]	44					
T°C	10 °C					
[HNO ₃] _{initiale}	3 M					
[H ⁺] _{totale}	3,3 M					
Débit d'ajout du peroxyde	10 mL·min ⁻¹	0,5 mL·min ⁻¹	1,2 mL·min ⁻¹			
Agitation	420 tr·min ⁻¹					
Temps de murissement	1 h		10 min	30 min	2 h	3 h
Méthode de séparation	Filtration Büchner					
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique					
Temps de séchage	20 h air B-à-G					

Tableau n° 13 _ Conditions opératoires des essais β n°7 à n°12, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

Série Béta	β n°13	β n°14	β n°15	β n°16	β n°17	β n°18	β n°19
[Pu(IV)]	85 mM						
[H ₂ O ₂]	3,71 M			3,66 M			3,70 M
[H ₂ O ₂] / [Pu(IV)]	44						
Température	T = 10 °C						
[HNO ₃] _{initiale}	3 M						
[H ⁺] _{totale}	3,3 M						
Débit d'ajout du peroxyde	1,2 mL·min ⁻¹						
Agitation	420 tr·min ⁻¹						
Temps de murissement	1 heure	50 min	1 heure	40 min	50 min	1 heure	
Méthode de séparation	Centrif.	Filtration Büchner					
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50%-50%*	Pas de lavage	[HNO ₃] = 1 M	EtOH - H ₂ O = 10%-90%*	EtOH - H ₂ O = 90%-10%*	EtOH - H ₂ O = 100%-0%*	EtOH - H ₂ O = 50%-50%*
Temps de séchage	20 h air B-à-G						96 h B-à-G

Tableau n° 14 _ Conditions opératoires des essais β n°13 à β n°19, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale, Centrif. = Centrifugation, * = volumique

Une large gamme d'outils techniques a été employée pour analyser les propriétés physico-chimiques des précipités. Parallèlement à la caractérisation du solide, la quantité de plutonium restante dans les eaux-mères a été mesurée par analyse UV-Visible pour déterminer le rendement de précipitation.

Dans la mesure de la disponibilité des appareils de caractérisation, les mesures ont été effectuées dans les jours suivant la précipitation. Les expériences de précipitation ont été dimensionnées pour obtenir environ 200 mg de précipité de peroxyde de Pu(IV). Cette quantité est suffisante pour réaliser les différentes caractérisations souhaitées.

Les outils de caractérisation employés sont :

- La spectroscopie UV-Vis sur les eaux-mères : les spectres UV-Vis liquide ont permis de déterminer les concentrations des différentes espèces solubles de Pu. Ils ont été enregistrés juste après l'étape de filtration ou de centrifugation, entre 300 et 900 nm en mode déporté par des fibres optiques. L'exploitation de ces spectres et notamment la comparaison avec des spectres de référence a permis de quantifier la solubilité apparente du plutonium dans le filtrat et d'en déduire le rendement de précipitation.
- La spectroscopie infrarouge : les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont permis de confirmer la présence de groupements fonctionnels. Les spectres ont été enregistrés entre 600 et 4000 cm^{-1} avec un pas de 4 cm^{-1} en mode ATR (Réflectance Totale Atténuée).
- La spectroscopie Raman : les spectres Raman ont permis de confirmer la présence de certains groupements fonctionnels et d'évaluer la symétrie locale autour des atomes de plutonium. Les spectres ont été enregistrés entre 300 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} . Un μ -faisceau (2 μm) de laser vert (532 nm) avec une puissance réduite à 1 % (quelques mW) a été utilisé de façon à conserver l'intégrité chimique de l'échantillon. Plusieurs temps d'acquisition ont été utilisés ($t = 60 \text{ sec} - 1800 \text{ sec}$), toutefois, les acquisitions de courte durée ont été privilégiées pour ne pas dégrader l'échantillon.
- Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles : Ces mesures ont permis d'accéder aux températures de transition entre les différents intermédiaires réactionnels et de confirmer les hypothèses sur les phases transitoires des précurseurs d'oxydes. A partir de ces résultats, des formules chimiques empiriques ont été proposées. Les thermogrammes ont été collectés avec une isotherme à 26 °C de 30 min suivie d'une rampe de chauffage de 2 °C · min⁻¹ jusqu'à des températures allant de 800 °C à 1000 °C.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage : les observations ont été réalisées sur les poudres recueillies déposées sur scotch carbone et puis, métallisées à l'or afin de déterminer la morphologie des particules précipitées. Les images ont été principalement acquises en électrons secondaires avec une tension d'accélération comprise entre 7,5 et 10 kV et avec une distance de travail allant de 5 à 10 mm.

- L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre : les diffractogrammes ont été collectés de 5° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 0,5 sec. Ces mesures ont permis de déterminer la nature des phases formées. La préparation de l'échantillon ne permet pas d'ajuster la hauteur et la planéité de la surface de l'échantillon, de l'or a été ajouté comme étalon interne (Au, Alfa Aesar).
- L'analyse granulométrique : la distribution en volume des particules précipitées a été évaluée par granulométrie laser en voie liquide. L'analyse est réalisée en cellule liquide et sous agitation mécanique sur un prélèvement de suspension réalisé directement dans le réacteur (1 mL) juste avant l'étape de filtration. Le prélèvement est ensuite dilué dans 100 mL d'une solution d'acide nitrique de même concentration que celle utilisée dans le cadre de l'essai de précipitation. La mesure est alors réalisée en cellule liquide pendant une dizaine de minutes. Pour les échantillons oxydes, une fraction de l'oxyde est placée sous ultrason pendant une dizaine de minutes et puis, diluée dans 100 mL d'eau avec une goutte de dispersant (Dolapix CE 64).

L'Annexe A est dédiée à la description plus détaillée des méthodes de caractérisation et des modes opératoires associés.

Le Tableau n° 15 récapitule les essais réalisés en mettant en évidence le paramètre d'étude ainsi que les caractérisations effectuées. La voie de référence a été modulée afin de déterminer l'influence de chaque paramètre.

Série Béta	Paramètre variable	Caractérisations effectuées
β n°1	Echantillon de référence	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°2	Température 22°C	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°3	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°4	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 2 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°5	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 3 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°6	$[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,3 \text{ M} + [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{ini}} = 0,6 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR,
β n°7	Débit d'ajout H_2O_2 : $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°8	Débit d'ajout H_2O_2 : $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°9	Temps de mûrissement : 10 min	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°10	Temps de mûrissement : 30 min	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°11	Temps de mûrissement : 2 h	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°12	Temps de mûrissement : 3 h	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°13	Récupération : centrifugation	DRX, Raman, IR
β n°14	Pas de rinçage	DRX, Raman, IR, MEB
β n°15	Rinçage : $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR, MEB
β n°16	Rinçage : EtOH- H_2O , 10 % - 90 % vol.	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°17	Rinçage : EtOH- H_2O , 90 % - 10 % vol.	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°18	Rinçage : EtOH- H_2O , 100 % - 0 % vol.	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
β n°19	Temps de séchage : 96 heures	ATG-DSC, DRX, Raman, IR

Tableau n° 15 _ Récapitulatif des paramètres de synthèse étudiés et des caractérisations menées dans le cadre de la série d'expériences de synthèse du peroxyde de Pu β

Un feuillet à découper rassemblant les conditions opératoires de chaque essai est proposé en guise d'aide de lecture à la page suivante.



	β n°1	β n°2	β n°3	β n°4	β n°5	β n°6	β n°7	β n°8	β n°9	β n°10	β n°11	β n°12	β n°13	β n°14	β n°15	β n°16	β n°17	β n°18	β n°19
[Pu ⁴⁺] (M)	0,085		0,101			0,088	0,085												
[H ₂ O ₂] (M)	3,70		4,65			3,82	3,70						3,71			3,66			3,70
$\frac{[H_2O_2]}{[Pu^{4+}]}$	44		46			44													
T °C	10	22	10																
[HNO ₃] _{ini} (M)	3		1	2	3	2,3	3												
[H ₂ SO ₄] _{ini} (M)	-					0,6	-												
[H ⁺] _{libre} * (M)	0,26		0,30			0,26													
[H ⁺] _{totale} * (M)	3,3		1,3	2,3	3,3	3,3													
Débit d'ajout (mL·min ⁻¹)	1,2						10	0,5	1,2										
Temps de mûriss.	1 h								10 min	30 min	2 h	3 h	1 h	50 min	1 h	40 min	50 min	1 h	
Séparation Sol/Liq	Filtration sous vide Büchner												Centrif.	Filtration sous vide Büchner					
Lavage EtOH/H ₂ O	50%-50%													∞	[HNO ₃] = 1 M	10%-90%	90%-10%	100%-0%	50%-50%
Temps de séchage	20 h												2 j	20 h					96 h

Paramètres maintenus constants : Ordre d'ajout : 1) Solution Pu, 2) Solution HNO₃, 3) Solution H₂O₂, Agitation : 420 tr·min⁻¹, centrif. = centrifugation : 14 000 tr·min⁻¹ pendant 5 x 2 minutes, ∞ = pas de rinçage, * = si rendement de précipitation quantitatif

	δ n°1	δ n°2	δ n°3	δ n°4	δ n°5	δ n°6	δ n°7	δ n°8	δ n°9	γ n°1	γ n°2	γ n°3	γ n°4	γ n°5	γ n°6	γ n°7	γ n°8	γ n°9	ζ n°1	ζ n°2	ζ n°3
[Th ⁴⁺] (M)	0,177						0,1			—									0,032	0,042	0,083
[Pu ⁴⁺] (M)	—									0,006	0,025	0,05	0,065			0,028			—		
[UO ₂ ²⁺] (M)	—									0,083	0,075	0,05	0,043			0,093			0,132	0,125	0,083
[5f] (M)	—									0,089	0,1	0,1	0,108			0,121			0,164	0,167	0,166
[H ₂ O ₂] (M)	6						4			4,39	4,63		4,78		4,77	6,41			7,39	6,73	6,73
$\frac{[H_2O_2]}{[Th^{4+}]}$	34						40			—											
$\frac{[H_2O_2]}{[5f]}$	—									49	46		39			53			45	40	
[HNO ₃] _{ini} (M)	0,2	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6	1	—		0,8			1	2	3	2			1		
[H ₂ SO ₄] _{ini} (M)	—							1	—												
[HCl] _{ini} (M)	—								1	—											
[H ⁺] _{libre} * (M)	0,60	0,59	0,55	0,51	0,07	0	0,34			0,18	0,23	0,25	0,28			0,27			0,37	0,39	0,45
[H ⁺] _{totale} * (M)	0,80	1,19	1,65	2,11	2,17	2,6	1,34			0,98	1,03	1,05	1,28	2,28	3,28	2,27			1,37	1,39	1,45
Temps de mûrisse.	2 semaines						1 heure			1 h						1h 20 min	1 h				
T (°C)	22									10									22		

Paramètres maintenus constants : Ordre d’ajout : 1) Solution U-Pu ou U-Th, 2) Solution HNO₃, 3) Solution H₂O₂, Agitation : 420 tr·min⁻¹, Débit d’ajout : 1,2 mL·min⁻¹ ↔12 mmol·min⁻¹, Séparation solide/liquide : Filtration sous vide Büchner, Solution de lavage : EtOH-H₂O 50%-50% vol., Séchage : 20 h,* = si rendement de précipitation quantitatif



II.B. Rendements de précipitation des sels de peroxyde de Pu

Les rendements de précipitation des essais de la série β ont été calculés à partir de la teneur résiduelle en plutonium dans les eaux-mères de précipitation, appelée également solubilité apparente. Quatre formes solubles du plutonium ont été considérées avec notamment, les ions Pu^{4+} et Pu^{3+} ainsi que les complexes solubles marron et rouge, préalablement décrits dans la partie I de ce chapitre.

Les concentrations de ces différentes espèces en solution ont été calculées à partir de l'exploitation des spectres UV-Vis expérimentaux enregistrés immédiatement après l'étape de filtration. Un exemple de mise en évidence des différentes contributions est présenté à l'Annexe C.2, avec les concentrations des différentes espèces solubles à base de plutonium et les rendements de précipitation.

Le rendement de précipitation du Pu est calculé à partir de l'[Eq.32],

$$R = \frac{[\text{Pu}^{4+}]_0 - [\text{Pu}^{4+}]_{(t)} - [\text{Pu}^{3+}]_{(t)} - 2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)} - 2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}}{[\text{Pu}^{4+}]_0} \quad \text{Eq.32}$$

R : Rendement,

$[\text{Pu}^{4+}]_0$: concentration initialement introduite en Pu^{4+} ,

$[\text{Pu}^{4+}]_{(t)}$: concentration en Pu^{4+} au temps t,

$[\text{Pu}^{3+}]_{(t)}$: concentration en Pu^{3+} au temps t,

$2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}$: concentration en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe marron au temps t,

$2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}$: concentration en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe rouge au temps t.

L'incertitude de la valeur du rendement de précipitation est explicitée à l'Annexe B.3, cette dernière s'appuyant sur la loi de propagation des incertitudes [137].

Ainsi, l'effet de la concentration initiale en acide nitrique a été évalué au travers des expériences β n°3, β n°4 et β n°5, pour lesquelles, $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$, 2 M et 3 M respectivement. Pour rappel, en prenant en compte l'acidité libre, l'acidité totale de ces essais correspond à $1,3 \text{ M}$, $2,3 \text{ M}$ et $3,3 \text{ M}$ respectivement, dans le cas d'obtention de rendements de précipitation quantitatifs.

Les autres paramètres ont été maintenus constants aux valeurs de référence, à l'exception du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}^{4+}]$ fixé à 46. Les conditions de synthèse de l'essai β n°5 sont très proches de celles de la référence menée avec un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}^{4+}] = 44$.

Les rendements de précipitation, ainsi que les teneurs des espèces constituant la solubilité apparente du Pu sont présentés sur la Figure n° 31.

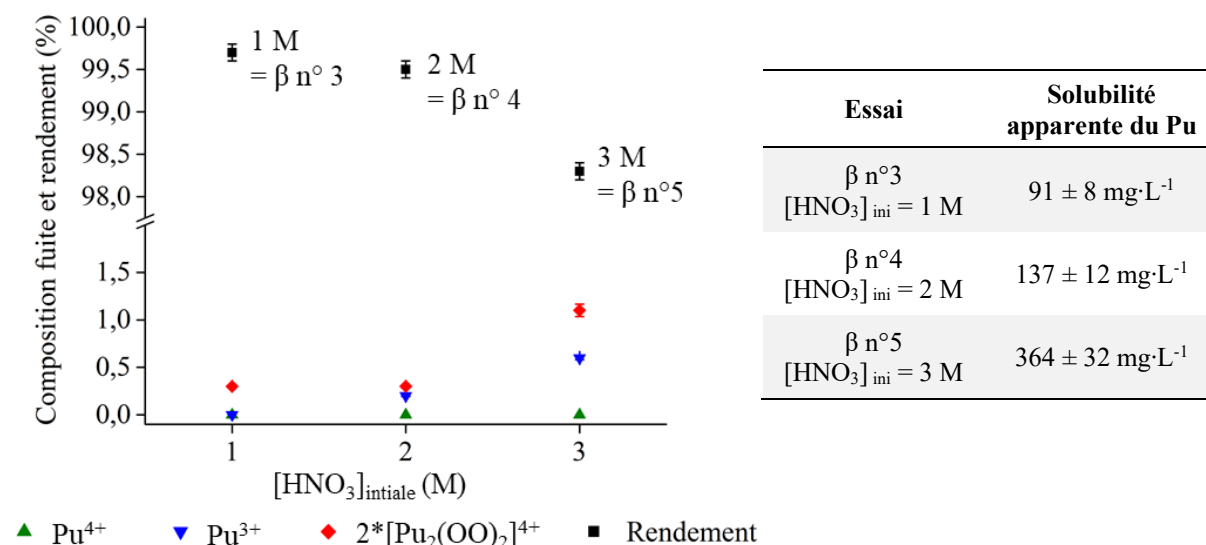


Figure n° 31 _ Comparaison des rendements de précipitation suivant l'acidité nitrique initiale et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené à $[HNO_3]_{initiale} = 1$ M (β n°3), à $[HNO_3]_{initiale} = 2$ M (β n°4) et à $[HNO_3]_{initiale} = 3$ M (β n°5)

Avec l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique de 1 à 3 M, le rendement de précipitation diminue légèrement, de $99,7 \pm 0,1$ % à $98,5 \pm 0,1$ %. La solubilité apparente du plutonium est essentiellement constituée du complexe rouge, dont la teneur augmente de 0,3 à $1,0 \pm 0,1$ %. À noter que pour la plus forte acidité, la présence de Pu^{3+} est détectée et que sa teneur croît jusqu'à représenter $0,5 \pm 0,1$ % du Pu total introduit. Les teneurs des deux autres espèces, Pu^{4+} résiduel et complexe marron, demeurent sous la limite de détection de la méthode d'analyse.

En résumé, les rendements de précipitation restent supérieurs ou égaux à $98,5 \pm 0,1$ % sur l'ensemble de la gamme d'acide étudiée, une légère diminution du rendement étant constatée lorsque l'acidité nitrique augmente. Ce résultat est cohérent avec les résultats de Ganivet [89] montrant que le rendement de précipitation du Pu diminue à 87 % pour une concentration d'acide nitrique 5,2 M avec un rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu^{4+}] = 40$.

Par ailleurs, l'effet du temps de mûrissement a été évalué au travers des expériences β n°9, β n°10, β n°11, β n°12, pour lesquelles le temps de mûrissement était respectivement de 10 min, 30 min, 1 h, 2 h et 3 h. Les autres paramètres ont été maintenus constants aux valeurs de référence.

Les rendements de précipitation ainsi que la nature et la teneur des espèces constituant la solubilité apparente du Pu sont présentés sur la Figure n° 32.

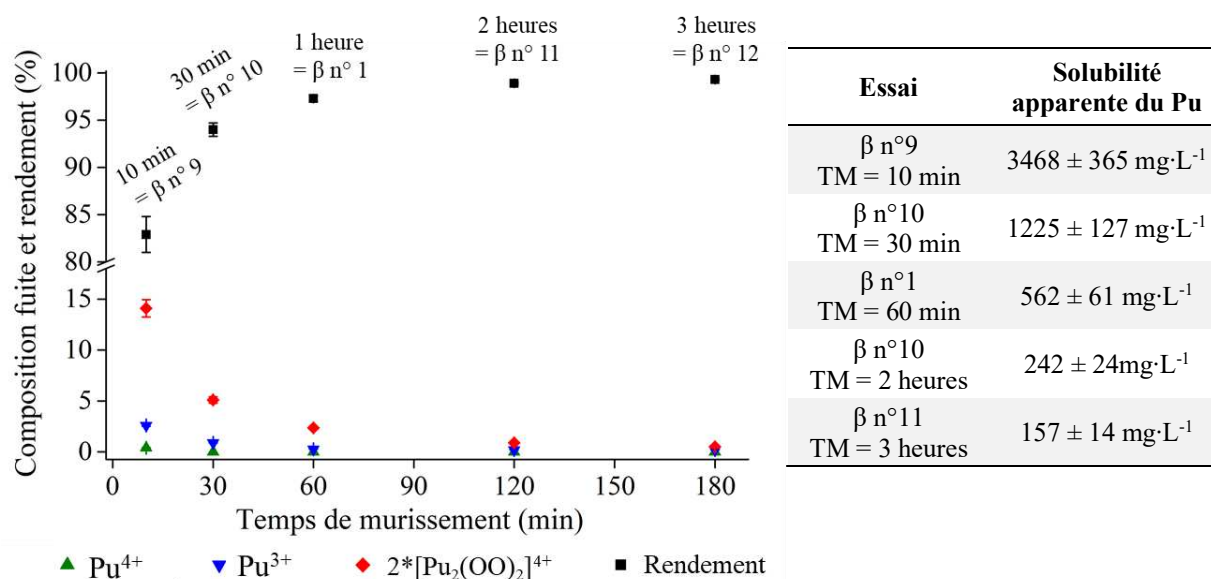


Figure n° 32 _ Comparaison des rendements de précipitation suivant le temps de mûrissement (TM) et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené avec TM = 10 min (β n°9), TM = 30 min (β n°10), TM = 1 h (β n°1), TM = 2 h (β n°11) et TM = 3 h (β n°12)

Avec l'augmentation du temps de mûrissement, le rendement de précipitation croît de $82,9 \pm 1,9 \%$ à $99,3 \pm 0,1 \%$. La solubilité apparente du plutonium est essentiellement constituée du complexe rouge, dont la teneur diminue en fonction du temps du mûrissement, allant de $14,1 \pm 1,8 \%$ à $0,5 \pm 0,1 \%$. La teneur en Pu^{3+} , plus faible, suit la même tendance, de $2,6 \pm 0,1 \%$ à $0,2 \pm 0,1 \%$. Les teneurs en complexe marron et en ions Pu^{4+} demeurent sous la limite de détection de la méthode d'analyse à partir de 10 et de 30 minutes respectivement.

En résumé, l'augmentation du temps de mûrissement conduit à un accroissement important du rendement de précipitation jusqu'à une heure, $R \geq 97,3 \pm 0,3 \%$. À partir de deux heures, le rendement de précipitation est quasi-quantitatif, $R \geq 98,8 \pm 0,1 \%$. À noter que dans le cas des procédés américains, l'utilisation d'une concentration initiale en Pu comprise entre 0,17 M et 0,34 M, avec un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}]$ compris entre 14 et 35, permet l'utilisation d'un temps de mûrissement plus court, égal à 30 min [5,44,91]. Ainsi, en augmentant la concentration initiale en Pu(IV), une réaction de précipitation plus rapide pourrait être obtenue, un niveau de sursaturation accru étant atteint. En effet, la sursaturation constitue la force motrice de la réaction de précipitation [138].

Par la suite, l'effet du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène a été évalué au travers des expériences β n°7, β n°1 et β n°8, pour lesquelles le débit d'ajout était respectivement égal à $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, à $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les autres paramètres ont été maintenus constants aux valeurs de référence.

Les rendements de précipitation ainsi que la nature et la teneur des espèces constituant la solubilité apparente du Pu sont présentés sur la Figure n° 33.

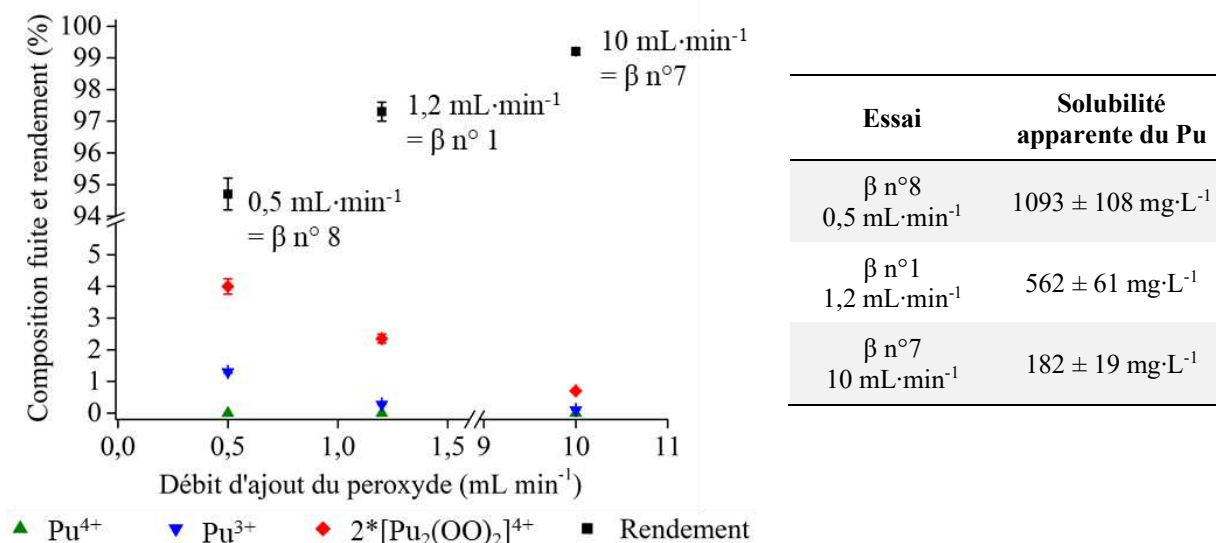


Figure n° 33 – Comparaison des rendements de précipitation suivant le débit d'ajout (DA) du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur et valeurs de solubilité apparente du Pu, essai mené avec DA = 0,5 mL·min⁻¹ (β n°8), DA = 1,2 mL·min⁻¹ (β n°1) et DA = 10 mL·min⁻¹ (β n°7)

L'augmentation du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène accroît le rendement de précipitation, ce dernier passant de $94,7 \pm 0,5 \%$ à $99,2 \pm 0,1 \%$. La solubilité apparente du plutonium est essentiellement constituée du complexe rouge, la teneur de ce dernier diminuant avec l'augmentation du débit d'ajout de $4,0 \pm 0,5 \%$ à $0,7 \pm 0,1 \%$. La même tendance est observée pour la teneur en Pu^{3+} , qui varie de $1,3 \pm 0,1 \%$ à $0,1 \pm 0,1 \%$. Les teneurs en Pu^{4+} résiduel et en complexe marron demeurent sous la limite de détection de la méthode d'analyse.

En résumé, pour un même temps de mûrissement, un débit d'ajout faible retarde l'apparition des conditions de sursaturation, induisant une diminution du rendement de précipitation par rapport à un débit d'ajout rapide. Ce résultat est en accord avec l'observation de Hagan et Miner [115] qui indiquent qu'un débit d'ajout lent augmente légèrement la solubilité apparente du Pu dans le filtrat.

Par ailleurs, l'essai β n°2 mené à température ambiante, $T = 22^\circ\text{C}$, en conservant les autres paramètres constants par rapport aux valeurs de l'essai de référence, aboutit à un rendement de précipitation de $98,9 \pm 0,1 \%$. La solubilité apparente du Pu est principalement composée de complexe soluble rouge, $0,9 \pm 0,1 \%$ et d'une faible quantité de Pu^{3+} , $0,2 \pm 0,1 \%$.

Ainsi, le rendement de précipitation obtenu à $T = 22^\circ\text{C}$ est légèrement supérieur à celui obtenu à $T = 10^\circ\text{C}$ d'environ $+1,5 \pm 0,1 \%$. Cette observation est cohérente avec les résultats d'Hagan et Miner [115] qui soulignent que la concentration en Pu dans le filtrat est minimale à 22°C , en comparaison avec d'autres essais menés à des températures plus faibles, à 14°C et à 4°C .

Par ailleurs, l'essai β n°6 mené avec un mélange d'acide sulfurique à 0,6 M et d'acide nitrique à 2,3 M a été effectué dans le but d'évaluer l'impact des ions sulfate sur la solubilité apparente du Pu dans les eaux-mères. Pour cet essai, la teneur en ions sulfate représente 21 % de la concentration totale en contre-ion, $[\text{HSO}_4^-] / ([\text{HSO}_4^-] + [\text{NO}_3^-]) = 0,6 / 2,3 = 21 \%$. Les autres paramètres ont été maintenus constants aux valeurs de référence.

Comme annoncé par la littérature [89], la présence d'ions sulfate a eu un effet bénéfique sur la précipitation du Pu, avec l'obtention d'un rendement quantitatif, $R \geq 99,9 \pm 0,1 \%$. Une très faible teneur en complexe rouge est détectée, celle-ci étant inférieure à $0,1 \pm 0,1 \%$. Les teneurs des autres espèces solubles de Pu demeurent sous la limite de détection de la méthode d'analyse.

La solubilité apparente du Pu est estimée égale ou inférieure à $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est environ le double de la valeur rapportée par Ganivet, $[\text{Pu}] = 16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour $[\text{HNO}_3] = 3,2 \text{ M}$ avec $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$ [89]. **L'ajout d'ions sulfate conduit à une solubilité apparente minimale du sel de peroxyde de Pu(IV). Cependant, ce gain reste modéré par rapport aux ions nitrate seuls.**

En conclusion, des rendements de précipitation du Pu très élevés ont été obtenus et pour de nombreuses conditions expérimentales. La reproductibilité de ces résultats souligne l'intérêt d'un procédé de récupération du plutonium par voie peroxyde, tant pour ses performances que pour sa robustesse à des fluctuations de conditions chimiques. **Les conditions opératoires favorables à la précipitation** du peroxyde de Pu correspondent à :

- Une concentration initiale d'acide nitrique inférieure ou égale à 3 M,
- Un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu}]$ le plus élevé possible, supérieur ou égale à 45,
- Un temps de mûrissement d'au moins une heure,
- Un débit d'ajout rapide d'une solution de peroxyde d'hydrogène concentrée à 9,8 M, de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à un débit molaire de $98 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$.

À noter que le complexe rouge et les ions Pu^{3+} sont les sources principales de la solubilité apparente du Pu dans les eaux-mères. Il n'est pas possible de s'affranchir de la présence de ces espèces, celles-ci résultant du pouvoir complexant et d'oxydoréduction du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des ions Pu^{4+} respectivement.

Toutefois, la réaction de précipitation du peroxyde de Pu permet de réduire les teneurs des espèces solubles de plutonium en solution par déplacement d'équilibre (principe de Le Chatelier). De plus, la solubilité apparente du Pu peut être minimisée dans des conditions opératoires optimisées, en employant des ions sulfate ou en allongeant le temps de mûrissement.

Les valeurs de solubilité apparente du Pu tirées de cette étude, obtenues pour un temps de mûrissement d'une heure, sont comparées à celles rapportées dans la littérature au Tableau n° 16.

Référence et conditions expérimentales	Leary <i>et al.</i> [44] [H ₂ O ₂]/[Pu] = 22,3 [Pu(VI)] = 0,37 M [H ₂ SO ₄] = 0,15 M TM = 30 min	Mainland <i>et al.</i> [5] [H ₂ O ₂]/[Pu] = 13,4 [Pu ³⁺] = 0,27 M TM = 30 min	Ganivet [89] [H ₂ O ₂]/[Pu] = 40 [Pu(IV)] = 39 mM [H ₂ SO ₄] = 0,1 M TM = 3 h	Cette étude [H ₂ O ₂]/[Pu] = 46 [Pu(IV)] = 101 mM - TM = 1 h	Haidon [139] Oxalate [H ₂ C ₂ O ₄]/[Pu] = 3,25 [Pu(IV)] = 40 mM [H ₂ C ₂ O ₄] = 0,05 M TA + TM = 20 min
[HNO ₃] _{ini} = 0,5 M	5-10 mg·L ⁻¹	-	-	-	-
[HNO ₃] _{ini} = 1 M	-	-	-	79 ± 10 mg·L ⁻¹	-
[HNO ₃] _{ini} = 1,2 M	-	-	7 mg·L ⁻¹	-	-
[HNO ₃] _{ini} = 2 M	-	-	-	125 ± 15 mg·L ⁻¹	12 ± 1 mg·L ⁻¹
[HNO ₃] _{ini} = 2,5 M	40 mg·L ⁻¹	-	-	-	-
[HNO ₃] _{ini} = 3 M	-	-	-	352 ± 42 mg·L ⁻¹	-
[HNO ₃] _{ini} = 3,2 M	-	-	16 mg·L ⁻¹	-	-
[H ₂ SO ₄] _{ini} = 4 M	270 mg·L ⁻¹	-	-	-	-
[HNO ₃] _{ini} = 4,2 M	-	265 mg·L ⁻¹	40 mg·L ⁻¹	-	-
[HNO ₃] _{ini} = 5,2 M	-	-	1190 mg·L ⁻¹	-	-

Tableau n° 16 _ Solubilité apparente du sel de peroxyde de Pu(IV) de cette étude et rapportées dans la littérature [5,44,89] ainsi que la solubilité apparente de l'oxalate de Pu(IV) mentionnée par Haidon [139], TM = temps de mûrissement, TA = Temps d'ajout des réactifs dans le réacteur (10 min)

Les valeurs de solubilité apparente du Pu tirées de cette étude sont généralement plus élevées que celles rapportées dans la littérature. D'une part, les solubilités apparentes rapportées par Leary *et al.* [44] et par Ganivet [89] sont très faibles du fait de la mise en œuvre d'une faible concentration en acide sulfurique dans leurs travaux. D'autre part, la solubilité apparente rapportée par Mainland *et al.* [5] est plus faible en raison de l'utilisation d'une concentration initiale de plutonium plus élevée, égale à 0,27 M, ayant induit une réaction de précipitation plus rapide.

En outre, comme indiqué par la littérature [46], la solubilité apparente du Pu mesurée lors d'une précipitation d'oxalate de Pu(IV), effectuée à une acidité nitrique de 2 M, est égale à 12 ± 1 mg·L⁻¹ [139]. Cette valeur est dix fois plus faible que celle obtenue dans le cas d'une précipitation de peroxyde de Pu(IV), égale 125 ± 15 mg·L⁻¹, pour une même acidité nitrique. **Ce résultat confirme que la précipitation oxalique du Pu(IV) semble plus performante que la précipitation peroxyde du Pu(IV), ce pour des conditions opératoires relativement similaires.**

Par la suite, l'impact des différents paramètres de synthèse étudiés sur la filtrabilité du précipité est présenté.

II.C. Analyse de la filtrabilité des précipités

Pour l'ensemble des essais, le temps de filtration, correspondant au temps nécessaire à l'aboutissement des étapes de séparation liquide-solide par filtration et de rinçage, a été normalisé par la masse de précipité obtenue. **Ainsi, lorsque le temps de filtration normalisé diminue, la filtrabilité du précipité augmente.** Les détails des temps de filtration et des masses de précipité pour chaque essai sont précisés dans l'Annexe D.

L'influence de la concentration initiale en acide et du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur sont présentés dans la Figure n° 34.

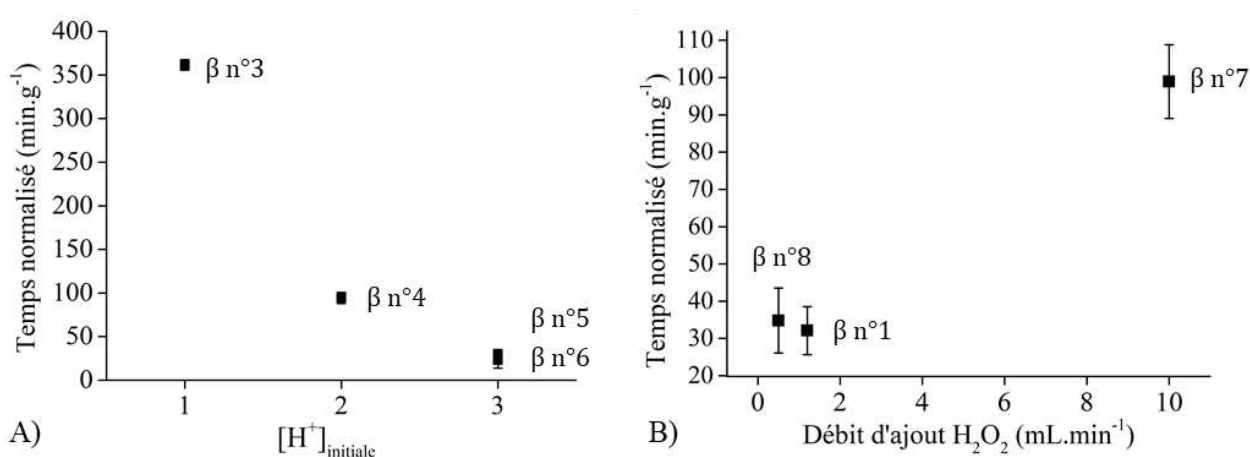


Figure n° 34 _ Temps de filtration normalisés (min.g⁻¹) calculés pour les essais β n°1, β n°3 → β n°6 et β n°7 → β n°8, A) Effet de l'acidité initiale [H⁺], B) Effet du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène (mL.min⁻¹)

Conformément aux études rapportées dans la littérature [5,44,89,115], la précipitation du peroxyde de Pu(IV) à partir d'une solution de concentration initiale en acide nitrique à 1 M conduit à un précipité présentant un temps de filtration normalisé très important (β n°3, Figure n° 34 A). **Néanmoins, l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique de 1 à 3 M améliore considérablement la filtrabilité**, une diminution du temps de filtration normalisé d'un facteur 12 étant observée.

En outre, le précipité obtenu avec une acidité nitrique initiale 1 M (β n°3) présente un aspect collant alors que le précipité obtenu avec une acidité nitrique initiale 3 M (β n°5) est aisément manipulable, cette différence d'aspect étant également mentionnée dans la littérature [5,12,64]. Par ailleurs, l'apport d'ions sulfate pour l'échantillon β n°6 améliore visuellement la sédimentation du précipité, comme annoncé dans la bibliographie [89], mais sans pour autant réduire significativement le temps de filtration normalisé par rapport à celui de l'échantillon β n°5 (Figure n° 34, A).

Le second paramètre ayant une importance élevée sur la filtrabilité du précipité est le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène (Figure n° 34, B). **Les temps de filtration normalisés sont très similaires entre les essais β n°8 et β n°1, menés respectivement avec un débit de 0,5 mL.min⁻¹ et de 1,2 mL.min⁻¹.**

Cependant, l'augmentation du débit d'ajout à $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (β n°7) augmente le temps de filtration normalisé d'un facteur 3. Ce résultat fait écho avec l'observation de Mainland *et al.* [5], mentionnant que le contrôle du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène est primordial pour assurer une bonne filtrabilité du précipité.

Par ailleurs, l'influence du temps de mûrissement et de la teneur en éthanol dans la solution de rinçage sur le temps de filtration normalisé sont présentés dans la Figure n° 35.

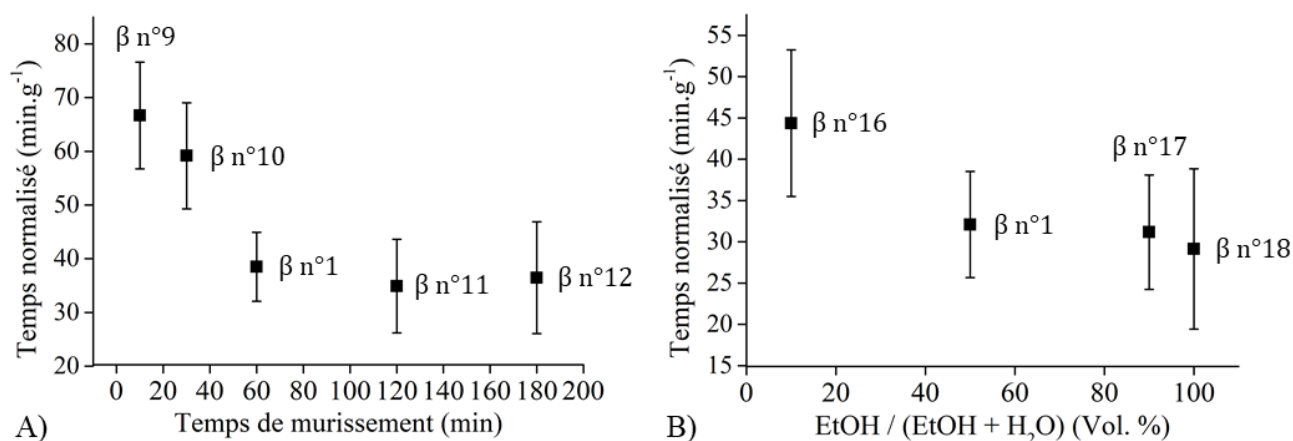


Figure n° 35 – Temps de filtration normalisés ($\text{min} \cdot \text{g}^{-1}$) calculés pour les essais β n°1, β n°9 $\rightarrow$ β n°12 et β n°16 $\rightarrow$ β n°18, A) Effet du temps de mûrissement, B) Effet de la teneur en éthanol dans la solution de rinçage

À partir d'un temps de mûrissement d'une heure, le temps de filtration normalisé se stabilise, ce dernier étant deux fois plus faible que celui mesuré pour un temps de mûrissement de 10 minutes (Figure n° 35, A).

En outre, la teneur en éthanol de la solution de rinçage semble permettre une légère amélioration de la filtrabilité, le temps de filtration normalisé étant divisé d'un facteur 1,5 (Figure n° 35, B). Néanmoins, cette variation est comprise dans les intervalles des incertitudes associées aux mesures, ainsi, il est délicat de conclure quant à son effet.

Par ailleurs, en absence de lavage, il a été remarqué que les précipités se dégradent rapidement en quelques jours. En effet, le précipité obtenu lors de l'essai β n°14, qui n'avait pas été lavé, s'est transformé en une pâte visqueuse au bout de deux jours environ. Une dégradation analogue a été observée pour des échantillons ayant été centrifugés ($14\,000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, 2×5 minutes), les précipités se transformant en gel au bout de 2 jours environ également.

L'élimination totale des eaux-mères ou des eaux de rinçage par centrifugation est très délicate à mener. Ainsi, la solubilisation partielle du précipité obtenu lors de l'essai β n°13, ayant été centrifugé, provient probablement de la présence de solution aqueuse résiduelle, comme mentionné dans la littérature [5].

En conclusion, la concentration initiale en acide nitrique, le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène et le temps de murissement sont les paramètres de synthèse ayant les plus forts impacts sur la filtrabilité de précipité.

Les conditions opératoires optimales pour la précipitation du peroxyde de Pu, permettant l'obtention d'un rendement de précipitation élevé et d'un précipité de bonne filtrabilité, correspondent à :

- Une concentration initiale en acide nitrique comprise entre 2 M et 3 M,
- Un débit d'ajout inférieur ou égal à $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène concentré à 9,8 M, correspondant à un débit molaire de $12 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$,
- Un temps de mûrissement d'au moins une heure.

Par ailleurs, une séparation liquide-solide par centrifugation ou l'absence de rinçage du précipité obtenu par filtration sous vide conduit une transformation rapide du précipité en gel.

II.D. Caractéristiques structurales des précipités

De manière générale, les diagrammes DRX des précipités de peroxyde de Pu(IV) présentent des profils de raies de faible intensité, caractéristiques de composés mal cristallisés (Annexe E.1).

Néanmoins, deux profils de diffraction distincts ont été détectés, comme en témoignent les diffractogrammes des composés $\beta \text{ n}^\circ 3$ et $\beta \text{ n}^\circ 5$, obtenus respectivement avec une acidité nitrique initiale de 1 M et 3 M (Figure n° 36).

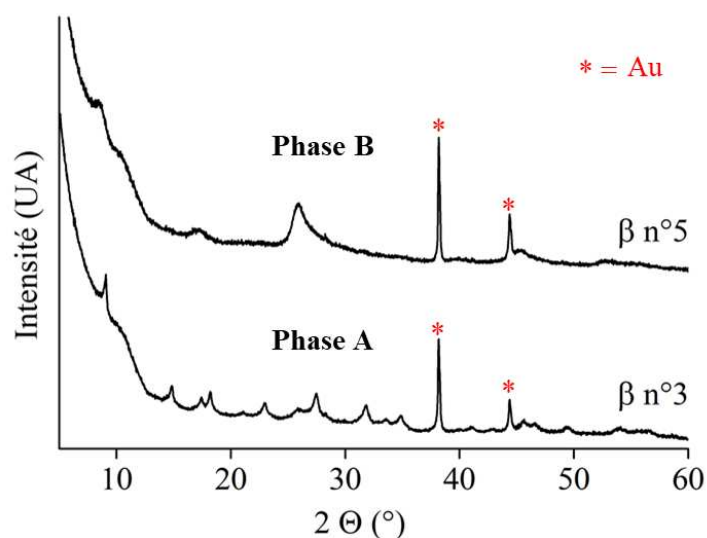


Figure n° 36 – Diffractogrammes des précipités $\beta \text{ n}^\circ 3$ et $\beta \text{ n}^\circ 5$, obtenus à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1 \text{ M}$ et 3 M respectivement, Profil A = Diffractogramme $\beta \text{ n}^\circ 3$ et Profil B = Diffractogramme $\beta \text{ n}^\circ 5$

Dans la suite de cette étude, le profil de diffraction du composé $\beta \text{ n}^\circ 3$, synthétisé à une acidité nitrique initiale de 1 M, est dénommé « **Phase A** » et le profil de diffraction du composé $\beta \text{ n}^\circ 5$, synthétisé à une acidité nitrique initiale de 3 M, est dénommé « **Phase B** ».

À noter qu'un mélange des phases A et B est détecté sur le composé β n°4, synthétisé à une acidité nitrique initiale de 2 M (Annexe E.1). D'après Leary [12], la phase hexagonale est obtenue seule à partir d'une acidité totale de 2 M et la phase cubique *cfc* se forme à environ 0,5 M. **Ainsi, l'hypothèse a été émise que les phases A et B de cette étude correspondent aux phases de symétrie cubique *cfc* et hexagonale respectivement.**

Afin de confirmer cette hypothèse, un travail d'auto-indexation du profil de diffraction de la phase A a été menée sur le diffractogramme de l'échantillon β n°3.

L'ensemble des symétries, exceptées monoclinique et triclinique, ont été testées à l'aide du logiciel DICVOL. En effet, les travaux d'auto-indexation effectués avec des phases de bas degré de symétrie conduisent généralement à l'obtention de plusieurs dizaines de solutions théoriques dont la véracité expérimentale n'est pas acquise.

Les 13 premiers pics (hors celui de l'or à $38,3^\circ$) ont été pris en compte dans les travaux d'auto-indexation (Figure n° 37), la liste des pics indexés étant explicitée au Tableau n° 17.

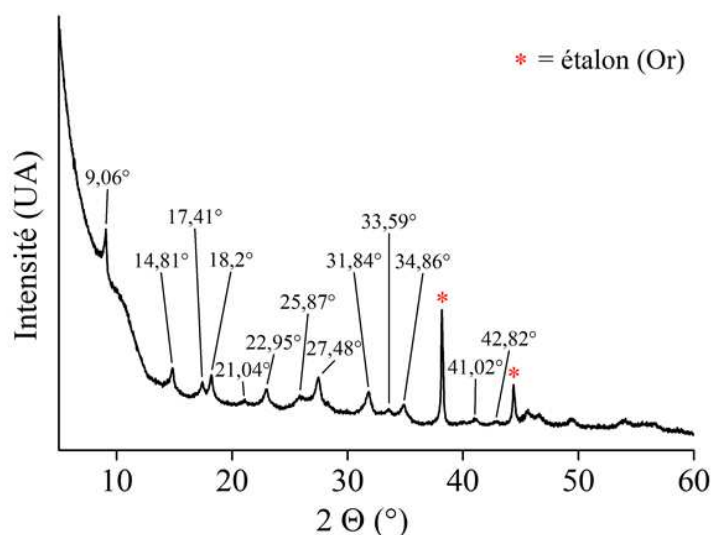


Figure n° 37 _ Pics indexés (13) sur le diffractogramme du précipité β n°3 (phase A) obtenu à $[HNO_3]_{ini} = 1$ M

Liste des 13 pics indexés

9,1°	14,8°	17,4°	18,2°	21,0°	23,0°	25,9°	27,5°	31,8°	33,6°	34,9°	41,0°	42,9°
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau n° 17 _ Liste des 13 pics choisis pour les tests d'indexation sur le diffractogramme β n°3

Les symétries possibles, les paramètres de maille, les volumes et les figures de mérite « Figure Of Merit » (FOM) [140] correspondant aux solutions possibles sont présentés au Tableau n° 18.

L'expression de la figure de mérite « FOM » est présenté à l'équation [Eq.33],

$$FOM = \frac{Q_{20}}{2 \bar{\varepsilon} N_{20}} \quad \text{Eq.33}$$

FOM : valeur de confiance du résultat d'indexation,

Q_{20} : valeur de Q pour la 20^{ème} raie indexée ($Q = 10^4/d^2$ avec d , la distance entre les réflexions hkl),

N_{20} : nombre de hkl générés par valeur de Q jusqu'à Q_{20} ($N(hkl) = 32 \pi V \sin^3 \theta_{max} / 3 \lambda^3$ avec V , le volume de maille),

$\bar{\varepsilon}$: écart moyen entre les valeurs de Q_{20} .

À noter que la figure de mérite « FOM » doit supérieur ou égale à 10 pour un résultat d'indexation satisfaisant.

Symétrie	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	FOM
Cubique	F d 3 m	16,9341	16,9341	16,9341	4856,1	20,1
Quadra.	P 4 /m m m	11,9745	11,9745	16,9864	2335,7	31,5
Ortho.	P c c n	16,9270	11,9738	3,4597	701,2	30,3

Tableau n° 18 _ Symétries possibles pour la phase A de peroxyde de Pu β n°3 après indexation des pics à l'aide du logiciel Dicvol, Quadra. = quadratique, Ortho. = Orthorhombique

Ces trois symétries donnent lieu à des résultats d'affinement par Pattern-Matching concluants, $\chi^2 = 1,88 - 2,70$ (Tableau n° 19).

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Rp	Rwp	χ^2
Cubique	F d 3 m	16,950 (1)	16,950 (1)	16,950 (1)	4870,0 (5)	1,72	2,46	2,70
Quadra.	P 4/m m m	11,9581 (1)	11,9581 (1)	16,9609 (1)	2425,36 (1)	1,69	2,46	2,69
Ortho.	P c c n	16,935 (1)	11,972 (1)	5,6285 (8)	1141,2 (2)	1,49	2,05	1,88

Tableau n° 19 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching du diffractogramme β n°3 _ #2 avec les trois symétries testées, Quadra. = quadratique, Ortho. = Orthorhombique

L'affinement dans la symétrie cubique avec un groupe d'espace F d3m est concluant ($\chi^2 = 2,70$, Figure n° 38) et de paramètre de maille $a = 16,950$ (1) Å, et relativement proche de celui mentionné par Koshland *et al.*, $a = 16,5$ (1) Å, [65], ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la phase A s'apparente à la phase cubique rapportée dans la littérature.

Néanmoins, les résultats d'indexation et d'affinement laissent suggérer que **d'autres symétries, quadratique ou orthorhombique, sont adéquates pour la phase A**, les volumes de ces solutions étant plus faibles que celui proposé pour la phase cubique (Tableau n° 19).

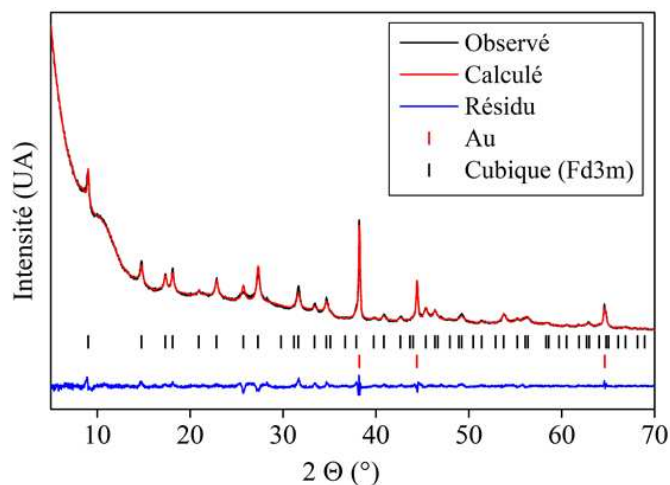


Figure n° 38 _ Affinement Pattern-Matching par une symétrie cubique $Fd3m$ du profil de diffraction de phase A de sel de peroxyde de $Pu(IV)$ β n°3, $\chi^2 = 2,70$

Seule une détermination structurale pourrait confirmer ou infirmer la symétrie cubique. Cependant, le faible degré de cristallisation du précipité β n°3 n'a pas permis d'aller plus loin dans l'analyse structurale.

Par ailleurs, les raies de diffraction du profil B étant trop faibles et peu nombreuses, les tests d'indexation se sont révélés infructueux (Figure n° 36). La littérature mentionnant l'existence d'un sel cristallin de peroxyde de Th(IV) isotype à la phase hexagonale du peroxyde de Pu(IV) [64,65], des synthèses et analyses complémentaires ont été réalisées en système peroxyde de Th(IV). Les résultats de ces travaux font l'objet de la partie III de ce chapitre.

D'ailleurs, le diffractogramme du précipité β n°13, obtenu par centrifugation, présente quant à lui des pics très intenses aux bas angles correspondant à ceux de la phase B (Figure n° 39).

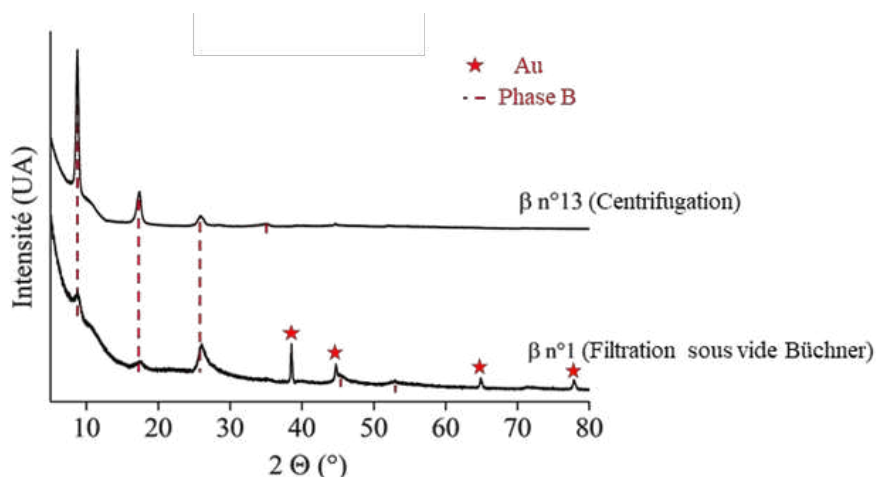


Figure n° 39 _ Diffractogrammes des précipités β n°13, obtenu par centrifugation, et β n°1, obtenu par filtration sous vide sur Büchner

La présence d'eaux-mères résiduelles et plus précisément de peroxyde d'hydrogène, permet donc de prévenir l'amorphisation de l'échantillon.

D'ailleurs, l'ajout d'acide sulfurique ne modifie pas l'allure du diffractogramme du précipité β n°6 (Annexe E.1), ce dernier s'apparentant au profil B. En outre, l'augmentation de la teneur en éthanol dans la solution de lavage semble légèrement améliorer la cristallinité de l'échantillon (Annexe E.1). À l'opposé, l'allongement de la période de séchage induit une dégradation de la cristallinité du précipité de phase B (Annexe E.1). En outre, le temps de mûrissement et le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène ne semblent pas avoir d'influence particulière sur la structure ou sur la cristallinité du sel (Annexe E.1). De plus, les précipités synthétisés lors des essais β n°2, β n°14 et β n°15 (Annexe E.1) s'étant amorphisés en raison d'un temps de stockage long, il n'est pas possible de conclure quant à l'effet de la température, de l'absence de rinçage et du rinçage par une solution d'acide nitrique 1 M sur la structure ou sur la cristallinité du sel de peroxyde de Pu(IV).

Par ailleurs, une étude complémentaire de stabilité structurale d'un échantillon confiné dans de la graisse silicone 100% a mis en évidence que la cristallinité de la phase B peut être maintenue durant un mois. Cette étude, rapportée en Annexe E.2, suggère que la nature chimique de l'atmosphère environnante du sel de peroxyde de Pu(IV) pourrait jouer un rôle crucial sur la cinétique de dégradation de la cristallinité.

En conclusion, les profils de raies de diffraction des peroxydes de Pu sont faiblement cristallisés. Néanmoins, deux phases cristallines, A et B, ont été observées à partir des résultats expérimentaux de la présente étude, l'acidité nitrique initiale déterminant la phase cristalline dans laquelle le précipité cristallise.

La phase A, obtenue à une acidité nitrique initiale 1 M, s'apparente à une phase cubique, avec un paramètre de maille a proche de celui rapporté dans la littérature [12,44,64,65]. La phase B, obtenue à une forte acidité nitrique initiale 3 M, pourrait s'apparenter à la phase hexagonale.

Les structures cristallines des sels de peroxyde de Pu restant peu décrites dans la littérature, des caractérisations complémentaires des précipités par spectroscopie infrarouge, Raman et UV-Visible du solide ont été entreprises.

II.E. Composition chimique des précipités

Les techniques de spectroscopie infrarouge et Raman ont été mises en œuvre pour identifier les groupements chimiques présents dans les précipités de peroxyde de Pu. L'absence de modèles structuraux rend impossible la détermination des modes actifs/inactifs spécifiques et délicate l'interprétation des bandes vibrationnelles en fonction de la coordination. L'ensemble des spectres Raman et infrarouge sont présentés à l'Annexe F.1 et l'Annexe F.2 respectivement.

Par la suite, les résultats de spectroscopie infrarouge et Raman obtenus sur les précipités β n°3 et β n°5, associés aux phases cristallines A et B, sont abordés en détail. Pour rappel, ces composés ont été obtenus à une acidité nitrique initiale de 1 M et 3 M respectivement.

La Figure n° 40 présente les spectres infrarouge enregistrés sur les composés β n°3 (Phase A) et β n°5 (Phase B).

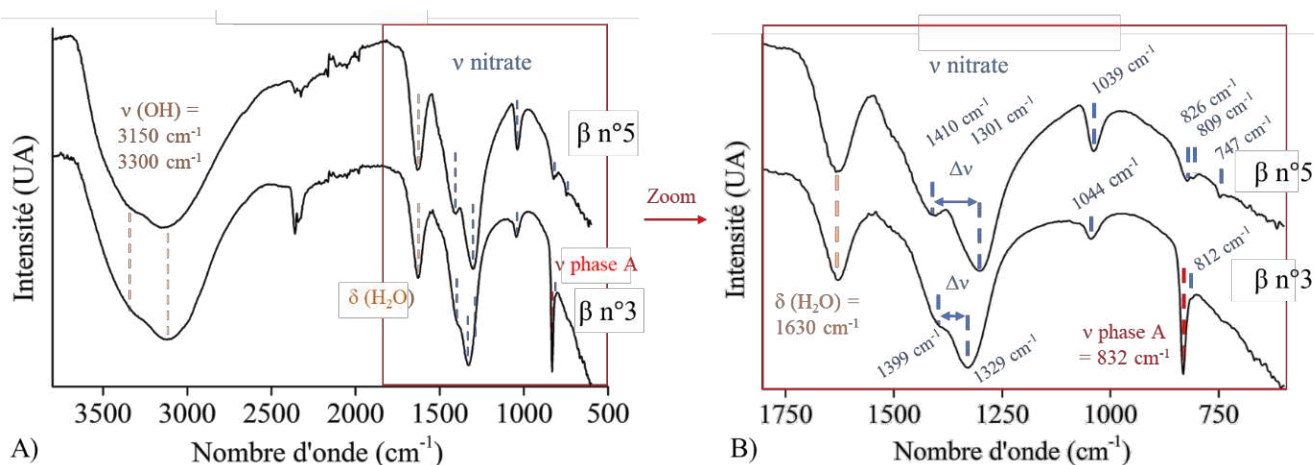


Figure n° 40 _ Comparaison des spectres Infrarouge des précipités β n°3 et β n°5 correspondants aux deux phases cristallines A et B, A) Infrarouge : 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , B) Infrarouge Zoom : 1775 cm^{-1} - 600 cm^{-1}

La Figure n° 41 présente les spectres Raman enregistrés sur les composés β n°3 (Phase A) et β n°5 (Phase B).

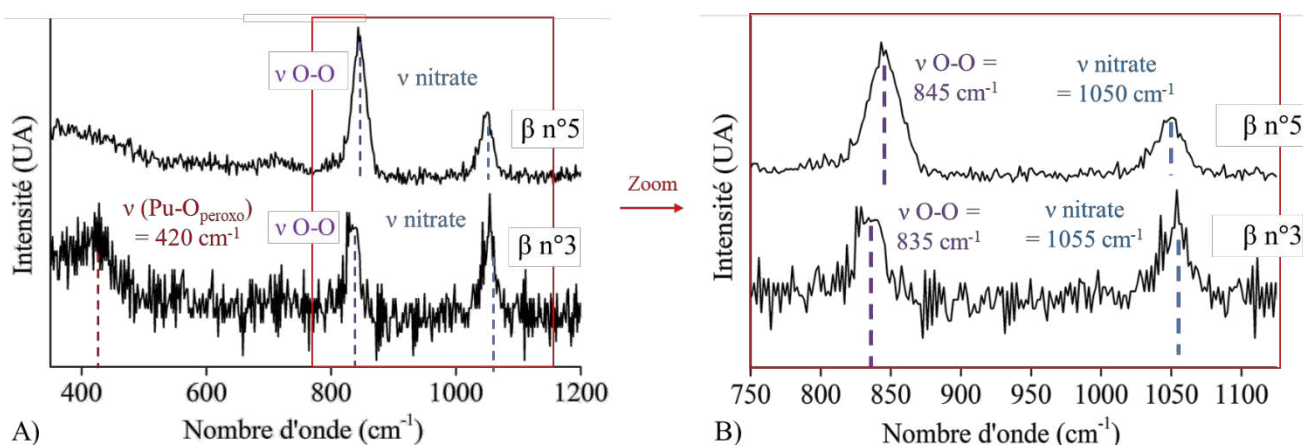


Figure n° 41 _ Comparaison des spectres Raman des précipités β n°3 et β n°5, correspondants aux deux phases cristallines A et B, A) Spectres Raman : 380 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} , B) Spectres Raman : 750 cm^{-1} - 1150 cm^{-1}

Dans les paragraphes suivants, les résultats infrarouge et Raman sont traités ensemble suivant la nature chimique du groupement détecté (eau, peroxyde et nitrate).

○ Groupement eau

Sur les spectres infrarouge des deux composés (Figure n° 40, A), deux bandes larges situées entre $\nu = 3500\text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 3000\text{ cm}^{-1}$, plus précisément, à $\nu = 3150\text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux molécules d'eau [141,142]. La présence d'eau est confirmée par la présence de la bande à $\delta = 1630\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration $\delta(\text{H}_2\text{O})$ et qui correspondrait à de l'eau adsorbée [143].

○ **Groupement peroxyde**

Sur le spectre infrarouge du précipité β n°3 (phases A) (Figure n° 40, B), il est possible d'identifier une bande à $\nu = 832 \text{ cm}^{-1}$ spécifique au groupement peroxyde du sel de la phase cubique *cfc*, rapportée à $\nu = 834 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ d'après Leary [12]. Ce résultat conforte l'hypothèse que la phase A correspond bien à la phase cubique *cfc* mentionnée dans la littérature [12,64].

Sur le spectre infrarouge du précipité β n°5 (phase B), les bandes associées à la phase hexagonale annoncées à $\nu = 861 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$ par Leary [12] ne sont pas remarquées (Figure n° 40, B). Néanmoins, ce résultat est conforme aux observations de Jere et Santhamma [124] qui indiquent l'absence de bande spécifique des groupements peroxyde entre 840 et 880 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge du sel de peroxyde de Th(IV), isotype de la phase hexagonale du peroxyde de Pu(IV). L'absence de raies est caractéristique d'un mode de complexation pontant [120,124,144] de mode de coordination C_2 . Du fait de la symétrie de la molécule de peroxyde (absence de changement dipolaire), une absence ou une très faible détection de la bande peroxyde en spectroscopie IR est attendue [99].

Sur les spectres Raman des composés β n°3 et β n°5 (Figure n° 41, B), les bandes respectivement situées à $\nu = 835 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 845 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuables à des groupements peroxyde complexés, le peroxyde d'hydrogène libre possédant une bande à $\nu = 876 \text{ cm}^{-1}$ [99,145].

La position de la bande peroxyde du composé β n°5, située à $\nu = 845 \text{ cm}^{-1}$, est proche de celle rapportée pour le sel de peroxyde de Th(IV), située à $\nu = 850 \text{ cm}^{-1}$ [125]. En revanche, la position de la bande peroxyde du composé β n°3, située à 835 cm^{-1} , est similaire à celle observée sur le spectre Raman du « complexe Pu(IV) 455 nm », située à $\nu = 836 \text{ cm}^{-1}$ [96]. Cette similitude suggère que les modes de coordination des groupements peroxyde pourrait être les mêmes entre le composé β n°3 (phase A) et le « complexe Pu(IV) 455 nm ».

L'écart observé entre les bandes d'absorption du peroxyde des composés β n°3 et β n°5 suggère soit un mode de coordination différent, soit un environnement distinct autour des groupements peroxyde, soit une combinaison de ces deux phénomènes. Par ailleurs, sur la Figure n° 41, A), la bande peu intense présente à $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre Raman du composé β n°3 pourrait être attribuée à la liaison Pu- O_{peroxo} selon les travaux de Virost *et al.* [96] et Sweet *et al.* [110].

En résumé, des groupements peroxyde complexés sont détectés au sein des deux phases A et B de peroxyde de Pu(IV). Les groupements peroxyde ont des bandes d'absorption dont la position diffère en fonction du précipité analysé. Cet écart est imputable soit à un mode de coordination différent, soit à un environnement différent autour du peroxyde ou encore à une combinaison de ces deux phénomènes.

○ **Groupement nitrate**

Sur les spectres infrarouge des précipités β n°3 et β n°5 (Figure n° 40, B), les bandes situées entre 1600 et 600 cm^{-1} sont attribuées **aux groupements nitrate**. Cette observation est en accord avec les travaux de Johnson et Vejvoda [146] qui ont utilisé les bandes d'absorption infrarouge des groupements nitrate pour identifier les précipités de peroxyde de Pu(IV).

En effet, l'ion nitrate dans son état fondamental possède quatre bandes d'absorption [101,147,148], répertoriées au Tableau n° 20.

Nitrate D_{3h} (Modes actifs)	ν_1 (R) (cm^{-1})	ν_2 (IR) (cm^{-1})	ν_3 (IR ;R) (cm^{-1})	ν_4 (IR ,R) (cm^{-1})
	1050	830	1390	720
Attribution	Élongation symétrique	Déformation hors- du-plan	Élongation dégénérée	Déformation dégénérée

Tableau n° 20 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate D_{3h} « isolé » (état fondamental) (Casellato et al.) [101]

En milieu liquide [149,150] ou solide [101,151], le mode D_{3h} de l'ion nitrate isolé perd un degré de symétrie du fait des interactions de l'ion nitrate avec son environnement.

Dans le cas d'un nitrate unidentate, le mode de complexation peut devenir soit C_{2v} , soit C_s si tous les atomes sont coplanaires. Dans le cas d'un nitrate bidentate ou pontant, le mode de complexation devient C_{2v} , induisant le dédoublement de la bande ν_3 (D_{3h}) en deux bandes notées ν_1 (C_{2v}) et ν_4 (C_{2v}), ainsi que l'activation de la bande ν_1 (D_{3h}) en infrarouge, devenant la bande ν_2 (C_{2v}) (Tableau n° 21).

Nitrate C_{2v} (Modes actifs)	ν_2 (IR, R) (cm^{-1})	ν_6 (IR,R) (cm^{-1})	ν_1 (IR,R) (cm^{-1})	ν_4 (IR,R) (cm^{-1})	ν_3 (IR;R) (cm^{-1})	ν_5 (IR;R) (cm^{-1})
	1050 - 1000	850 - 800	1550 - 1450	1320- 1260	770 – 740	770 – 720
Attribution*	Elongation symétrique	Déformation hors-du-plan	Elongation N=O	Elongation asymétrique	Déformation symétrique	Déformation asymétrique

Tableau n° 21 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate C_{2v} « complexé » (Casellato et al.) [101] et des composés β n°3 et β n°5, * = pour un mode de complexation bidentate ou pontant

Les positions de bandes des groupements nitrate des composés β n°3 (phase A) et β n°5 (phase B) sont différentes de celles annoncées pour les groupements nitrate libres et complexés. Ainsi, il n'est pas possible de définir le mode complexation des groupements nitrate à partir des spectres infrarouge seuls.

Par ailleurs, sur les spectres Raman des composés β n°3 et β n°5 (Figure n° 41, B), les **groupements nitrate** sont détectés au travers des bandes d'absorption situées à $\nu = 1055 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$, pour le sel de phase A et B respectivement.

La position des bandes aux alentours de $\nu = 1052 \text{ cm}^{-1}$ semble indiquer que **ces groupements nitrate pourraient présenter un caractère libre**. En effet, Oliver et Davis, dans le cadre de calcul de constantes de complexation, utilisent l'intensité des bandes situées à $\nu = 1052 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 1038 \text{ cm}^{-1}$ pour évaluer les concentrations de nitrate libre et complexé respectivement [152]. De plus, un caractère libre des groupements nitrate est également rapporté par Virot *et al.* [96,97] sur le « complexe Pu(IV) 455 nm », présentant une bande à $\nu = 1049 \text{ cm}^{-1}$. En outre, là encore, le léger décalage entre les bandes nitrate des composés $\beta \text{ n}^\circ 3$ et $\beta \text{ n}^\circ 5$ de 5 cm^{-1} pourrait être attribué à un environnement légèrement différent autour des groupements nitrate entre les deux sels.

En résumé, des groupements nitrate ont été détectés au sein des deux sels de peroxyde de Pu(IV). Ces groupements semblent présenter un caractère libre, les faibles écarts de position des bandes spécifiques en IR et Raman suggérant une différence d'environnement entre les deux sels A et B.

Par ailleurs, à partir des résultats de spectroscopie IR et Raman de cette étude, la nature chimique de la solution de lavage semble avoir un impact sur la nature du mode de complexation des groupements nitrate dans les précipités de peroxyde de Pu.

La Figure n° 42 propose une comparaison des spectres infrarouge (A) et Raman (B) des précipités issus des essais $\beta \text{ n}^\circ 1$, $\beta \text{ n}^\circ 14$ et $\beta \text{ n}^\circ 15$.

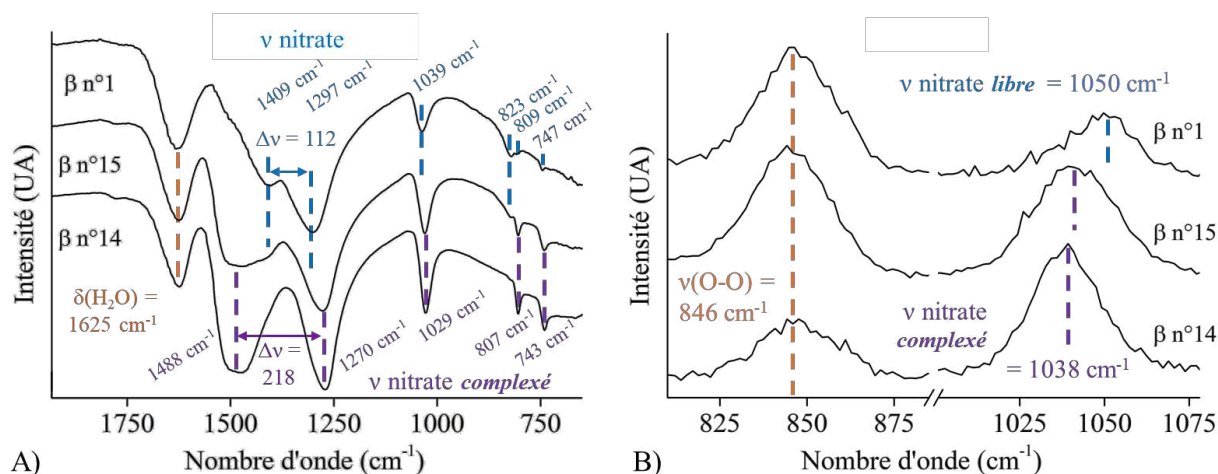


Figure n° 42 _ Comparaison des spectres des précipités $\beta \text{ n}^\circ 1$, $\beta \text{ n}^\circ 14$ et $\beta \text{ n}^\circ 15$, A) Infrarouge, B) Raman

D'une part, sur le spectre infrarouge du composé $\beta \text{ n}^\circ 1$ (Figure n° 42, A), lavé avec une solution eau-éthanol 50%- 50% vol., les bandes d'absorption des groupements nitrate sont identiques à celles précédemment observées pour le composé $\beta \text{ n}^\circ 5$ (Figure n° 40, p.87). D'autre part, les positions des bandes d'absorption des groupements nitrate du composé $\beta \text{ n}^\circ 14$, non-lavé, pourraient s'apparenter à celles de **groupements nitrate complexés** (Figure n° 42, A).

Les positions des bandes d'absorption des groupements nitrates du composé $\beta \text{ n}^\circ 15$, lavé avec une solution d'acide nitrique 1 M, sont situées entre celles du composé $\beta \text{ n}^\circ 14$ et $\beta \text{ n}^\circ 1$ (Figure n° 42, A).

Les bandes d'absorption des groupements nitrate du composé β n°14 sont relativement proches de celles annoncées pour un groupement nitrate complexé, d'après Casellato *et al.* [101] (Tableau n° 22).

Nitrate « complexé » C_{2v} (Modes actifs)	ν_2 (cm^{-1})	ν_6 (cm^{-1})	ν_1 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_5 (cm^{-1})
	1050 - 1000	850 - 800	1550 - 1450	1320- 1260	770 – 740	770 – 720
β n°1	1039	823	1409	1297	809	747
β n°14	1029	-	1488	1270	807	743

Tableau n° 22 _ Positions des bandes d'absorption des groupements nitrate de caractère « complexé » (Casellato *et al.*) [101] et sur les précipités β n°1 et β n°14

Toutefois, seule une résolution structurale permettrait de confirmer la présence de groupements nitrate complexés. De plus, il n'est pas possible de déterminer le mode de complexation exacte des groupements nitrate sur la seule base de la spectroscopie infrarouge. En effet, les positions de bandes des groupements nitrate présentant un mode de symétrie différent, C_{2v} et C_s , diffèrent peu, ces positions dépendant également de l'environnement autour des ions nitrate [101,153,154].

D'ailleurs, les spectres Raman des composés β n°1, β n°14 et β n°15 (Figure n° 42, B) montrent un décalage de la position de la bande spécifique des groupements nitrate de $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu = 1038 \text{ cm}^{-1}$. **Ce résultat est cohérent avec un changement de mode de complexation des groupements nitrate**, tel que Oliver et Davis l'ont observé [152]. À noter que la position de la bande d'absorption en peroxyde ne change pas entre les différents composés, confirmant que l'évolution des positions de bandes nitrate est bien liée à un changement de complexation des ions nitrate seul. **Cependant, une fois encore, seule une résolution structurale permettrait de confirmer la présence réelle de groupements nitrate complexés dans le précipité β n°14**

En résumé, en absence de lavage, le sel de peroxyde de Pu(IV) de phase B présente des groupements nitrate probablement de caractère complexés et vraisemblablement localisés en surface du composé. Ce mode de complexation diffère de celui observé sur un sel de phase B lavé avec un mélange eau-éthanol 50%-50% vol. L'étape de lavage semble favoriser l'élimination de ces groupements nitrate potentiellement complexés.

Par ailleurs, la présence de groupements sulfate est confirmée sur le précipité β n°6, synthétisé avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique, au travers de la détection de ses bandes d'absorption spécifiques sur les spectres infrarouge et Raman (Annexe F.1 et Annexe F.2).

À noter que la position de la bande peroxyde en spectroscopie Raman, $\nu(\text{O-O}) = 846 \text{ cm}^{-1}$, n'est pas modifiée sur le composé β n°6, indiquant que les nitrates pourraient être substitués par des sulfates sans incidence sur la liaison O-O au sein du précipité de phase B.

En outre, les paramètres de synthèse tels que la température, le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène, le temps de mûrissement, la teneur en éthanol dans la solution de rinçage et le temps de séchage n'ont pas d'effet notable sur les spectres infrarouge et Raman (Annexe F.1 et Annexe F.2).

Enfin, le spectre UV-Visible solide de l'échantillon β n°3 _ #2 (phase A), synthétisé dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon β n°3, a été enregistré dans le but de déterminer l'état d'oxydation du plutonium (Figure n° 43).

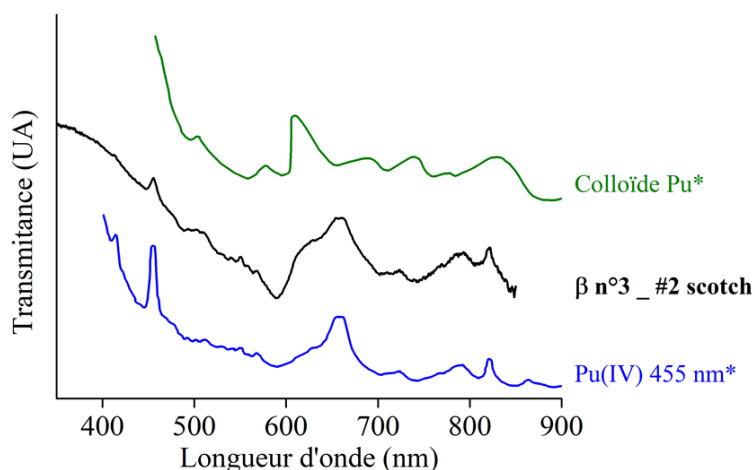


Figure n° 43 _ Spectres UV-Vis solide du précipité β n°3 _ #2 (phase A) (signal noir), comparé au spectre UV - Vis en solution des colloïdes de Pu d'Ockenden et Welch [55] (signal vert) et du « complexe Pu(IV) 455 nm » de Virost et al. [96] (signal bleu)

Le spectre UV-Vis du précipité β n°3 _ #2 semble s'apparenter à celui d'un mélange entre le « complexe Pu(IV) 455 nm » [96] et le colloïde de Pu [55]. Cependant, le « complexe Pu(IV) 455 nm » possède une bande d'absorption plus fine et intense centrée à $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm, qui n'est pas aussi intense sur le spectre expérimental obtenu sur le composé β n°3 _ #2. L'étude XANES du « complexe Pu(IV) 455 nm » a confirmé qu'il s'agit bien d'une espèce de Pu(IV) et l'étude EXAFS a permis de proposer une formule chimique s'apparentant à : $\text{Pu(IV)}_{4+n}\text{O}_x(\text{O}_2)_y\text{OH}_z$ [96]. En outre, le diffractogramme DRX du colloïde de Pu s'apparente à celui d'un oxyde de plutonium hydraté [55]. Ainsi, **le plutonium est tétravalent au sein du sel de phase A** et que des groupements hydroxyle et/ou pont oxo sont potentiellement présents.

En conclusion, les analyses par spectroscopie infrarouge et Raman confirment que les deux phases cristallines A et B sont des sels de peroxy-nitrate de Pu(IV) hydratés. Les différences de position des bandes caractéristiques des fonctions peroxy et nitrate semblent indiquer un mode de coordination et/ou un environnement différent autour de ces groupements entre les deux sels.

Des groupements hydroxyde et/ou ponts oxo sont probablement présents dans le composé de phase A. De plus, les groupements nitrate dans les sels de peroxy-nitrate de Pu(IV) de phase B pourraient présenter un caractère libre lorsqu'ils sont lavés par un mélange EtOH-H₂O 50%-50% vol. et un caractère complexé en absence de lavage.

II.F. Propriétés microstructurales des précurseurs et de l'oxyde

Certains des précipités de sel de peroxyde de Pu(IV) de la présente étude ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par granulométrie laser en voie liquide pour obtenir des renseignements sur la morphologie et la distribution granulométrique des précipités. Pour des raisons d'indisponibilité de l'équipement, l'étude de la morphologie du précipité par imagerie MEB n'a pu être menée que sur un nombre restreint d'échantillons.

L'analyse en électrons secondaires du précipité β n°2, synthétisé à $T = 22^\circ\text{C}$ et rincé avec une solution EtOH-H₂O 50%- 50% vol., montre que la poudre est composée d'agglomérats de petite taille ($\sim 6 - 8 \mu\text{m}$), constitués de particules de taille nanométrique (Figure n° 44). La morphologie de ces particules submicroniques s'apparente à une rose-des-sables, autrement dit, de plaquettes entremêlées.

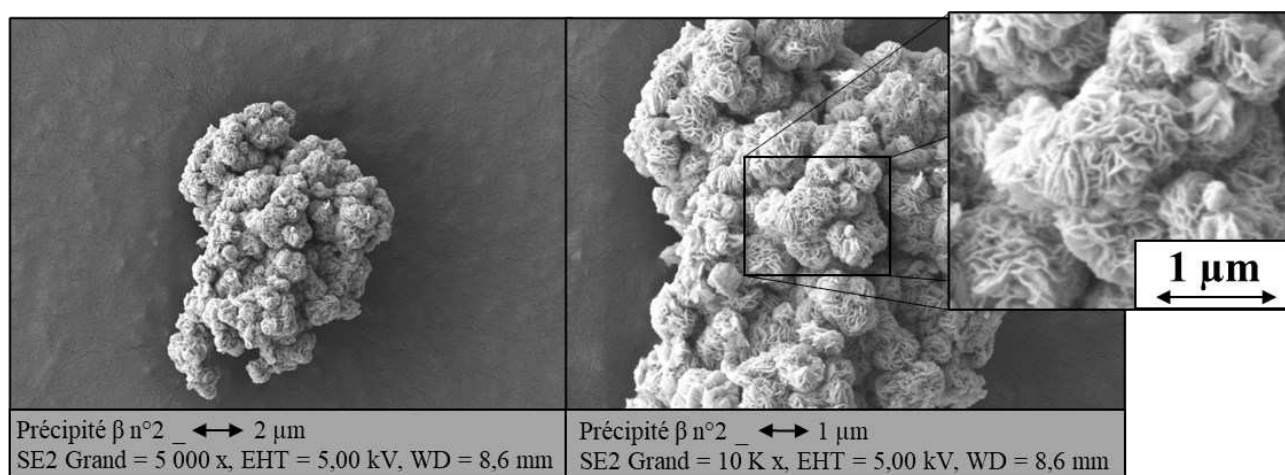


Figure n° 44 _ Images en électrons secondaires du précipité de peroxyde de Pu β n°2, synthétisé à $T = 22^\circ\text{C}$ et ayant été rincé avec une solution EtOH - H₂O 50 % - 50 % vol.

Sur les images en électrons secondaires du précipité β n°15, rincé avec une solution d'acide nitrique 1 M, la morphologie type rose-des-sables semble moins bien définie (Figure n° 45).

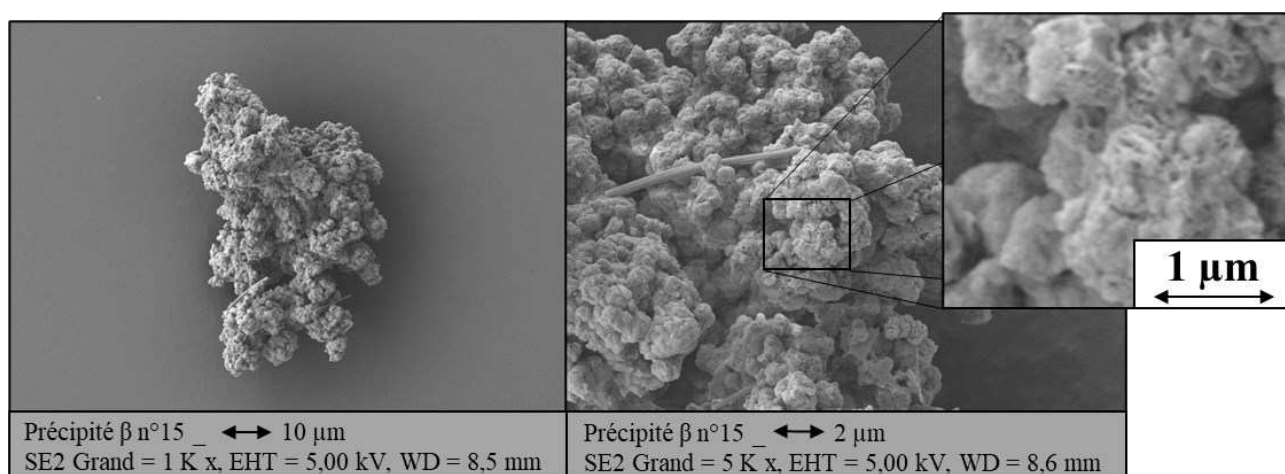


Figure n° 45 _ Images en électrons secondaires du peroxyde de Pu β n°15, ayant été rincé avec une solution $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$

Comme indiqué dans la partie II.C de ce chapitre, l'absence de rinçage du précipité entraîne une perte de l'intégrité physique de l'échantillon. Les images en électrons secondaires de l'échantillon β n°14 montre la formation d'une pâte gélatineuse (Figure n° 46).

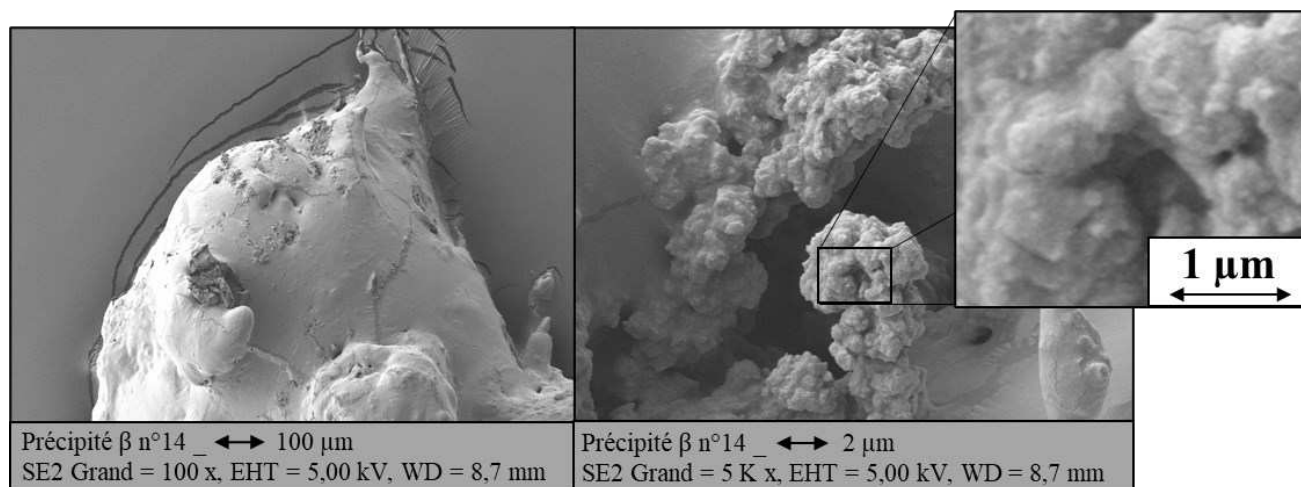


Figure n° 46 _ Images en électrons secondaires du produit de dégradation issu du précipité β n°14 n'ayant pas été rincé

Par la suite, l'influence de l'emploi d'une acidité nitrique initiale faible (1 M) sur la morphologie du précipité a été déterminée à partir des images en électrons secondaires de l'échantillon β n°3 (Figure n° 47).

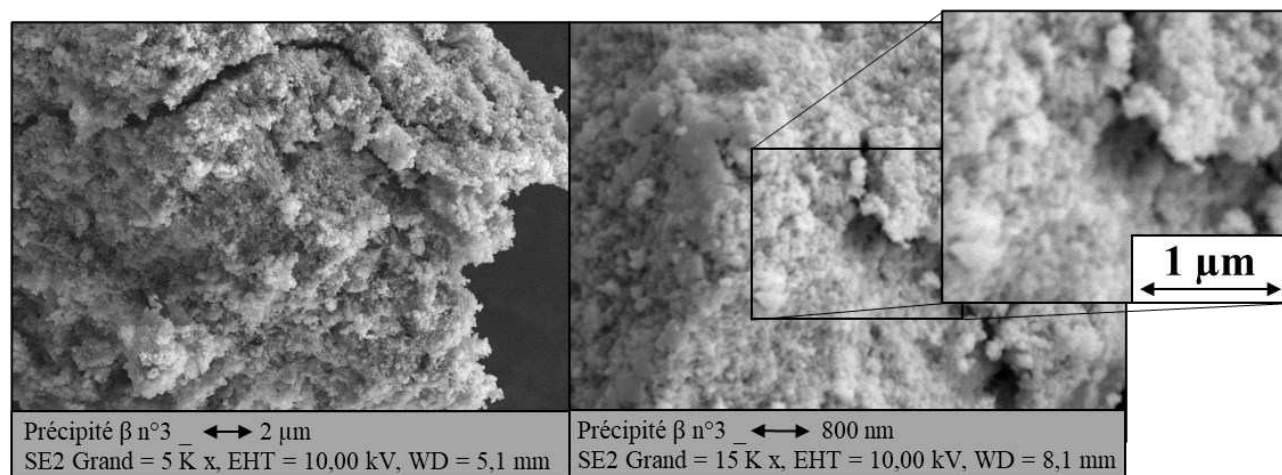


Figure n° 47 _ Images en électrons secondaires du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°3 obtenu à 1 M en acide nitrique initial

Lorsque la réaction est conduite en acidité nitrique initiale faible (1 M), il se forme des agglomérats de nanoparticules (β n°3, Figure n° 47). La taille nanométrique des particules pourrait expliquer la faible aptitude à la filtration observée pour le précipité β n°3 (Chapitre 2, partie II.B, p.74). Cette observation est cohérente avec celle de Harmon et Reas [107] qui indiquent que « la taille des particules est petite pour des faibles acidités », sans donner un ordre de grandeur de la taille des particules, ni leurs valeurs d'acidités faibles sondées.

À noter que dans le cas présent, le précipité β n°3 a été analysé après un temps d'entreposage de 58 jours, par conséquent, la morphologie observée peut également correspondre à celle d'une poudre dégradée, amorphe aux rayons X.

Par ailleurs, l'oxyde de Pu obtenu après l'ATG-DSC (rampe en température : $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C sous air) du précipité issu de l'essai β n°11 a été caractérisé par imagerie électronique à balayage (Figure n° 48).

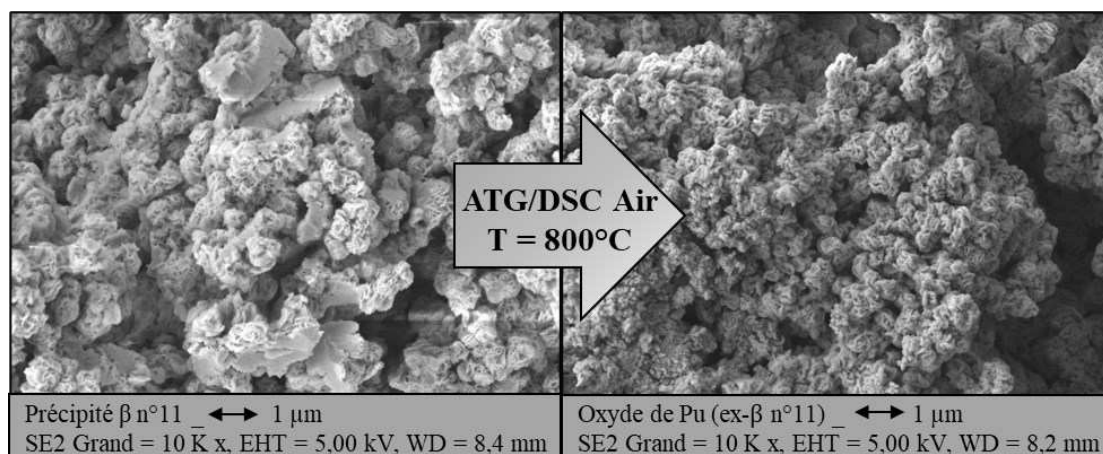


Figure n° 48 _ Images en électrons secondaires du précipité β n°11 et de sa poudre d'oxyde PuO_2 obtenue après calcination sous air à 800°C

La morphologie rose-des-sables du précipité semble être conservée après traitement thermique, ce qui est observé pour la plupart des précurseurs d'oxyde, notamment les oxalates [155]. Dans l'oxyde, il est possible de distinguer des agglomérats de nanoparticules entremêlées. Les particules sont plus petites, ce qui est cohérent avec la perte de masse observée de 27 %, présentée dans la partie suivante II.G.

En outre, faute de disponibilité de l'équipement, l'analyse granulométrique des précipités n'a pu être effectuée que sur l'échantillon β n°4 _ #2, obtenu dans les conditions de synthèse que l'échantillon β n°4. D'après la Figure n° 49 et le Tableau n° 23, la **population majoritaire est centrée à $4,6\ \mu\text{m}$** . Le diamètre moyen des agglomérats de peroxyde de Pu est de $5,2\ \mu\text{m}$, ce qui est cohérent avec la taille des agglomérats observées en électrons secondaires (Figure n° 44, p.93).

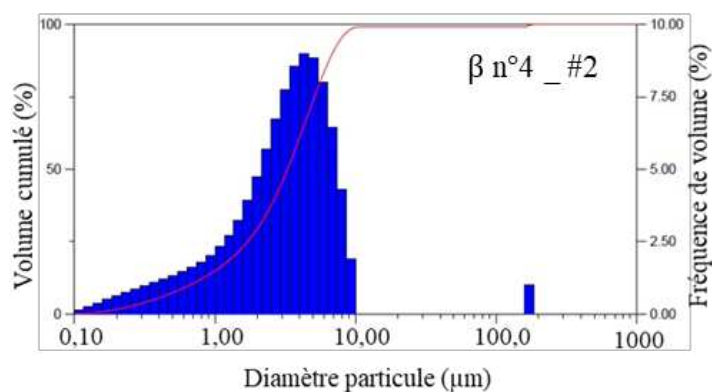


Figure n° 49 _ Courbes de répartition granulométrique du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°4 _ #2

	Diamètre percentile 10 %	Diamètre percentile 50 %	Diamètre percentile 90 %	Diamètre moyen
Taille	0,7 μm	3,3 μm	6,8 μm	5,2 μm

Tableau n° 23 _ Distribution granulométrique laser du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°4 _ #2

Il convient de noter qu'il existe une quantité de particules de taille submicronique, inférieure à 1 μm , relativement importante ainsi qu'une très faible présence d'agglomérats aux environs de 110 μm .

En conclusion, la précipité de peroxo-nitrate de Pu(IV) se présente sous la forme d'agglomérats de quelques microns, constitués de particules agglomérées de taille submicronique.

Les particules obtenues à une concentration initiale en acide nitrique de 3 M s'assemblent en rose-des-sables (plaquettes entremêlés). Pour une concentration initiale en acide nitrique de 1 M, le précipité se compose principalement de particules submicroniques et de morphologie moins bien définie.

II.G. Comportement en température

À l'exception des analyses en température d'un sel de peroxo-nitrato-sulfate de Pu(IV) de Moseley et Wing [114] et de peroxo-nitrate de Pu(IV) de Moseley et Robison, rapportée par Cuillerdier [45], il n'existe pas d'autres études de décomposition thermique de sel de peroxyde de Pu(IV) dans la littérature.

Ainsi, des ATG-DSC ont été réalisées sur les précipités afin de quantifier les pertes de masse et d'évaluer les changements du flux de chaleur associés (endo ou exothermique). À partir de ces analyses, un processus de décomposition des sels de peroxyde de Pu lors du traitement thermique a été proposé. L'Annexe G.1 reporte l'ensemble des ATG-DSC enregistrées.

La Figure n° 50 présente les ATG-DSC effectués **sous air (traits pleins)** et **sous argon (traits en pointillés)** réalisées sur le composé de référence β n°1. Celui-ci a été précipité à une acidité nitrique initiale 3 M et analysé par ATG-DSC très rapidement à l'issue de l'étape de séchage en B-à-G.

Une période d'inertage, correspondant à une isotherme de 26°C de 30 min sous flux d'argon, est tout d'abord appliquée, suivie d'une rampe en température de 2°C·min⁻¹ de 26 à 600°C. L'objectif de l'isotherme de 30 min à 26°C est de stabiliser la perte de masse de l'échantillon préalablement à la rampe en température. Le même traitement thermique a été utilisé quelle que soit l'atmosphère de travail.

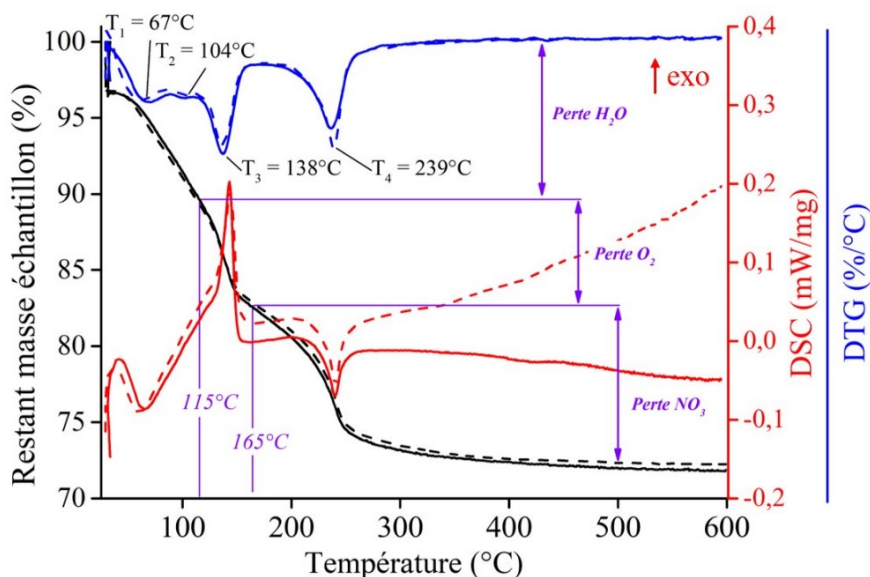


Figure n° 50 _ATG-DSC-DTG de l'échantillon β n°1, isotherme à 26°C pendant 30 min (période d'inertage) et puis chauffe jusqu'à 600°C avec une rampe de 2°C·min⁻¹, sous Air (lignes pleines) et sous Ar (lignes en tiret), code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue

Durant la période d'inertage, une perte de masse d'environ 3,6 % est observée et attribuée au départ de molécules d'eau, probablement de surface, sous l'effet du balayage de gaz. Cette perte de masse initiale en eau suggère que l'étape de séchage en atmosphère en B-à-G pendant 20 heures ne permet pas d'éliminer la totalité des molécules d'eau superficielles.

Quelle que soit l'atmosphère de calcination (air et argon), les variations de masse sont très similaires, montrant quatre inflexions. Les deux premières, à $T_1 = 67^\circ\text{C}$ et à $T_2 = 104^\circ\text{C}$, sont peu intenses, les suivantes, à $T_3 = 138^\circ\text{C}$ et à $T_4 = 239^\circ\text{C}$, sont plus intenses. Les pertes de masse se stabilisent à partir de 450°C et les signaux DSC n'évoluent plus à partir de cette température.

Trois signaux DSC sont observables :

- Un 1^{er} pic endothermique, s'étendant depuis la température ambiante jusqu'au pied du premier pic exothermique à $T = 115^\circ\text{C}$, associé aux pertes de masse à $T_1 = 67^\circ\text{C}$ et à $T_2 = 104^\circ\text{C}$,
- Un 2^{ème} pic exothermique, associé à la perte de masse à $T_3 = 138^\circ\text{C}$,
- Un 3^{ème} pic endothermique, associé à la perte de masse à $T_4 = 239^\circ\text{C}$.

À partir du palier atteint à $T = 450^\circ\text{C}$, les pertes de masses sont 28,0 % et 27,7 % respectivement sous air et sous argon. D'une part, l'obtention de PuO_2 à cette température est égale à celle rapportée par Martella *et al.* [91]. D'autre part, ces valeurs de perte de masse sont comprises entre celles rapportées par Moseley et Wing [156] pour le peroxy-nitrato-sulfate de Pu(IV), $\Delta m = 29\%$ (Chapitre 1, section III.B.1, Figure n° 13, p.29), et par Moseley et Robinson, rapportée par Cuillerdier [45], pour le peroxy-nitrate de Pu(IV), $\Delta m = 39\%$ (Chapitre 1, section III.B.1, Figure n° 14, p.30).

Trois intervalles de température ont été définis :

- Intervalle n°1 : Il s'étend de la température ambiante jusqu'à 115°C. Cette zone comprend au moins deux phénomènes de décomposition endothermiques, à $T_1 = 67^\circ\text{C}$ et $T_2 = 104^\circ\text{C}$, pouvant correspondre aux départs des molécules d'eau, comme c'est le cas pour l'oxalate de Pu [157], et à la déshydratation du sel.
- Intervalle n°2 : Il s'étend de 115°C jusqu'à 165°C. Cet intervalle comprend le phénomène exothermique à $T_3 = 138^\circ\text{C}$. Il pourrait être attribué majoritairement à la décomposition des ions peroxyde et à leur libération sous forme $\text{O}_2(\text{g})$. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de l'ATG du peroxo-nitrato-sulfate de Pu(IV) de Moseley et Wing [114] et de l'ATG du peroxo-nitrato de Pu(IV) de Moseley et Robison, rapportée par Cuillerdier [45], indiquant que la perte de masse correspondant au peroxyde se finalise à environ 155°C,
- Intervalle n°3 : Il s'étend de 165°C jusqu'à 600°C. Cet intervalle comprend le phénomène endothermique à $T_4 = 239^\circ\text{C}$ et attribué à la décomposition des groupements nitrate. Cette hypothèse est en accord avec les observations de Moseley et Wing [114] et de Moseley et Robison, rapportée par Cuillerdier [45], qui indiquent que la décomposition des nitrates débute après celle des peroxydes, à partir de 200-210°C, et se poursuit jusqu'à 575°C (Chapitre 1, partie III.B.1). Cette hypothèse est également corroborée par les travaux de Mishima *et al.* [158] qui ont étudié la conversion du sel de nitrate de Pu(IV) pentahydraté ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) sous air et mentionnent que la décomposition du sel a lieu entre 150°C et 250°C.

Les diffractogrammes des résidus solides montrent la formation d'un oxyde de structure fluorine de paramètre de maille, a , en accord avec celui attendu pour l'oxyde PuO_2 de référence ($a = 5,396 (1) \text{ \AA}$) [159].

À partir de l'attribution des pertes de masse, et en accord avec les groupements chimiques identifiés à partir des analyses de spectroscopies infrarouge et Raman, **il est possible de proposer une formule chimique empirique simplifiée du précurseur d'oxyde.**

Tout d'abord, une stœchiométrie en eau dans le précipité est calculée à partir des pertes de masse d'eau observées durant la période d'inertage et lors du chauffage sur l'intervalle n°1 ($T < 115^\circ\text{C}$). Cette perte de masse correspond à la somme des départs d'eau de surface et d'eau libre de la structure. **Dans le cadre de cette étude, ces deux types de molécule d'eau n'ont été pas distingués.**

Ensuite, dans une première approche, la formule hypothétique ne considère pas la présence d'ions hydroxyde, dont la décomposition pourrait se confondre avec celle d'ions peroxyde comme observé pour le peroxyde de calcium diperoxyhydraté [160] ou avec celle des groupements nitrate [161]. Le détail de cette première méthode de calcul de la formule chimique empirique est rapporté à l'Annexe G.2.

En effet, selon le mécanisme de décomposition de la studtite [162], les ions peroxyde pourraient se dégrader en formant des ions hydroxyde, HO^- , et du dioxygène, $\text{O}_2(\text{g})$ en présence d'eau, selon la réaction [Eq.34],



Dans le même temps, Connor et Ebsworth [105] annoncent que la décomposition sous température d'un peroxyde de métal de transition, sans changement du degré d'oxydation, conduit à la libération d'une demi-mole de dioxygène, $\text{O}_2(\text{g})$, et d'un ion oxyde, O^{2-} , selon la réaction [Eq.35],



Les quantités de groupements hydroxyde ou oxo formées lors de la dégradation du sel de peroxyde de Pu(IV) étant délicates à déterminer, ainsi, **seuls trois phénomènes de décomposition successifs, pour les groupements H_2O , O_2^{2-} et NO_3^- , ont été tout d'abord envisagés.**

Les deux formules chimiques résultant des calculs sont relativement similaires (Tableau n° 24). Toutes les deux sont très proches de l'électroneutralité compte-tenu des écarts à la stœchiométrie en peroxyde et en nitrate, du fait de l'incertitude estimée sur les intervalles de température présentés précédemment ($\pm 5^\circ\text{C}$).

Composé	Formule chimique empirique	Charge globale	Ecart neutralité
β n°1 sous air	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,67 \pm 0,19} (\text{NO}_3)_{0,72 \pm 0,04} \cdot 2,17 \pm 0,25 \text{H}_2\text{O}$	$-0,06 \pm 0,34$	$-2 \pm 8 \%$
β n°1 sous Ar	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,59 \pm 0,19} (\text{NO}_3)_{0,72 \pm 0,03} \cdot 2,17 \pm 0,23 \text{H}_2\text{O}$	$+0,10 \pm 0,33$	$+2 \pm 8 \%$

Tableau n° 24 _ Comparaison des formules chimiques empiriques du précipité β n°1 calciné sous air et sous argon

L'écart observé sur la stœchiométrie en peroxyde pourrait être en accord avec la présence d'ions hydroxyde et/ou pont oxo dans le composé β n°1 ayant été analysé sous argon avec une durée de stockage plus élevée (+ 1 jour). Le Tableau n° 25 compare ces formules chimiques empiriques calculées avec les différents rapports $\text{O}^- / \text{Pu(IV)}$ répertoriés dans la littérature.

Composé	Formule chimique empirique	Référence
Peroxo-nitrate de Pu(IV) (hexagonale)	Rapport $\text{O}^- / \text{Pu}^{4+} = 3,37 \pm 0,11$ (<i>humide</i>) Rapport $\text{O}^- / \text{Pu}^{4+} = 3,02 \pm 0,07$ (<i>sec</i>)	Leary <i>et al.</i> [44]
β n°1 sous air	$\text{Pu}^{4+}(\text{O}^-)_{3,34 \pm 0,38} (\text{NO}_3^-)_{0,74 \pm 0,04} \cdot 2,17 \pm 0,25 \text{H}_2\text{O}$	Cette étude
β n°1 sous Ar	$\text{Pu}^{4+}(\text{O}^-)_{3,19 \pm 0,38} (\text{NO}_3^-)_{0,72 \pm 0,03} \cdot 2,17 \pm 0,23 \text{H}_2\text{O}$	Cette étude

Tableau n° 25 _ Formules chimiques empiriques initiales du précipité β n°1 calciné sous air et sous Ar tirées de cette étude et comparées aux rapports molaires $\text{O}^- / \text{Pu}^{4+}$ rapportés par Leary *et al.* [44]

Bien que les conditions de synthèse soient différentes, les formules du sel de peroxyde de Pu(IV) calculées dans la présente étude ont un **rapport O⁻ / Pu(IV) compris entre 3,2 et 3,3, ce qui très proche de ceux mesurés par Leary *et al.* [44] pour le sel de symétrie hexagonale.**

Par la suite, les comportements thermiques des sels de peroxyde de Pu(IV) de type A et B ont été comparés au travers de **l'étude sous air des précipités β n°3 et β n°5**, obtenus respectivement avec une acidité nitrique initiale 1 M et 3 M (Figure n° 51).

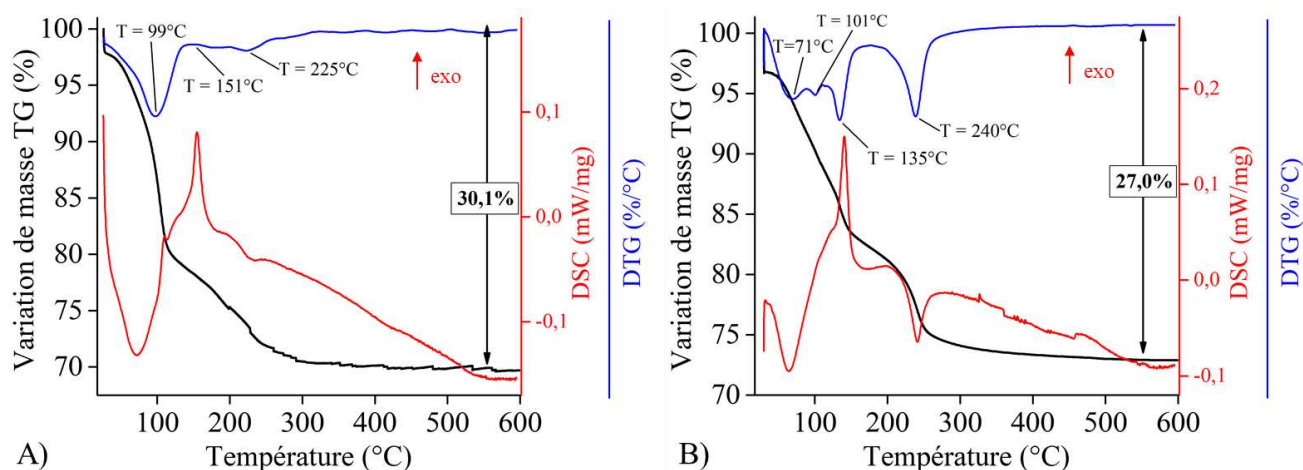


Figure n° 51 _ ATG-DSC des précipités β n°3 (phase cristalline A) et β n°5 (phase cristalline B) sous air jusqu'à 600°C, isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : 2°C·min⁻¹ jusqu'à 600°C, code couleur : trait plein noir = signal TG, trait rouge = signal DSC, trait bleu = signal DTG

L'échantillon β n°3 semble plus hydraté que l'échantillon β n°5, ce qui se traduit par une perte de masse en eau plus élevée (~ 18 %) et un pic endothermique plus large pour une température inférieure à 110°C que pour l'échantillon β n°5 (perte de masse en H₂O ~ 10 %).

Le phénomène exothermique associé à la décomposition des peroxydes apparaît à une température plus élevée pour le composé β n°3 (T = 150°C), estimée à partir du signal DSC, que pour le composé β n°5 (T = 135°C). Sur la base des études spectroscopiques, cet écart de température pourrait être lié à la différence de complexation des groupements peroxyde (Figure n° 40, p.87 et Figure n° 41, p.87).

Sur les signaux DSC, l'aire du pic endothermique associée au départ de groupements nitrate est plus faible dans le cas du composé β n°3. De plus, les groupements nitrate se décomposent à partir de 225°C pour le composé β n°3, et de 240°C pour le composé β n°5. Cet écart pourrait être attribué à la différence d'environnement des groupements nitrate entre les deux sels, observée à partir des résultats spectroscopiques (Figure n° 40, p.87 et Figure n° 41, p.87).

Enfin, la température d'obtention de l'oxyde de Pu à partir du composé β n°3 semble légèrement plus faible qu'à partir du composé β n°5 (400°C au lieu de 450°C).

Les formules chimiques empiriques des deux composés β n°3 et β n°5, ayant été synthétisés à une acidité nitrique initiale de 1 M et 3 M respectivement, ont été calculées et sont comparées avec celle du composé β n°1, synthétisé également à 3 M en acide nitrique initial, dans le Tableau n° 26.

Composé calciné ss air	Formule chimique empirique	Bilan des charges	Ecart neutralité
β n°1	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,67 \pm 0,19} (\text{NO}_3)_{0,72 \pm 0,04} \cdot 2,17 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	$-0,06 \pm 0,34$	$-2 \pm 8 \%$
β n°3	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{0,81 \pm 0,21} (\text{NO}_3)_{0,48 \pm 0,03} \cdot 4,33 \pm 0,26 \text{ H}_2\text{O}$	$+1,91 \pm 0,45$	$+48 \pm 11 \%$
β n°5	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,37 \pm 0,20} (\text{NO}_3)_{0,64 \pm 0,03} \cdot 2,40 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	$+0,62 \pm 0,43$	$+16 \pm 10 \%$

Tableau n° 26 _ Formules chimiques empiriques initiales des échantillons β n°1, β n°3 et β n°5 calcinés sous air

Les stœchiométries en peroxyde et en nitrate sont plus faibles dans le cas du précipité β n°3 que dans le cas du précipité β n°5, alors qu'en revanche, son taux d'hydratation est quasiment deux fois plus élevé hydraté que celui du composé β n°5. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Leary [12] qui indique que la phase cubique possède un rapport O/Pu plus faible que la phase hexagonale.

Cependant, il convient de noter que les formules chimiques empiriques β n°3 et β n°5 ne sont pas neutres (Tableau n° 26). Ainsi, les calculs de formule chimique empirique ont été refaits avec une seconde méthode de calcul en prenant en compte la présence supplémentaire de groupements hydroxyde dans le composé de départ. Cette seconde méthode de calcul est explicitée à l'Annexe G.2.

Les calculs ont été effectués en considérant un départ d'hydroxyde sous forme de molécules d'eau et d'ion oxyde [163], de manière concomitante à la décomposition des groupements nitrate, comme mentionné par Moseley et Wing [114]. Dans le cas d'une réaction de déshydroxylation, comme celle ayant lieu pour l'hydroxyde de calcium, CaOH_2 , la décomposition d'un groupement hydroxyle produit des demi-moles d'eau et d'ion oxyde [163] selon l'équation [Eq.36].



Similairement aux formules chimiques empiriques proposées par Hamaker et Koch [64] et par Leary [12] dans lesquelles une stœchiométrie en groupement oxo a été fixée arbitrairement pour assurer la neutralité, **la stœchiométrie en groupement hydroxyde a été choisie afin de respecter la neutralité des sels.**

La présence de groupements oxo étant probablement liée à la décomposition du groupement peroxyde sous température [105], ce groupement n'a pas été considéré présent initialement dans le sel. Toutefois, à partir des résultats tirés de cette étude, il n'est pas possible de pouvoir exclure totalement l'hypothèse de la présence du groupement oxo dans les composés initiaux.

Le Tableau n° 27 présente les formules chimiques empiriques des composés β n°3 et β n°5, calculées à partir des deux méthodes de calcul.

Composé cal. ss air	Méthode calculs	Formule chimique empirique	Bilan des charges	Ecart neutralité
β n°3	n°1	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{0,81 \pm 0,21} (\text{NO}_3)_{0,48 \pm 0,03} \cdot 4,33 \pm 0,26 \text{ H}_2\text{O}$	$+1,91 \pm 0,45$	$+ 48 \pm 11 \%$
	n°2	$\text{Pu}(\text{OH})_{2,23} (\text{O}_2)_{0,81 \pm 0,21} (\text{NO}_3)_{0,16 \pm 0,03} \cdot 4,33 \pm 0,26 \text{ H}_2\text{O}$	0	0 %
β n°5	n°1	$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,37 \pm 0,20} (\text{NO}_3)_{0,64 \pm 0,03} \cdot 2,40 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	$+ 0,62 \pm 0,43$	$+ 16 \pm 10 \%$
	n°2	$\text{Pu}(\text{OH})_{0,72} (\text{O}_2)_{1,37 \pm 0,20} (\text{NO}_3)_{0,54 \pm 0,03} \cdot 2,40 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	0	0 %

Tableau n° 27 _ Comparaison des formules chimiques empiriques des échantillons β n°3 et β n°5 calcinés sous air selon les deux méthodes de calculs n°1 et n°2, cette dernière en prenant en compte une stœchiométrie supplémentaire en groupement hydroxo (HO) pour assurer la neutralité des charges

Du fait de la prise en compte de la stœchiométrie en hydroxyde (2,23), celle des groupements nitrate dans le composé β n°3 est désormais plus faible ($0,16 \pm 0,03$ au lieu de $0,48 \pm 0,03$ précédemment). Ce résultat suggère que la phase A incorpore une grande quantité d'hydroxyde, ce qui est cohérent avec les observations tirées de son spectre UV-Vis solide (Figure n° 43, p. 92). La stœchiométrie en hydroxyde dans le composé β n°5 est plus faible (0,72), la stœchiométrie en groupement nitrate n'ayant que faiblement diminué ($0,54 \pm 0,03$ au lieu de $0,64 \pm 0,03$ précédemment).

La présence de groupements hydroxyde dans les composés β n°3 et β n°5 pourrait s'expliquer par un temps de stockage plus long avant analyse (3 jours) que pour le composé β n°1 (1 jour), ayant induit une décomposition partielle des groupements peroxyde.

Par ailleurs, parmi les autres paramètres de synthèse qui ont été modifiés, l'ajout d'acide sulfurique et la composition des eaux de lavage ont également un impact sur la composition du sel. La présence de sulfate dans le précipité β n°6 entraîne une température d'obtention d'oxyde d'environ 1000°C (Annexe G.1), en accord avec la littérature [5,114]. D'ailleurs, l'augmentation de la teneur en éthanol dans l'eau de rinçage induit une perte de masse totale plus faible d'environ 5 %, imputable à un degré d'hydratation plus faible. Les autres paramètres tels que la température, le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène, le temps de mûrissement et la durée de séchage ne semblent pas avoir d'impact particulier sur le comportement en température (Annexe G.1).

En conclusion, une perte de masse comprise entre 27 % et 30 % a été observée lors de calcination des sels de peroxyde de plutonium. La température minimale d'obtention de l'oxyde de plutonium est située aux alentours de 400°C - 450°C pour les sels de phase A et B respectivement.

De plus, le chemin de décomposition des sels peut être décrit par une succession de phénomènes endo-, exo- et endothermique correspondant respectivement aux départs de l'eau, des groupements peroxyde et des groupements nitrate, en concomitance avec des groupements hydroxyde.

En outre, il est fortement probable que des groupements hydroxyde soient également présents dans les composés initiaux, lié à la dégradation des groupements peroxyde lors de la période de stockage, plus particulièrement dans le sel de phase A.

II.H. Bilan des synthèses de l'étude paramétrique

L'étude paramétrique a permis de dégager les paramètres ayant une influence clef sur le rendement de précipitation, l'aptitude à la filtration, la composition chimique, la structure cristalline et le comportement en température.

Comme mentionné dans la littérature, la concentration en acide détermine la phase cristalline dans laquelle le peroxyde de Pu(IV) précipite. Deux profils de diffraction distincts, A et B, ont été observés pour les précipités obtenus à 1 M et 3 M en acide nitrique respectivement. La nature de la phase fixe la filtrabilité du précipité ainsi que son aspect microscopique. Les résultats d'indexation et d'affinement de la phase A pour une symétrie cubique ($a = 16,950(1) \text{ \AA}$) sont concluants avec un paramètre de maille a proche de celui annoncé dans la littérature ($a = 16,50(2) \text{ \AA}$).

La comparaison des spectres infrarouge et Raman des deux phases suggère des différences dans le mode de coordination des groupements peroxyde, probablement complexé, et / ou de leur environnement. Les groupements nitrate pourraient présenter un caractère libre, de légères modifications des positions des bandes d'absorption étant observées et pouvant être attribuées à une différence d'environnement.

La décomposition des deux sels semble se comporter selon trois étapes successives associées aux départs d'eau, puis à la décomposition des groupements peroxyde et puis, des groupements nitrate en concomitance avec un phénomène probable de déshydroxylation. Les pertes de masse globales et les températures d'obtention des oxydes de plutonium sont de 30 % et 27 % et d'environ 400°C et 450°C pour les phases A et B respectivement.

Pour des composés ayant été gardés plusieurs jours sous atmosphère B-à-G avant d'avoir été caractérisés par ATG-DSC, la prise en compte d'une stœchiométrie en groupement hydroxyde est nécessaire pour assurer la neutralité de la formule chimique empirique calculée. En outre, la nature du contre-ion est un facteur très influant sur la température de formation de l'oxyde, la présence de sulfate induisant une température d'obtention d'oxyde plus élevée, $T \geq 1000^\circ\text{C}$.

Les autres paramètres de synthèse tels que la température de synthèse, le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur et le temps de mûrissement ne semblent impacter ni la nature chimique, ni la nature cristalline, ni le comportement en température du précipité.

Cependant, le débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène a une influence importante sur la filtrabilité du précipité, une vitesse élevée entraînant une augmentation du temps de filtration normalisé. Un débit d'ajout de peroxyde d'hydrogène à $12 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ permet l'obtention d'un précipité de bonne filtrabilité tout en conservant un rendement de précipitation élevé avec un temps de mûrissement d'une heure.

Au cours de cette étude, les paramètres relatifs à la séparation du précipité des eaux-mères ainsi que de son lavage/séchage ont été évalués. Il s'avère que la méthode de récupération du solide, par filtration ou par centrifugation, est une étape très importante dans la conservation de certaines propriétés physico- chimiques du précipité, plus particulièrement, dans la préservation de sa cristallinité.

Par ailleurs, il a été mis en évidence la nécessité d'effectuer une étape de rinçage pour conserver l'intégrité physique de l'échantillon, une dégradation rapide de l'échantillon ayant été observée pour les échantillons non-rincés et/ou lavés avec de l'acide nitrique 1 M. De plus, le lavage par une solution eau- EtOH 50%-50% vol. du sel de phase B semble induire un changement du mode de complexation des groupements nitrate, évoluant potentiellement d'un caractère complexé (non-lavé) à libre (lavé).

Ainsi, à l'issue de l'étude paramétrique, une base de données nouvelles a pu être établie. De plus, les conditions de synthèse du peroxyde de Pu(IV) permettant l'obtention d'un rendement élevé et d'un précipité présentant une bonne filtrabilité ont été déterminées. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas permis de définir précisément la nature chimique et la structure cristalline des sels de peroxyde de Pu(IV) identifiés au cours de cette étude.

La littérature mentionne qu'il existe un sel de peroxyde de Th(IV) de structure isotype avec le sel de peroxyde de Pu(IV) de phase hexagonale [64,65], correspondant probablement à la phase B dans le cadre de cette étude (Chapitre 1, partie IV.A). Ainsi, il semble intéressant d'étudier ce système permettant de s'affranchir, entre autres, du paramètre rédox. L'étude du système H_2O_2 – Th(IV) devrait permettre d'obtenir des informations complémentaires sur la composition chimique, la cristallinité et le comportement en température des sels de peroxo-nitrate d'An(IV).

III. Synthèse et caractérisation de sel de peroxyde de Th(IV)

Les principaux objectifs des études sur la précipitation du peroxyde de thorium ont porté sur la définition du domaine de précipitation et la caractérisation cristallo-chimique du précipité dans la perspective de mieux appréhender la formule chimique et la structure cristalline dite phase B. En effet, d'après la littérature [64,65], il existerait une forme cristalline hexagonale de peroxy-nitrate de thorium, isotype de celle du peroxy-nitrate de plutonium. Néanmoins, aucun diffractogramme n'en atteste.

Différentes méthodes telles que le basculement de solvant, le ralentissement de la mise en contact des réactifs (par ajout lent ou grâce à l'emploi de cellules de diffusion) et l'utilisation de différents contre-ions (nitrate, sulfate et chlorure) ont été testés dans le but de favoriser la croissance cristalline.

Des études du comportement en température du peroxy-nitrate de thorium ont également été menées afin de déterminer une formule chimique empirique et d'évaluer l'impact du départ des différentes espèces volatiles sur l'évolution de la nature chimique de la phase.

La comparaison entre les systèmes à base de plutonium et de thorium fait l'objet de la dernière section.

III.A. Détermination des conditions de précipitation en milieu acide nitrique

Afin de déterminer le domaine apparent de précipitation du peroxyde de Th(IV), une première série d'expériences paramétriques en fonction de l'acidité nitrique initiale et du rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ a été réalisée. Le protocole expérimental, précisé en détail dans l'Annexe H.1 (série n°1), est sommairement décrit par la suite.

Les conditions opératoires correspondent à une solution de nitrate de Th(IV), préparée à partir d'un précurseur solide de nitrate de thorium, avec une concentration en Th(IV) égale à 0,1 M. Le rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ varie entre 5 et 40 et une gamme croissante en acidité nitrique initiale de 0,75 à 2 M, par intervalle de 0,25 M, a été étudiée. Les synthèses ont été réalisées à température ambiante, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, sans agitation dans des flacons de 15 mL. D'après la littérature [121], l'acidité libre générée par la réaction de précipitation est égale à 3,4 fois la concentration en thorium employée (Chapitre 1, partie IV.A), soit une augmentation maximale de la concentration en ion H^+ de 0,34 M, dans le cas d'un rendement de précipitation quantitatif du Th(IV).

La Figure n° 52 précise le domaine de précipitation apparent du sel de peroxyde de Th(IV) résultant des résultats de la première série de synthèses paramétriques. La couleur des étoiles fait référence au « temps de latence » qui correspond à la période de temps durant laquelle aucun phénomène de précipitation n'est observé. **Cette série d'expériences montre que la solubilité apparente de Th(IV) et le temps de latence dépendent de l'acidité nitrique initiale ainsi que du rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$.**

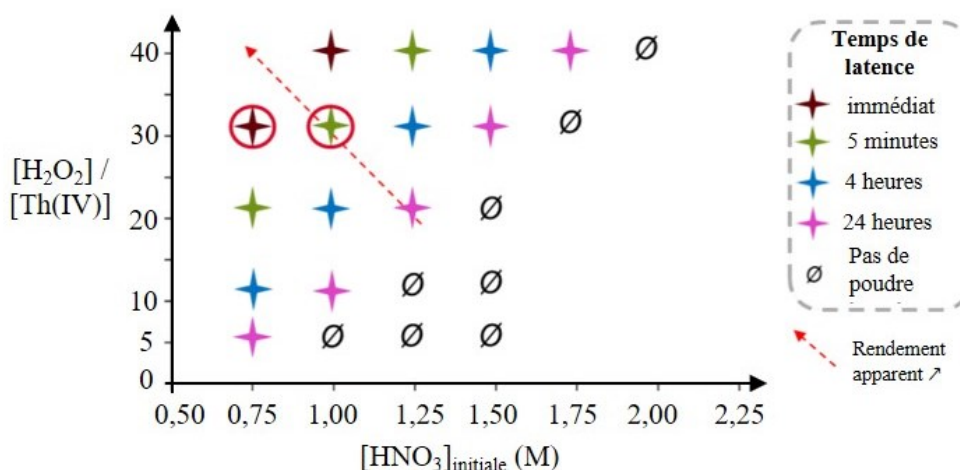


Figure n° 52 _ Etude du domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) selon l'acidité nitrique initiale et le rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$, avec $[Th(IV)] = 0,1$ M, étoiles = précipitation observée, $\emptyset$ = absence de précipité visible au bout de deux semaines de mûrissement

En effet, pour une valeur de rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ donnée, le temps de latence augmente avec l'accroissement de la concentration initiale en acide nitrique. En revanche, pour une valeur de concentration initiale en acide nitrique fixée, plus le rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ augmente, plus le temps de latence est faible.

Par la suite, afin d'évaluer précisément le rendement de précipitation du peroxyde de Th(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale, une seconde série d'expériences paramétriques a été réalisée, notée « série Delta », correspondant aux essais de δ n°1 à δ n°6. Le protocole expérimental, précisé en détail dans l'Annexe H.1 (série n°2), est sommairement décrit par la suite.

Cette seconde série de synthèse a été conduite avec une concentration constante en Th(IV) fixée à 0,177 M et avec un rapport molaire constant $[H_2O_2] / [Th(IV)]$, égal à 34. Une gamme croissante en acidité nitrique initiale, variant de 0,2 à 2,6 M par intervalle de 0,5 M, a été utilisée. Les synthèses ont été effectuées à température ambiante, $T = 25^\circ C$, dans un bécher en verre de 40 à 50 mL. Le milieu réactionnel est homogénéisé par agitation ($420 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$). Un temps de mûrissement de deux semaines est respecté afin que la concentration en Th(IV) dans les eaux-mères soit stabilisée. Le précipité obtenu est filtré sous vide et puis, lavé avec un mélange EtOH- H_2O 50%-50% volumique. **La concentration résiduelle en Th(IV) dans les eaux-mères est déterminée par mesure ICP-AES.** À noter que l'acidité libre, estimée à partir des valeurs de rendement de précipitation déterminées par analyse ICP, induit une augmentation de la concentration en ion H^+ comprise entre 0,1 et 0,6 M.

L'évolution du rendement de précipitation de Th(IV) et les solubilités apparentes du Th(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale et de l'acidité totale sont présentées à la Figure n° 53. Les détails des valeurs de solubilité apparente du Th(IV) et de rendement de précipitation sont précisés dans l'Annexe H.2. **Cette série d'expériences confirme que le sel de peroxyde de Th(IV) reste majoritaire insoluble jusqu'à une acidité nitrique initiale de 1,5 M, ce pour un rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)] = 34$.**

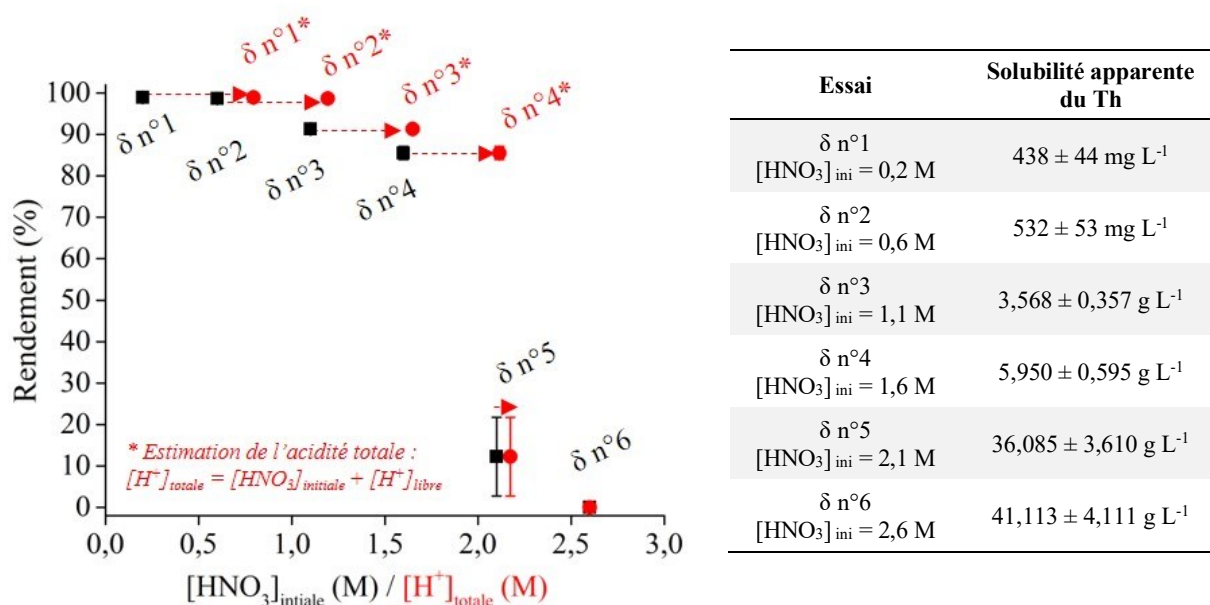


Figure n° 53 _ Rendement de précipitation du Th(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale, $[HNO_3]_{ini}$ (noir), et en fonction de l'acidité totale, $[H^+]_{totale} = [HNO_3]_{initiale} + [H^+]_{libre}$ (rouge), et valeurs de solubilité apparente du Th(IV), $[H_2O_2] / [Th^{4+}] = 34$, $[Th^{4+}] = 0,177$ M, temps de mûrissement = 2 semaines

En effet, pour une concentration initiale en acide nitrique variant de 0,2 à 0,6 M ($[H^+]_{tot} = 0,8 - 1,2$ M), le rendement de précipitation du Th(IV) est très élevé, $R \geq 98,7 \pm 0,1$ %. L'accroissement de la concentration initiale en acide nitrique de 1,1 à 1,6 M ($[H^+]_{tot} = 1,7 - 2,1$ M) induit une diminution du rendement de précipitation de $91,3 \pm 0,9$ % à $85,5 \pm 1,6$ %. De plus, pour cette gamme d'acidité nitrique, une augmentation du temps de latence de 5 à 30 min est observée. Celle-ci s'accompagne d'une amélioration de la sédimentation du précipité, en accord avec les résultats de Johnson *et al.* [121].

Cependant, à partir d'une concentration initiale en acide nitrique de 2,1 M, ($[H^+]_{tot} = 2,2$ M), le rendement de précipitation du Th(IV) chute fortement à $12,2 \pm 9,5$ %. En outre, le temps de latence croît à une journée. À noter qu'aucun précipité n'est observé après deux semaines de mûrissement pour une acidité nitrique initiale égale à 2,6 M.

Par ailleurs, contrairement à la variation de l'aptitude à la filtrabilité du sel de peroxyde de Pu(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale (Chapitre 2, Partie II.C), **la filtrabilité des précipités de peroxyde de Th(IV) est homogène et performante sur l'ensemble de la gamme d'acidité nitrique balayée.** Les étapes de séparation liquide-solide et de rinçage nécessitent une durée maximale de 5 minutes. Néanmoins, les précipités obtenus aux plus faibles acidités nitriques initiales (0,2 à 0,6 M) présentent un caractère gélatineux et collant, les rendant plus difficilement manipulables.

À l'issue de cette étude, une troisième série d'expériences paramétriques a été réalisée dans des conditions opératoires s'apparentant à celles employées pour les synthèses de peroxyde de Pu(IV). De plus, au cours de cette troisième série, **l'impact de la nature du contre-ion sur les propriétés physicochimiques du précipité a été évalué**, au travers de l'emploi de trois acides de nature différente.

De l'acide nitrique, sulfurique et chlorhydrique a été utilisé pour l'essai δ n°7, δ n°8 et δ n°9 respectivement. Les conditions de synthèse, données en détail en Annexe H.1 (série n°3), sont sommairement décrites par la suite.

Les synthèses ont été effectuées avec une concentration constante en Th(IV) égale à 0,1 M, un rapport molaire constant $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ égal à 40 et avec une acidité initiale de 1 M pour les trois types d'acide. **Un temps de mûrissement d'une heure a été utilisé.** Les méthodes de filtration, de lavage et de séchage du précipité, utilisées dans les séries précédentes, ont été conservées. Les précipités ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que par diffraction par rayons X.

Dans la partie suivante, les résultats de caractérisations spectroscopiques et structurale des précipités obtenus pour les essais δ n°1 $\rightarrow$ δ n°4 à δ n°7 sont explicités.

III.B. Caractérisations structurales et spectroscopiques du sel de peroxyde de Th

La Figure n° 54 présente le spectre infrarouge (A) et Raman (B) du précipité δ n°3, obtenu à une acidité nitrique initiale de 1,1 M (Annexe H.1, série n°2).

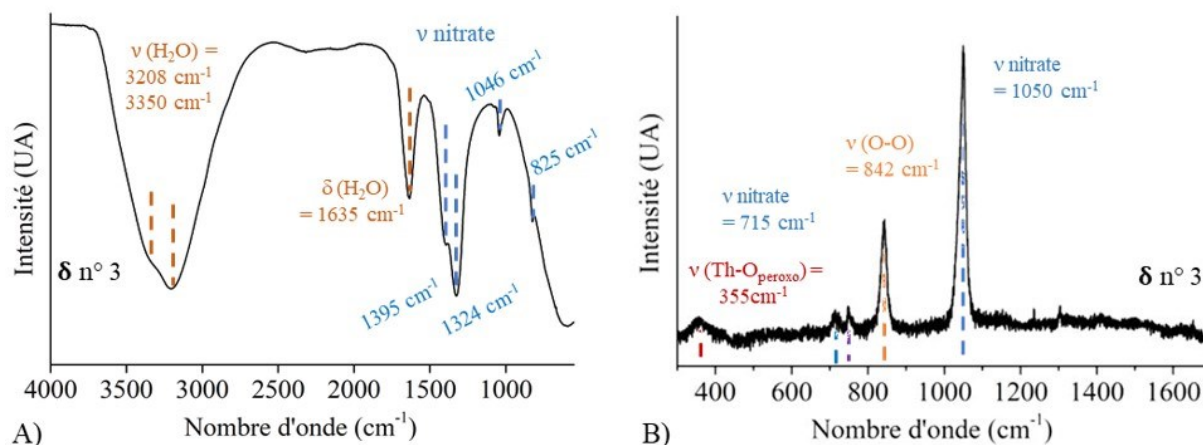


Figure n° 54 _ Etude spectroscopique du précipité de peroxyde de Th(IV) δ n°3, A) Spectre infrarouge, B) Spectre Raman

Sur le spectre infrarouge du précipité δ n°3 (Figure n° 54, A), sont détectés des molécules d'eau, au travers de la présence des bandes à $\nu = 3350\text{ cm}^{-1}$, à $\nu = 3208\text{ cm}^{-1}$ et à $\delta = 1635\text{ cm}^{-1}$ [141,143], **et des groupements nitrate,** *via* la présence des bandes à $\nu = 1324\text{ cm}^{-1}$, à $\nu = 1395\text{ cm}^{-1}$, à $\nu = 1046\text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 825\text{ cm}^{-1}$ [101,124].

En outre, le spectre Raman du précipité δ n°3 (Figure n° 54, B) atteste de la présence des bandes caractéristiques de groupements nitrate, à $\nu = 1050\text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 715\text{ cm}^{-1}$ [152], **et de groupements peroxyde complexés,** à $\nu = 842\text{ cm}^{-1}$ [99]. Ces positions sont proches de celles mesurées pour le sel de peroxy-nitrate de Pu(IV) de phase B, avec $\nu(OO) = 845\text{ cm}^{-1}$ et $\nu(NO_3^-) = 1050\text{ cm}^{-1}$ (Figure n° 41 p.86). En outre, la bande très large à $\nu = 355\text{ cm}^{-1}$ pourrait représenter la liaison Th(IV) - O_{peroxy} [110].

Ces données témoignent de la présence des fonctions chimiques caractéristiques d'un sel de peroxy-nitrate de Th(IV) hydraté, comme précédemment observé pour les sels de peroxyde de Pu(IV), ce en accord avec les résultats de la littérature [124,125].

Par ailleurs, la Figure n° 55 présente les diffractogrammes enregistrés sur les précipités de peroxyde de Th(IV) correspondant aux essais de δ n° 1 à δ n° 4 ainsi que δ n°7, comparés au diffractogramme du précipité de peroxyde de Pu(IV) issu de l'essai β n°18. L'échantillon de peroxyde de Pu β n°18 de phase B, synthétisé à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 3 \text{ M}$ et lavé avec de l'éthanol 100 % volumique, a été choisi comme élément de comparaison du fait de sa cristallinité plus élevée par rapport aux autres précipités de peroxyde de Pu(IV) de phase B (Annexe E.1).

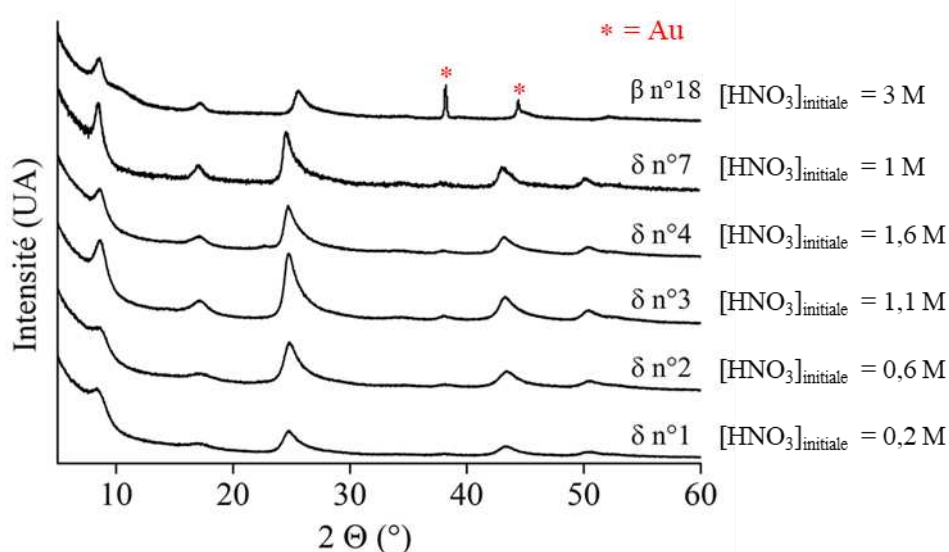


Figure n° 55 _ Comparaison des diffractogrammes des précipités de peroxyde de Th(IV) δ n°1 $\rightarrow$ δ n°4 et δ n°7 et du précipité de peroxyde de Pu(IV) β n°18

Contrairement au changement de phase cristalline avec l'accroissement de l'acidité nitrique constaté pour les sels de peroxyde de Pu(IV) (chapitre 2, partie II.D), **une seule phase cristalline de peroxyde de Th(IV) est observée pour la gamme d'acidité nitrique étudiée**, celle-ci étant isotype avec la phase B du peroxyde de Pu(IV) (Figure n° 55).

À noter qu'un léger décalage des pics de diffraction vers les plus grands angles est observé pour le peroxyde de Pu(IV), ce qui est cohérent avec la différence de taille entre le rayon ionique de l'ion Th^{4+} (1,08 Å, coordinance = 8) et celui de l'ion Pu^{4+} (0,97 Å, coordinance = 8) [164]. L'ion Pu^{4+} est légèrement plus petit que l'ion Th^{4+} , induisant des paramètres de maille plus petits et donc un décalage des pics de diffraction vers les plus grands angles.

Le caractère isotype du sel de peroxy-nitrate de Th(IV) avec le sel de peroxy-nitrate de Pu(IV) de phase B ayant été confirmé, comme mentionné dans la littérature [64,65], la suite de l'étude s'est attachée à améliorer la cristallinité du peroxyde de Th(IV) afin d'améliorer la connaissance structurale de la phase B.

III.C. Essais de croissance cristalline du sel de peroxyde de Th

L'étude du domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) a permis de mettre en lumière les conditions chimiques favorisant un état de légère sursaturation pour le sel de peroxyde de Th(IV) (Figure n° 52, p.106). Cet état de faible sursaturation favorise la croissance cristalline au détriment de la germination de nouveaux cristaux [138,165]. Plus précisément, les conditions chimiques permettant l'obtention d'une sursaturation légère sont repérées par les étoiles violettes sur la Figure n° 52 de la partie III.A de ce chapitre.

Les principales méthodes de cristallisation testées dans la présente étude sont le basculement de solvant (par ajout direct lent ou par diffusion), le ralentissement de la mise en contact des réactifs (par ajout des réactifs à vitesse contrôlée ou par utilisation de cellules de diffusion), la recristallisation par évaporation dans les eaux-mères de précipitation et par l'effet du changement de contre-ion (SO_4^{2-} et Cl^-).

Dans la suite, **seuls les essais par basculement de solvant sont détaillés**, l'ensemble des méthodes et des résultats sont présentés en Annexe I.

Deux solvants organiques, l'éthanol et le méthanol, connus pour leur inertie chimique vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène [57], ont été utilisés pour mener des essais de synthèse de monocristaux par **basculement de solvant** par diffusion gazeuse et par ajout lent direct à vitesse contrôlée. Une présentation schématique des deux types d'essais est proposée à la Figure n° 56.

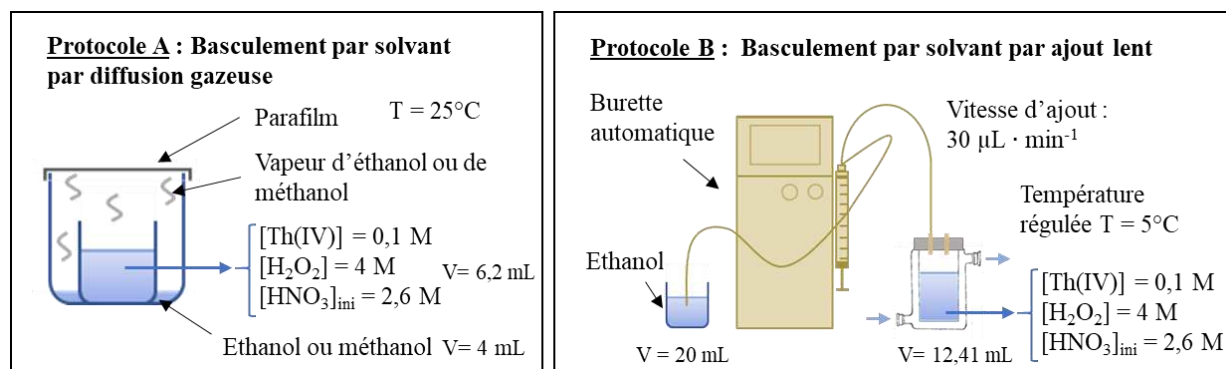


Figure n° 56 _ Représentations schématiques des protocoles des essais de synthèse de monocristaux par méthode de basculement de solvant, A) Par diffusion gazeuse et B) Par ajout lent direct de vitesse contrôlée

Dans le cas du protocole A, un début de précipitation est observé au bout de 3 heures environ après la fermeture du grand bécher. Un temps de mûrissement d'un jour a été respecté. La poudre de peroxyde de thorium obtenue par diffusion d'éthanol conduit à une poudre légèrement mieux cristallisée que dans le cas du méthanol (Figure n° 57).

Par suite, seul l'éthanol a été utilisé pour les synthèses par basculement de solvant (protocole B). Le phénomène de précipitation est observé 3 heures après le début de l'ajout d'éthanol.

Le précipité de peroxyde de thorium obtenu après deux jours de mûrissement présente des pics avec une meilleure résolution (largeur à mi-hauteur plus faible) que ceux visibles sur les diffractogrammes du précipité δ n°7, synthétisé avec un temps de mûrissement d'une heure, et des précipités obtenus par diffusion de solvant (Figure n° 57).

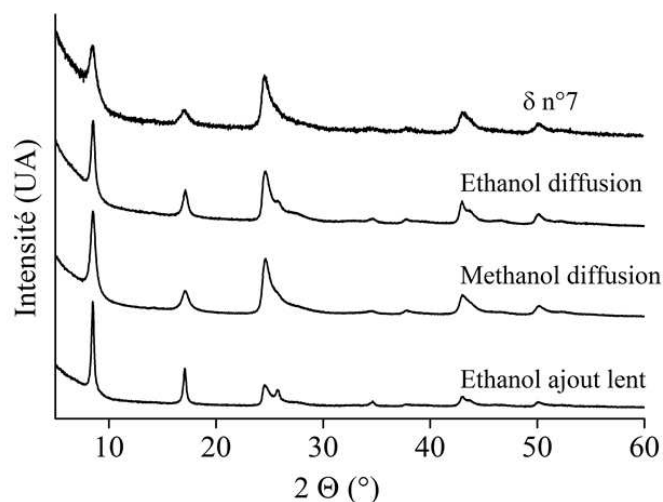


Figure n° 57 _ Diffractogrammes du précipité δ n°7 et des poudres obtenues par basculement de solvant par diffusion gazeuse d'éthanol et méthanol (protocole A) et par ajout lent d'éthanol à vitesse contrôlée (protocole B)

Le composé ainsi obtenu par ajout lent d'éthanol (Annexe I) et caractérisé par microscopie électronique à balayage apparaît constitué de l'assemblage de feuillets d'épaisseur nanométrique (Figure n° 58).

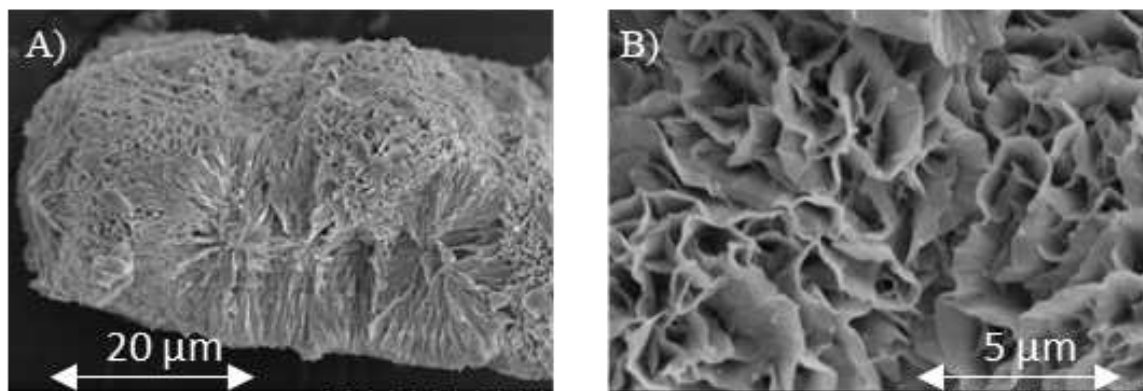


Figure n° 58 _ Images en électrons secondaires enregistrées sur des feuillets de sel de peroxyde de Th(IV) obtenus par ajout lent d'éthanol à vitesse contrôlée, A) Grandissement x 2,5 K, B) Grandissement x 10 K

Cette morphologie en feuillet observée est en cohérence avec le modèle structural du peroxy-nitrate de Th(IV), décrit comme un composé bidimensionnel formé de l'assemblage de couches de peroxyde de Th(IV) maintenues entre-elles par les contre-ions et les molécules d'eau [64].

Par la suite, les travaux d'auto-indexation et d'affinement par Pattern-Matching réalisés sur le diffractogramme du précipité obtenu par ajout lent d'éthanol sont présentés.

Les seules informations structurales rapportées pour le peroxyde de Th(IV) sont une symétrie hexagonale et un paramètre de maille $a = 4,15$ (2) Å [65] (Chapitre 1, partie IV). Des travaux d'auto-indexation ont été effectués à l'aide du logiciel DICVOL en forçant la symétrie hexagonale et en utilisant les 7 pics les plus intenses dont les positions sont spécifiées sur le diffractogramme (Figure n° 59), l'objectif étant de parvenir des paramètres de mailles a et c induisant un bon affinement.

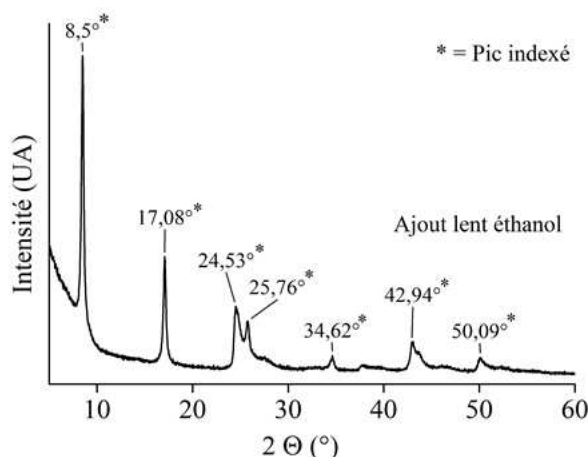


Figure n° 59 _ Pics indexés (7) sur le diffractogramme de peroxyde de Th(IV) obtenu par ajout lent d'éthanol

Le résultat d'auto-indexation conduit à la solution présentant une FOM élevée, 54,90 (Tableau n° 28).

Sym	GE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)	FOM
Hexa	P 6/m m m	4,20	4,20	31,02	90	90	120	474,72	54,90

Tableau n° 28 _ Résultat d'auto-indexation par le logiciel Dicvol sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec une symétrie hexagonale avec 7 pics indexés, sym = symétrie, GE = Groupe d'Espace, hexa = hexagonale

La solution hexagonale proposée a fait l'objet d'un affinement par Pattern-Matching, illustré à la Figure n° 60 et explicité en détail au Tableau n° 29.

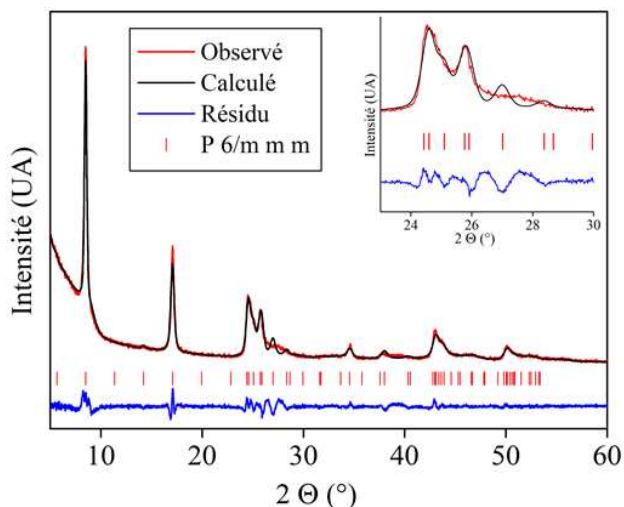


Figure n° 60 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching sur diagramme obtenu par ajout lent d'éthanol avec une maille hexagonale (P 6/mmm), $a = 4,2053$ (5) Å et $c = 31,102$ (5) Å, $\chi^2 = 4,74$

GE	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)	Rp	Rwp	χ^2
P 6/mmm	4,2053 (5)	4,2053 (5)	31,102 (5)	90	90	120	476,3 (1)	4,48	6,38	4,74

Tableau n° 29 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec une symétrie hexagonale, GE = Groupe d'Espace

Le paramètre de maille affiné $a = 4,2053 (5) \text{ \AA}$ est relativement proche à celui rapporté par la littérature, $a = 4,15 (2) \text{ \AA}$ [65]. Avec un paramètre $c = 31,102 (5) \text{ \AA}$, la symétrie hexagonale semble expliquer les pics les plus intenses mais un examen attentif des résultats révèle que le pic large dont le maximum est situé à $27,5^\circ$ est mal pris en compte ($\chi^2 = 4,74$). **Dans le cas où le pic à $27,5^\circ$ est imputable à une impureté, la phase hexagonale permet de décrire le profil de la phase B de manière satisfaisante.**

Dans les travaux suivants, le pic à $27,5^\circ$ a été considéré comme faisant partie du profil de raies du peroxyde de Th(IV) et les travaux d'auto-indexation ont été repris avec 10 pics indexés sans forcer la symétrie hexagonale (Figure n° 61). Etant donné le nombre assez faible de raies, toutes les symétries ont été testées à l'exception de celle triclinique (pour les mêmes raisons évoquées à la partie II.D, p.82).

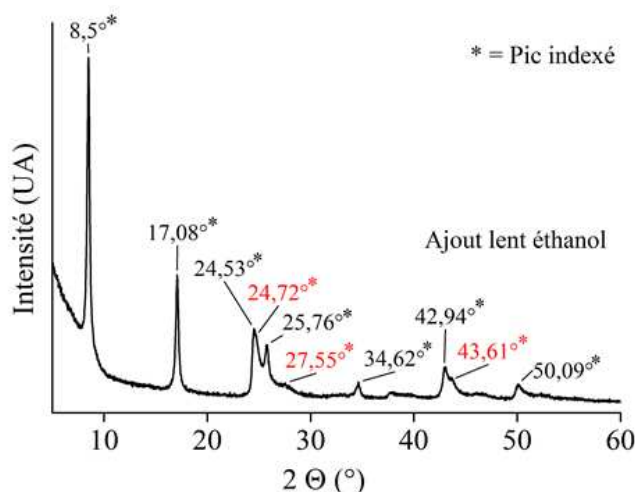


Figure n° 61 _ Pics indexés (10) sur le diffractogramme obtenu par ajout lent d'éthanol

Le résultat d'auto-indexation indiqué dans le Tableau n° 30 ne montre **pas de solution de symétrie hexagonale. Seules des symétries orthorhombique ou monoclinique sont proposées.**

	Sym	GE	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)	FOM
#1	Ortho	P 2 2 2	10,3609	7,1939	3,6229	90°	90°	90°	270,21	31,10
#2	Mono	P 2/m	10,3715	3,5953	3,9554	90°	93,39°	90°	147,23	37,10
#3	Mono	P 2/m	10,4953	3,5967	3,6859	90°	99,35°	90°	137,29	47,00
#4	Mono	P 2/m	10,8663	3,6256	3,9410	90°	107,52°	90°	148,07	44,70

Tableau n° 30 _ Résultat d'auto-indexation par le logiciel Dicvol sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec 10 pics indexés, sym = symétrie, GE = Groupe d'Espace, ortho = orthorhombique, mono = monoclinique

L'ensemble des solutions proposées a donné lieu à des affinements par Pattern-Matching, dont les résultats sont explicités au Tableau n° 31. Trois jeux de données, en symétrie orthorhombique ou monoclinique, conduisent à des résultats relativement corrects ($\chi^2 \leq 4,20$), la solution de symétrie monoclinique P2/m (solution #2, $\chi^2 = 3,83$) aboutissant à une meilleure prise en compte du large pic situé à $27,5^\circ$ (Figure n° 62).

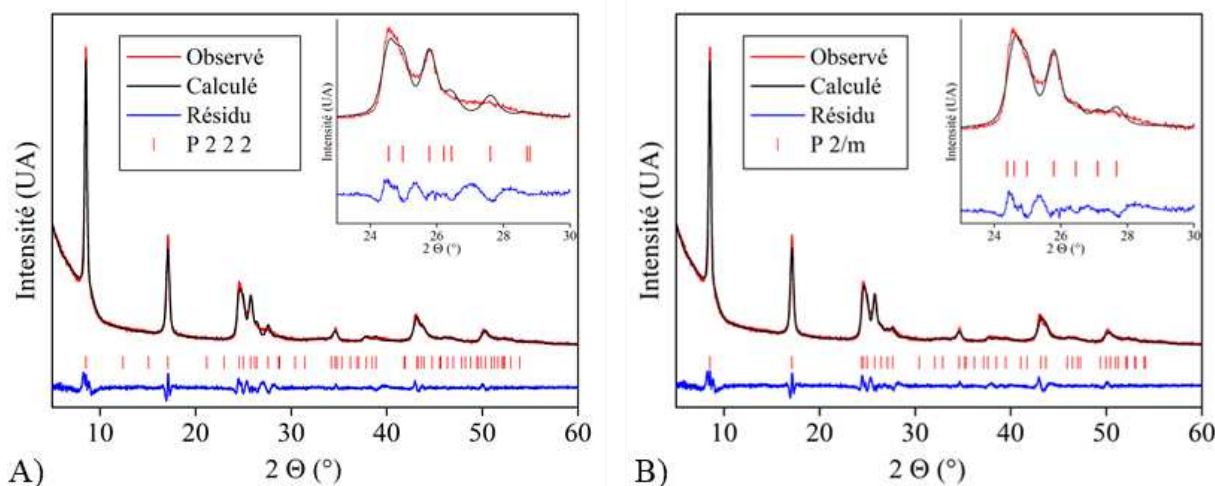


Figure n° 62 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching du diagramme de diffraction X du peroxyde de thorium obtenu par ajout lent d'éthanol, A) Avec une maille orthorhombique (P 2 2 2), $\chi^2 = 4,09$, B) Avec une maille monoclinique (P 2/m), solution #2, $\chi^2 = 3,83$

n°	GE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)	Rp	pRw	χ^2
-	P 2 2 2	10,362 (1)	7,124 (1)	3,866 (1)	90	90	90	285,4 (1)	4,28	5,93	4,09
#1	P 2/m	10,508 (3)	3,574 (1)	4,177 (2)	90	99,6 (4)	90	154,7 (1)	4,89	7,63	6,79
#2	P 2/m	10,478 (1)	3,560 (1)	3,687 (1)	90	98,77 (3)	90	135,95 (5)	4,18	5,73	3,83
#3	P 2/m	10,885 (1)	3,556 (1)	3,952 (1)	90	107,87 (2)	90	145,6 (1)	4,32	5,99	4,18

Tableau n° 31 _ Résultats d'affinement par Pattern-Matching sur le profil de diffraction de peroxyde de Th(IV) avec les symétries orthorhombique et monoclinique, GE = Groupe d'Espace

La solution proposée en monoclinique apparaît d'autant plus plausible que le volume de maille est plus faible, $V(\text{Mono}, \#2) = 135,95 (5) \text{ \AA}^3$ (Tableau n° 31) que celui de la maille hexagonale, $V(\text{Hexa}) = 476,3 (1) \text{ \AA}^3$ (Tableau n° 29).

Toutefois, il convient de noter que les solutions présentant des paramètres de maille faibles doivent être considérées avec prudence. En effet, les structures référencées à base de groupement peroxyde de type pontant montrent une distance minimale entre les deux ions An(IV) supérieure ou égale à $3,528 \text{ \AA}$ pour les ions Pu(IV) et Ce(IV) et à $3,991 \text{ \AA}$ pour l'ion Th(IV) (Tableau n° 32).

Composé	Groupe d'espace	Mode Peroxo	Distance (Å) An(IV)-An(IV)	Volume de maille (Å ³)	Référence
Na ₈ [(CO ₃) ₃ Pu ₂](O ₂) ₂ · 12 H ₂ O	P 1̄	μ - η^2 - η^2	3,528 (4)	739,9	Runde <i>et al.</i> [92]
Na ₈ [(CO ₃) ₃ Ce ₂](O ₂) ₂ · 12 H ₂ O	P 1̄	μ - η^2 - η^2	3,552 (3)	745,9	Sweet <i>et al.</i> [110]
Th(O ₂)(SO ₄)(H ₂ O) ₂	P na ₂ 1	μ_3 - η^2 - η^2 - η^2	3,991	717,31 (5)	Bonato <i>et al.</i> [123]

Tableau n° 32 _ Comparaison des volumes et des distances interatomiques entre deux ions An(IV) sur des structures incluant des groupements peroxy pontants rapportées dans la littérature [92,110,123]

Par conséquent, les solutions monoclinique et orthorhombique, présentant certains paramètres inférieurs à 4 Å, restent des solutions théoriques dont la véracité expérimentale reste à démontrer.

En conclusion, les travaux d'auto-indexation et d'affinement montrent que la symétrie hexagonale, de paramètre $a = b = 4,2053$ (5) Å et $c = 31,102$ (5) Å, décrit de manière satisfaisante les pics les plus intenses du sel de peroxyde de Th(IV), isotype avec le sel de peroxyde de Pu(IV) de phase B. De plus, le paramètre a , égal à 4,2053 (5) Å, est proche de celui rapporté par la littérature, $a = 4,15$ (2) Å [65].

Des solutions de symétrie monoclinique ou orthorhombique permettraient d'expliquer l'ensemble des raies du profil de diffraction de sel de peroxyde de Th(IV). Toutefois, les solutions proposées présentent des paramètres de maille plus petits que la plus courte distance interatomique Th-Th rapportée dans la littérature, ce qui pourrait mettre en doute leur véracité expérimentale.

En somme, il reste délicat de définir la symétrie du sel de peroxyde de thorium avec certitude à ce stade de l'étude et les essais de cristallisation doivent être poursuivis.

En l'absence de détermination structurale, le précipité de peroxyde de thorium a été analysée en température pour déterminer une formule chimique empirique en appliquant la méthode développée pour le sel de peroxyde de plutonium.

III.D. Comportement en température

Le précipité de peroxyde de Th(IV) issu de l'essai δ n°7 mené à une acidité nitrique initiale 1 M a été analysée par ATG couplé un spectromètre de masse sous argon (Figure n° 63, A) afin d'identifier les gaz émis durant la calcination. De plus, une ATG-TD du même échantillon a également été effectuée sous atmosphère inerte, N₂ (g), afin de compléter les résultats (Figure n° 63, B).

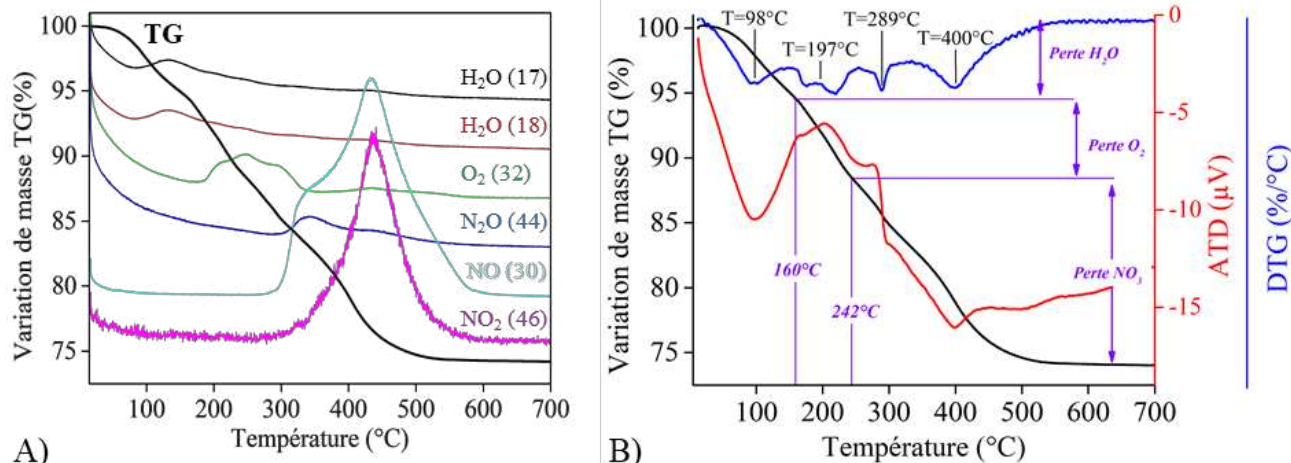


Figure n° 63 _A) ATG couplée à un spectromètre de masse du précipité δ n°7 menée sous flux d'Ar(g) avec une rampe de température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, gaz détectés : $\text{H}_2\text{O}(g)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{N}_2\text{O}(g)$, $\text{NO}(g)$ et $\text{NO}_2(g)$, B) ATG-TD du précipité δ n°7 menée sous $\text{N}_2(g)$ avec une rampe en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, trait noir = ATG, trait rouge = ATD, trait bleu = DTG

À partir de 50°C jusqu'à 180°C , le gaz détecté est la vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(g)$ aux signaux $m/z = 17$ et 18 (Figure n° 63, A). De 180°C à 310°C , le dioxygène $\text{O}_2(g)$ est détecté avec le signal $m/z = 32$. Enfin, à partir de 310°C , le gaz $\text{N}_2\text{O}(g)$, associé au signal $m/z = 44$, est détecté en premier et puis, les gaz $\text{NO}(g)$ et $\text{NO}_2(g)$, associés aux signaux $m/z = 30$ et 46 , sont détectés. Le retard dans la détection du gaz de décomposition par spectroscopie de masse empêche la détermination précise des intervalles de température de décomposition des différents ligands.

Même si un faible recouvrement en température entre la fin de la décomposition des groupements peroxyde et le début de la décomposition des groupements nitrate sous forme de protoxyde d'azote, $\text{N}_2\text{O}(g)$, est observé dans les conditions opératoires choisies, cette analyse semble confirmer l'hypothèse selon laquelle **les phénomènes de décomposition ont lieu de façon successive**.

La détection des molécules d'eau s'accompagne d'un phénomène endothermique à $T = 98^{\circ}\text{C}$ et semble s'étendre jusqu'à environ $T = 160^{\circ}\text{C}$ (Figure n° 63, B). La détection d' $\text{O}_2(g)$ est associée à un phénomène de décomposition très légèrement exothermique aux environs de 197°C , ce qui est cohérent avec la décomposition des fonctions peroxyde [124]. Enfin, les détections de gaz azotés $\text{N}_2\text{O}(g)$ à $T = 289^{\circ}\text{C}$ et puis $\text{NO}_x(g)$ à $T = 400^{\circ}\text{C}$ ont lieu en concomitance avec deux pertes de masse successives de nature faiblement endothermique. **La perte de masse se stabilise à partir de 550°C** , ce qui est une température supérieure à celle obtenue lors de la calcination du peroxyde de Pu (450°C , partie II.G).

Le Tableau n° 33 explicite les intervalles de température n°1 ($51^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$), n°2 ($160^{\circ}\text{C} - 242^{\circ}\text{C}$) et n°3 ($242^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$) attribués respectivement aux départs d'eau, de peroxyde et de nitrate et déterminés à partir de l'ATG-TD (Figure n° 63, B).

	Intervalle n°1	Intervalle n°2	Intervalle n°3	Référence
Attribution	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	NO _x (g)	-
Atmosphère non-précisée	Ambiant-115°C	115°C - 210°C	> 210°C	Jere <i>et al.</i> [125]
δ n°7 sous N ₂ (g)	51°C – 160°C	160°C – 242°C	242°C – 550°C	Cette étude

Tableau n° 33 _ Gammas de température attribuées aux départs des espèces gazeuses lors de la calcination sous atmosphère inerte du sel de peroxy-nitrate de Th(IV) de la présente étude et selon Jere *et al.* [125]

Ces gammes de température sont proches de celles mentionnées par Jere *et al.* [125] pour la calcination d'un sel de peroxy-nitrate de Th(IV). De plus, la perte de masse finale observée par calcination sous N₂(g) de la poudre δ n°7, Δm = 25,9 %, est relativement proche de celle mesurée par Jere et Santhamma [124] lors de la calcination d'un sel de peroxy-chlorure de Th(IV), Δm ~ 24 %.

Les formules chimiques empiriques définies à partir de l'analyse thermique sous N₂(g) du précipité δ n°7 et calculées à partir des deux approches de calculs (Annexe G.2) sont rapportées au Tableau n° 34 et comparées à celles rapportées dans littérature [121,122].

Essai	Formule chimique empirique	Bilan des charges	Ecart neutralité	Référence
-	Th(O ₂) _{1,67} (NO ₃) _{0,67} · 1,67 H ₂ O	0	0 %	Johnson <i>et al.</i> [121]
δ n°7	Th(O ₂) _{1,34 ± 0,10} (NO ₃) _{0,94 ± 0,04} · 1,09 ± 0,10 H ₂ O *	+ 0,39 ± 0,29	+ 10 ± 7 %	Cette étude
ss N ₂ (g)	Th(OH) _{0,45} (O ₂) _{1,34 ± 0,10} (NO ₃) _{0,87 ± 0,04} · 1,09 ± 0,10 H ₂ O *	0	neutre	
-	Th(O ₂) _{1,60} (NO ₃) _{0,50} (O) _{0,15} · 2,5 H ₂ O	0	0 %	Hamaker et Koch [122]

Tableau n° 34 _ Formules chimiques empiriques initiales du peroxy-nitrate de Th(IV) δ n°7 calcinée sous N₂(g) calculées par les méthode de calculs n°1 (*) et n°2 (*) et comparée à celles rapportées dans la littérature [121,122]

La formule chimique empirique ne prenant pas en compte de groupement hydroxyle présente une charge globale positive, proche de l'incertitude de calcul de la charge (+ 8 ± 7 %). Comme pour les composés de peroxyde de Pu(IV), la présence d'hydroxyde pourrait provenir de la dégradation des groupements peroxyde durant la période de stockage.

Ces deux formules calculées présentent des stœchiométries en nitrate et en peroxyde respectivement plus élevées et plus faibles que celles rapportées par Johnson *et al.* [121] et par Hamaker et Koch [122]. Ce résultat suggère que les formules chimiques des sels de peroxyde de thorium dépendent fortement des conditions chimiques initiales de synthèse, comme annoncé par la littérature [105].

Les analyses en température du sel de peroxyde de Th(IV) δ n°7 ont été complétées par une étude par thermodiffraction conduite sous atmosphère oxydante (air) (Figure n° 64).

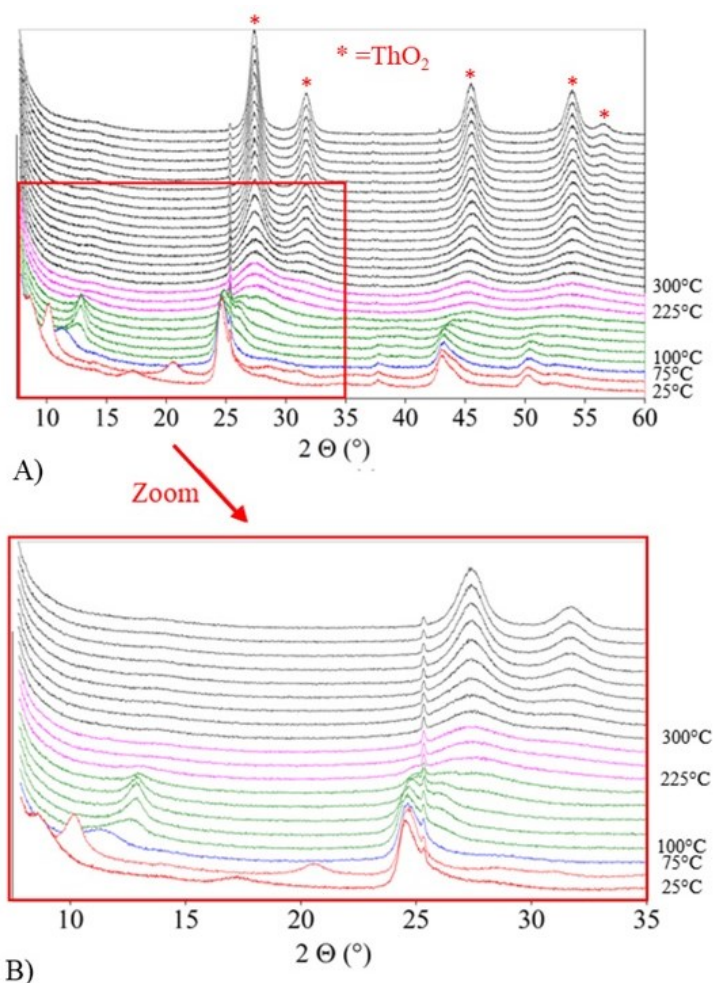


Figure n° 64 _ DRX-HT du peroxyde de Th(IV) réalisée en atmosphère inerte, $N_2(g)$, par pas de 25°C, de 25°C jusqu'à 725°C A) Domaine angulaire 6°-60°, B) Zoom : 6°- 35°

Bien que le précipité analysé soit initialement faiblement cristallisé, comme le montre la Figure n° 64, il est possible de différencier plusieurs étapes de décomposition thermique avant l'obtention de la poudre d'oxyde de thorium.

En dessous de 50°C, aucune évolution n'est visible, et cela en accord avec la mesure ATD-ATG (Figure n° 63, B). La première étape de décomposition débute entre 51°C et 75°C. Elle se traduit par un déplacement des deux premiers pics vers les hauts angles et pourrait correspondre au départ des molécules d'eau.

Entre 75°C et 100°C, des pics disparaissent (vers $2\theta = 20^\circ$ et 28°) au profit de la formation d'un massif vers $2\theta = 26^\circ$. Une phase cristalline différente de celle du précurseur peroxy-nitrate apparaît donc dans ce domaine de température. Il pourrait s'agir d'un sel de peroxy-nitrate de Th(IV) anhydre ou d'un sel d'hydroxo - peroxy-nitrate de Th(IV) anhydre. Les principales caractéristiques du diffractogramme restent identiques jusqu'à 200°C.

Le composé s'amorphise ensuite entre 200°C et 300°C, ce qui peut être mis en relation avec la décomposition des groupements nitrate, et éventuellement hydroxyde. Enfin, à partir de 300°C, l'oxyde de thorium commence à cristalliser.

III.E. Comparaison des systèmes simples de peroxyde d'An(IV)

Comme l'illustre la Figure n° 52 (p.106), malgré l'utilisation d'un rapport molaire $[H_2O_2] / [Th]$ important, l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique favorise significativement la dissolution du sel de peroxyde de thorium.

En effet, une expérience de synthèse de sel de thorium menée dans des conditions opératoires proches de celles du peroxyde de plutonium, présentée en Annexe H.1 (série n°4), montre que le peroxyde de Th(IV) ne précipite pas à une acidité nitrique initiale de 3,3 M, avec un rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)] = 45$ et même après deux semaines de mûrissement. Ainsi, la solubilité apparente du sel de peroxyde de Th(IV) est plus importante que celle du sel de peroxyde de Pu(IV) dans des conditions opératoires similaires et à une acidité nitrique initiale élevée.

Du point de vue du solide, d'après les résultats spectroscopiques, le précipité cristallisé correspond à un sel de peroxo-nitrate de thorium hydraté (Figure n° 54, p.108), analogue structural au sel de peroxyde de Pu(IV) de phase B (Figure n° 55, p.109).

Ce résultat est conforté par la similarité des formules chimiques empiriques des deux sels, calculés à partir d'ATG-DSC menées **sous air** (Tableau n° 35). La stœchiométrie en groupement nitrate est légèrement plus élevée dans le cas du peroxyde de Th, $\Delta (NO_3^-) = + 0,14$, que dans le peroxyde de Pu. L'origine de cette différence est délicate à attribuer, les conditions de synthèse n'étant pas les mêmes entre les deux sels, $[HNO_3]_{ini} = 1\text{ M}$ et 3 M pour le thorium et le plutonium respectivement.

Système	Essai	Formule chimique empirique	Bilan des charges	Ecart neutralité
Th	δ n°7 sous air	$Th(O_2)_{1,62 \pm 0,15} (NO_3)_{0,84 \pm 0,07} \cdot 1,60 \pm 0,06 H_2O$	$- 0,07 \pm 0,38$	$- 2 \pm 9 \%$
Pu	β n°1 sous air	$Pu(O_2)_{1,67 \pm 0,21} (NO_3)_{0,72 \pm 0,04} \cdot 2,17 \pm 0,25 H_2O$	$-0,06 \pm 0,34$	$- 2 \pm 8 \%$

Tableau n° 35 _ Formules chimiques empiriques du peroxo-nitrate de Th(IV) (δ n°7) et du peroxo-nitrate de Pu(IV) (β n°1) calcinés sous air et calculées à partir des résultats ATG-TD (Th) et ATG-DSC (Pu) par la méthode de calcul n°1

À partir de l'examen des profils de perte de masse et des flux de chaleur (Figure n° 65), il apparaît que les deux sels se décomposent sous air selon un mécanisme similaire avec un départ successif des ligands présents dans les sels.

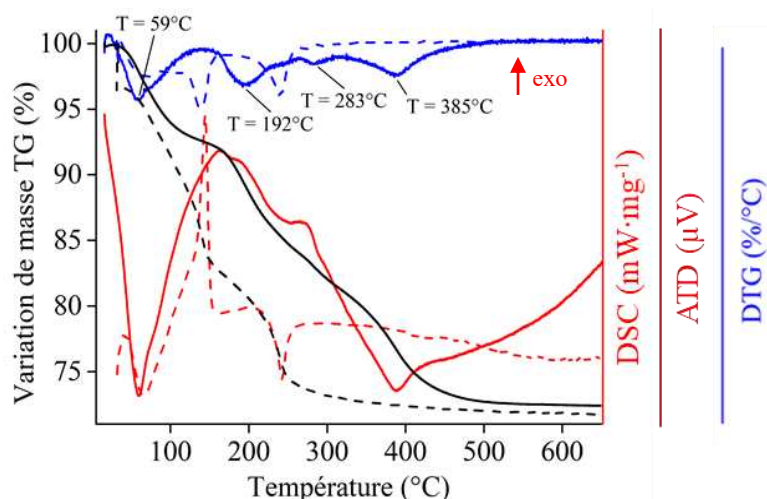


Figure n° 65 _ ATG-TD du peroxyde de Th(IV) δ n°7 (traits pleins) menée sous air (isotherme 30 min à $T = 26^\circ\text{C}$; rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et ATG - DSC du peroxyde de Pu(IV) β n°1 (trait en tiret) menée sous air (isotherme 30 min à $T = 26^\circ\text{C}$; rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), signaux noirs = ATG, signaux rouge = DSC/ATD, signaux bleus = DTG

Le départ des molécules d'eau s'effectue entre 50°C et 140°C puis, celui des groupements peroxyde à $T = 192^\circ\text{C}$ et enfin, ceux des groupements nitrate à $T = 283^\circ\text{C}$ et à $T = 385^\circ\text{C}$. La décomposition des groupements peroxyde et nitrate a lieu plus tardivement et de manière moins intense pour le sel de peroxy-nitrate de thorium que dans le sel de peroxy-nitrate de plutonium. Il s'ensuit une différence dans les températures d'obtention des oxydes ThO_2 et PuO_2 , $T = 500^\circ\text{C}$ et $T = 450^\circ\text{C}$, respectivement. À noter que les pertes de masses finales sont proches entre les deux sels, respectivement 27,5 % et 28,0 % pour le thorium et pour le plutonium.

En outre, des similitudes sont également observées dans la morphologie des poudres de peroxy-nitrate de thorium (δ n°7) et de peroxy-nitrate de plutonium (β n°2) (Figure n° 66). Les poudres se caractérisent par la présence d'agglomérats composés de plaquettes entremêlées ayant une forme de rose-des-sables.

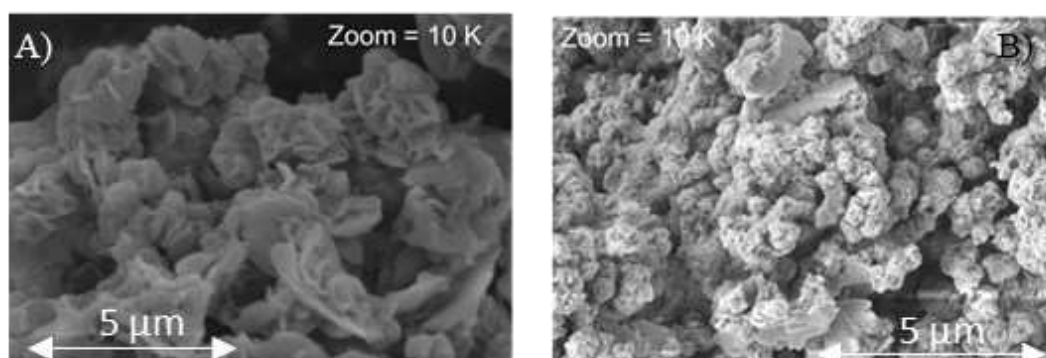


Figure n° 66 _ Comparaison des images en électrons secondaires des précipités de peroxyde de Th(IV) δ n°7 (A) et de peroxyde de Pu(IV) β n°2 (B)

Toutefois, les tailles d'agglomérats et de plaquettes sont plus élevées pour le précipité de peroxyde de thorium par rapport au précipité de peroxyde de plutonium. Dans le cas du sel de peroxyde de Th, les tailles d'agglomérats et de plaquettes sont respectivement supérieure à 5 μm et comprise entre 1-2 μm .

Dans le cas du sel de peroxyde de Pu, les tailles d'agglomérats et de plaquettes sont respectivement d'environ 3-4 μm et submicronique. Ces différences de propriétés microstructurales sont probablement imputables aux conditions de synthèse distinctes entre les deux systèmes.

En conclusion, le sel de peroxo-nitrate de thorium est un bon analogue structural du sel de peroxyde de plutonium de phase B. Une phase cristalline a été observée sur la gamme d'acidité nitrique initiale étudiée. D'après les résultats spectroscopiques, il s'agit également d'un sel de peroxo-nitrate de thorium hydraté.

Lors du traitement thermique, les sels de peroxyde d'An(IV) semblent suivre un mécanisme de décomposition similaire en trois étapes successives, comprenant la décomposition endothermique des molécules d'eau, la décomposition exothermique des groupements peroxyde et enfin, la décomposition endothermique des groupements nitrate, potentiellement avec celle des groupements hydroxyle.

Cependant, les conditions optimales de formation de ces sels divergent, ce qui limite l'intérêt d'utiliser le thorium en tant qu'analogue chimique du plutonium du point de vue de la précipitation.

IV. Bilan des travaux réalisés sur les systèmes simples $\text{H}_2\text{O}_2\text{-An(IV)}$

Cette partie de l'étude a eu pour objectifs de présenter les travaux réalisés sur les complexes solubles de peroxyde de plutonium et sur les sels de peroxy-nitrate d'actinide(+IV).

L'étude en solution du système peroxyde d'hydrogène – ion Pu^{4+} a permis d'isoler les spectres UV-Vis de référence des complexes solubles marron et rouge et d'en déterminer les coefficients d'extinction molaires en milieu acide nitrique initial 2 M. En outre, l'analyse de la spéciation des ions Pu en milieu acide nitrique en présence d'un faible rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ de 0,27 à 2,48 a permis d'observer la réduction du Pu^{4+} en Pu^{3+} , impliquant, entre autres espèces, les complexes solubles.

Les synthèses de précipité employant des solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène, environ 4 M, et d'ion Pu^{4+} , environ 0,1 M, en milieu acide nitrique concentré, jusqu'à 3 M, ont conduit à l'obtention de rendements de précipitation élevés, $R > 97\%$. La filtrabilité des précipités dépend principalement de la concentration initiale en acide nitrique et de manière secondaire, du débit d'ajout du peroxyde d'hydrogène, et puis dans une moindre mesure, du temps de mûrissement. Ainsi, l'utilisation d'une acidité nitrique initiale supérieure ou égale à 3 M et d'un débit d'ajout de peroxyde d'hydrogène à $12 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ conduisent à un rendement de précipitation quantitatif et à un précipité filtrable.

En accord avec la littérature, deux phases cristallines de peroxydes de Pu(IV) précipitent en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. Les travaux d'indexation et d'affinement de la première phase cristalline, notée A, ont abouti à un résultat concluant en utilisant une symétrie cubique, avec un paramètre de maille a proche de celui annoncé par la littérature. Pour la seconde phase cristalline, notée B, les travaux d'indexation et d'affinement ont été réalisés sur un sel de peroxyde de Th(IV) isotype. Une symétrie hexagonale, avec un paramètre de maille a similaire à celui mentionné par la littérature, permet d'expliquer les raies de diffraction les plus intenses. Les résultats de spectroscopie infrarouge et Raman confirment que les deux variétés sont des sels de peroxy-nitrate de Pu(IV) hydratés et suggèrent que les modes de coordination et/ou les environnements des groupements peroxyde sont différents entre les deux phases cristallines. Les groupements nitrate pourraient présenter un caractère libre dans les deux variétés de sel, avec un environnement légèrement différent.

La calcination des sels sous air conduit à l'obtention d'oxydes à partir d'environ 400°C (phase A) et de 450°C (phase B) pour le Pu et de 500°C pour le Th. Des pertes de masse globales des sels, comprises entre 25 et 30 %, sont observées. Le processus de décomposition semble se dérouler selon trois étapes successives : une réaction endothermique de déshydratation, une décomposition exothermique de groupements peroxyde et une décomposition endothermique de groupements de nitrate, avec potentiellement des groupements hydroxyle. La prise en compte des groupements hydroxyle permet d'assurer la neutralité des formules chimiques empiriques. À noter que les domaines de précipitation apparents des sels de peroxyde de Th et de Pu divergent, notamment, en fonction du paramètre $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}}$.

Chapitre 3

Etude des systèmes mixtes

Chapitre 3 : Etudes des systèmes mixtes

Le travail présenté dans ce chapitre a été mené dans l'objectif de fabriquer et de caractériser une pastille de combustible constituée d'un mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium obtenus par coconversion par voie peroxyde.

Dans un premier temps, des essais de coconversion U-Pu et U-Th ont été réalisés afin de définir l'impact des rapports $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ et $\text{Th}/(\text{U}+\text{Th})$ et de l'acidité nitrique initiale sur le rendement de synprécipitation et sur la filtrabilité du précipité. Les caractérisations structurales, spectroscopiques et microstructurales menées sur les précipités sont ensuite explicitées. Dans un second temps, à la lumière des résultats obtenus, des synthèses ont été paramétrées et dimensionnées de façon à produire la quantité de précipité nécessaire à l'élaboration de pastilles d'oxyde frittée.

Par la suite, les conditions de mise en œuvre et les principales caractéristiques physico-chimiques de la pastille obtenue à partir d'une poudre d'oxydes issue de la calcination d'un mélange de peroxydes d'U et de Pu, sont présentées. Les caractéristiques de la pastille d'oxyde frittée U-Pu sont ensuite comparées à celles de pastilles frittées élaborées soit à partir d'un mélange type COCA d'oxydes d' UO_2 et de PuO_2 , soit par coconversion oxalique.

I. Essais de coconversion U-Pu et U-Th

I.A. Démarche expérimentale

Des concentrations en métal, $[\text{M}] = [\text{U(VI)}] + [\text{An(IV)}]$ (An = Th ou Pu), allant de 90 mM à 167 mM ont été utilisées dans le cadre des expériences de synprécipitation. Cette gamme de concentration s'apparente à celle utilisée dans le cadre de la précipitation d'oxalate de plutonium à l'issue des cycles d'extraction-purification du plutonium [21] (Chapitre 1, partie I.B.1).

Les expériences de synprécipitation U-Pu ont été réalisées avec le même dispositif expérimental que les expériences de précipitation de sel de peroxyde de Pu(IV) (Chapitre 2, partie II.A). Pour les expériences de synprécipitation U-Th, les essais ont été réalisés dans un réacteur en verre à double enveloppe légèrement plus large que dans le cas des essais de synprécipitation U-Pu mais de même volume 40 mL (Figure n° 67).

Le protocole expérimental utilisé pour les expériences de synprécipitation U(VI)-An(IV) est très similaire à celui mis en œuvre pour les synthèses de peroxyde de plutonium (Chapitre 2, partie II.A, Figure n° 30). Une augmentation de l'acidité expérimentale comprise entre 0,2-0,3 M et entre 0,4-0,5 M est attendue pour les systèmes mixtes U-Pu et U-Th respectivement, imputable à l'acidité libre générée par les réactions de précipitation de studtite et des sels de peroxo-nitrate d'An(IV) (Annexe J.).

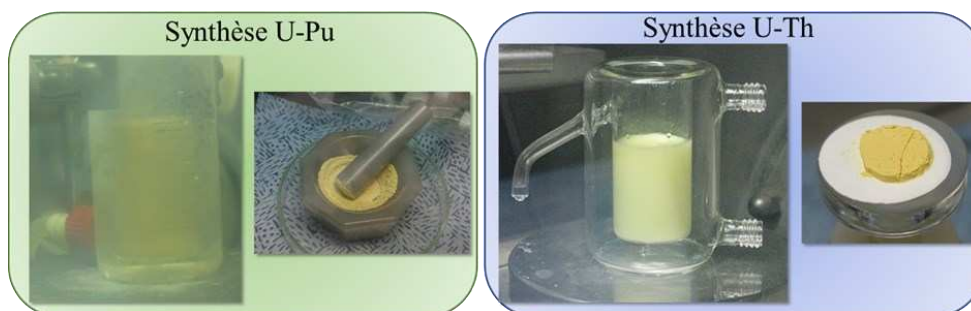


Figure n° 67 _ Images des réacteurs expérimentaux et des précipités obtenus lors de expériences de synprécipitation d'U-Pu et d'U-Th

Le protocole expérimental ainsi que des précisions sur les volumes et sur les caractéristiques des solutions utilisées sont explicités en détails en Annexe J.

- **Système mixte U-Pu _ Série Gamma - γ**

Les six premiers essais de la série U-Pu, nommée **Gamma γ** , ont pour objectif d'évaluer l'impact du rapport molaire $[Pu] / ([U] + [Pu])$ et de l'acidité nitrique initiale sur le rendement de synprécipitation ainsi que sur la filtrabilité du précipité.

Les Tableau n° 36 et Tableau n° 37 présentent les conditions opératoires des essais de la série γ .

Série U-Pu	γ n°1	γ n°2	γ n°3	γ n°4	γ n°5	γ n°6
[Pu(IV)]	0,006 M	0,025 M	0,05 M	0,065 M		
[U(VI)]	0,083 M	0,075 M	0,05 M	0,043 M		
[Pu(IV)] / [M]	7 %	25 %	50 %	60 %		
[H ₂ O ₂]	4,39 M	4,63 M		4,78 M		
[H ₂ O ₂] / [M]	49	46		39		
Température	10 °C					
[HNO ₃] _{initiale}	0,8 M			1 M	2 M	3 M
[H ⁺] _{totale}	0,98 M	1,03 M	1,05 M	1,28 M	2,28 M	3,28 M
Débit d’ajout du peroxyde	1,2 mL.min ⁻¹					
Agitation	420 tr.min ⁻¹					
Temps de murissement	1 heure					
Méthode de séparation	Filtration Büchner					
Solution de lavage	EtOH / H ₂ O = 50 % / 50 % volumique					
Temps de séchage	20 h air B-à-G					

Tableau n° 36 _ Conditions opératoires des essais γ n°1 à γ n°6 (U-Pu), $[M] = [U(VI)] + [Pu(IV)]$, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

Les précipités γ n°7, γ n°8 et γ n°9 ont été rassemblés et puis, calcinés dans un four afin d'obtenir la masse de poudre d'oxydes U-Pu nécessaire (~ 1 g) à la fabrication d'une pastille.

Série U-Pu	γ n°7	γ n°8	γ n°9
[Pu(IV)]	0,028 M		
[U(VI)]	0,093 M		
[Pu(IV)] / [M]	23 %		
[H ₂ O ₂]	6,41 M		
[H ₂ O ₂] / [M]	53		
Température	10 °C		
[HNO ₃] _{initiale}	2,01 M		
[H ⁺] _{totale}	2,27 M		
Débit d'ajout du peroxyde	1,2 mL·min ⁻¹		
Agitation	420 tr·min ⁻¹		
Temps de murissement	1 heure	1 h 20 minutes	1 heure
Méthode de séparation	Filtration Büchner		
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique		
Temps de séchage	20 h air B-à-G		

Tableau n° 37 _ Conditions opératoires des essais γ n°7 à γ n°9 (U-Pu), $[M] = [U(VI)] + [Pu(IV)]$, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

- **Système mixte U-Th _ Série Zéta - ζ**

Dans le cas du système U-Th, l'objectif de la série d'expériences, nommée **Zéta ζ** , s'est limité à évaluer l'impact du rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$ sur le rendement de synprécipitation et sur la filtrabilité du précipité.

Le Tableau n° 38 présente les conditions opératoires des différents essais de la série ζ .

Série U-Th	ζ n°1	ζ n°2	ζ n°3
[Th(IV)]	0,032 M	0,042 M	0,083 M
[U(VI)]	0,132 M	0,125 M	0,082 M
[Th(IV)] / [M]	20 %	25 %	50 %
[H ₂ O ₂]	7,39 M	6,80 M	
[H ₂ O ₂] / [M]	45	41	
Température	22°C		
[HNO ₃] _{initiale}	1,02 M	0,94 M	
[H ⁺] _{totale}	1,39 M	1,33 M	1,39 M
Débit d'ajout du peroxyde	1,2 mL.min ⁻¹		
Agitation	420 tr.min ⁻¹		
Temps de murissement	1 heure		
Méthode de séparation	Filtration Büchner		
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique		
Temps de séchage	20 h sorbonne		

Tableau n° 38 _ Conditions opératoires des essais ζ n°1 à ζ n°3, $[M] = [U(VI)] + [Th(IV)]$, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

Des caractérisations similaires à celles menées sur les précipités de peroxyde de plutonium ont été menées sur les précipités d'U-Th et d'U-Pu.

La plupart des méthodes de caractérisation sont déjà explicitées dans la partie II.A du chapitre 2 et seules les techniques supplémentaires sont sommairement présentées à la suite.

- Evaluation des rendements de précipitation par analyses ICP : Les teneurs résiduelles en Pu, en Th et en U dans les eaux-mères ont été analysées soit par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), soit par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), soit par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) après dilution (facteur de 5 à 25) dans une solution d'acide nitrique 1 M. Il convient de noter que les échantillons ont été prélevés dans les eaux-mères environ 2 jours après l'étape de filtration. Or, une reprécipitation est généralement observée dans les eaux-mères un jour suivant l'étape de filtration. Par conséquent, les eaux-mère ont été chauffées à 80 °C pendant la durée nécessaire pour dissoudre le précipité (environ 6 heures). La dissolution des précipités a été réalisée dans l'objectif de mesurer les teneurs résiduelles en actinides dans les eaux-mères proches de celles qui seraient observées à l'issue de l'étape de filtration.

- Analyse élémentaire : L'homogénéité en composition des peroxydes et des oxydes ont été vérifiées par cartographie élémentaire à l'aide d'un appareil ZEISS SUPRA-55 doté d'une cathode de tungstène ainsi qu'un canon à émission de champ (FEG), couplé à une microanalyse EDS (Spectromètre Dispersif en Energie). Les analyses ont été menées avec une tension d'accélération de 20 kV et à une distance de travail de 10 mm. Les mesures d'homogénéité en composition de la pastille d'oxyde frittée U-Pu ont été réalisées à l'aide d'une caméra électronique CAMECA SX100 équipée d'un filament tungstène doté de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) permettant de détecter les éléments tels que l'uranium, le thorium et le plutonium. Les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération de 20 kV avec un courant de sonde de 50 nA aux raies U $M\alpha$, Pu $M\alpha$ et O $K\alpha$.
- Analyse BET : La surface spécifique des poudres d'oxydes a été déterminée sur environ un gramme d'échantillon avec un appareil de marque Gemini. Après un dégazage sous vide à 200°C permettant d'éliminer les molécules d'eau adsorbées, la poudre est exposée à de l'azote à faible température (77 K). La surface spécifique des échantillons est calculée à partir du volume de gaz adsorbé et de la théorie BET.

L'Annexe A est dédiée à la description plus détaillée des méthodes de caractérisation et des modes opératoires associés.

Le Tableau n° 39 récapitule les essais menés en mettant en évidence le paramètre étudié par essai et les caractérisations associées.

	Essai	Objectif de l'essai	Caractérisations réalisées sur précipité
Série U-Pu	γ n°1	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 7 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 0,8 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX
	γ n°2	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 25 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 0,8 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
	γ n°3	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 50 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 0,8 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, Raman, IR
	γ n°4	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 60 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$	ATG-DSC, IR, MEB
	γ n°5	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 60 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, IR, MEB, EDX
	γ n°6	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 60 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 3 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, MEB
	γ n°7*	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 23 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, MEB, EDX, Granulométrie, BET
	γ n°8*	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 23 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$	
	γ n°9*	[Pu] / ([Pu] + [U]) = 23 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$	
Série U-Th	ζ n°1	[Th] / ([Th] + [U]) = 20 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$	ATG-DSC, DRX, MEB, EDX, Granulométrie, BET
	ζ n°2**	[Th] / ([Th] + [U]) = 25 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$	DRX, Raman, IR, MEB
	ζ n°3**	[Th] / ([Th] + [U]) = 50 % , $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$	DRX, Raman, IR, MEB

Tableau n° 39 _ Récapitulatif des objectifs des essais et des caractérisations des deux séries de synprécipitation U(VI)-Pu(IV) et U(VI)-Th(IV), * = essais U-Pu ayant été rassemblés dans l'objectif de l'élaboration de pastille, ** = synthèses U-Th ayant permis individuellement l'obtention de pastille

Un feuillet à découper rassemblant les conditions opératoires de chaque essai des séries U-Pu γ et U - Th ζ est proposé au verso du feuillet des conditions opératoires de la série Pu β , situé entre les pages p.73 et p.74.

I.B. Rendements de synprécipitation U-Pu et U-Th

I.B.1. Rendements de synprécipitation des essais U-Pu

L'effet du rapport molaire $[Pu] / ([U] + [Pu])$ sur le rendement de synprécipitation a été évalué pour les expériences γ n°1, γ n°2 et γ n°3 pour des pourcentages en plutonium variable de 7 %, 25 % et 50 % et une concentration initiale en acide nitrique de 0,8 M. Les autres paramètres ont été maintenus constants avec un rapport molaire $[H_2O_2] / ([U] + [Pu])$ fixé à $47,5 \pm 1,5$.

Les rendements de précipitation et les solubilités apparentes du Pu et de l'U mesurées par analyses UV- Vis (Pu seulement) et par analyses ICP (U et Pu) sont précisés à l'Annexe K et à l'Annexe L respectivement.

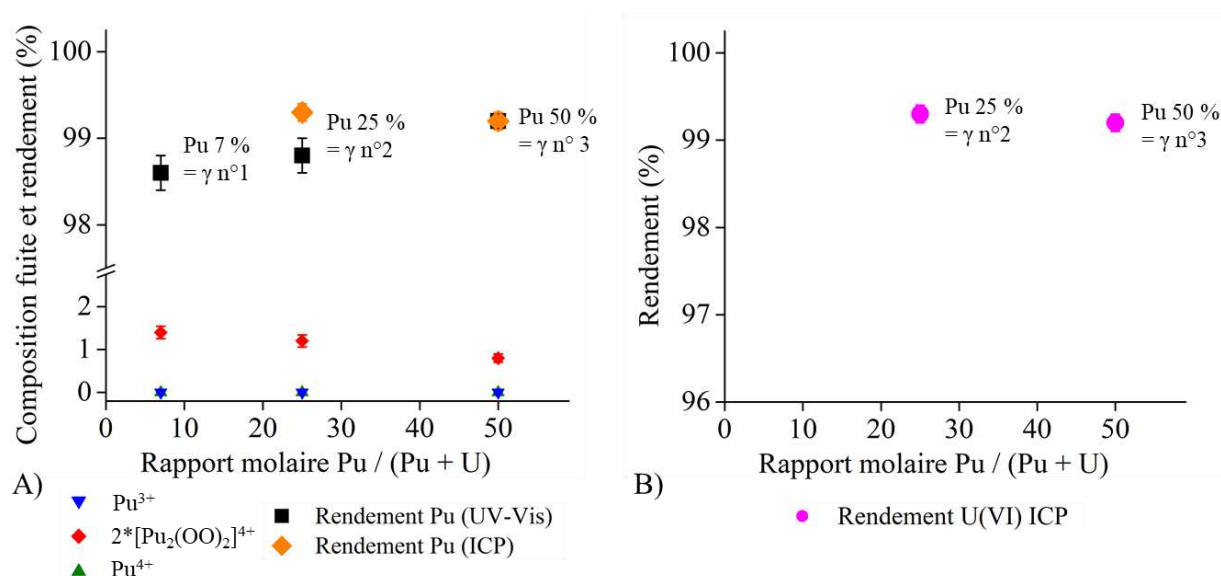


Figure n° 68 _ Rendements de synprécipitation suivant le rapport $[Pu] / ([U] + [Pu])$, A) Rendements de précipitation du Pu, analyses UV-Vis (γ n°1 $\rightarrow$ γ n°3) et ICP (γ n°2 $\rightarrow$ γ n°3) et B) Rendements de précipitation de l'U, analyses ICP (γ n°2 $\rightarrow$ γ n°3)

D'une part, les rendements de précipitation du plutonium calculés à partir des analyses UV-Vis et des analyses ICP des eaux-mères des essais γ n°1, γ n°2 et γ n°3 (Figure n° 68, A), sont proches et très élevés, $R \geq 98,6 \pm 0,2$ %. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la série de précipitation du sel de peroxyde de Pu(IV) en système simple (Chapitre 2, partie II.B)

D'autre part, sur la Figure n° 68, B), les rendements de précipitation de l'uranium des essais n°2 et γ n°3 sont également très élevés, $R \geq 99,2 \pm 0,1$ %. Ce résultat est en accord avec la tendance notée par Sanderson *et al.* [166], indiquant que la précipitation de la studtite peut être favorisée par l'utilisation d'un fort excès de peroxyde d'hydrogène en milieu acide modéré, $[H^+] = 0,05$ M.

En conclusion, pour une acidité nitrique initiale de 0,8 M, le rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ ne semble pas avoir d'impact notable sur les rendements de synprécipitation.

Les rapports molaires $[Pu] / ([Pu] + [U])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP sont similaires aux rapports molaires initialement introduits (Tableau n° 40), corroborant la précipitation simultanée et quantitative de l'U et du Pu.

	[Pu] (UV-Vis)	[Pu] (ICP)	[U] (ICP)	[Pu] / ([U] + [Pu]) (ICP)	
γ n°1	$48 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	-	-	-	(7 % théo.)
γ n°2	$101 \pm 7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$39 \pm 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$131 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$23 \pm 3 \%$	(25 % théo.)
γ n°3	$120 \pm 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$96 \pm 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$90 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$52 \pm 4 \%$	(50 % théo.)

Tableau n° 40 – Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP et rapports molaires $[Pu] / ([U] + [Pu])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP pour les essais γ n°1 $\rightarrow$ γ n°3

Par ailleurs, l'effet de l'acidité nitrique initiale a été évalué au travers des essais γ n°4, γ n°5 et γ n°6 réalisés à 1 M, à 2 M et à 3 M respectivement (Figure n° 69). Les autres paramètres ont été maintenus constants avec des rapports molaires $[Pu] / ([Pu] + [U]) = 60 \%$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] / ([Pu] + [U]) = 39$.

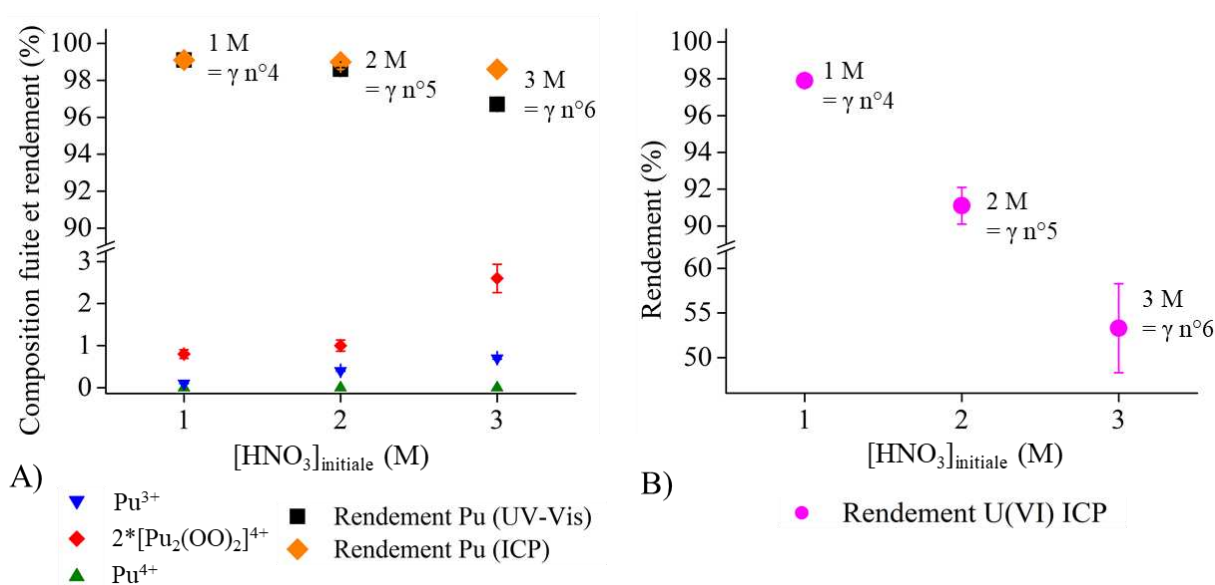


Figure n° 69 – Rendements de synprécipitation U-Pu suivant la concentration en acide nitrique initiale, A) Rendements de précipitation Pu, analyses UV-Vis et ICP (γ n°4 $\rightarrow$ γ n°6) et B) Rendements de précipitation U, analyses ICP (γ n°4 $\rightarrow$ γ n°6)

Les analyses UV-Vis indiquent que le **rendement de précipitation du plutonium ne baisse quasiment pas lors de l'accroissement de l'acidité nitrique initiale de 1 à 3 M**, $R \geq 96,6 \pm 0,3 \%$, ce en accord avec les analyses ICP (Figure n° 69, A). D'après les analyses UV-Vis, la solubilité apparente du Pu est essentiellement constituée du complexe rouge, dont la teneur augmente de 0,8 à 2,6 % du Pu total.

Dans le cas de l'acidité nitrique initiale à 1 M, une bonne cohérence est observée entre les analyses UV-Vis et ICP pour le rendement de précipitation du plutonium. Néanmoins, des faibles écarts sont observés entre les valeurs de rendement de précipitation du plutonium des essais γ n°5 et γ n°6, mené à 2 M et à 3 M en acidité nitrique initiale respectivement.

En effet, les rendements de précipitation calculés par analyse UV-Vis sont légèrement plus faibles, - 0,4 % et - 1,9 % pour les essais γ n°5 et γ n°6 respectivement, que ceux calculés par analyse ICP. Ce résultat suggère que l'étape de chauffage préliminaire aux analyses ICP n'a pas permis de dissoudre totalement le précipité formé, cet écart à l'équilibre étant plus important à une forte acidité nitrique.

Par ailleurs, l'augmentation de l'acidité nitrique initiale provoque une réduction significative du rendement de précipitation de l'uranium. Plus précisément, le rendement de précipitation en uranium chute de $97,9 \pm 0,2$ % à $53,3 \pm 5,0$ % en passant d'une acidité nitrique initiale de 1 M à 3 M (Figure n° 69, B).

De manière cohérente avec la chute du rendement de l'U avec l'accroissement de l'acidité nitrique initiale (Figure n° 69, B), les rapports molaires $[Pu] / ([Pu] + [U])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP sont très largement en faveur de l'uranium, par rapport aux rapports molaires introduits initialement en solution (Tableau n° 41).

	[Pu] (UV-Vis)	[Pu] (ICP)	[U] (ICP)	[Pu] / ([U] + [Pu]) (ICP)	
γ n°4	$158 \pm 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$139 \pm 14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$218 \pm 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	39 ± 3 %	60 % théo.
γ n°5	$221 \pm 14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$150 \pm 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$908 \pm 91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14 ± 2 %	60 % théo.
γ n°6	$526 \pm 35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$224 \pm 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$4780 \pm 478 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5 ± 1 %	60 % théo.

Tableau n° 41 – Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP et rapports molaires $[Pu] / ([U] + [Pu])$ mesurés dans les eaux-mères par analyse ICP pour les essais γ n°4 $\rightarrow$ γ n°6

En résumé, tandis que le rendement de précipitation du plutonium diminue très légèrement en augmentant l'acidité nitrique initial de 1 à 3 M, cet accroissement induit une chute importante du rendement de précipitation de l'uranium.

Par la suite, dans le cadre des essais γ n°7, γ n°8 et γ n°9 visant à élaborer la pastille d'oxyde frittée, une acidité nitrique initiale de 2 M et un rapport molaire $[Pu] / ([U] + [Pu])$ égal à 23 ± 1 % ont été utilisés. Une teneur en Pu de 23 % a été employée pour respecter les spécifications du combustible MOX pour les centrales nucléaires de 4^{ème} GEN de type RNR [167]. Les autres paramètres ont été maintenus constants, avec un rapport molaire $[H_2O_2] / ([Pu] + [U])$ fixé à 53, à l'exception du temps de mûrissement de l'essai γ n°8 allongé à 80 min, au lieu de 60 min.

D'après les analyses UV-Vis, le rendement de précipitation du plutonium augmente d'environ 3 % en allongeant le temps de mûrissement de 60 à 80 minutes (Figure n° 70, A). À 60 minutes, les rendements de précipitation du plutonium calculés par analyses UV-Vis sont plus faibles ceux calculés par analyses ICP d'environ 4 %. Ce résultat est lié probablement à la précipitation observée dans les eaux-mères lors du délai d'attente des analyses ICP.

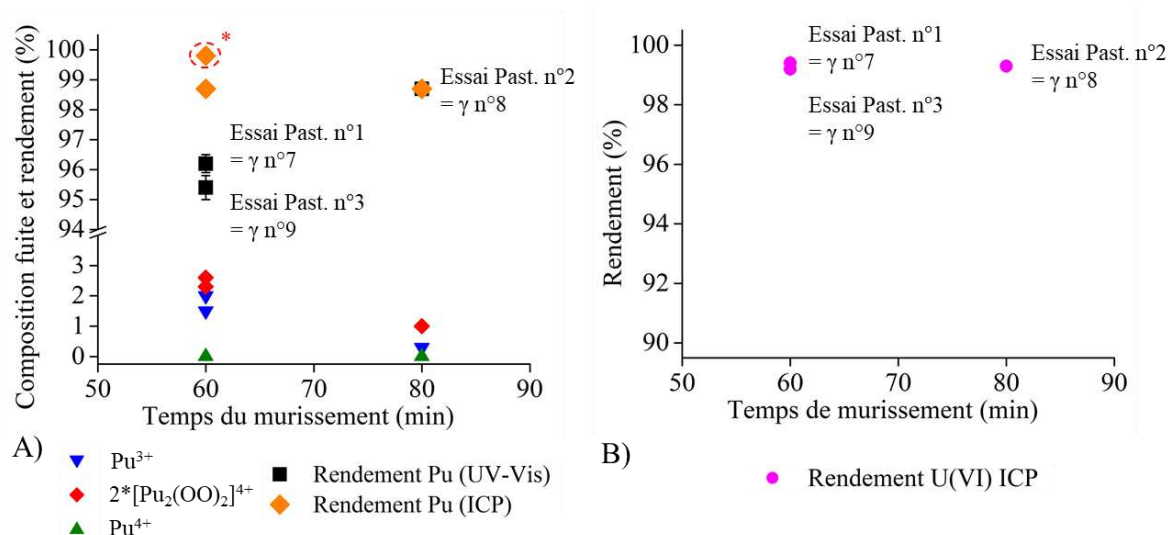


Figure n° 70 _ Rendements de synprécipitation U-Pu suivant le temps de mûrissement, A) Rendements de précipitation Pu, analyses UV-Vis et ICP (γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9) et B) Rendements de précipitation U, analyses ICP (γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9) * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Pu dans les eaux-mères

À 80 minutes, les rendements de précipitation du plutonium calculés à partir des analyses UV-Vis et ICP sont similaires. Ce résultat suggère qu'un temps de mûrissement de 80 minutes est nécessaire pour atteindre un état de pseudo-équilibre, minimisant la solubilité apparente du plutonium.

Par ailleurs, les rendements de précipitation de l'uranium sont très élevés, $R \geq 99,2 \pm 0,1$ %, ce en accord avec les faibles valeurs de solubilité apparente de l'uranium mesurées dans les eaux-mères par analyse ICP (Tableau n° 42).

	[Pu] (UV-Vis)	[Pu] (ICP)	[U] (ICP)
γ n°7	$321 \pm 18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$12 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ *	$142 \pm 14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
γ n°8	$101 \pm 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$89 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$154 \pm 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
γ n°9	$267 \pm 32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$89 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$177 \pm 18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tableau n° 42 _ Solubilités apparentes du Pu par mesures UV-Vis et ICP et de l'U par mesure ICP pour les essais γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Pu dans les eaux-mères

Les rendements de précipitation de l'uranium pour les essais γ n°7 à γ n°9 calculés par analyse ICP sont supérieurs à celui obtenu pour l'essai γ n°5, égal à $91,1 \pm 1,0$ %, pour une acidité nitrique initiale de 2 M (Figure n° 69, B). Néanmoins, la concentration en uranium pour les essais γ n°7 à γ n°9 était plus élevée que pour l'essai γ n°5, $[\text{U(VI)}] = 93 \text{ mM}$ et $[\text{U(VI)}] = 43 \text{ mM}$ respectivement. Or, l'augmentation de la concentration initiale en uranium induit un degré de sursaturation, force motrice de la précipitation [138], plus élevé pour les essais γ n°7 à γ n°9 par rapport à l'essai γ n°5. Ainsi, l'accroissement de la concentration initiale en uranium pourrait expliquer l'obtention de rendements légèrement plus élevés (+ 7-8%) pour les essais γ n°7 à γ n°9 par rapport à l'essai γ n°5, tous réalisés à $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2 \text{ M}$.

À noter que l'augmentation du rendement de précipitation de l'uranium pourrait être également liée à l'accroissement du rapport molaire $[H_2O_2] / ([U] + [Pu])$ égal à 53 pour les essais γ n°7 à γ n°9 (Tableau n° 36) par rapport à l'essai γ n°5, lequel ayant été mené avec $[H_2O_2] / ([U] + [Pu]) = 39$ (Tableau n° 37).

En conclusion, les essais menés en prévision de l'élaboration de pastille ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour précipiter quantitativement l'U et le Pu jusqu'à une acidité nitrique initiale de 2 M. Il s'agit d'une concentration élevée en uranium, $[U(VI)] = 0,1$ M, d'un rapport molaire $[H_2O_2] / ([U] + [Pu])$ très élevé, ≥ 50 , et d'un temps de mûrissement d'au moins 80 min.

I.B.2. Rendements de synprécipitation des essais U-Th

L'effet du rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$ sur le rendement de précipitation du thorium et de l'uranium a été évalué à partir des expériences ζ n°1, ζ n°2 et ζ n°3, pour une teneur en thorium variable à 20, 25 et 50 % respectivement et à une acidité nitrique initiale de 1 M. Les autres paramètres ont été maintenus constants, à l'exception du rapport molaire $[H_2O_2] / ([U] + [Th])$ fixé à 45 pour l'essai ζ n°1 et puis, fixé à 41 pour les essais ζ n°2 et ζ n°3.

Les valeurs de rendement et de solubilité apparente du thorium et de l'uranium mesurées par analyse ICP sont précisées à l'Annexe L.

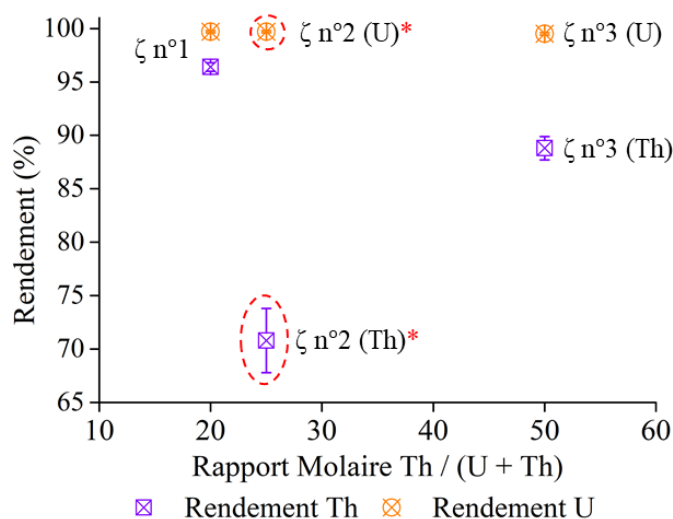


Figure n° 71 _ Rendements de synprécipitation U-Th suivant le rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$, calculés par analyses ICP essais ζ n°1 $\rightarrow$ ζ n°3, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure des concentrations résiduelles dans les eaux-mères

D'après les analyses ICP menées sur les eaux-mères, les rendements de précipitation de l'uranium sont très élevés pour les trois essais de la série ζ , $R > 99,6 \pm 0,1$ % (Figure n° 71). En revanche, les rendements en thorium sont globalement plus faibles et la solubilité apparente du thorium semble varier fortement selon le rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$.

En effet, l'essai ζ n°2, mené avec un rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th]) = 25 \%$, présente un rendement de précipitation en thorium beaucoup plus faible, $R = 70,0 \pm 3,0 \%$ que les autres essais ζ n°1 et ζ n°3, menés à rapports molaires égaux à 20 % et à 50 %, aboutissant à des rendements de $96,3 \pm 0,3 \%$ et de $88,6 \pm 1,0 \%$ respectivement. Il est difficile d'établir une tendance, une erreur expérimentale et/ou analytique étant probablement à l'origine du rendement faible en Th de l'essai ζ n°2.

De manière cohérente avec les valeurs relativement faibles de rendements de précipitation du thorium, les analyses ICP menées dans les eaux-mères montrent qu'elles sont composées principalement de thorium (Tableau n° 43).

	[Th] (ICP)	[U] (ICP)	[Th] / ([U] + [Th]) (ICP)	
ζ n°1	$273 \pm 27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$86 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$76 \pm 3 \%$	20 % théo.
ζ n°2	$2921 \pm 290 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1*}$	$88 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1*}$	$97 \pm 1 \%$	25 % théo.
ζ n°3	$2203 \pm 220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$88 \pm 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$96 \pm 1 \%$	50 % théo.

Tableau n° 43 _ Solubilités apparentes du Th et de l'U par mesures ICP et rapports molaires $[Th] / ([U] + [Th])$ mesurés dans les eaux-mères pour les essais ζ n°1 $\rightarrow$ ζ n°3, * = erreur expérimentale ou/et analytique de la mesure de concentration résiduelle en Th dans les eaux-mères

Ce résultat suggère que le sel de peroxyde de thorium est plus soluble que la studtite à l'acidité nitrique initiale considérée (1 M). **Toutefois, une cinétique de précipitation plus lente du sel de peroxyde de thorium par rapport à celle de la studtite pourrait également expliquer la détection d'une solubilité apparente plus élevée en thorium.** Ce résultat a déjà été rapporté par McTaggart et Mailen pour une acidité nitrique de 1,25 M [108].

En outre, le rendement de précipitation en thorium de l'essai ζ n°3, $R = 88,6 \pm 1,0 \%$, est cohérent avec les résultats obtenus lors des essais de précipitation menés en thorium seul (Chapitre 2, partie III.A, p.105). L'obtention d'un rendement plus élevé pour l'essai ζ n°1, $R = 96,3 \pm 0,3 \%$, suggère que l'augmentation du rapport molaire $[H_2O_2] / [Th(IV)]$ à 45 permettrait de favoriser la précipitation du peroxyde de Th(IV). Toutefois, compte tenu du nombre limité de points expérimentaux, il est difficile d'identifier avec certitude l'origine de la variabilité du rendement de précipitation en thorium observée pour les essais menés en système mixte U-Th.

En conclusion, le système U-Th, présentant des caractéristiques différentes de celles du système U- Pu, ne semble pas être un bon simulant du point de vue de l'étude du rendement de précipitation. La solubilité apparente du peroxyde de Th(IV) semble être plus importante que celle du peroxyde de Pu(IV) pour des conditions expérimentales relativement proches. Ce résultat est en accord avec ce qui avait été constaté lors de l'étude comparative des systèmes simples (Chap.2, partie III.E).

I.B.3. Bilan des études de rendement de synprécipitation U-Th et U-Pu

Les valeurs de solubilité apparente du plutonium, de l'uranium et du thorium tirées de cette présente étude sont comparées à celles rapportées dans la littérature (Tableau n° 44). Ces valeurs sont présentées avec les conditions opératoires de synthèse associées.

	Ganivet [128]	Cette étude	McTaggart et Mailen [108]	Cette étude
Conditions expérimentales	$[H_2O_2]/[M] = 3,45$ $[Pu^{4+}] = 80 \text{ mM}$ $[U(VI)] = 885 \text{ mM}$ $[HNO_3] = 0,267 \text{ M}$ $[H_2SO_4] = 0,073 \text{ M}$ $[H^+]_{ini} = 0,413 \text{ M}$ TM = 13 heures T°C ambiante	$[H_2O_2]/[M] \sim 39 - 53$ $[Pu^{4+}] = 7 - 75 \text{ mM}$ $[U(VI)] = 41 - 93 \text{ mM}$ $[HNO_3]_{ini} = 1 - 3 \text{ M}$ TM = 60-80 minutes T = 10 °C	$[H_2O_2]/[M] = 6,6 - 6,9$ $[Th^{4+}] = 82 - 88 \text{ mM}$ $[U(VI)] = 255 - 265 \text{ mM}$ $[HNO_3]_{ini} = 0,3 - 1,25 \text{ M}$ TM = 300 minutes T = 4 °C	$[H_2O_2]/[M] \sim 40 - 46$ $[Th^{4+}] = 30 - 75 \text{ mM}$ $[U(VI)] = 75 - 123 \text{ mM}$ $[HNO_3]_{ini} = 1 \text{ M}$ TM = 60 minutes T = 22 °C
[Pu] ICP	14 mg·L ⁻¹	39 – 514 mg·L ⁻¹	-	-
[U] ICP	130 mg·L ⁻¹	90 – 4780 mg L ⁻¹	300 – 310 mg·L ⁻¹	86 - 88 mg·L ⁻¹
[Th] ICP	-	-	2,89 – 17,6 g·L ⁻¹	273– 2921 mg·L ⁻¹

Tableau n° 44 _ Solubilités apparentes des essais de synprécipitation U-Pu et U-Th de cette présente étude déterminées par analyses ICP et rapportées dans la littérature [108,128], TM = Temps de murissement

Les valeurs de solubilité apparente du plutonium de la série U-Pu γ sont plus importantes que celles mesurées dans les travaux de Ganivet [126], au cours desquels l'ajout d'acide sulfurique favorise la précipitation du Pu. De même, la solubilité apparente de l'uranium dans la série U-Pu γ est généralement plus élevée que celle observée par Ganivet [126], ce qui peut être attribué à l'utilisation d'une acidité nitrique plus faible, 0,4 M, dans le cadre de ses travaux.

Dans le cas des synthèses de la série U-Th ζ , la solubilité apparente du thorium observée au cours des essais ζ n° 1 et ζ n°3 est plus faible que celle observée par McTaggart et Mailen [108], suggérant que l'accroissement du rapport $[H_2O_2] / ([U] + [Th])$ favorise le rendement de précipitation du thorium à une acidité nitrique initiale de 1 M. De plus, la solubilité apparente de l'uranium reste faible dans la série U-Th ζ , mettant en évidence que le rendement de précipitation de thorium est plus sensible à la concentration initiale en acide nitrique que celui de la studtite.

Par la suite, l'impact des différents paramètres de synthèse étudiés sur la filtrabilité du précipité U-Pu et U-Th est présenté.

I.C. Analyse de la filtrabilité des précipités U-Pu et U-Th

La Figure n° 72 présente les effets du rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ et de l'acidité nitrique initiale sur les temps de filtration normalisés pour la série U-Pu γ . Le détail des valeurs de temps de filtration et de masses de précipité obtenues est précisé à l'Annexe M.

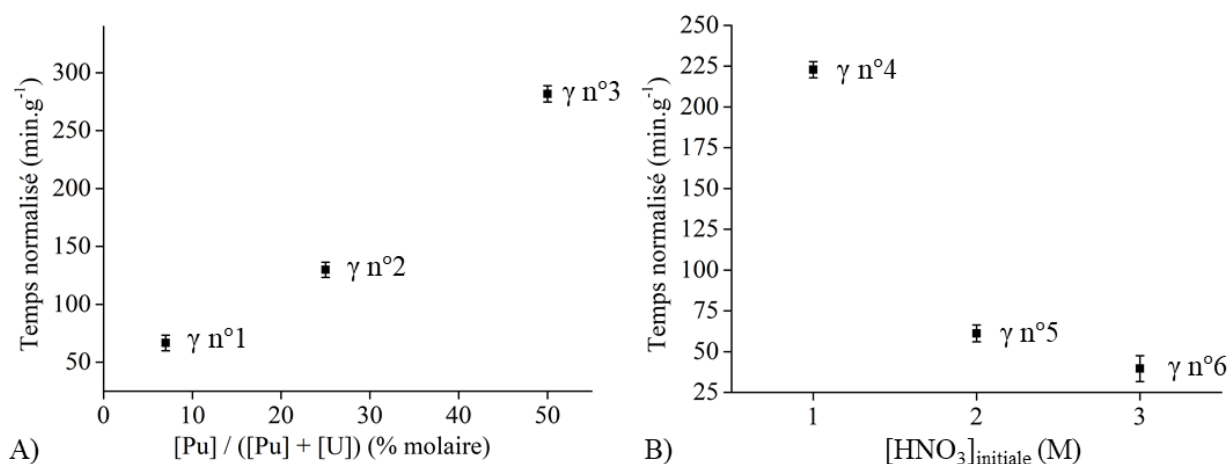


Figure n° 72 _ Temps de filtration normalisés ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$) obtenus dans la série d'expériences U-Pu γ n°1 $\rightarrow$ γ n°6, A) Effet du rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$, B) Effet de la concentration initiale en acide nitrique

Pour les essais γ n°1, γ n°2 et γ n°3, réalisés à une acidité nitrique initiale de 0,8 M, l'augmentation du rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ de 7 à 50 % entraîne un accroissement du temps de filtration normalisé d'un facteur 6 (Figure n° 72, A). Cette mauvaise filtrabilité du précipité est potentiellement imputable au caractère colloïdal du sel de peroxyde de Pu de phase A, qui cristallise lorsque l'acidité nitrique initiale est égale ou inférieure à 1 M (Chapitre 2, partie II.D). Néanmoins, à défaut d'avoir analysé l'impact de l'acidité nitrique initiale sur la morphologie et la distribution granulométrique de la studtite seule, il n'est pas possible d'exclure une contribution potentielle de cette dernière dans les variations de la filtrabilité du précipité.

En outre, comme il avait été observé pour les précipités de peroxyde de Pu(IV) et de peroxyde de Th(IV) synthétisés à faible acidité nitrique initiale (Chapitre 2, parties II.C et III.A), les précipités obtenus à des faibles acidités nitriques initiales (0,8 M et 1 M) sont collante et plus difficilement manipulables.

Pour les essais γ n°4, γ n°5 et γ n°6 réalisés à un rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ constant de 60 %, l'augmentation de l'acidité nitrique initiale diminue drastiquement le temps de filtration normalisé par un facteur 5,6 (Figure n° 72, B). L'accroissement de l'acidité nitrique initiale améliore la filtrabilité du précipité, ce qui pourrait potentiellement être attribué au changement de la phase cristalline du sel de peroxyde de Pu de la phase A à B, cette dernière présentant une meilleure filtrabilité (Chapitre 2, partie II.D).

Par ailleurs, pour les essais γ n°7, γ n°8 et γ n°9, menés à une acidité nitrique initiale constante de 2 M et avec un rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ égal à 23 %, le temps de filtration normalisé diminue légèrement entre 60 et 80 min d'un facteur 1,4 (Figure n° 73).

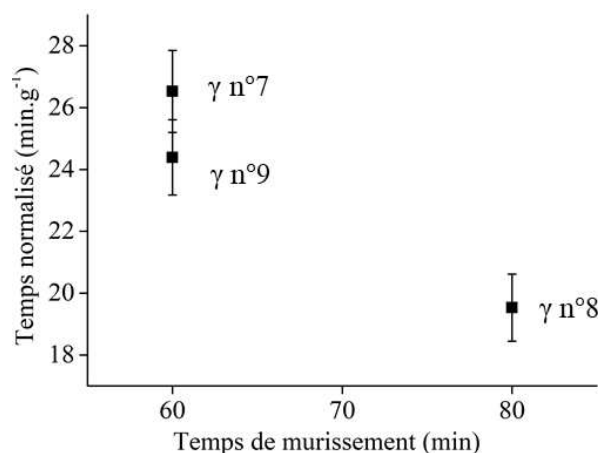


Figure n° 73 _ Effet du temps de mûrissement sur les temps de filtration normalisés des précipités U-Pu γ n°7 $\rightarrow$ γ n°9 (min.g⁻¹)

Ce résultat est cohérent avec un accroissement potentiel de la taille des particules induit par un temps de mûrissement allongé. Pour confirmer cette hypothèse, des études de granulométrie complémentaires sont nécessaires. À noter que le gain de filtrabilité est relativement faible comparé à ceux liés aux effets de l'acidité nitrique initiale et du rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$.

Par ailleurs, le précipité U-Th montre une bonne filtrabilité sur l'ensemble de la gamme de rapport molaire $[Th] / ([Th] + [U])$ étudiée (Figure n° 74), ce qui peut être attribué à l'isotypie du sel de peroxyde de Th(IV) avec la phase B du sel de peroxyde de Pu(IV) de bonne filtrabilité [64,65].

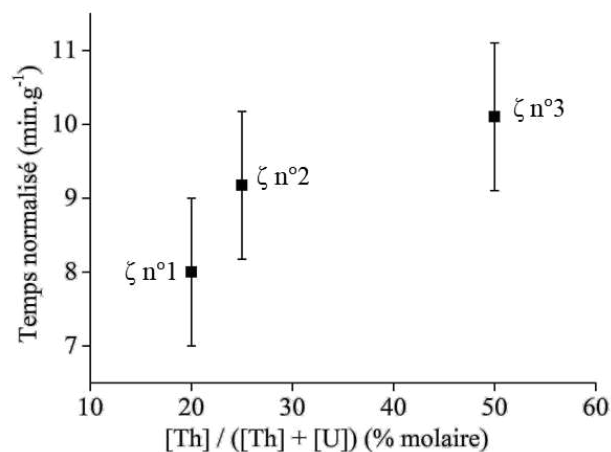


Figure n° 74 _ Effet du rapport molaire $[Th] / ([Th] + [U])$ sur les temps de filtration normalisés des précipités U-Th ζ n°1 $\rightarrow$ ζ n°3 (min.g⁻¹)

Un temps de filtration normalisé plus faible a été observé pour l'essai ζ n° 1 par rapport aux deux essais ζ n° 2 et ζ n° 3 (Annexe M). Cette différence est liée au dimensionnement des deux derniers essais, réalisés à plus grande échelle pour obtenir suffisamment de précipité pour fabriquer des pastilles.

En résumé, l'acidité nitrique initiale et le rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U])$ sont les paramètres principaux dirigeant la filtrabilité du précipité. L'utilisation d'une acidité nitrique initiale élevée favorise la filtration.

En revanche, pour une acidité nitrique initiale faible, l'augmentation de la teneur en Pu induit un fort accroissement du temps de filtration normalisé. De plus, un allongement du temps de mûrissement permet également d'améliorer légèrement la filtrabilité du précipité U-Pu.

I.D. Bilan des études des rendements et de mesures de la filtrabilité

Pour des acidités nitriques initiales faibles de 0,8 à 1 M, des rendements de précipitation de studtite et de peroxyde de plutonium très élevés, $R \geq 98,6 \pm 0,2 \%$, ont été obtenus au bout d'une heure de mûrissement. La mauvaise filtrabilité des précipités synthétisés peut être imputée à la phase A du sel de peroxyde de Pu(IV), de filtrabilité dégradée (Chapitre 2, partie II.C). Par conséquent, l'utilisation de cette valeur d'acidité nitrique initiale est inadéquate pour envisager la synthèse d'une quantité importante de précurseur.

À une acidité nitrique initiale de 2 M, un allongement du temps de mûrissement de 60 min à 80 min, associé l'utilisation d'un excès important de peroxyde d'hydrogène et couplé à une augmentation de la concentration en uranium, favorisent le rendement de précipitation de la studtite, $R \geq 99,2 \pm 0,1 \%$, tout en conservant un rendement élevé du peroxyde de Pu, $R \geq 98,7 \pm 0,1 \%$. De plus, à cette acidité nitrique initiale, la filtrabilité du précipité est bonne. Ainsi, cette valeur d'acidité nitrique initiale a été retenue pour les essais de synprécipitation U-Pu à plus grande échelle pour l'élaboration de pastille.

À une acidité nitrique initiale de 3 M, la filtrabilité du précipité est meilleure. Cependant, malgré l'utilisation d'un excès important de peroxyde d'hydrogène, le rendement de précipitation de la studtite chute fortement, $R = 53,3 \pm 5,0 \%$. Ainsi, l'utilisation de cette valeur d'acidité nitrique initiale est inadéquate pour la synthèse d'une quantité importante de précipité. Le rapport molaire introduit $[Pu] / ([U] + [Pu])$ en solution n'est pas conservé dans le solide, dû à une solubilité apparente en uranium élevée dans les eaux-mères.

Concernant le système U-Th, l'acidité nitrique initiale de 1 M donne lieu à l'obtention de rendements de précipitation élevés pour la studtite. Cependant, les rendements de précipitation du thorium sont plus faibles que ceux obtenus pour l'uranium et fluctuent selon le rapport molaire en thorium. Ce résultat pourrait être attribué à un écart entre les cinétiques de précipitation de la studtite et du sel de peroxyde de Th. En outre, la filtrabilité des précipités U-Th est bonne sur l'ensemble de la gamme du rapport molaire $[Th] / ([U] + [Th])$ étudiée.

Par la suite, afin d'identifier la nature chimique des précipités (peroxyde mixte ou mélanges de phases), des caractérisations par DRX et par spectroscopie infrarouge et Raman ont été entreprises.

I.E. Analyse structurale des précipités

Sur les diffractogrammes des précipités issus des séries U-Pu γ et U-Th ζ , **les pics émergents correspondent majoritairement aux raies de diffraction de la studtite**. L'apparition des raies caractéristiques des sels de peroxyde de Pu (phase A) ou de peroxyde de Th (isotype de la phase B du peroxyde de Pu) dépend quant à elle de la teneur initiale en An(IV) (Figure n° 75).

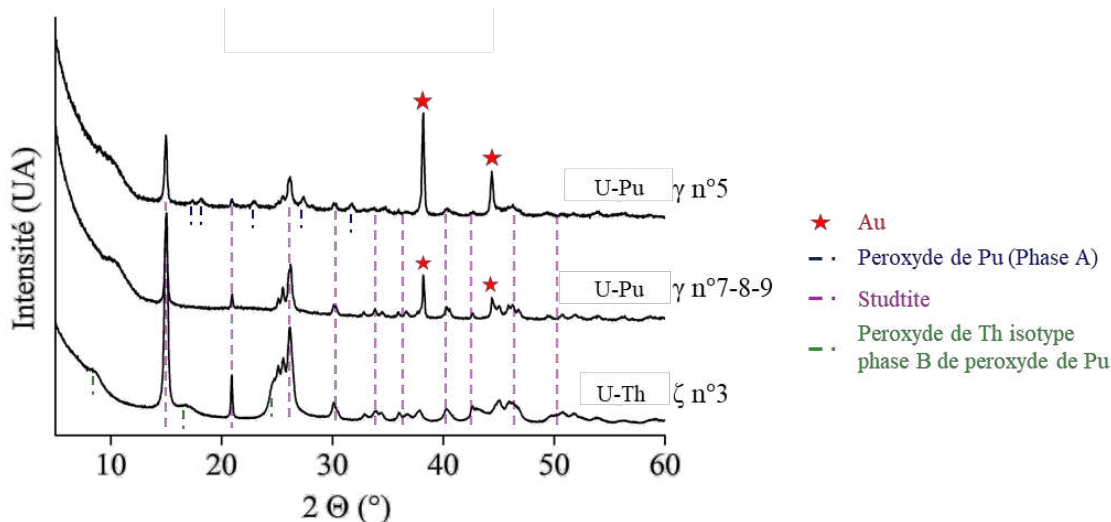


Figure n° 75 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur les précipités U-Pu γ n°5, U-Pu γ n°7-8-9 et U-Th ζ n°3

À titre d'exemple, la phase A du sel de peroxyde de Pu(IV) est présente dans le précipité U-Pu γ n°5, préparé avec un rapport molaire $[Pu] / ([Pu] + [U]) = 60 \%$, tandis qu'elle n'est pas détectée sur le diffractogramme du mélange de précipités U-Pu γ n°7-8-9, préparé avec $[Pu] / ([Pu] + [U]) = 20 \%$. Le précipité γ n°7 - 8- 9 a été obtenu en additionnant les précipités issus des essais γ n°7 à γ n°9.

D'ailleurs, d'après la partie II.D du chapitre 2, à une concentration initiale en acide nitrique 2 M, un mélange des phases A et B de sel de peroxyde de Pu est attendu. Sur le diagramme du précipité U- Pu γ n°5 synthétisé à une acidité nitrique initiale de 2 M, seule la phase cristalline A est visible. Toutefois, la présence du sel de peroxyde de Pu(IV) de phase cristalline B, en teneur trop faible et/ou trop faiblement cristallisé pour être détecté, ne peut pas être exclue.

De la même manière, les raies caractéristiques du sel de peroxyde de Th(IV) sont détectées en quantité minoritaire sur le diffractogramme du précipité U-Th ζ n°3, préparé à partir d'un rapport molaire de $[Th] / ([Th] + [U]) = 50 \%$. De manière cohérente avec les résultats de la partie III.A du chapitre 2, la phase cristalline du sel de peroxyde de Th(IV) présente sur le diffractogramme du précipité δ n°3 est isotype du sel de peroxyde de Pu(IV) de phase B [44,64,65].

En conclusion, la studtite apparaît clairement en diffraction aux rayons X, contrairement aux sels de peroxyde d'An(IV) possédant une cristallinité trop faible comparativement à celle de la studtite. Ainsi, leur présence n'est pas clairement mise en évidence par diffraction aux rayons X dans les précipités issus de synprécipitation U-Pu ou U-Th.

I.F. Analyses spectroscopiques des précipités

Les résultats de diffraction aux rayons X n'ayant pas permis de mettre clairement en évidence la présence des sels de peroxyde d'An(IV) dans les précipités U-Th et U-Pu, des études complémentaires par spectroscopie infrarouge, Raman et UV-Vis solide ont été menées.

Les spectres infrarouge des précipités U-Pu γ n°1, γ n°2 et γ n°3 sont présentés à la Figure n° 76.

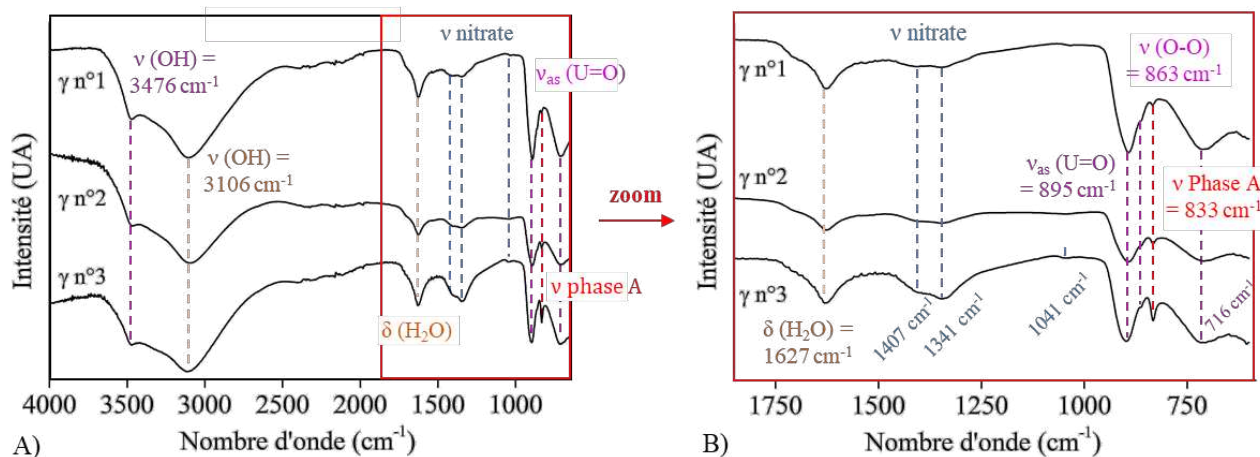


Figure n° 76 _ Spectres infrarouge des précipités U-Pu, A) Précipités γ n°1, γ n°2 et γ n°3, B) Zoom sur la gamme spectrale : $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

L'allure des spectres est très similaire et témoigne de la présence des bandes spécifiques de l'ion uranyle et du groupement peroxyde inclus dans la structure de la studtite. Les positions des bandes expérimentales associées à la studtite sont comparées aux positions des bandes de la studtite naturelle et synthétique rapportées par Bastians *et al.* [168] dans le Tableau n° 45.

	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{as}} (\text{U=O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu (\text{O-O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}} (\text{U=O}) (\text{cm}^{-1})$
Cette étude	3476	3106	1627	897	863	716
Studtite naturelle	3476	3144	1628	917	864	724
Studtite synthétique	3453	3144	1622	924	865	680

Tableau n° 45 _ Valeurs des positions expérimentales attribuées à la studtite dans les précipités U-Pu, comparées aux bandes de référence de la studtite naturelle et synthétique (Bastians *et al.*) [168]

Sur la Figure n° 76, les bandes liées à la présence des groupements de nitrate, à $\nu = 1407\text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 1341\text{ cm}^{-1}$, et au sel de peroxyde de Pu(IV) de type A, avec la bande spécifique à $\nu (\text{phase A}) = 834 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ [12], sont observables. L'intensité de ces bandes semble augmenter progressivement en accord avec l'accroissement du rapport molaire $[\text{Pu}] / ([\text{Pu}] + [\text{U}])$ pour les composés de γ n°1 à γ n°3, passant à un rapport molaire en Pu de 7 à 50 %.

À noter que les positions des bandes d'absorption des différents groupements fonctionnels dans les précipités U-Pu sont très proches de celles des composés de référence, corroborant une étape de synprécipitation de studtite et de sel de peroxy-nitrate de Pu.

De manière cohérente avec les résultats observées sur le spectre infrarouge du précipité U- Pu, **sur le spectre infrarouge du précipité U- Th ζ n°3, les fonctions caractéristiques de la studtite sont détectées**, à $\nu(\text{U=O}) = 897 \text{ cm}^{-1}$ et à $\nu(\text{O}_2) = 864 \text{ cm}^{-1}$, avec celles du sel de peroxy-nitrate de Th(IV), au travers des bandes des groupements nitrate entre 824 cm^{-1} et 1406 cm^{-1} (Figure n° 77).

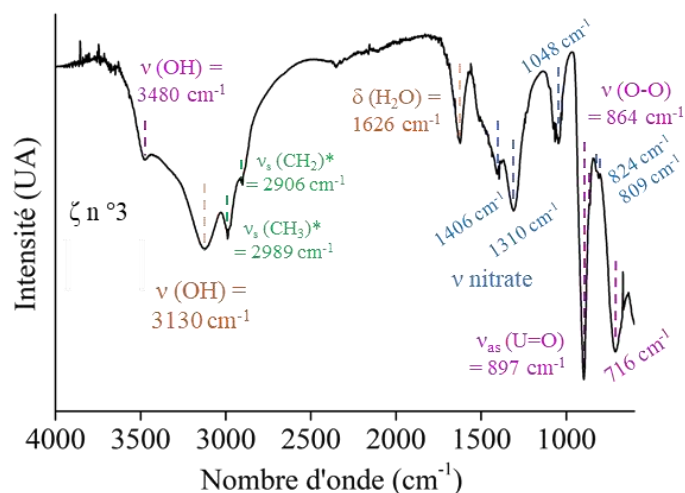


Figure n° 77 _ Spectre infrarouge du précipité U-Th ζ n°3, * bandes d'absorption $\nu(\text{CH}_2)$ spécifiques à l'éthanol de nettoyage

De même, les positions des bandes d'absorption des différents groupements fonctionnels dans les précipités U-Th sont très proches de celles des composés de référence, corroborant une étape de synprécipitation de studtite et de sel de peroxy-nitrate de Th.

Par ailleurs, les spectres Raman enregistrés sur les précipités U-Pu γ n°1, γ n°2 et γ n°3 (A) et U- Th ζ n°2 et ζ n°3 (B) sont présentés à la Figure n° 78.

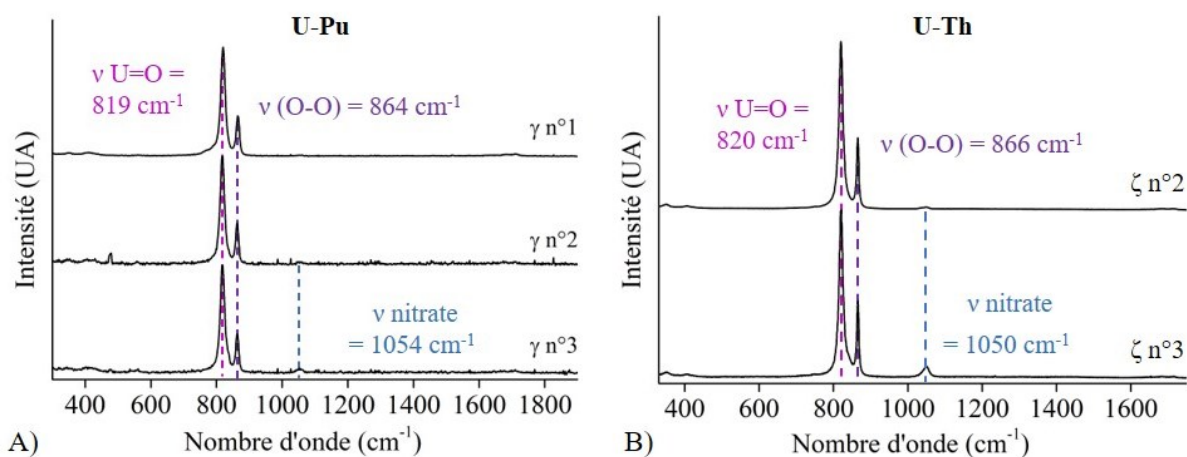


Figure n° 78 _ Spectres Raman A) Précipités U-Pu : γ n°1, γ n°2 et γ n°3, B) Précipités U-Th : ζ n°2 et ζ n°3

Sur l'ensemble des spectres Raman, les bandes d'absorption spécifiques de la studtite [168] sont présentes, avec notamment la liaison uranylle à $\nu_s(\text{U}=\text{O}) = 819 \text{ cm}^{-1}$ et à la liaison peroxyde à $\nu(\text{O}-\text{O}) = 865 \text{ cm}^{-1}$ (Figure n° 78).. **L'apparition de la bande associée aux groupements nitrate**, à $\nu(\text{NO}_3) = 1052 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, **est constatée sur les spectres des composés γ n°2 et γ n°3 ainsi que sur celui du composé ζ n°3** (Figure n° 78).

À noter que le niveau d'intensité des bandes d'absorption nitrate augmente en accord avec l'accroissement du rapport molaire initial $[\text{An(IV)}] / ([\text{An(IV)}] + [\text{U}])$ entre les échantillons γ n°2 $\rightarrow$ γ n°3 (% Pu = 25 $\rightarrow$ 50%) et ζ n°2 $\rightarrow$ ζ n°3 (% Th = 25 $\rightarrow$ 50 %).

Encore une fois, les positions des bandes d'absorption des différents groupements fonctionnels dans les précipités U-Pu et U-Th sont très proches de celles des composés de référence, confirmant une synprécipitation de studtite et de sel de peroxy-nitrate d'An(IV).

Par ailleurs, le précipité U-Pu γ n°5 a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible solide afin de déterminer les degrés d'oxydation de l'U et du Pu (Figure n° 79).

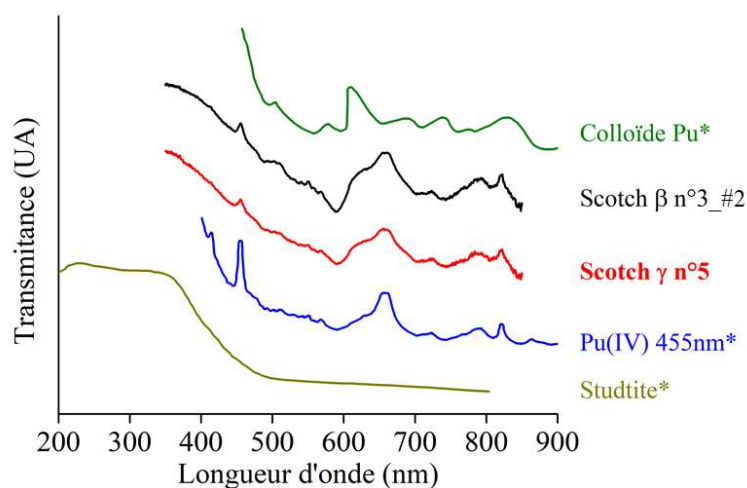


Figure n° 79 _ Spectres UV-Vis solide des précipités U-Pu γ n°5 (rouge), Pu β n°3 _ #2 (noir) comparés aux spectres UV- Vis de référence (*) du complexe soluble « Pu(IV) 455 nm » [96] (bleu), du colloïde de Pu [55] (vert) et de la studtite [169] (marron)

Les profils des spectres UV-Vis des précipités U-Pu γ n°5 et Pu β n°3 _ #2 sont quasiment identiques, seule l'intensité du signal est légèrement différente. Ainsi, comme il avait été observé pour le spectre UV-Vis solide du précipité de peroxyde de Pu β n°3 _ #2 (Chapitre 2, Figure n° 43, p. 92), le spectre expérimental du précipité U-Pu γ n°5 présente des similarités avec le spectre du colloïde de Pu [55] et du « complexe Pu(IV) 455nm » [96]. **Par ailleurs, l'absence des raies caractéristiques de l'U(VI) sur le spectre UV-Vis solide est cohérent avec le fait que le signal UV-Vis de la studtite ne présente quasiment aucune bande d'absorption**, à l'exception d'une augmentation du fond continu entre 360 et 500 nm [169].

Ce résultat indique que seule la contribution en Pu(IV) est décelée dans le précipité U-Pu γ n°5, malgré le fait qu'il ait été synthétisé avec un rapport molaire égal à $[\text{Pu}] / ([\text{Pu}] + [\text{U}]) = 60 \%$.

I.G. Comportement en température et identification de la phase cristalline des oxydes

Cette section a pour objectifs d'évaluer le comportement en température des précipités et d'identifier la nature chimique des phases oxydes formées après calcination, en faisant varier l'atmosphère de calcination. Les traitements thermiques ont été réalisés sous atmosphère oxydante (air), inerte (argon) et réductrice (Ar + H₂ 5 %).

• Poudres d'oxydes obtenues sous air et sous argon

Par soucis de concision, seules les ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°3 sont présentées. Les profils TG et de DSC sont quasiment identiques quelle que soit l'atmosphère de travail, air ou argon (Figure n° 80).

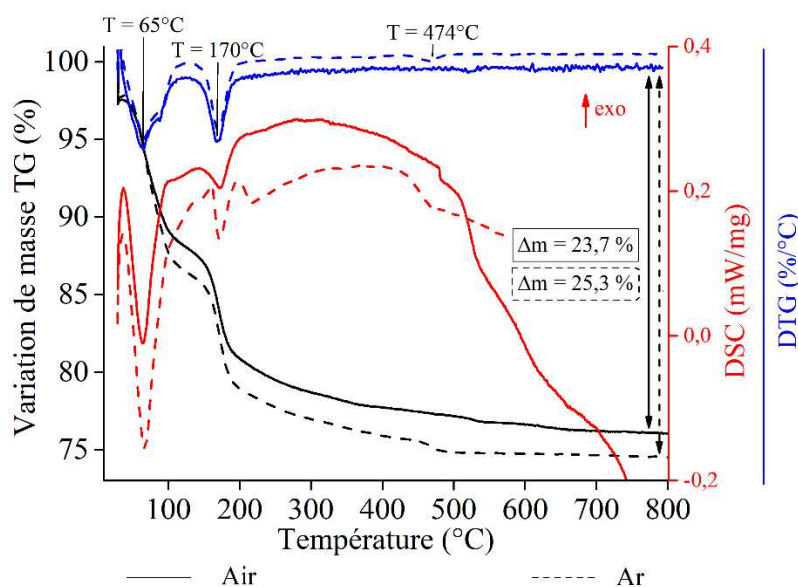


Figure n° 80 _ ATG-DSC sous air (lignes pleines) et sous Ar (lignes en tiret) de l'échantillon U-Pu γ n°3, code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue, période d'inertage : isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : 2°C·min⁻¹ jusqu'à 800°C

Tout d'abord, les deux pertes de masse endothermiques à 65 °C et à 170°C correspondent aux **départs des molécules d'eau et à la décomposition des peroxyde**, conduisant à la formation d'une phase amorphe aux rayons X [162]. À noter une **stabilisation plus tardive de la perte de masse finale dans le cas de la calcination sous air (T = 650°C) par rapport à la calcination sous argon (T = 500°C)**. Ceci est caractéristique de la calcination sous air de la studtite, qui passe par les intermédiaires α -UO₃ et UO_{2,9} (T = 475°C) [162], avant d'aboutir à l'oxyde U₃O₈ à partir de T = 650°C. Sous argon, la transformation en U₃O₈ semble être finalisée dès 500°C.

La perte de masse totale est légèrement plus élevée sous argon, Δm (Ar) = 25,3 %, par rapport à l'analyse sous air, Δm (air) = 23,7 % (Figure n° 80). Cet écart est attribué à un degré d'hydratation plus faible pour le précipité analysé sous air, ayant été caractérisé suite à une durée de stockage plus longue de deux jours par rapport à la caractérisation ATG-DSC menée sous argon.

Les pertes de masse théoriques sous air et sous argon ont été calculées à partir des pertes expérimentales du sel de peroxyde de Pu(IV) (Chapitre 2, partie II.G) et à partir des résultats d'ATG-DSC de la studtite issus de la littérature [162,170].

La perte de masse expérimentale obtenue sous argon est proche de celle théorique (écart : - 0,1 %), tandis que la perte de masse sous air présente un écart à la théorie plus important (écart : + 3,2 %) (Tableau n° 46).

Atmosphère calcination	Studtite	Sel peroxy-nitrate Pu(IV)	Δm théorique U-Pu 50%-50%	Δm exp. γ n°3	Δm théo. - Δm exp.
Argon	~ 22,6 % (Guo <i>et al.</i> [170])	27,7 % (Cette étude, β n°1)	25,2 %	25,3 %	- 0,1 %
Air	~ 25,7 % (Thomas <i>et al.</i> [162])	28,0 % (Cette étude, β n°1)	26,9 %	23,7 %	3,2 %

Tableau n° 46 _ Pertes de masse théoriques et expérimentales mesurées à partir des signaux TG du précipité U-Pu γ n°3 calciné sous air et sous argon, exp. = expérimental, théo. = théorique

L'écart de perte de masse de 3,2 % observé pour la calcination sous air est probablement lié au degré d'hydratation plus faible de l'échantillon γ n°3, ce dernier ayant été analysé plus tardivement que celui sous argon (+2 jours).

Par ailleurs, les diffractogrammes enregistrés sur les poudres d'oxydes issues de la calcination du précipité U-Pu γ n°3, sous air et sous argon à $T = 800^\circ\text{C}$, indiquent un mélange de deux phases oxyde de symétrie orthorhombique et cubique (Figure n° 81), dont les paramètres de maille sont proches de ceux des phases oxyde de référence : U_3O_8 et PuO_2 (Tableau n° 47).

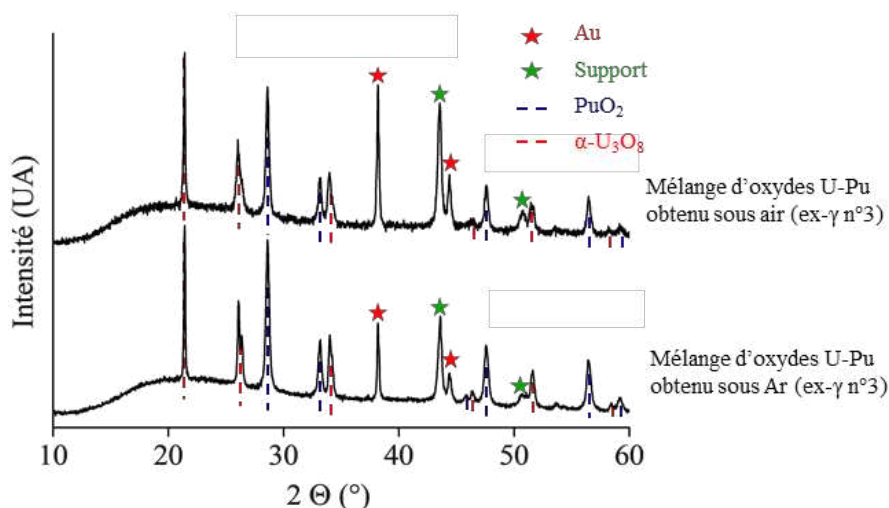


Figure n° 81 _ Diffractogrammes des résidus d'oxydes obtenus à l'issue des traitements ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°3 à 800°C sous air et sous argon

Les résultats d'affinement Rietveld menés sur les diffractogrammes des poudres d'oxydes U-Pu ex- γ n°3 donnent des résultats concluants, $\chi^2 = 1,94 - 3,68$ (Tableau n° 47).

	α -U ₃ O ₈ Loopstra [171]	ex- γ n°3 800°C		PuO ₂ Yamashita [159]	ex- γ n°3 800°C	
Atmosphère calcination	-	Air	Ar	-	Air	Ar
Symétrie	Ortho	Ortho	Ortho	Cubique	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	<i>C</i> 2mm	<i>C</i> 2mm	<i>C</i> 2mm	<i>F</i> m $\bar{3}$ m	<i>F</i> m $\bar{3}$ m	<i>F</i> m $\bar{3}$ m
<i>a</i> (Å)	6,716 (1)	6,752 (2)	6,7515 (8)	5,396 (1)	5,3981 (3)	5,4027 (2)
<i>b</i> (Å)	11,960 (2)	11,900 (3)	11,874 (1)	-	-	-
<i>c</i> (Å)	4,1469 (5)	4,1468 (9)	4,1494 (4)	-	-	-
Volume (Å ³)	333 (1)	333,21 (16)	332,63 (7)	157,1 (2)	157,30 (2)	157,70 (1)
Rp	-	4,30	3,32	-	4,30	3,32
Rwp	-	5,44	4,55	-	5,44	4,55
χ^2	-	1,94	3,68	-	1,94	3,68

Tableau n° 47 _ Résultats d'affinement Rietveld menés sur les diffractogrammes des poudres d'oxydes U-Pu obtenues après traitements ATG-DSC de l'échantillon γ n°3 sous air et sous argon à $T = 800^\circ\text{C}$

En conclusion, la décomposition thermique sous air et sous argon du précipité U-Pu conduit à l'obtention d'un mélange de deux phases d'oxydes, U₃O₈ et PuO₂. Ce mélange d'oxydes ne sera pas utilisé pour la fabrication de pastille, une stœchiométrie en oxygène O/M = 2 étant recherchée [9].

- **Poudres d'oxydes obtenues sous Ar + H₂ 5%**

Par soucis de concision, seule l'ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°7-8-9 (mélange des précipités γ n°7, γ n°8 et γ n°9) est présentée à la Figure n° 82. Les analyses TG et DSC conduisent à un résultat proche de ceux précédemment observés sous argon (Figure n° 80, p.143).

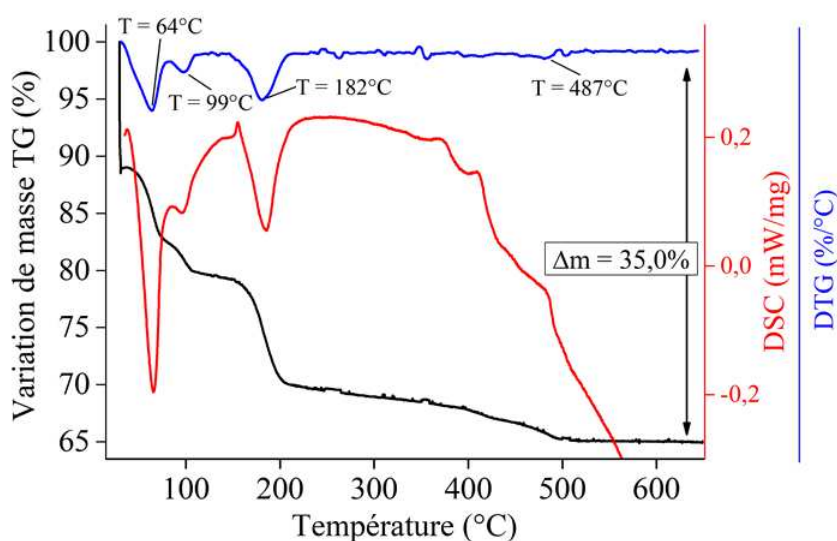


Figure n° 82 _ ATG-DSC du précipité U-Pu γ n°7-8-9 calciné sous Ar + H₂ 5 %, code couleur : ATG = noire ; DSC = rouge ; DTG = bleue, période d'inertage : isotherme 30 min à 26°C, puis rampe : 2°C·min⁻¹ jusqu'à 650°C

Les deux pertes de masse principales à 64°C et à 182°C, associées à des phénomènes endothermiques, correspondent respectivement aux départs des molécules d'eau et de peroxyde conduisant à la formation d'une phase amorphe [162]. **Une perte de masse intermédiaire à 99°C, relativement faible et imputable à un second départ de molécules d'eau et de peroxyde, vient s'y ajouter. La perte de masse se stabilise à partir de 525°C**, ce qui est cohérent avec l'étude du comportement en température de la studtite sous atmosphère réductrice, Ar + H₂ 5 %, décrit par Thomas *et al.* [162].

La perte de masse théorique du précipité U-Pu γ n°7-8-9 sous Ar + H₂ 5% (26,7 %) a été calculée en considérant la perte de masse du sel de peroxyde de Pu(IV) obtenue par calcination sous argon, **à défaut d'avoir étudié le sel sous atmosphère réductrice Ar + H₂ (5%)**, et à partir de la perte de masse de la studtite observée par calcination sous Ar + H₂ 5 % rapportée dans la littérature [162] (Tableau n° 48).

Atmosphère calcination	Studtite	Peroxo-nitrate Pu(IV)	Δm théorique U-Pu 77%-23%	Δm exp. γ n°7-8-9	Δm théo. – Δm exp.
Ar + H ₂ 5 %	~ 26,4 % (Thomas <i>et al.</i> [162])	27,7 %* (Cette étude, β n°1)	26,7 %	35,0 %	-8,3 %

Tableau n° 48 _ Pertes de masse théorique et expérimentale mesurée à partir du signal TG du précipité U-Pu γ n°7-8-9 calciné sous Ar + H₂ 5 %, * = étude ayant été réalisée en atmosphère argon, exp. = expérimental, théo. = théorique

La perte de masse expérimentale du précipité U-Pu γ n°7-8-9, $\Delta m_{\text{exp}} = 35,0$ %, est plus importante que la perte de masse théorique, $\Delta m_{\text{théo}} = 26,7$ % (Tableau n° 48). Cet écart se manifeste par une perte de masse importante d'environ 10 % lors de la période d'inertage (isotherme à 26°C pendant 30 min), attribué à **un fort degré d'hydratation du précipité**. Ce résultat suggère que le temps de séchage d'une quantité importante de précipité nécessite d'être allongé à une durée supérieure à 20 h.

Le diffractogramme de la poudre d'oxydes issue de la calcination du précipité U-Pu γ n°7-8-9 sous Ar + H₂ 5 % à 1000°C indique un mélange de deux phases d'oxyde de symétrie cubique (Figure n° 83), dont les paramètres de maille sont proches de ceux des oxydes de référence : **UO₂ et PuO₂**.

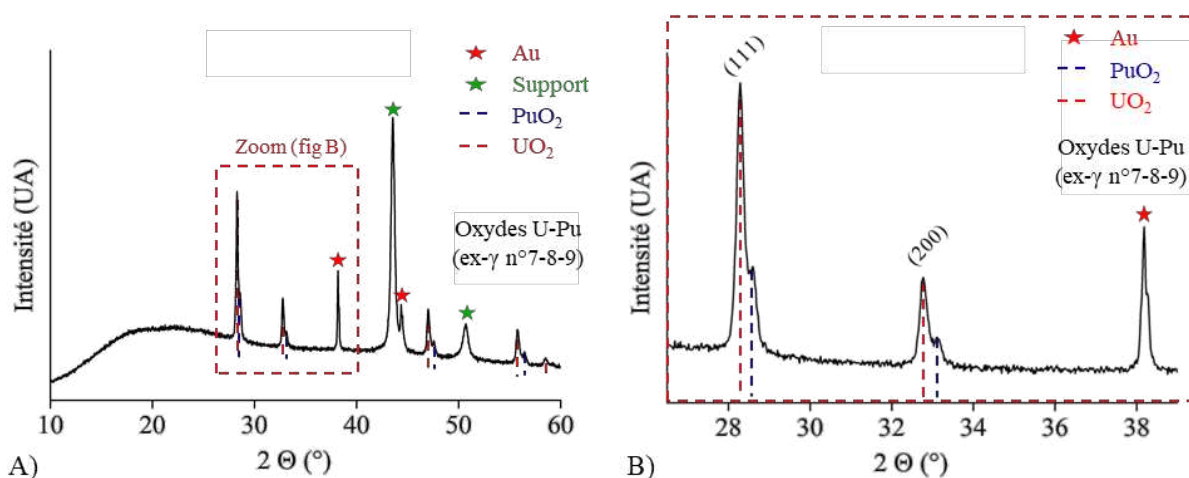


Figure n° 83 _ Diffractogramme du résidu d'oxydes du précipité U-Pu γ n°7-8-9 calciné sous Ar + H₂ 5 % à T = 1000°C, A) Domaine angulaire : 10° - 60°, et B) Zoom sur la zone angulaire : 26,5° - 39°

Plus précisément, l'affinement Rietveld du diffractogramme abouti à des paramètres de maille expérimentaux pour les deux phases cubiques présentant de faibles écarts avec ceux des oxydes de référence (Tableau n° 49).

Echantillon U-Pu	UO ₂ Leinders [172]	ex- γ n°7-8-9 1000°C	PuO ₂ Yamashita [159]	ex- γ n°7-8-9 1000°C
Symétrie	Cubique	Cubique #2	Cubique	Cubique #1
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a (Å)	5,4713 (1)	5,4621 (2)	5,396 (1)	5,408 (1)
Volume (Å ³)	163,78 (2)	162,96 (1)	157,1 (2)	158,13 (5)
Rp	-	1,61	-	1,61
Rwp	-	2,37	-	2,37
χ^2	-	3,68	-	3,68

Tableau n° 49 – Résultat d'affinement Rietveld mené sur le diffractogramme de la poudre d'oxydes U-Pu ex- γ n°7- 8 – 9, obtenue après traitement ATG-DSC sous Ar et H₂ 5 % à T = 1000°C

Les écarts observés pourraient être imputables à l'incorporation d'uranium dans la structure cubique de PuO₂ et/ou inversement. De plus, l'écart à la stœchiométrie en oxygène peut également avoir une influence sur le paramètre de maille. Il n'est pas possible de différencier les effets de ces deux phénomènes à partir des données tirées de ce travail, une action conjuguée ne peut pas être exclue.

Par ailleurs, un résultat similaire est observé lors de la calcination du précipité U-Th ζ n°1 sous atmosphère réductrice Ar + H₂ 5% jusqu'à 1000°C. Deux phases d'oxyde de symétrie cubique sont observées sur le diffractogramme du résidu d'oxydes U-Th (Figure n° 84).

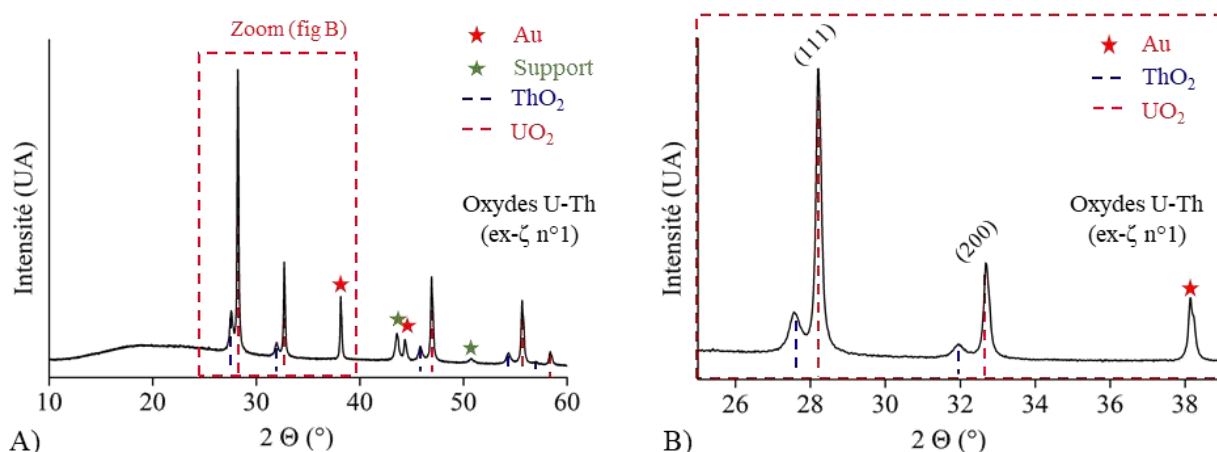


Figure n° 84 – Diffractogramme du résidu d'oxydes du précipité U-Th ζ n°1 calciné sous Ar + H₂ 5 % à T = 1000°C, A) Domaine angulaire : 10° - 60° B) Zoom sur la zone angulaire 25,5° - 39°

Le résultat d'affinement par Pattern-Matching indique que la phase cubique apparentée à l'oxyde ThO₂ possède un paramètre de maille très proche de la référence [159] (Tableau n° 50).

Echantillon U-Th	UO ₂ Leinders [172]	ex- ζ n°1 1000°C	ThO ₂ Yamashita [159]	ex- ζ n°1 1000°C
Symétrie	Cubique	Cubique #1	Cubique	Cubique #2
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a (Å)	5,4713 (1)	5,4679 (1)	5,5974 (6)	5,5929 (2)
Volume (Å ³)	163,78 (2)	163,47 (1)	175,4 (1)	174,95 (1)
Rp	-	2,16	-	2,16
Rwp	-	2,92	-	2,92
χ^2	-	2,97	-	2,97

Tableau n° 50 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching mené sur le diffractogramme de la poudre d'oxydes U-Th ex- ζ n°1, obtenue après traitement ATG-DSC sous Ar et H₂ 5 % à $T = 1000^\circ\text{C}$

En revanche, la phase cubique apparentée à l'oxyde UO₂ possède un paramètre de maille inférieur, imputable à une sur-stœchiométrie en oxygène plutôt qu'à une incorporation en ion Th(IV) qui aurait impliqué une augmentation du paramètre de maille d'après la loi de Vegard [173].

D'après la formule de Berzati [Eq.38] [4], tiré des travaux de Belboech *et al.* [174], la valeur de la sur- stœchiométrie en oxygène, x, dans l'oxyde d'uranium UO_{2+x} peut être calculée ($x < 0,225$).

$$a(UO_{2+x}) = 5,470 - 0,112 x \quad \text{Eq.37}$$

a , représente le paramètre de maille,
x, la sur-stœchiométrie en oxygène.

Avec $a = 5,4679$ (1) Å, la sur-stœchiométrie en oxygène, x, est évaluée à 0,02. Ainsi, la phase oxyde en uranium correspond à UO_{2,02}.

En conclusion, la décomposition thermique sous atmosphère réductrice Ar + H₂ 5 % des précipités U(VI)-An(IV) aboutit à un mélange d'oxydes d'actinides, UO_{2+x} et PuO₂ ou UO_{2,02} et ThO₂. De plus, aucune réaction de décomposition exothermique n'a été observée lors du traitement thermique du précipité U-Pu. Ces mélanges d'oxydes seront employés pour la fabrication de pastille frittée, une stœchiométrie en oxygène proche de O/M = 2 ayant été atteinte.

I.H. Propriétés microstructurales des poudres précipitées et d'oxydes

Cette section présente les propriétés microstructurales des précipités et des oxydes déterminées par microscopie électronique à balayage, par étude granulométrique et par analyse élémentaire.

La Figure n° 85 présente les images en électrons secondaires du précipité U-Th ζ n°3. Deux morphologies différentes de particules sont observées dans le précipité, ce qui est en accord avec la détection des deux phases cristallines distinctes sur son diffractogramme X (Figure n° 75, p.139).

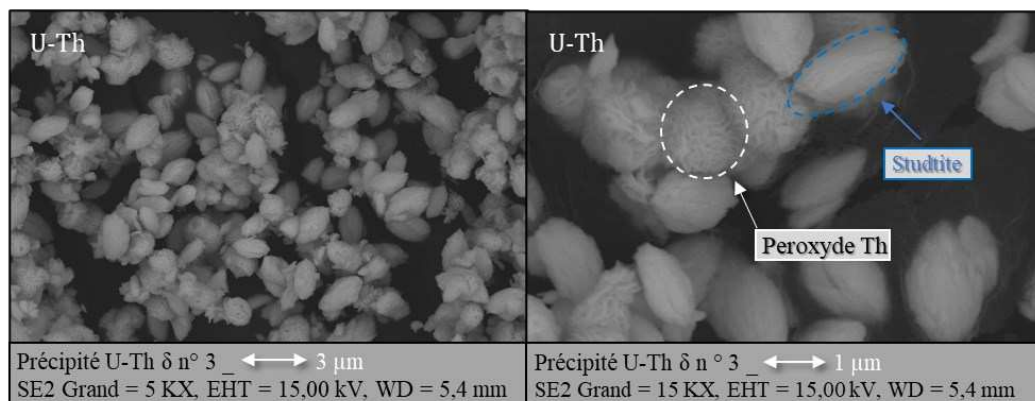


Figure n° 85 _ Images en électrons secondaires du précipité U-Th ζ n°3, synthétisé avec $[Th] / ([Th] + [U]) = 50 \%$

Le précipité ζ n°3 est majoritairement constitué de particules de taille comprise entre 1 et 2 μ m. La première morphologie en forme de grain de riz correspond aux particules de studtite d'après la littérature [162] et la seconde morphologie en rose-des-sable est caractéristique d'un sel de peroxy- nitrate de thorium (Chapitre 2, partie III.E). Les tailles des particules du sel de peroxy-nitrate de Th(IV) et de studtite sont relativement proches, suggérant une homogénéité élevée de la répartition de la teneur en Th.

Par la suite, les caractérisations par microscopie électronique à balayage réalisées sur les précipités U- Pu γ n°4 et γ n°6 sont présentées à la Figure n° 86.

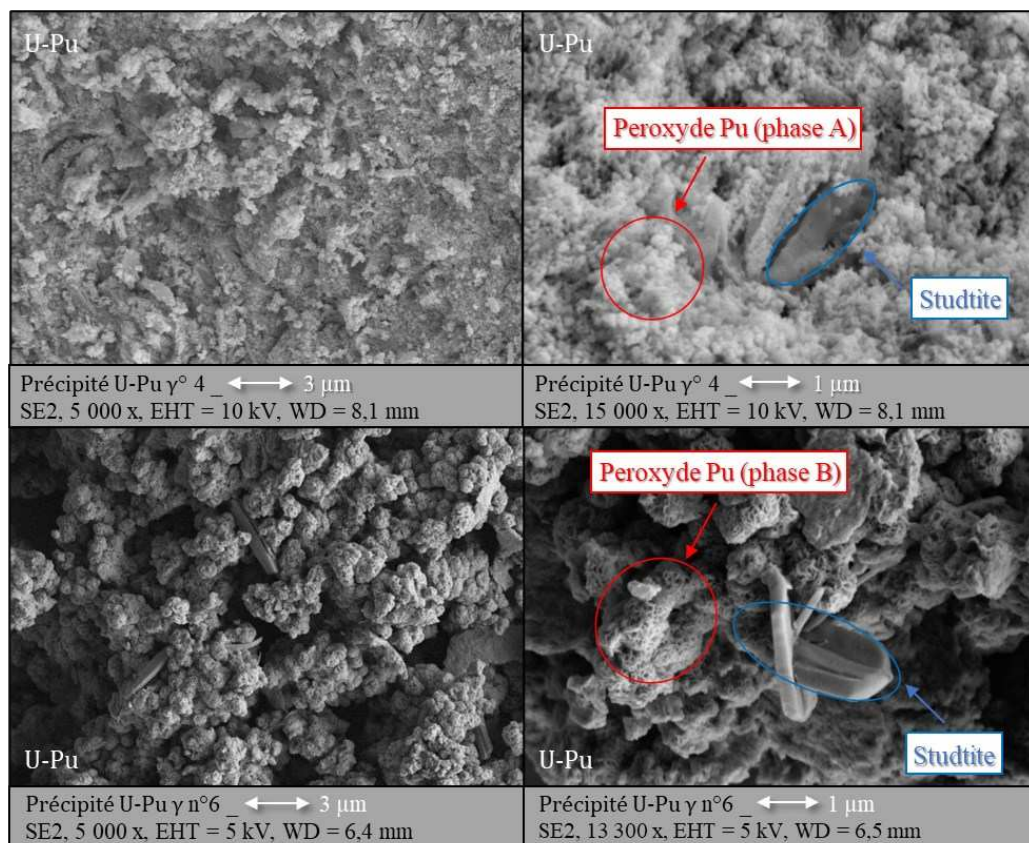


Figure n° 86 _ Images en électrons secondaires des précipités U-Pu γ n°4 et γ n°6, synthétisés avec $[Pu] / ([Pu] + [U]) = 25 - 50 \%$ respectivement

De manière similaire aux observations faites sur le précipité U-Th, les précipités U-Pu se composent de particules ayant deux morphologies différentes.

D'une part, la morphologie allongée en forme de bâtonnet, attribuée aux particules de studtite [162,175], se retrouve dans les deux échantillons. En effet, les morphologies en bâtonnet et en grain de riz sont rapportées par la littérature [162,175], la présence résiduelle de nitrate suite aux opérations de lavage pouvant jouer un rôle dans la modulation de la morphologie. D'autre part, de manière cohérente avec l'évolution de la morphologie du sel de peroxy-nitrate de Pu(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale (Chapitre 2, partie II.F), **la morphologie en rose-des-sables (phase B) est discernable sur la poudre γ n°6, synthétisée à forte acidité nitrique initiale de 3 M, alors qu'une morphologie moins bien définie (phase A) est observée sur la poudre γ n°4, synthétisée à faible acidité nitrique initiale de 1 M.**

Par ailleurs, une diminution de la taille des agglomérats de peroxyde de Pu(IV) dans le précipité γ n°4 par rapport à ceux du précipité γ n°6 pourrait expliquer la dégradation de la filtrabilité à une faible acidité nitrique initiale de 0,8-1 M, comme cela a été observé pour le système Pu seul (Chapitre 2, partie II.F).

À noter que les particules du sel de peroxy-nitrate de Pu(IV) et de studtite présentent une taille du même ordre de grandeur suggérant une bonne homogénéité de la répartition de la teneur en Pu. Afin de vérifier l'homogénéité de la répartition en Pu, une analyse élémentaire a été menée sur le précipité γ n°5.

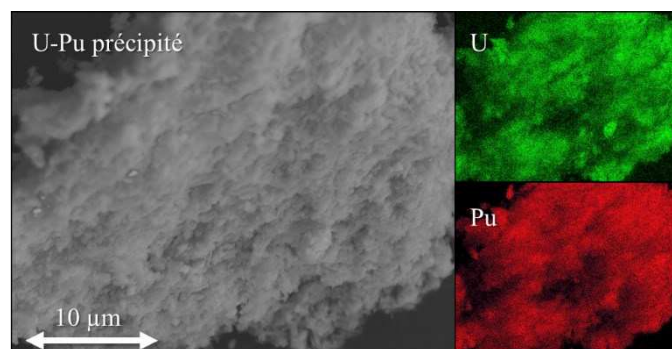


Figure n° 87 – Image en électrons secondaires du précipité U-Pu γ n°5 et sa cartographie élémentaire en uranium ($M\alpha$) et en plutonium ($M\alpha$)

La cartographie élémentaire témoigne d'une distribution très homogène de la teneur en Pu dans le précipité γ n°5 (Figure n° 87).

Par ailleurs, pour compléter les observations réalisées au microscope électronique, les précipités d'U-Th ζ n°1 et d'U-Pu γ n°7-8-9 ont été caractérisée par analyse granulométrique (Figure n° 88). **Pour les deux systèmes, une distribution granulométrique suivant une loi gaussienne et avec une teneur non-négligeable de particules submicroniques est constatée.** Ce résultat est en accord avec la détection de particules de sels de peroxy-nitrate d'An(IV) et de studtite ayant une taille du même ordre de grandeur sur les images de microscopie électronique à balayage (Figure n° 85 et Figure n° 86).

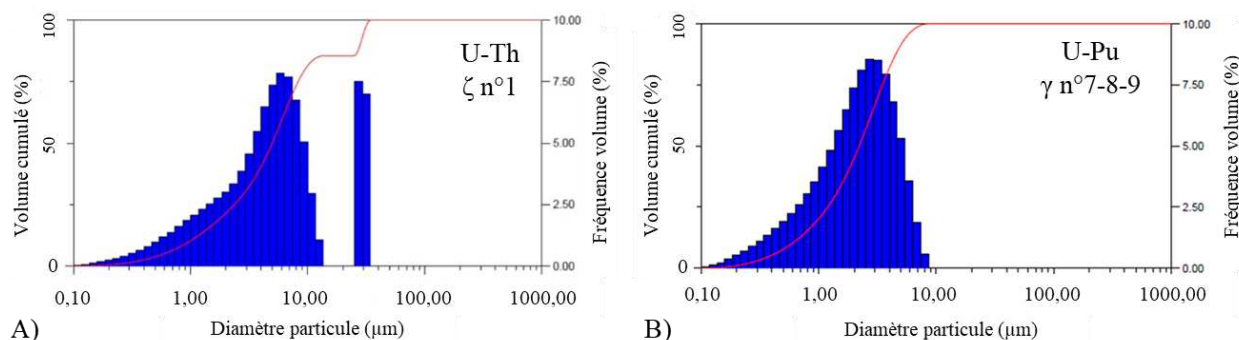


Figure n° 88 _ Courbes de répartition granulométrique des précipités A) U-Th ζ n°1 et B) U-Pu γ n° 7-8-9

D'une part, pour le système U-Th, la population majoritaire est centrée à 6,2 μm , avec une population minoritaire de taille plus élevée d'environ 30 μm , imputable à une agglomération des particules de précipité. D'autre part, pour le système U-Pu, une seule majoritaire population, centrée aux alentours à 2,9 μm , est visible sur la courbe de répartition granulométrique. En outre, les diamètres moyens des particules au sein des poudres précipitées U-Th ζ n°1 et U-Pu γ n°7-8-9 sont respectivement de 8,1 μm et de 2,5 μm (Tableau n° 51).

Système Mixte	Echantillon	Diamètre Percentile 10 %	Diamètre Percentile 50 %	Diamètre Percentile 90 %	Diamètre moyen volumique
U-Th	ζ n°1	0,99 μm	5,0 μm	28 μm	8,1 μm
U-Pu	γ n°7-8-9	0,59 μm	2,2 μm	4,8 μm	2,5 μm

Tableau n° 51 _ Distribution granulométrique laser des précipitées U-Th ζ n°1 et U-Pu γ n°7-8-9

Les similarités observées entre les diamètres moyens avec les modes (maximum de détection) des courbes granulométriques confirment une distribution granulométrique gaussienne restreinte.

Par la suite, la poudre d'oxydes U-Th ex- ζ n°2, issue de la calcination du précurseur U-Th ζ n°2 sous $\text{Ar} + \text{H}_2$ 5 % à 600°C, a été analysée par microscopie électronique à balayage (Figure n° 89).

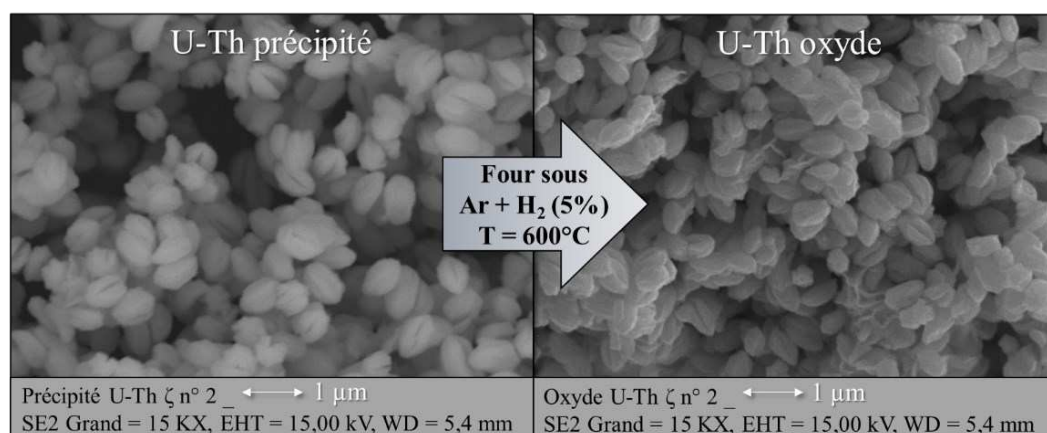


Figure n° 89 _ Images en électrons secondaires du précipité U-Th ζ n°2 et de son produit de calcination sous $\text{Ar} + \text{H}_2$ 5 % à 600°C

La morphologie en grain de riz est conservée dans la poudre d'oxydes U-Th, tandis que la morphologie en rose-des-sables n'est plus observée (Figure n° 89).

À noter que, comme l'avait suggéré les résultats de microscopie électronique (Figure n° 85) et d'analyse granulométrique (Figure n° 88) menés sur le précipité U-Th, **l'analyse élémentaire de la poudre d'oxydes U-Th ex-ζ n°1 indique une répartition homogène de la teneur en Th (Figure n° 90).**

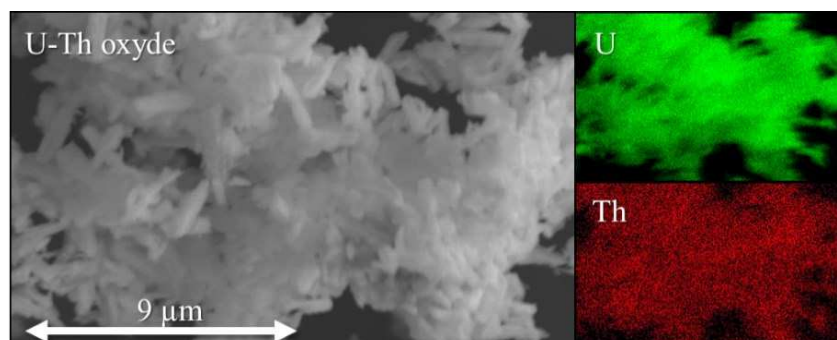


Figure n° 90 _ Image en électrons secondaires de la poudre d'oxydes U-Th ex-ζ n°1 calcinée sous Ar + H₂ 5 % à 575°C et sa cartographie élémentaire en uranium (Ma) et en thorium (La)

Par ailleurs, la poudre d'oxydes U-Pu ex-γ n°5, obtenue par calcination **sous air à 800°C** du précipité γ n°5, a été également caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure n° 91).

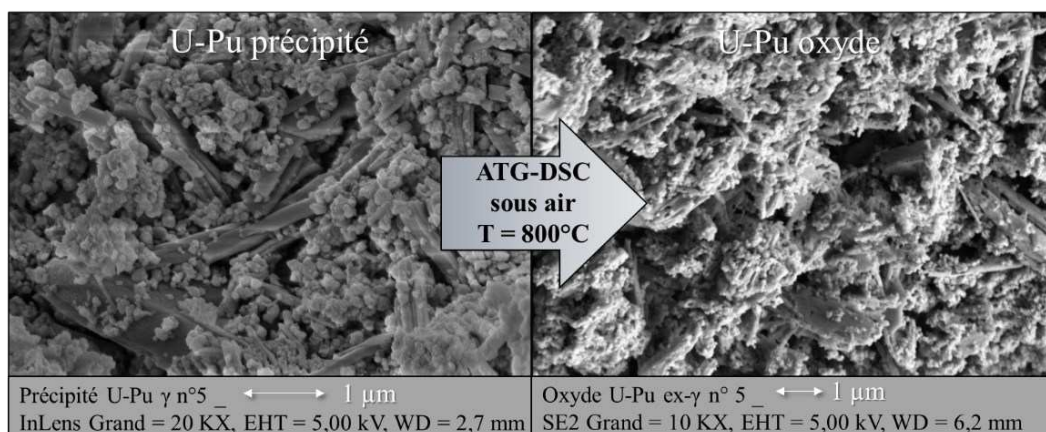


Figure n° 91 _ Comparaison des images en électrons secondaires du précipité U-Pu γ n°5 et de son produit de calcination sous air à 800°C

Les morphologies en bâtonnet et mal-définie, associées aux particules de studtite et de sel de peroxyde de Pu de phase A, semblent être conservées après le traitement thermique. En outre, des pores de taille nanométrique sont présents à la surface des bâtonnets.

De plus, les tailles des particules de studtite et d'agglomérats de sel de peroxyde de Pu(IV) semblent avoir diminué, ce en accord avec les pertes de masse observées après calcination (Figure n° 80, p.143). Cependant, les différences de tailles sont trop petites pour être mesurées précisément à partir des résultats d'analyses MEB.

Il s'ajoute aux observations précédentes une répartition homogène de la teneur en Pu au sein de la poudre d'oxydes U-Pu ex- γ n°5 calcinée sous air, vérifiée par analyse élémentaire (Figure n° 92).

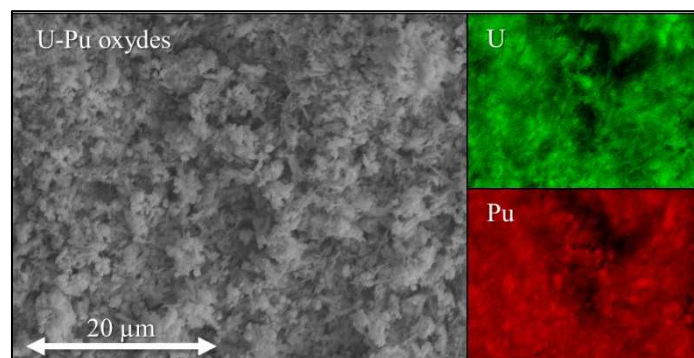


Figure n° 92 _ Imagerie en électrons secondaires de la poudre d'oxydes d'U-Pu ex- γ n°5 calcinée sous air à 800°C et sa cartographie élémentaire en uranium (Ma) et en plutonium (Ma)

En outre, une répartition homogène de la teneur en Pu a été également observée dans la poudre d'oxydes U- Pu ex- γ n°7-8-9 calcinée sous Ar + H₂ 5 %, vérifiée par analyse élémentaire (Figure n° 93).

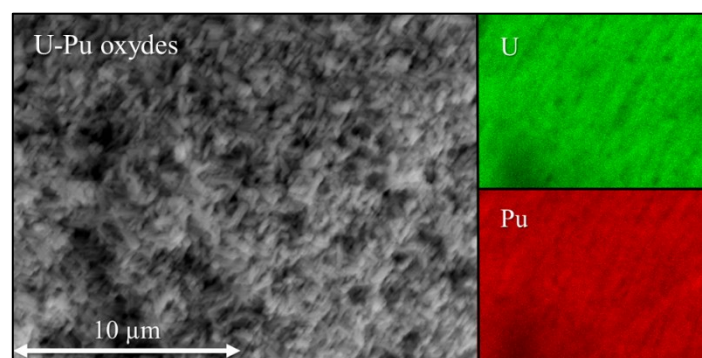


Figure n° 93 _ Imagerie en électrons secondaires de la poudre d'oxydes d'U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinée sous Ar + H₂ 5 % à 575°C et sa cartographie élémentaire en uranium (Ma) et en plutonium (Ma)

Ce résultat est avantageux dans la perspective de formation d'une solution solide lors du frittage d'une pastille crue formée à partir de cette poudre d'oxydes.

Afin de compléter l'analyse microstructurale, les poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et d'oxydes U- Pu ex- γ n°7- 8-9 ont été caractérisées par analyse granulométrique (Figure n° 94).

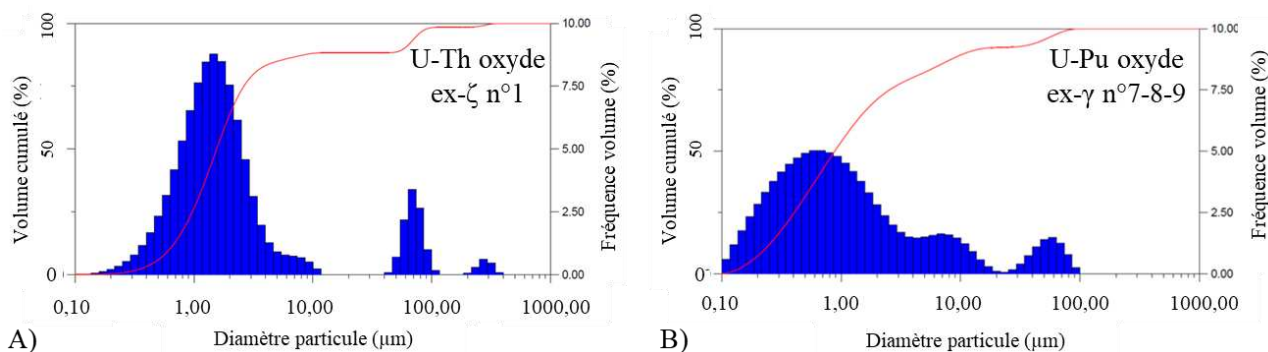


Figure n° 94 _ Courbes de répartition granulométrique des poudres d'oxydes calcinées à 575°C sous atmosphère réductrice Ar + H₂ 5%, A) U-Th ex- ζ n°1 et B) U-Pu ex - γ n°7-8-9

Préalablement aux analyses granulométriques, les poudres d'oxydes U-Th et U-Pu ont été broyées manuellement pendant 10 minutes à l'aide d'un mortier et pilon. **Les poudres d'oxydes U-An(IV) sont majoritairement composées de fines, de taille inférieure à 1 μm , et dans une moindre mesure, de quelques populations d'agglomérats de dizaines de microns.**

D'une part, l'analyse granulométrique de la poudre d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 (Figure n° 94, A) indique que la population majoritaire est centrée sur 1,49 μm . Deux autres populations centrées à 71 μm et à 285 μm sont observées. D'autre part, l'analyse granulométrique de la poudre d'oxydes U-Pu ex- γ n°7-8-9 (Figure n° 94, B) montre également une répartition multimodale de trois populations. La population majoritaire est centrée à 660 nm et les deux autres populations, minoritaires, sont centrées à 7,3 μm et à 56 μm .

Les analyses granulométriques indiquent que les diamètres moyens des particules d'oxydes ex- ζ n°1 et ex- γ n°7-8-9, respectivement égaux à 13,0 μm et à 5,95 μm , sont plus élevés que les diamètres médians, respectivement égaux à 1,55 μm et à 0,88 μm (Tableau n° 52). **Ce résultat s'explique par une grande distribution granulométrique des particules présentes dans les poudres d'oxydes U-An(IV).**

Système Mixte	Echantillon Oxyde	Diamètre Percentile 10 %	Diamètre Percentile 50 %	Diamètre Percentile 90 %	Diamètre moyen volumique
U-Th	ex- ζ n°1	0,62 μm	1,55 μm	58,57 μm	13,0 μm
U-Pu	ex- γ n°7-8-9	0,23 μm	0,88 μm	10,9 μm	5,95 μm

Tableau n° 52 _ Distributions granulométriques laser des poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinées à 575°C sous atmosphère Ar + H₂ 5%

En outre, il convient de noter que le diamètre médian diminue suite au traitement thermique. Le diamètre médian du précipité U-Th ζ n°1 était de 5,0 μm (Tableau n° 51) alors que ce dernier est égal à 1,55 μm pour la poudre d'oxydes ex- ζ n°1 (Tableau n° 52). La même tendance est notée pour l'essai U-Pu γ n°7-8-9, le diamètre médian étant égal à 2,2 μm pour le précipité (Tableau n° 51) et égal à 880 nm pour la poudre d'oxydes ex- γ n°7-8-9 (Tableau n° 52).

Par la suite, les poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9, calcinées sous Ar + H₂ 5% à 575°C, ont été caractérisées par analyse BET (Tableau n° 53).

Système mixte	Echantillon Oxyde	Conditions de calcination	Surface spécifique, σ
U-Th	ex- ζ n°1	575°C sous Ar + H ₂ 5 %	12,5 m ² ·g ⁻¹
U-Pu	ex- γ n°7-8-9	575°C sous Ar + H ₂ 5 %	26,1 m ² ·g ⁻¹

Tableau n° 53 _ Valeurs de surface spécifique des poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9 calcinées sous atmosphère Ar + H₂ 5% à 575°C déterminées par mesure BET

Des valeurs de surface spécifique élevées ont été obtenues, respectivement $12,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $26,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les poudres d'oxydes U-Th ex- ζ n°1 et U-Pu ex- γ n°7-8-9. Ce résultat est cohérent avec les analyses MEB, montrant des petites particules d'oxydes (Figure n° 89 et Figure n° 91) et avec les analyses granulométriques, montrant une présence majoritaire de fines (Figure n° 94).

En outre, la valeur de surface spécifique de la poudre d'oxydes U-Pu est quasiment deux fois plus élevée que celle de la poudre d'oxydes U-Th. Cependant, les conditions expérimentales n'étant pas les mêmes, il est délicat de commenter l'écart des surfaces spécifiques plus en détail.

Par ailleurs, un dosage ICP des teneurs en uranium et en plutonium a été effectué sur une solution dans laquelle un échantillon de la poudre d'oxydes U-Pu γ n°7-8-9 avait été préalablement dissous. **Le rapport molaire $[\text{Pu}] / ([\text{Pu}] + [\text{U}])$ mesuré dans la poudre d'oxydes est égal à $22,5 \pm 0,7 \%$, cette valeur étant très proche de celle initialement introduite en solution, égale à $23 \pm 1 \%$.**

I.I. Bilan des essais de coconversion U-Pu et U-Th

Les séries d'essais de synprécipitation avec le système U-Pu ont permis d'évaluer les conditions chimiques limitant les solubilités apparentes de l'uranium et du plutonium, tout en conservant une bonne filtrabilité du précipité synthétisé.

L'emploi d'une acidité nitrique initiale faible (1 M) conduit à de meilleurs rendements de précipitation mais la filtrabilité du précipité est fortement détériorée, du fait d'une taille de particules de peroxyde de Pu(IV) nanométrique. À l'inverse, l'emploi d'une acidité nitrique initiale élevée (3 M) favorise la filtrabilité du précipité, mais, à ce niveau d'acidité, la solubilité apparente en uranium est élevée. Ainsi, dans la gamme d'acide nitrique initiale évaluée, le meilleur compromis correspond à l'emploi d'une acidité nitrique initiale intermédiaire de 2 M.

Des rendements de précipitation relativement faibles ont été obtenus pour le thorium dans le cadre des expériences de synprécipitation menées avec le système U-Th, les données tirées de cette étude ne permettant pas d'établir avec certitude l'origine de ce phénomène. La variabilité des rendements observée pour le thorium pourrait être imputable à des cinétiques de précipitation différentes entre la studtite et le sel de peroxyde de Th. Une bonne filtrabilité du précipité U-Th a été remarquée sur l'ensemble de la gamme de rapport molaire $[\text{Th}] / ([\text{Th}] + [\text{U}])$ étudiée, attribuée à la précipitation du sel de peroxyde de Th isotype au sel de peroxyde de Pu de phase B présentant une bonne filtrabilité.

Par ailleurs, les sels de peroxo-nitrates d'An(IV) sont difficilement décelables par diffraction aux rayons X, du fait de la détection majoritaire de studtite présentant un degré de cristallisation plus avancé. Cependant, les spectroscopies infrarouge et Raman mettent en évidence la présence de sels de peroxo- nitrates d'An(IV), au travers de la détection des bandes caractéristiques des groupements nitrate. Enfin, la présence du sel de peroxo-nitrate de Pu a été clairement établie par analyse UV-Vis du solide par la détection du plutonium au degré d'oxydation +IV.

Par ailleurs, les images de microscopie électronique à balayage indiquent que les tailles de particules de studtite et de sel de peroxyde d'An(IV) sont du même ordre de grandeur, aux alentours de quelques micromètres. Les analyses granulométriques confirment une distribution granulométrique restreinte, suivant une loi Gaussienne avec une teneur non-négligeable de fines. Les courbes granulométriques sont centrées à 3 μm et à 7 μm pour les précipités U-Pu et U-Th respectivement, ce en accord avec les observations de microscopie électronique. La bonne homogénéité de la répartition de la teneur en Pu a été vérifiée dans les poudres de précipité et d'oxyde U-Pu à partir d'analyses élémentaires. De même, une répartition homogène de la teneur en Th a été détectée dans l'oxyde U-Th par analyse élémentaire.

La calcination des précipités U-Th et U-Pu conduit à des pertes de masse finales comprises entre 25 % et 35 %, proches de celles calculées théoriquement. Les réactions de décomposition sont principalement endothermiques, similaires à celles observées lors de la calcination de la studtite. Aucune réaction d'exothermicité exacerbée n'a été détectée au cours des traitements thermiques des précipités U-Pu.

La température d'obtention d'oxyde à partir du mélange de précipités U-Pu est de 550°C sous atmosphère inerte (Ar) et réductrice (Ar + H₂ 5 %) et de 650°C sous atmosphère oxydante (air). La calcination sous atmosphère inerte et oxydante du précipité U-Pu conduit à la formation d'un mélange d'oxydes U₃O₈ et PuO₂. Sous atmosphère réductrice, la calcination des précipités U-Pu ou U-Th conduit à l'obtention d'un mélange d'oxydes d'UO_{2+x} et de PuO₂ ou UO_{2,02} et ThO₂ respectivement.

À noter qu'une diminution du diamètre médian des particules dans les poudres d'oxyde par rapport aux poudres de précipité. Ce résultat est imputable à une distribution granulométrique plus large dans les poudres d'oxydes, constituée majoritairement de fines de taille (sub-)micronique et d'agglomérats de taille de plusieurs dizaines de microns en teneur minoritaire. Enfin, des valeurs de surface spécifique élevées ont été mesurées sur les poudres d'oxydes, attribuables à la présence majoritaire de fines.

Ces derniers mélanges d'oxydes présentent des propriétés microstructurales favorables pour la fabrication de pastille, à savoir, une surface spécifique élevée et une répartition homogène de la teneur en An(IV).

II. Elaboration d'une pastille d'oxydes U-Pu par voie peroxyde

Cette partie recense les travaux menés pour la fabrication d'une pastille d'oxyde frittée U- Pu. Elle est organisée en deux parties incluant le mode d'élaboration (pastillage et frittage) et les résultats de caractérisation de la pastille frittée. Les résultats concernant le système U-Th sont rapportés en Annexe N.

II.A. Elaboration de la pastille crue et frittage

La poudre d'oxydes U-Pu issue de la calcination sous atmosphère réductrice du mélange des précipités γ n° 7, γ n°8 et γ n°9 a donné lieu à la fabrication d'une pastille « U-Pu 77-23 ». Cette pastille doit répondre au cahier des charges du combustible MOX pour des réacteurs de type RNR, à savoir, une teneur massique Pu / (Pu + U) = 15 – 30 %, un oxyde monphasique solution solide $(U_{y-1}, Pu_y)O_{2-x}$ et présentant une faible sous-stoechiométrie en oxygène $O / (U + Pu) = 1,955$ à $1,985$ [35,176].

La calcination du mélange a été réalisée dans un four tubulaire en BAG sous atmosphère réductrice $Ar + H_2$ 5 %, avec un débit de $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, une rampe de température de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 600°C et un palier de 20 minutes. Un écart de 25°C est observé entre la température de consigne ($T = 600^\circ\text{C}$) et la température expérimentale dans le four ($T = 575^\circ\text{C}$).

La poudre d'oxydes U-Pu ex- γ n°7-8-9 a été broyée manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant une dizaine de minute, préalablement à l'étape de pastillage. Aucune étape de tamisage n'a été effectuée. La poudre d'oxydes a été pressée à 450 MPa pendant une dizaine de secondes à l'aide d'une presse uni-axiale mono-poinçon avec une matrice tri-coquille (Figure n° 95).



Figure n° 95 _ Dispositif de pastillage tri-coquille, procédure : 450 MPa pendant une dizaine de secondes, dispositif préalablement lubrifié avec un mélange d'acide stéarique et de solvant éther

Le dispositif de pressage a été préalablement lubrifié avec un mélange d'acide stéarique et d'éther pour favoriser le pastillage de la poudre d'oxydes en limitant les contraintes de cisaillement à l'interface de la poudre d'oxyde et de la matrice de pressage ainsi qu'améliorant le réarrangement des particules lors de la compression [25]. La pastille crue ainsi obtenue possède une hauteur de 9,469 mm et un diamètre de 5,360 mm pour une masse de 995 mg.

Il convient de noter que la hauteur de la pastille est élevée pour une quantité de poudre d'oxydes U-Pu d'un gramme, ce qui suggère un tassement non-optimisé de la poudre d'oxydes. La masse volumique de la pastille crue, égale à $4,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, est inférieure celle d'une poudre d'oxyde mixte U-Pu contenant une teneur en Pu de $22,5 \pm 0,7 \%$, égale à $11,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui se traduit par **un taux de compaction faible de $42,0 \pm 1,0 \%$** . Par comparaison, les taux de compaction des pastilles d'oxydes U-Pu crues obtenues par le procédé MIMAS et par coconversion oxalique sont respectivement 55% [30] et 50% [177]. Le taux de compaction des pastilles d'UOX crues est compris entre $53,8$ et $57,4 \%$ [9].

Le frittage de la pastille crue a été mené dans un dilatomètre NETZSCH DIL 402 C en B-à-G (Figure n°96) sous atmosphère Ar + H₂ 5 % (débit : $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), avec une légère teneur volumique en eau, 200 ppm, correspondant à une pression partielle d'oxygène de $2,5 \times 10^{-27} \text{ atm}$ à l'entrée du dilatomètre.

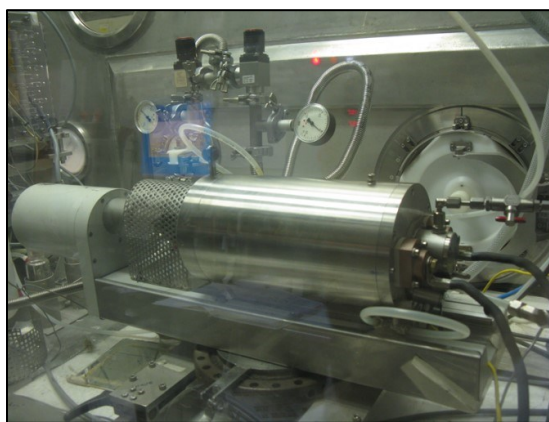


Figure n°96 _ Dilatomètre NETZSCH DIL 402 C, procédure de frittage « conditions RNR » : rampe de montée : $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1700°C pendant 4 heures sous atmosphère réductrice légèrement humidifiée : Ar + H₂ 5 %, (flux : $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) avec une faible teneur en eau fixée à 200 ppm ($p\text{O}_2 = 2,5 \times 10^{-27} \text{ atm}$) et rampe de redescente : $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Le traitement thermique de la pastille crue se compose de trois étapes : une rampe de température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, un palier à 1700°C et un refroidissement à $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le retrait linéaire de la pastille ainsi que l'évolution de pression partielle en dioxygène ont été mesurés au cours du temps. Les résultats de dilatométrie et de mesure de $p\text{O}_2$ en fonction du temps et en fonction de la température sont présentés par la suite à la Figure n° 98.

Après frittage, la pastille obtenue possède une hauteur de 7,141 mm et un diamètre de 4,050 mm pour une masse de 968 mg (Figure n° 97). Sur cette base, la masse volumique de la pastille s'élève à $10,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui correspond à **un taux de densification de $94,8 \pm 1 \%$** (Tableau n° 54). Cette valeur est cohérente avec la masse volumique moyenne mesurée par pesée hydrostatique par immersion dans du bromobenzène, $10,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui correspond à **un taux de densification de $96,5 \pm 1 \%$** (Tableau n° 54). La pesée hydrostatique permet également d'accéder aux pourcentages de porosité ouverte et fermée respectivement égaux à $0,3 \%$ et $3,2 \%$. **La densité atteinte sur cette pastille frittée répond à l'exigence procédé d'un taux de densification égal à 95% [2].**

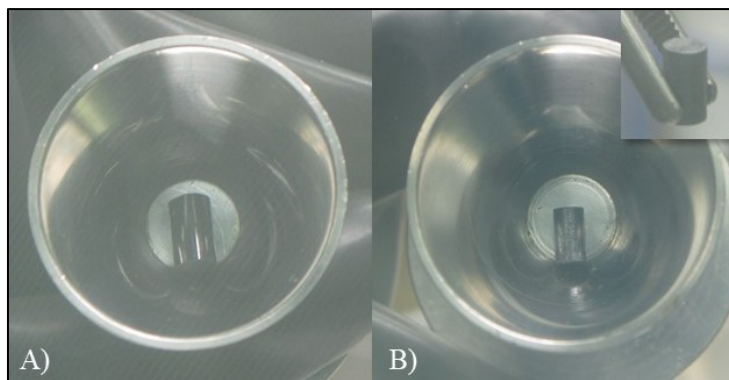


Figure n° 97 _ Pastille préparée à partir d'une poudre d'oxydes U-Pu obtenue par calcination des poudres précipitées des essais γ n°7, n°8 et n°9, A) Pastille crue, taux de compaction géométrique : 42 ± 1 % et B) Pastille frittée, taux de densification géométrique : $94,8 \pm 1$ % et mesurée par hydrométrie, $96,5 \pm 1$ %

Le retrait dû au frittage conduit à des réductions de hauteur et de diamètre de 24,6 % et de 24,4 % respectivement, ce qui est élevé par rapport à la perte de masse de 2,7 % (Tableau n° 54). Cette valeur de retrait est plus importante que ce qui est remarqué dans le cas du frittage de poudres d'oxydes U-Pu obtenus par cobroyage, 15 % environ [178].

	Taux de compaction Pastille crue	Taux de densification Pastille frittée		Reduction de hauteur	Reduction de diamètre	Reduction de masse
	Géométrique	Géométrique	Hydrostatique			
U-Pu 77-23	$42,0 \pm 1$ %	$94,8 \pm 1$ %	$96,5 \pm 1$ %	24,4 %	24,6 %	2,7 %

Tableau n° 54 _ Valeurs du taux de compaction de la pastille crue et des taux de densification théoriques de la pastille frittée U-Pu

La Figure n° 98 présente les résultats de dilatométrie couplés à la mesure de la pression partielle en dioxygène en fonction du temps (A) et en fonction de la température (B). Sur le résultat de dilatométrie en fonction de la température (Figure n° 98, B), il est possible de remarquer quatre phénomènes, intervenant respectivement à 54°C, 405°C, 877°C et 1415°C.

Plus précisément, à 54°C, une première émission de dioxygène ($7 \times 10^{-26} \rightarrow 2 \times 10^{-24}$ atm), imputable à la déshydratation de molécules gazeuses adsorbées à la surface des poudres d'oxydes [30], est observée. Un faible gonflement (+ 0,6 %) est observé jusqu'à 405°C, correspondant à un phénomène classique de dilatation.

À 405°C, une seconde émission de dioxygène ($4 \times 10^{-25} \rightarrow 5 \times 10^{-23}$ atm), caractéristique de la réduction d'un oxyde surstœchiométrique en oxygène de formule chimique MO_{2+x} en $\text{MO}_{2,00}$ [30], est constatée.

Ensuite, la densification de la pastille a lieu lors des deux derniers phénomènes à 877°C et puis à 1415°C.

Le retrait linéaire se stabilise à partir de 1535°C, avant la température de palier de 1700°C, ce qui est potentiellement dû à la valeur élevée de la surface spécifique de la poudre d'oxyde, égale à $26,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

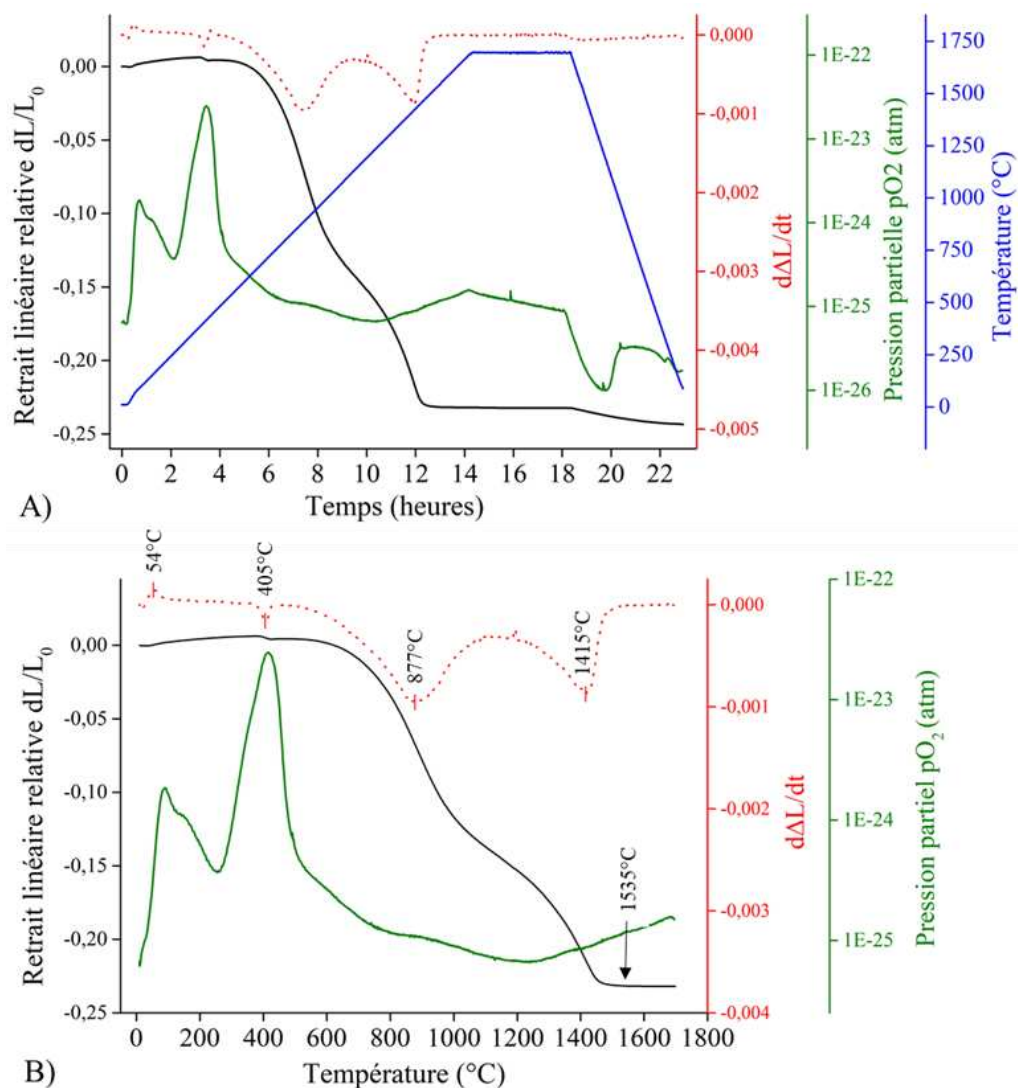


Figure n° 98 _Analyse dilatométrique couplée à la mesure de la pression partielle pO_2 (rampe montée : $2^{\circ}C \cdot min^{-1}$, palier : 4 heures $1700^{\circ}C$, 200 ppm d' H_2O , rampe redescende $6^{\circ}C \cdot min^{-1}$) de la pastille d'oxyde d'U-Pu, A) Retrait linéaire relatif en fonction du temps en heure (montée, palier et redescende en température) et B) Retrait linéaire relatif en fonction de la température en $^{\circ}C$ (montée en température seulement) ; code couleur : trait plein noir = retrait linéaire relatif dL/L_0 , trait en pointillé rouge = $d\Delta L/dt$ et trait plein vert = pression partielle d' O_2 en atm, trait plein bleu = température en $^{\circ}C$

Par ailleurs, deux mécanismes pourraient expliquer le phénomène de consolidation en deux étapes à $877^{\circ}C$ et à $1415^{\circ}C$ (Figure n° 98, B), également appelé « **frittage différentiel** » :

- **Mécanisme n°1 : Frittage différentiel dû à la formation d'une solution solide.**

Dans le cas du frittage d'une poudre d'oxyde d' UO_2 ou de PuO_2 , un seul phénomène de retrait est observé [179,180]. En outre, lors d'un frittage sous atmosphère réductrice sèche $Ar + H_2$ 4 % à $1600^{\circ}C$ pendant 4 h d'une poudre d'oxyde mixte $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ obtenue par coconversion oxalique, un seul phénomène de retrait est également observé [177].

Cependant, lors du frittage d'un mélange de poudres d' UO_2 et de PuO_2 , une densification en deux étapes est généralement observée, potentiellement attribuable à la formation de la solution solide [180].

La formation de la solution solide entre UO_2 et PuO_2 a lieu par interdiffusion des ions Pu^{4+} dans la structure d'oxyde UO_2 et inversement [181]. La gamme de température dans laquelle la formation de la solution solide $(\text{U}_{1-y}, \text{Pu}_y)\text{O}_2$ intervient dépend des conditions de frittage. Les coefficients d'interdiffusion dépendent de la pression partielle en oxygène et du rapport O/M avec $M = \text{Pu}$ ou U ou $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y$ de la poudre d'oxydes utilisée [182].

Song *et al.* [183] ont remarqué lors du frittage d'une pastille d'oxydes $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ que la formation de la solution solide a lieu simultanément avec le retard de densification. Un retard de densification a également été observée également par Durazzo *et al.* [184,185] dans le cas du frittage d'un mélange d'oxydes UO_2 et Gd_2O_3 et par Horlait *et al.* [186] dans le cas du frittage d'un mélange de poudres d' UO_2 et d' AmO_2 .

- **Mécanisme n°2 : Frittage différentiel dû aux frittages de particules de différentes tailles.**

Dans le cas du pastillage d'une poudre d'oxyde agglomérée, deux classes de pores sont décelables : des pores de grande dimension entre les agglomérats et des pores de petite dimension au sein des agglomérats (Figure n° 99).

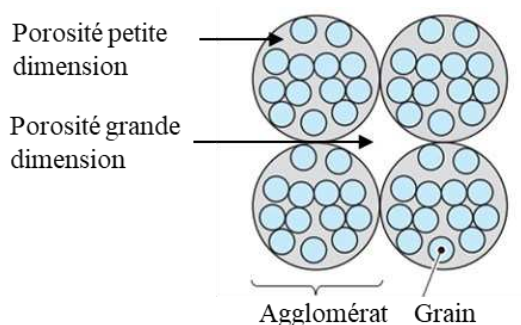


Figure n° 99 – Représentation d'une poudre d'oxyde agglomérée, un grain pouvant représenté un agrégat polycristallin dans le cadre de cette étude, reproduite depuis Bernache-Assollant et Bonnet [36]

Les pores de petite taille sont résorbés plus rapidement que ceux de plus grande taille [36]. Les particules de petite taille ont une appétence plus développée pour le frittage, lié à une énergie de surface plus importante que les agglomérats [36,187].

Ainsi, il n'est pas possible de déterminer la part de responsabilité des deux mécanismes précédemment décrits dans l'origine du frittage différentiel à partir des informations tirées de cette étude.

II.B. Analyses des propriétés microstructurales

Les propriétés microstructurales de la pastille d'oxyde frittée U-Pu ont été déterminées par microscopie optique. La porosité surfacique et la répartition en taille de grains ont été déterminées à l'aide de logiciel de traitement d'images.

La pastille frittée a été enrobée de résine époxy, découpée à la scie à fil sous eau de manière à réaliser une coupe longitudinale et puis, polie avec l'emploi d'un gradient de disques abrasifs en carbure de silicium, SiC, associé à une pâte diamantée. Une image globale de la pastille frittée et de la coupe de la pastille enrobée et polie sont visibles à la Figure n° 100.

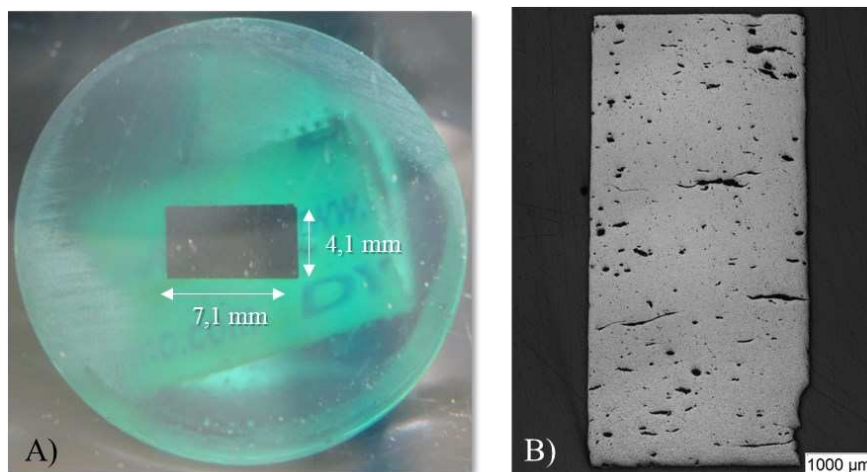


Figure n° 100 _ A) Image de la pastille d'oxyde frittée U-Pu enrobée dans la résine tronçonnée et polie, B) Image microscopique de la coupe longitudinale de la pastille, grandissement x 1,25, mode étendu (MLA)

La macrographie optique de la pastille (Figure n° 100, B) révèle la présence de macropores ($\geq 100 \mu\text{m}$) répartis uniformément dans l'ensemble de la pastille. **L'orientation de ces macropores perpendiculairement à l'axe de pressage laisse supposer que l'étape de pressage pourrait être à leur origine.** La morphologie allongée du précipité de studtite pourrait avoir induit un effet d'orientation préférentielle dans le processus de tassement de la poudre, par un effet de cisaillement.

En dehors des macropores, la microstructure de la pastille témoigne d'un niveau de densification élevé, ce qui est cohérent avec la valeur de densité théorique mesurée ($\sim 95 \pm 1 \%$). La porosité résiduelle est principalement composée de pores de quelques micromètres (Figure n° 102). La distribution de la porosité surfacique des grains de la pastille a été étudiée par analyse d'images à l'aide de macros développées pour le logiciel FIJI.

Les différentes tailles de pores sont détectées par seuillage au niveau de gris de l'image. Ainsi, pour assurer une bonne détection de la porosité, un niveau de contraste suffisant doit être appliqué. Une vingtaine d'images prises à différents grandissements (x 10, x 20, x 50, x 100) ont été enregistrées ainsi que trois images à un faible grandissement (x 1,25).

L'ensemble des traitements d'images ont été compilés pour calculer la porosité surfacique globale et déterminer la répartition en pourcentage de plusieurs gammes de porosité surfacique. Des exemples d'évaluation des porosités surfaciques sur des images de microscopie optique sont présentés à la Figure n° 102.

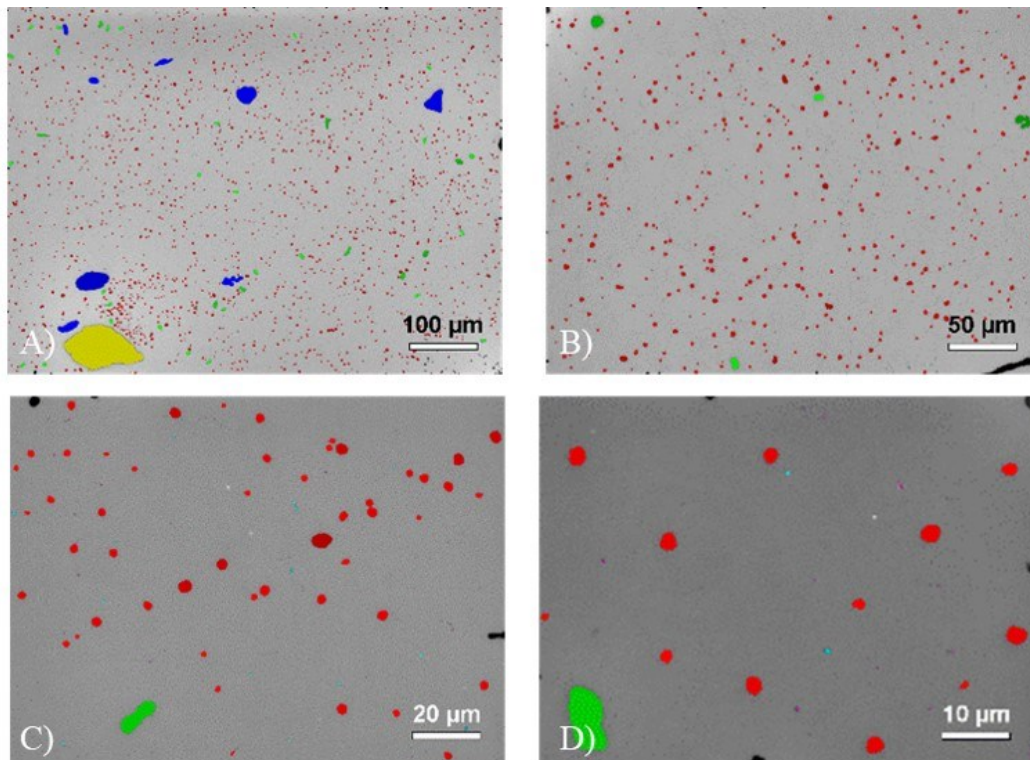


Figure n° 102 _ Images de microscopie optique enregistrées sur la pastille frittée U-Pu à différents grossissements et traitées par le logiciel d'analyse d'images FIJI pour mesure de la porosité surfacique, A) Grand. x 10, B) Grand. x 20, C) Grand. x 50 et D) Grand. x 100

La Figure n° 101 présente la répartition en pourcentage des différentes gammes de porosité surfacique considérées, allant de 1 jusqu'à 100 mm², avec la valeur de la porosité surfacique totale.

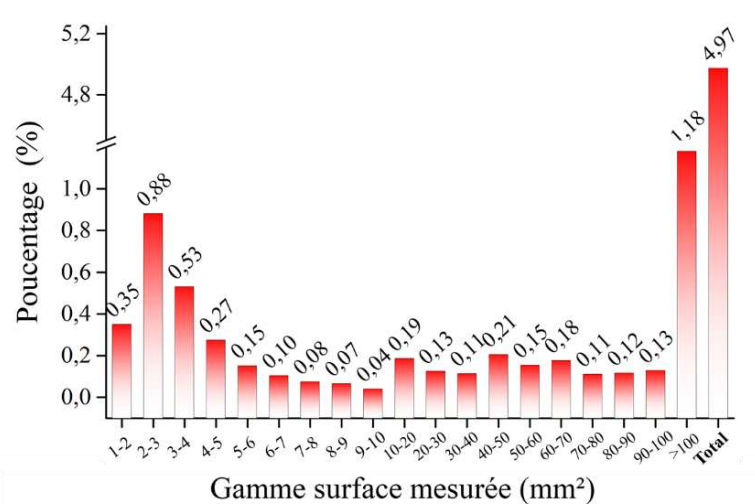


Figure n° 101 _ Répartition de la porosité surfacique de la pastille frittée U-Pu suivant différentes gammes de surface (mm²) en pourcentage (%) et valeur totale de porosité surfacique (%)

Deux tailles de porosité prédominent : des porosités de faible surface de 1 à 4 mm² (1,8 %) et une porosité de grande surface > 100 mm² (1,2 %). Ce résultat confirme que le niveau de densification de la pastille est élevé. **En outre, une porosité surfacique totale de 5 % est détectée.**

En faisant l'hypothèse que la porosité surfacique est répartie uniformément en volume, ce résultat est en accord avec les valeurs de densité géométrique, $94,8 \pm 1 \%$, et hydrostatique, $96,5 \pm 1 \%$ (Tableau n° 54).

Par ailleurs, la Figure n° 103 présente des images de microscopie optique enregistrées sur la pastille frittée après avoir subi une attaque chimique par un mélange d'acide sulfurique concentré et de fluorure d'ammonium pour une durée de deux minutes [188].

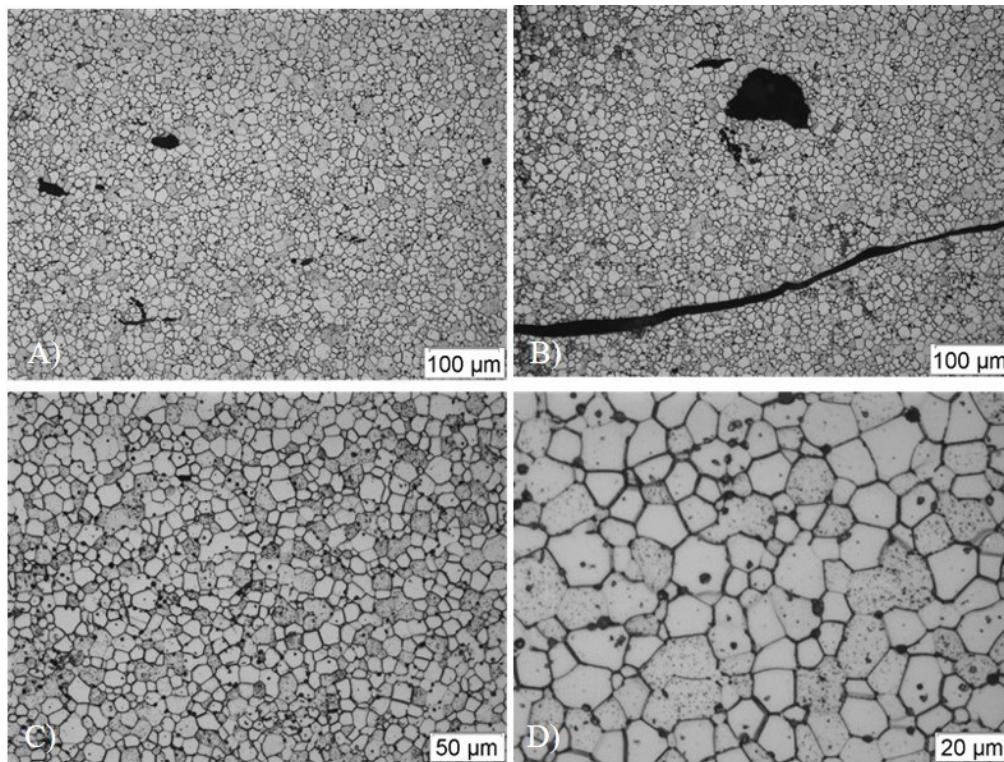


Figure n° 103 Images de microscopie optique enregistrées sur la pastille frittée U-Pu à différents grossissements après attaque chimique, A) Grand. x10, B) Grand. x20, C) Grand. x50, D) Grand. x100

De manière similaire aux traitements d'images utilisés pour l'analyse de la porosité surfacique, l'analyse de la répartition en taille des grains au sein de la pastille frittée a été réalisée. Six gammes de population ont été définies selon leur taille de diamètre : inférieure à 1 µm, 1-5 µm, 5-10 µm, 10-15 µm, 15-20 µm et supérieure à 20 µm.

Le diamètre DEC [177] « Diameter of the Equivalent Circle » [Eq.38] a été calculé par le logiciel de traitement d'image pour les six gammes de diamètre définies.

$$DEC = \frac{2}{\sqrt{\pi\sqrt{N}}} * \sqrt{\sum_{i=1}^N Si} \quad \text{Eq.38}$$

avec N , le nombre total de grains détectés dans l'image dans la gamme de diamètre choisie, et Si , l'aire de chaque grain détecté en μm^2 .

La Figure n° 104 présente une image de microscopie optique (A) ayant été utilisée pour la quantification des différentes tailles de grains (B), enregistrées avec un grandissement x 20.

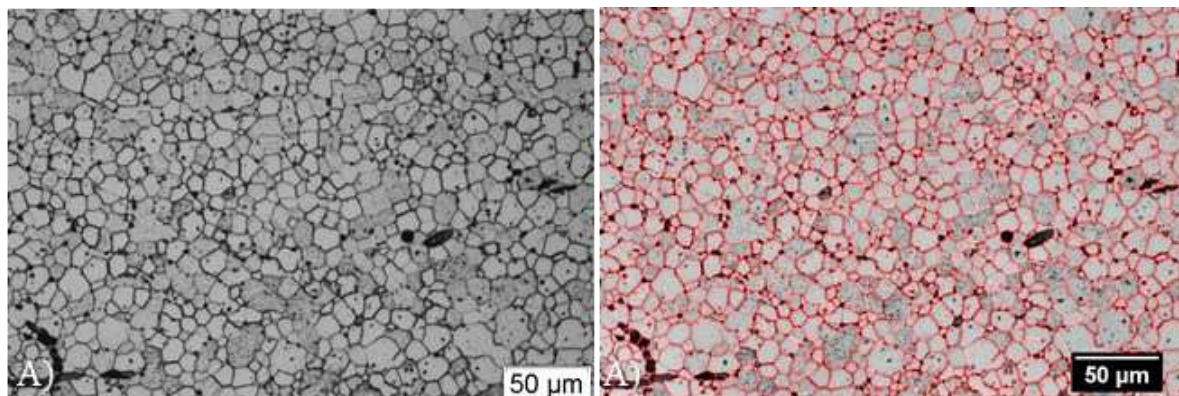


Figure n° 104 _ Image de microscopie optique enregistrée sur la pastille frittée U-Pu avec un grandissement x 20 (A) et traité par le logiciel d'analyse d'images FIJI pour mesure de la taille de grains (B)

Deux autres images enregistrées avec le même grandissement (x 20). Les résultats de traitement d'image ont été compilés pour obtenir une répartition moyenne en nombre des différentes gammes de taille de grains définies précédemment (Figure n° 105).

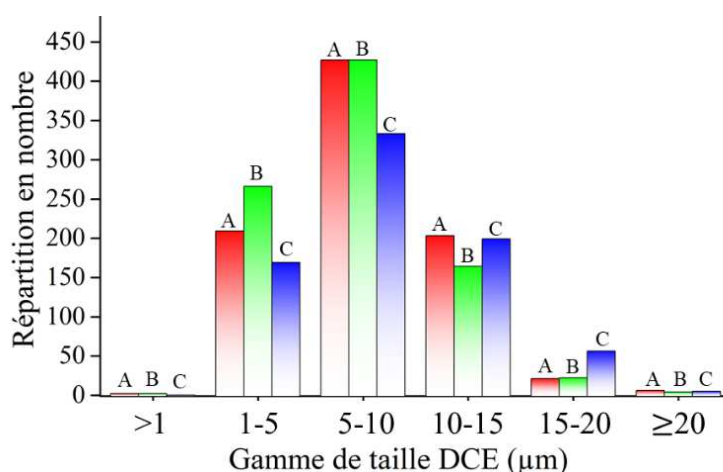


Figure n° 105 _ Répartition en nombre des différentes gamme de taille de grains pour différents diamètres apparents DCE (µm), colonne A : statistiques de l'image de la Figure n° 104, et B, C, statistiques obtenues sur les deux autres images enregistrées

Ainsi, la taille majoritaire des grains est située dans l'intervalle 5 – 10 µm dans la pastille frittée (Figure n° 105). Deux autres populations de taille de grains existent en quantité plus faible dans les gammes 1 – 5 µm et 10 – 15 µm. La distribution en taille des grains semble suivre une loi gaussienne centrée à 7,94 µm.

À noter que cette valeur est comparable à la taille moyenne de grains rapportée dans la littérature pour des pastilles frittées de type UOX, égale à une dizaine de microns environ [9], et de type MOX fabriquée par coconversion oxalique, égale à environ 8 µm [177].

II.C. Analyse des propriétés cristallines et physico-chimiques

Une partie de la découpe de la pastille frittée U-Pu 77-23 a été récupérée pour être caractérisée par diffraction au rayons X.

Le diffractogramme de l'échantillon témoigne de la présence d'une seule phase d'oxyde de symétrie cubique, attribuable à une solution solide (U,Pu)O₂ (Figure n° 106).

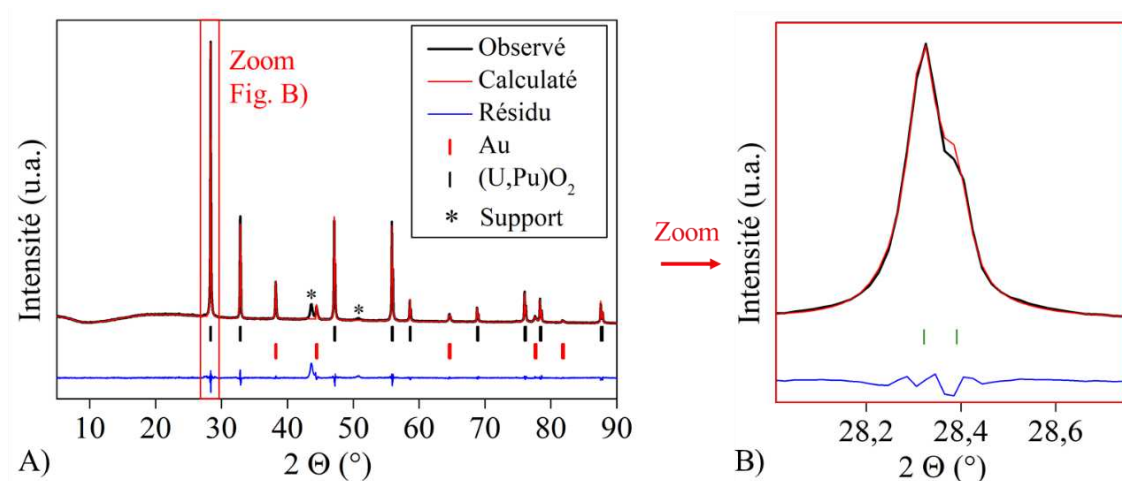


Figure n° 106 _ Affinement par Profil Matching du diffractogramme de la pastille d'oxyde frittée U-Pu 77-23, symétrie cubique avec $a = 5,45361$ (2) Å et $\chi^2 = 4,49$, A) Domaine angulaire : 5°-90°, B) Zoom : 28,0° – 28,8°

L'affinement du diffractogramme avec une phase de symétrie cubique conduit un paramètre de maille a égal à 5,45361 (2) Å et à une valeur de χ^2 égale à 5,10 (Tableau n° 55).

Echantillon	UO ₂ Leinders [172]	Pastille U-Pu oxyde fritté	PuO ₂ Yamashita [159]
Symétrie	Cubique	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm-3m$	$Fm\bar{3}m$
a (Å)	5,4713 (1)	5,45361 (2)	5,396 (1)
Volume (Å³)	163,78 (2)	162,200 (1)	157,1 (2)
Rp		2,57	
wRp		3,49	
χ^2		4,49	

Tableau n° 55 _ Résultat d'affinement par Pattern-Matching du diffractogramme de la pastille d'oxyde frittée U- Pu 77-23

Une fois le paramètre de maille de la phase cubique de l'oxyde connu, $a = 5,45361$ (2) Å, et la teneur en Pu mesurée par analyse ICP, $[Pu] / ([U] + [Pu]) = 22,5 \pm 0,7$ %, la stœchiométrie en oxygène de la phase oxyde peut être déterminée à l'aide de la relation de Philipponneau [Eq.39] [189].

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2+x}) = 5,470 - 0,074 y + 0,32 x \quad \text{Eq.39}$$

a , représente le paramètre de maille,

y , le rapport molaire $[Pu] / ([U] + [Pu])$ devant être compris entre $0 < y < 0,46$,

x , l'écart à la stœchiométrie en oxygène.

Avec $a = 5,454$ (1) Å et $y = 0,225$ (7), l'écart à la stœchiométrie en oxygène, x , est évaluée à $0,00 \pm 2$, conduisant à l'obtention d'une solution solide de formule chimique, $(U_{0,77 \pm 0,01}Pu_{0,23 \pm 0,01})O_{2,00 \pm 0,02}$.

Une solution solide présentant une stœchiométrie parfaite en oxygène a donc été obtenue.

À noter que l'obtention monophasique de la solution solide $(U_{0,77 \pm 0,01}Pu_{0,23 \pm 0,01})O_{2,00 \pm 0,02}$ est cohérente avec le diagramme ternaire U-Pu-O [178] (Figure n° 107).

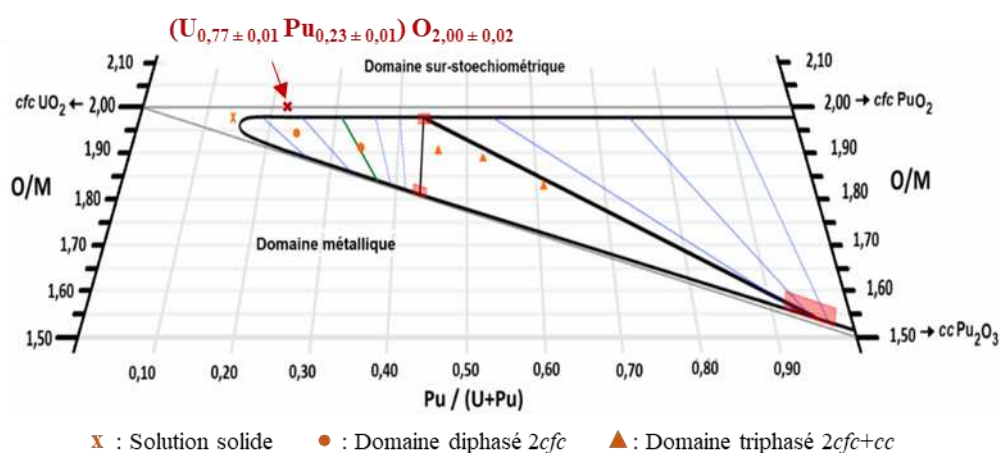


Figure n° 107 _ Représentation expérimentale de la zone UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 à température ambiante sur le diagramme ternaire U-Pu-O, tirée de Truphemus [178]

En effet, la solution solide obtenue au cours des travaux de cette étude se situe dans un domaine monophasé, associé à une phase oxyde cubique de type solution solide $(U_{1-y},Pu_y)O_{2-x}$.

L'obtention d'une solution solide devrait assurer une homogénéité très élevée de la répartition de la teneur en Pu dans la pastille frittée. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses élémentaires quantitatives ont été réalisées sur la coupe longitudinale de la pastille.

La Figure n° 108, A) présente les résultats des quatre cartographies élémentaires réalisées en U et en Pu. Les zones ont été choisies de manière éloignée afin d'être le plus représentatif possible de la distribution élémentaire au sein de la pastille (Figure n° 108, B).

Les résultats de cartographies élémentaires confirment la très forte homogénéité de répartition de la teneur en plutonium au sein de la pastille frittée. Les quatre zones étudiées ne présentent quasiment aucune zone de surconcentration en uranium ou en plutonium. **En outre, la teneur massique moyenne $Pu / (U + Pu)$ se situe autour de $22,8 \pm 1$ %.**

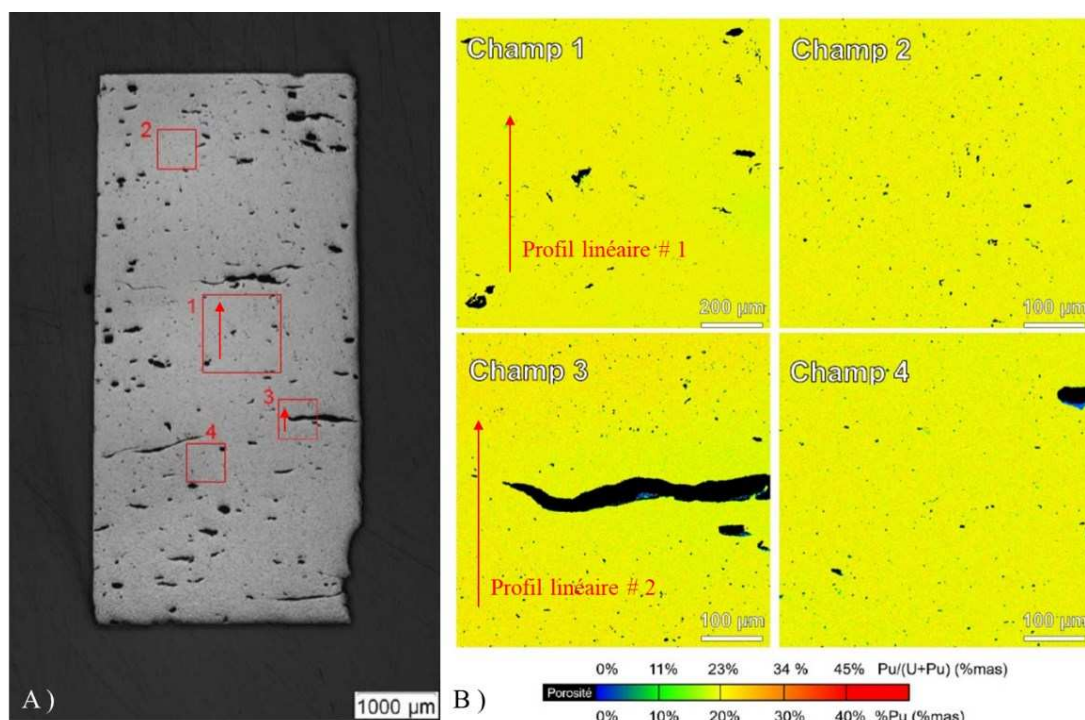


Figure n° 108 _ A) Positions des zones d'étude de cartographies élémentaires en U-Pu sur la pastille d'oxyde frittée et localisation des profils linéaires d'analyse élémentaire U-Pu (n°1 et n°2), B) Cartographies pseudo-quantifiées en U et en Pu enregistrées sur les différentes zones de mesure (champs 1, 2, 3 et 4)

À noter que cette valeur est très proche de celle déterminée par dosage ICP sur la poudre d'oxydes U- Pu dissoute en solution, $[Pu] / ([U] + [Pu]) = 22,5 \pm 0,7 \%$, et de la valeur introduite initialement en solution, $[Pu] / ([U] + [Pu]) = 23 \pm 1 \%$.

De plus, les deux profils linéaires d'analyse élémentaire réalisés sur les zones cartographiées n°1 et n° 3, corroborent une répartition très homogène de la teneur en Pu dans la pastille frittée (Figure n° 109).

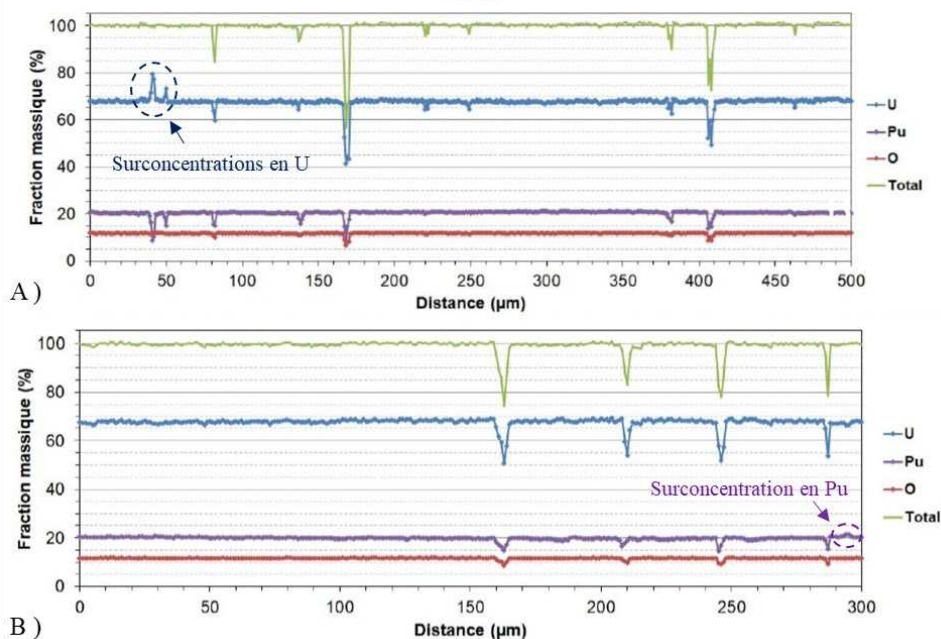


Figure n° 109 _ Fractions massiques en U, Pu et O et totale mesurées le long des profils linéaires A) #1 et B) #2

Quelques hétérogénéités ponctuelles sont à relever, de l'ordre de quelques micromètres. D'une part, l'étude de profil linéaire n°1 révèle deux surconcentrations en uranium avec une teneur massique Pu / (U + Pu) chutant autour de $10 \pm 1\%$ (Figure n° 109). D'autre part, une très faible surconcentration en plutonium a été observée au cours de l'étude du profil linéaire n°2, avec une teneur massique Pu / (U + Pu) proche de $24,5 \pm 1\%$.

Malgré la présence de quelques zones de taille micrométrique de faible sur- ou sous-concentration en Pu, la teneur en Pu est répartie de manière très homogène au sein de la pastille. Ce résultat est cohérent avec celui de l'analyse structurale, témoignant de l'obtention monophasique d'une solution solide, garantissant une très forte homogénéité de la répartition de la teneur en Pu à l'échelle atomique. Toutefois, il convient de noter que la technique de diffraction par rayons X ne permet pas la détection de phases cristallines minoritaires lorsque celles-ci sont très minoritaires dans l'échantillon (quelques pourcents massiques) [188]. **Ainsi, afin de confirmer le caractère monophasique de la solution solide, des caractérisations par spectroscopie Raman ont été entreprises sur la pastille frittée.**

La Figure n° 110, A) présente le spectre Raman moyen de la coupe longitudinale de la pastille frittée, calculé à partir de l'enregistrement de plusieurs spectres sur une zone d'acquisition de 3,5 mm x 3,5 mm. **Plusieurs bandes d'absorption sont détectables, à savoir, les bandes T_{2g} , 1 LO et 2 LO, attribuables à la présence d'une phase oxyde de type solution solide MO_2 [190].**

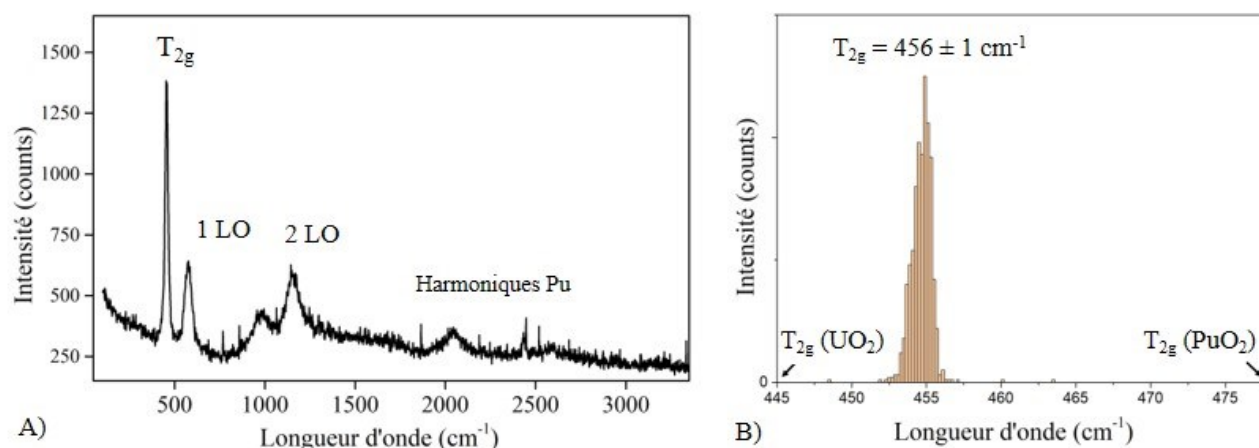


Figure n° 110 _ A) Moyenne des spectres Raman enregistrés sur la pastille d'oxyde frittée U-Pu 77-23 et B) Représentation de la distribution de la position de la bande T_{2g} des spectres Raman enregistrés

La Figure n° 110, B) présente la distribution moyenne de la position de la bande à T_{2g} comparée aux positions des bandes de T_{2g} des oxydes de référence UO_2 et PuO_2 , respectivement égales à 445 cm^{-1} et 478 cm^{-1} [191]. **La position de la T_{2g} expérimentale, située à $456 \pm 1\text{ cm}^{-1}$, se positionne entre celles des oxydes d' UO_2 et de PuO_2 , confirmant l'obtention d'une solution solide.**

De plus, la largeur de la distribution de la bande de la T_{2g} est fine, traduisant une grande homogénéité de la répartition de la teneur Pu au sein de la pastille.

Cette observation est confortée par une cartographie linéaire de la position de la bande à T_{2g} menée sur 3,5 mm de long (Figure n° 111, A). À l'exception de points aberrants attribuables à de la porosité, la position de la bande T_{2g} ne varie quasiment pas.

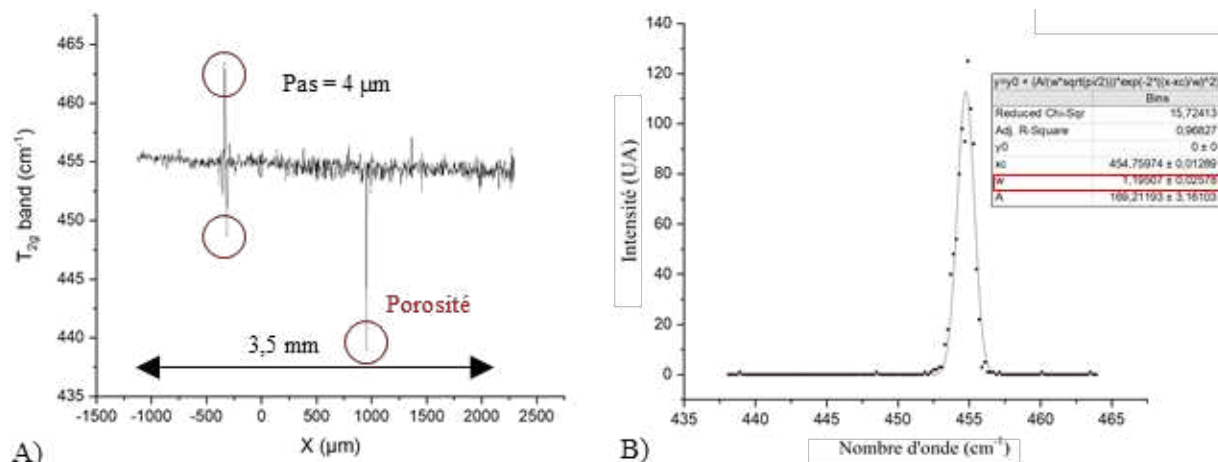


Figure n° 111 _ A) Cartographie linéaire de la position de la bande T_{2g} de la solution solide, B) Distribution moyenne de la position de la bande T_{2g} des spectres Raman enregistrés et calcul de la largeur à mi-hauteur : $1,20 \text{ cm}^{-1}$ (modélisation par loi gaussienne)

Une modélisation par une loi gaussienne de la distribution de la position expérimentale de la bande T_{2g} indique une largeur à mi-hauteur de $1,20 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ (Figure n° 111, B), ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude de la technique d'analyse, estimée à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Ainsi, les résultats de spectroscopie Raman confirment ceux obtenus par analyse structurale et par analyse élémentaire, la répartition de la teneur en Pu au sein de la pastille est parfaitement homogène.

En outre, d'après les travaux de Medyk [190], il existe une relation [Eq.40] reliant la position de la bande de T_{2g} et le pourcentage en Pu dans un oxyde mixte U-Pu avec une stœchiométrie en oxygène égale à $(U, Pu)O_{2,00}$.

$$w = h_2 - \left(\frac{5,47 - 0,00074 * \%Pu - h_3}{h_1} \right) \quad \text{Eq.40}$$

Avec $h_1 = (1,861 \pm 0,040) \times 10^{-2} \text{ cm}^{1/2}$,

$h_2 = 482,1 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$,

$h_3 = 5,3569 \pm 0,0024 \text{ Å}$.

À partir de l'[Eq.40] et de la position moyenne de la bande T_{2g} située à $454,8 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ sur la cartographie linéaire (Figure n° 111, B), la teneur en Pu mesurée par spectroscopie Raman est égale à 23,8 %. **Cette valeur est proche de celles déterminées par dosage ICP, % Pu = $22,5 \pm 0,7$ %, et par analyse élémentaire, % Pu = $22,8 \pm 1$ %.**

II.D. Comparaison des propriétés de la pastille frittée U-Pu ex-peroxo avec les autres voies de fabrication

Les Tableau n° 56 et Tableau n° 57 comparent respectivement les propriétés microstructurales des poudres d'oxydes employées pour la fabrication de pastilles frittées U-Pu et les principales caractéristiques physico-chimiques des pastilles frittées obtenues à partir de ces poudres d'oxydes.

Les pastilles auxquelles il est fait référence ont été obtenues soit par mélange de poudre d'oxydes selon le procédé type COCA, pour lequel l'oxyde d'uranium est obtenu par voie « humide » (conversion de l'ADU) et l'oxyde de plutonium est issu de la conversion par voie oxalique [188,192], soit par coconversion U-Pu par voie oxalique [177].

	Surface spécifique poudre d'oxydes	Taille moyenne des agglomérats	Taux de compaction géométrique	Référence
Peroxo	26,1 m ² ·g ⁻¹	5,95 µm	42 ± 1 %	Cette étude
Mélange type COCA	PuO ₂ 5,7 m ² ·g ⁻¹ UO ₂ 3 m ² ·g ⁻¹	PuO ₂ ~ 10 µm UO ₂ ~ 40-50 µm	63 ± 1 %	Noyau <i>et al.</i> [192]
Mélange type COCA	6,2 m ² ·g ⁻¹	PuO ₂ ~ 15 µm UO ₂ ~ 20 µm	Non-renseignée	Vauchy <i>et al.</i> [188]
Mélange type MIMAS	PuO ₂ (> 6 m ² ·g ⁻¹) UO ₂ (2 m ² ·g ⁻¹)	PuO ₂ ~ 10 µm UO ₂ ~ 20 µm	55 %	Guillet <i>et al.</i> [9] Vaudez <i>et al.</i> [30]
Oxalate	4 m ² ·g ⁻¹	200 µm	~ 50 %	Vaudez <i>et al.</i> [177]

Tableau n° 56 _ Propriétés microstructurales de la poudre d'oxydes U-Pu tirées de cette étude comparées avec celles de poudres d'oxydes U-Pu rapportées dans la littérature [9,30,177,188,192]

	Taux de densification géométrique / hydrostatique	Taille moyenne des grains	Homogénéité Pu / (Pu + U)	Référence
Peroxo	94,8 % / 96,4 %	7,94 µm	Excellente	Cette étude
Mélange type COCA	95,5 ± 0,4 %.	6,7 µm	Mauvaise (4 h palier) Bonne (24 h palier)	Noyau <i>et al.</i> [192]
Mélange type COCA	98,7 ± 0,3 %.	7 µm – 10 µm (4h palier)	Bonne (24 h palier)	Vauchy <i>et al.</i> [188]
Mélange type MIMAS	> 95 %	10 µm	Mauvaise	Guillet <i>et al.</i> [9]
Oxalate	97,9 %	7,2 µm	Excellente	Vaudez <i>et al.</i> [177]

Tableau n° 57 _ Caractéristiques physico-chimiques principales de la pastille frittée U-Pu tirées de cette étude et de pastilles frittées rapportées dans la littérature [9,177,188,192]

Ainsi, la taille de grains moyenne de la pastille frittée obtenue dans le cadre cette présente étude est comparable à celle des pastilles préparées par cobroyage de type COCA / MIMAS ou par coconversion oxalique [9,177].

De plus, le très haut degré d'homogénéité de la teneur Pu au sein de la pastille frittée U-Pu ex-peroxo est égale à celui de la pastille frittée U-Pu ex-oxalate.

Les niveaux d'homogénéité atteint par ces deux voies sont bien meilleurs que ceux atteints dans la pastille fabriquée par cobroyage mécanique COCA ou MIMAS dans des conditions de frittage relativement similaires.

II.E. Bilan d'élaboration de pastille d'oxyde frittée U-Pu

Le seul essai de fabrication de pastille d'oxyde frittée U-Pu a conduit à l'obtention d'une pastille frittée aux propriétés physico-chimiques intéressantes, cela sans optimisation des conditions expérimentales.

Un taux de densification élevé $\geq 95,5 \pm 1 \%$, une répartition gaussienne de la taille de grains centrée à 8 μm (proche de celles rapportées dans la littérature [9,177]) et une distribution cationique parfaitement homogène ont été mesurés sur la pastille frittée.

Ces caractéristiques ont été obtenues à partir du frittage d'une poudre d'oxydes U-Pu ayant été broyée manuellement pendant 10 minutes, sans optimisation de la granulométrie (tamisage/broyage avancé) et sans ajout d'additif (lubrifiant et porogène).

Cependant, la pastille d'oxyde frittée U-Pu présente quelques défauts notamment, la présence de fissures latérales et de macropores, de taille supérieure à 100 μm , répartis uniformément et radialement au sein de la pastille. Ces défauts peuvent être vraisemblablement réduits par une optimisation des conditions de fabrication, notamment au travers des étapes de pastillage et de pressage.

III. Bilan des travaux réalisés en systèmes mixtes H_2O_2 -U(VI)-An(IV)

Cette partie de l'étude a eu pour objectifs d'évaluer la coconversion U(VI)-An(IV) par voie peroxyde du point de vue de la précipitation (rendement, filtrabilité, respect de la stœchiométrie en actinide) et de la fabrication de pastilles (réactivité de la poudre, taux de densification et homogénéité cationique).

En système U-Pu, des rendements de précipitation très élevés, $R \geq 98 \%$, ont été obtenus jusqu'à une concentration initiale en acide nitrique de 2 M en utilisant un fort excès de peroxyde d'hydrogène, 53 équivalents, et une concentration élevée en U, d'environ 0,1 M. En employant une acidité nitrique initiale plus élevée, environ 3 M, le taux de précipitation de la studtite chute considérablement en dépit de l'emploi d'un fort excès en peroxyde d'hydrogène. En outre, la filtrabilité du précipité U-Pu se dégrade fortement lorsque l'acidité nitrique initiale est faible, environ 1 M, et quand le rapport molaire $[\text{Pu}] / ([\text{Pu}] + [\text{U}])$ croît. En système U-Th, des rendements de précipitation faibles pour le thorium sont observés. Une filtrabilité élevée est obtenue sur l'ensemble des précipités synthétisés avec différents rapports molaires $[\text{Th}] / ([\text{U}] + [\text{Th}])$ et à une acidité nitrique initiale de 1 M.

L'identification des sels de peroxyde d'An(IV) dans le mélange de précipités est délicate en raison de la détection majoritaire de studtite : seules les spectroscopies infrarouge et Raman témoignent de la présence des peroxo-nitrate d'An(IV) au travers de la détection des bandes caractéristiques des groupements nitrate. L'analyse UV-Vis solide permet également d'attester de la présence de sel de peroxyde de plutonium *via* la détection du Pu(IV). L'imagerie en électrons secondaires et les analyses granulométriques montrent la présence d'un mélange de particules de studtite et d'agglomérats de sels de peroxyde d'An(IV) de taille micronique. Les analyses élémentaires menées sur les précipités et les poudres d'oxydes montrent une répartition parfaitement homogène en cation An(IV).

Le processus de décomposition des précipités U-Pu est dirigé par des réactions endothermiques, caractéristiques de la décomposition de la studtite. Les pertes de masse observées sont cohérentes avec la somme des pertes de masses théoriques de studtite et de sel de peroxo-nitrate de Pu. La température d'obtention des oxydes est généralement de 550°C pour les atmosphères inerte (Ar) et réductrice ($\text{Ar} + \text{H}_2$ 5 %) et de 650°C dans le cas d'une atmosphère oxydante (air). Par ailleurs, la calcination du précipité U-Pu sous atmosphère oxydante ou inerte conduit à l'obtention d'un mélange d'oxydes U_3O_8 et de PuO_2 . Sous atmosphère réductrice, un mélange d'oxydes UO_{2+x} - PuO_2 ou $\text{UO}_{2,02}$ - ThO_2 est obtenu.

Le test de fabrication d'une pastille frittée U-Pu à partir de la poudre d'oxydes UO_{2+x} - PuO_2 a abouti à un résultat encourageant. Une pastille frittée a été obtenue avec un taux de densification élevé, $D_{\text{Th}} = 95 \pm 1 \%$, une homogénéité parfaite de la répartition de la teneur en Pu et une taille moyenne de grain similaire à celles observées sur des pastilles MOX issues de voies de fabrication conventionnelles. La teneur en Pu introduite initialement en solution a été conservée. Cependant, la pastille frittée présente des fissures et des macropores répartis uniformément et radialement au sein de la pastille.

***Conclusions générales
et perspectives***

Conclusions générales et perspectives

Parmi les voies de coconversion U-Pu qui s'inscrivent dans les perspectives d'amélioration du procédé de fabrication actuel du combustible MOX et du développement du multirecyclage Pu, la voie peroxyde est particulièrement intéressante. En effet, celle-ci présente de nombreux avantages tels que l'absence de carbone résiduel dans la poudre d'oxyde. Cependant, la partialité des connaissances en chimie des peroxydes de plutonium constitue un frein au développement technique de cette voie.

Cette étude a permis la **consolidation des connaissances des propriétés structurales et chimiques des peroxydes de plutonium et l'évaluation de la faisabilité de la coconversion U-Pu par voie peroxyde.**

Plus précisément, dans un premier temps, afin d'évaluer les rendements de précipitation du peroxyde de plutonium, la détermination des coefficients d'extinction molaires des complexes solubles de peroxyde de plutonium en milieu acide nitrique 2 M a été réalisée. Un suivi de la spéciation des ions Pu a permis de vérifier le pouvoir oxydoréducteur du peroxyde d'hydrogène, contribuant à la solubilité apparente du plutonium. Dans un second temps, les conditions opératoires de synthèse du sel de peroxyde de Pu(IV) permettant l'obtention d'un rendement de précipitation très élevé et d'un précipité de bonne filtrabilité ont été déterminées. Un rapport molaire $[H_2O_2] / [Pu]$ supérieur ou égal à 44, une concentration initiale en acide nitrique comprise entre 2 M et 3 M, et un temps de mûrissement d'une heure minimum sont recommandés pour réduire la solubilité apparente du plutonium dans les eaux-mères. De plus, le débit d'ajout de la solution de peroxyde d'hydrogène concentrée dans le milieu réactionnel ne doit pas être trop rapide afin de ne pas dégrader la filtrabilité du précipité, ni trop lent pour ne pas ralentir la cinétique de précipitation, une valeur de débit d'ajout de $12 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ constituant un bon compromis.

En accord avec la littérature, deux phases cristallines de sel de peroxyde de plutonium ont été mises en évidence. La concentration initiale en acide nitrique détermine la structure cristalline dans laquelle le sel précipite, cette dernière étant étroitement liée à la filtrabilité du sel. D'après les résultats d'indexation et d'affinement, les phases cristallines obtenues à 1 M, notée A, et à 3 M, notée B, pourraient correspondre respectivement aux phases cubique et hexagonale rapportées par la littérature. Les travaux d'indexation et d'affinement de la phase B ont été réalisés sur un sel de peroxyde de thorium isotype, les sels de peroxyde de plutonium de phase B étant trop faiblement cristallisés.

À partir des résultats de spectroscopie infrarouge et Raman, il a été mis en évidence que les deux sels correspondent à des composés de peroxo-nitrate de Pu(IV) hydraté. Les particules de sels de peroxyde de plutonium de phase A sont des agglomérats de taille nanométrique ayant une morphologie mal-définie tandis que la taille des agglomérats de phase B est centrée à $3 \mu\text{m}$ avec une morphologie de rose-des-sables. En outre, la calcination sous air des sels de peroxyde de Pu(IV) de phase A et B conduit à l'obtention de l'oxyde de plutonium à partir d'une température comprise entre 400 et 450°C .

Le processus de décomposition des sels de peroxy-nitrate de Pu(IV) semble suivre une succession de trois étapes endo-, exo- et endothermique associées aux départs de molécules d'eau, puis à la décomposition des groupements peroxyde et puis, à la décomposition des groupements nitrate potentiellement en concomitance avec la décomposition de groupements hydroxyle.

À la lumière des résultats acquis sur la précipitation des sels de peroxyde de plutonium, des expériences de synprécipitation avec le système U-Pu ont été menées. Il a été mis en évidence une réaction de synprécipitation de studtite et de sel de peroxyde de Pu. Pour une acidité nitrique initiale faible, 0,8 – 1 M, le précipité U-Pu présente une mauvaise filtrabilité, tandis que pour une acidité nitrique initiale élevée, 3 M, le rendement de précipitation de la studtite chute significativement. Néanmoins, à une acidité nitrique initiale de 2 M, des rendements de précipitation quantitatifs de l'U et du Pu et un précipité de bonne filtrabilité ont été obtenus. Ainsi, dans ces conditions optimisées, le rapport molaire $[Pu] / ([U] + [Pu])$ est conservé de la solution jusqu'à la poudre d'oxydes. Par ailleurs, les expériences de synprécipitation en système mixte U-Th à une acidité nitrique initiale de 1 M ont abouti à des rendements faibles pour le thorium, soulignant que le système U-Th n'est pas un analogue adapté à la modélisation de la précipitation du système U-Pu pour les conditions opératoires de cette présente étude.

D'après les études d'imagerie électronique et de granulométrie, le mélange des précipités de studtite et de peroxy-nitrate d'An(IV) est homogène. La studtite est détectée majoritairement par diffraction X, la présence du sel de peroxyde de Pu(IV) est confirmée par spectroscopie UV-Visible solide, infrarouge et Raman, au travers de la détection des bandes caractéristiques des groupements nitrate. De plus, la calcination des précipités sous atmosphère oxydante (air) et inerte (argon) conduit à l'obtention d'un mélange d'oxydes U_3O_8 et PuO_2 à partir de 650°C et 550°C respectivement. La calcination sous atmosphère réductrice ($Ar + H_2$ 5 %) conduit au mélange d'oxydes d' UO_{2+x} et de PuO_2 à partir de 550°C.

Le test de fabrication de pastille frittée à partir de la poudre d'oxydes UO_{2+x} et PuO_2 a donné lieu à un résultat encourageant. Une pastille frittée a été obtenue avec un taux de densification de 95 ± 1 %, corroboré par une analyse de la porosité surfacique moyenne d'environ 5 %. Une densification en deux étapes, pouvant être caractéristique d'un frittage réactif avec formation d'une solution solide, a été observée. L'homogénéité très élevée de la répartition de la teneur en Pu a été vérifiée par analyse élémentaire, par diffraction X et par spectroscopie Raman. Le rapport molaire Pu / (Pu + U) initialement introduit en solution a été retrouvé dans la pastille d'oxyde frittée. La taille moyenne de grains mesurée, 8 μm , est similaire à celles rapportées pour des pastilles frittées UOX et MOX issues de voies de fabrication conventionnelles. Néanmoins, la présence de fissures et de macropores, de taille supérieure à 100 μm , répartis uniformément et axialement au sein de la pastille, a été observée.

Ainsi, ces travaux de thèse ont permis à la fois d'enrichir les connaissances sur la chimie des peroxydes de plutonium et de démontrer la faisabilité de la coconversion U-Pu par voie peroxyde à l'échelle du laboratoire.

Les caractérisations réalisées sur les complexes solubles et sur les sels de peroxyde de plutonium ont permis, d'une part, de consolider les données de la littérature et d'autre part, de regrouper l'ensemble de ces données au sein d'une même base de travail. Néanmoins, cette base de données est loin d'être exhaustive et des études complémentaires devront être engagées pour approfondir les connaissances. À titre d'exemples, afin d'affiner les formules chimiques des sels de peroxyde d'actinide An(IV), des dosages chimiques des différents constituants des sels pourraient être entrepris. Parallèlement, les efforts de synthèse de monocristaux de peroxyde de thorium doivent être poursuivis. La résolution structurale du sel de peroxyde de thorium permettrait de confirmer sa formule chimique et de fournir des indications sur la structure du sel de peroxyde de plutonium de phase B isotype. D'un point de vue fondamental, l'identification des intermédiaires de calcination du peroxyde de plutonium représente une piste d'étude intéressante pour affiner le processus de décomposition proposé dans cette étude, se basant sur trois étapes successives non-concomitantes. En outre, afin de compléter les données de la littérature, des études paramétriques du rendement de précipitation de peroxyde d'An(VI) et d'An(IV) en fonction de l'acidité nitrique initiale et de l'excès en peroxyde d'hydrogène mériteraient d'être conduites.

Les essais de synprécipitation U-Pu réalisés au cours de cette étude menés dans des conditions optimisées permettent de répondre à la plupart des exigences d'un procédé de coconversion U-Pu. Cependant, des essais complémentaires sont nécessaires pour consolider les résultats obtenus en mode batch et afin de se placer dans des conditions opératoires plus proches de celles du cahier des charges industriel. Ainsi, une optimisation de l'excès en peroxyde d'hydrogène ainsi qu'une augmentation de la concentration en plutonium constituent des pistes d'études intéressantes. De plus, une transposition à une précipitation en mode continu représente beaucoup d'intérêts dans le cadre de l'optimisation des propriétés microstructurales du précipité (et donc *in fine* de l'oxyde). Elle offrirait, de plus, la possibilité de déterminer les cinétiques de croissance, de nucléation et d'agglomération des grains. Également, une amélioration des propriétés microstructurales pourrait être atteinte par l'étude de l'impact de la variation de certains paramètres de synthèse tels que l'ordre d'ajout et le débit d'ajout des réactifs ainsi que par la vitesse d'agitation du milieu réactionnel, le type de réacteur,

Enfin, d'un point de vue de la fabrication, l'obtention d'une pastille d'oxyde frittée U-Pu à partir d'une poudre d'oxydes U-Pu aux propriétés intéressantes constitue un travail pionnier méritant d'être poursuivi également. Plusieurs pistes d'études peuvent être envisagées pour tenter de réduire la présence des fissures et des macropores. D'une part, l'implémentation d'une étape de tamisage ou/et broyage pourrait être réalisée dans le but d'homogénéiser la distribution granulométrique de la poudre d'oxydes. Cette expérience permettrait également de déterminer si la présence de différentes porosités au sein de la pastille crue, imputable à l'utilisation d'une poudre d'oxyde agglomérée, contribue au phénomène de frittage différentiel. D'autre part, des tests de pastillage supplémentaires mériteraient d'être entrepris avec des pressions et des temps de compression différents ainsi qu'en employant un lubrifiant dans la poudre d'oxyde pour limiter les effets de cisaillement latéral avec la paroi de la matrice de pressage.

Annexes

Annexes

Sommaire des annexes

Annexe A (<i>Méthodes analytiques employées et conditions opératoires associées</i>)	183
Annexe B.1 (<i>Déterminations des coefficients d'extinction molaires des espèces de référence Pu^{4+}, Pu^{3+} et d'UO_2^{2+} à différentes acidités nitriques</i>).....	190
Annexe B.2 (<i>Méthodologie employée pour effectuer le retranchement d'un spectre UV-Vis d'une espèce de référence</i>).....	193
Annexe B.3 (<i>Méthodes de calcul employées pour déterminer les valeurs d'incertitude</i>).....	195
Annexe C.1 (<i>Volumes employés pour les essais de précipitation de sel de peroxyde de plutonium</i>).....	202
Annexe C.2 (<i>Valeurs de solubilité apparente du Pu par mesure UV-Vis et rendements de synthèse obtenus pour la série de synthèses Pu</i>)	203
Annexe D (<i>Résultats d'étude de filtrabilité des précipités de peroxyde de plutonium</i>).....	205
Annexe E.1 (<i>Diffractogrammes X enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium</i>).....	206
Annexe E.2 (<i>Suivi de l'amorphisation de la phase cristalline B du sel de peroxyde de plutonium au cours du temps</i>).....	206
Annexe F.1 (<i>Spectres Raman enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium</i>).....	209
Annexe F.2 (<i>Spectres infrarouge enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium</i>).....	211
Annexe G.1 (<i>ATG-DSC réalisées sur les précipités de peroxyde de plutonium</i>)	211
Annexe G.2 (<i>Méthodes de calcul employées pour déterminer la formule chimique empirique du sel de peroxyde d'An(IV) à partir d'ATG-DSC</i>).....	215
Annexe H.1 (<i>Conditions opératoires des séries d'expériences de synthèse de sel de peroxyde de thorium</i>).....	222
Annexe H.2 (<i>Valeurs de solubilité apparente du thorium par mesures ICP et de rendements de précipitation du sel de peroxyde de thorium de la seconde série de synthèses δ n°1 $\rightarrow$ n°6</i>).....	222
Annexe I (<i>Méthodes de croissance cristalline employées pour les synthèses monocristal du sel de peroxyde de thorium</i>)	229
Annexe J (<i>Caractéristiques des solutions mères employées et volumes employés lors des expériences de synprécipitation avec les systèmes U-Th et U-Pu</i>).....	236
Annexe K (<i>Valeurs de solubilité apparente du Pu par mesures UV-Vis et rendements de synthèse obtenus pour la série de synthèses U-Pu</i>)	240
Annexe L (<i>Valeurs de solubilité apparente du plutonium, de l'uranium et du thorium par mesures ICP ainsi que les rendements obtenus pour les séries de synthèse U-Pu et U-Th</i>).....	242
Annexe M (<i>Résultats d'étude de la filtrabilité des précipités des séries U-Pu et U-Th</i>).....	243
Annexe N (<i>Résultats des essais de fabrication de pastilles d'oxyde frittées U-Th</i>)	244

Table des figures Annexes

Figure A.1 _ Photographie du socle avec assiette métallique et du dôme couteau métallique.....	185
Figure A.2 _ Plaque DRX préparée sur monocristal de silicium avec une poudre d'oxydes U-Pu incorporée préalablement dans de la graisse en silicone.....	186
Figure A.3 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 1M, B) Droite d'étalonnage en Pu(IV) avec $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ et avec $\lambda_{\text{vallée}} = 494 \text{ nm}$	190
Figure A.4 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M, B) Droite d'étalonnage en Pu(IV) avec $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{vallée}} = 493 \text{ nm}$	191
Figure A.5 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{3+} en milieu acide nitrique 2M, B) Droite d'étalonnage en Pu^{3+} avec $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$ et avec $\lambda_{\text{vallée}} = 640 \text{ nm}$	191
Figure A.6 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis d'U(VI) en acide nitrique 1 M, B) Droite d'étalonnage en U(VI) avec $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ et avec $\lambda_{\text{vallée}} = 525 \text{ nm}$	192
Figure A.7 _ Spectre UV-Vis de la solution réactionnelle enregistré à $t = 1 \text{ min}$ après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron.....	193
Figure A.8 _ Exemple de retranchement excessif du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence sur le spectre expérimental enregistré après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron.....	194
Figure A.9 _ Exemple de retranchement insuffisant du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence sur le spectre expérimental enregistré après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron	194
Figure A.10 _ Spectre UV-Vis expérimental des eaux-mères de synthèse $\beta \text{ n}^\circ 2$ enregistré avec un facteur de dilution de 1 avec une cuve de 1 cm, spectre expérimental (trait plein noir), du résidu expérimental (trait plein orange) après avoir soustrait toutes les contributions déterminées par déconvolution manuelle : Pu^{4+} résiduel (trait en tiret vert), Pu^{3+} apparu (trait en tiret bleu), complexe marron (trait en tiret marron) et complexe rouge (trait en tiret rouge).....	203
Figure A.11 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur peroxydes de plutonium $\beta \text{ n}^\circ 1 \rightarrow \beta \text{ n}^\circ 18$, A) Effet de la température de synthèse ($10^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$), B) Impact de l'acidité nitrique initiale (1 – 3 M) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout ($0,5\text{-}10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), D) Effet du temps de mûrissement (10 min – 3 heures), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous	

vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pas de lavage, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ et $\text{EtOH-H}_2\text{O} = 10\text{-}100\text{-}90\text{-}0\% \text{ vol.}$)	206
Figure A.12 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 et β n°19, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)	207
Figure A.13 _ Suivi DRX de l'amorphisation de la phase cristalline B du peroxyde de Pu, essai α n°4, au cours du temps (1 jour jusqu'à 5 mois). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur le même échantillon pendant 5 mois et normalisés par rapport à l'intensité du pic de l'or et le décalage de hauteur corrigé.....	208
Figure A.14 _ Spectres Raman enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 $\rightarrow$ β n°18, A) Effet de la température de synthèse ($10^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$), B) Impact de l'acidité nitrique initiale ($1 - 3 \text{ M}$) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout ($0,5\text{-}10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), D) Effet du temps de mûrissement ($10 \text{ min} - 3 \text{ heures}$), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pass de lavage, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ et $\text{EtOH-H}_2\text{O} = 10\text{-}100\text{-}90\text{-}0\% \text{ vol.}$)	209
Figure A.15 _ Spectres Raman enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 et β n°19, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)	210
Figure A.16 _ Spectres infrarouge enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 $\rightarrow$ β n°18, A) Effet de la température de synthèse ($10^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$), B) Impact de l'acidité nitrique initiale ($1 - 3 \text{ M}$) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout ($0,5\text{-}10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), D) Effet du temps de mûrissement ($10 \text{ min} - 3 \text{ heures}$), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pas de lavage, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ et $\text{EtOH-H}_2\text{O} = 10\text{-}100\text{-}90\text{-}0\% \text{ vol.}$)	211
Figure A.17 _ Spectres infrarouge enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 et β n°19, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)	212
Figure A.18 _ ATG-DSC réalisées sous air jusqu'à 800°C avec une rampe $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec isotherme à 26°C pendant 30 minutes sur les peroxydes de plutonium β n°1 $\rightarrow$ β n°19, A) Effet de la température de synthèse ($10^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$), B) Impact de l'acidité nitrique initiale ($1 - 3 \text{ M}$) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout ($0,5\text{-}10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), D) Effet du temps de mûrissement ($10 \text{ min} - 3 \text{ heures}$), E) Effet de la solution de rinçage ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ et $\text{EtOH-H}_2\text{O} = 50\text{-}50\% \text{ vol.}$), F) Effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)	213
Figure A.19 _ ATG-DSC des précipités β n°1 et β n°6 (présence d'ions sulfate) sous air jusqu'à 1000°C , conditions d'acquisition de chauffe : 30 min à isotherme à $T = 26^\circ\text{C}$, puis rampe : $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	

jusqu'à 1000°C, code couleur : trait plein noir = signal TG, trait rouge = signal DSC, trait bleu = signal DTG.....	214
Figure A.20 _ Domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) en fonction de la concentration finale en acide, $[\text{HNO}_3]_{\text{finale}} = 1,5 \text{ M} - 4,3 \text{ M}$, pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Th(IV)}] = 45$, temps de mûrissement = 15 jours.....	227
Figure A.21 _ Représentations schématiques des protocoles des essais de synthèse de monocristaux par méthode de basculement de solvant, A) Par diffusion gazeuse et B) Par ajout lent direct de vitesse contrôlée.....	229
Figure A.22 _ Représentations schématiques des protocoles de synthèse par ajout lent des réactifs ..	230
Figure A.23 _ Comparaison des diffractogrammes de la poudre de référence δ n°7 et des poudres obtenues par double ajout lent sans agitation et avec agitation des réactifs	231
Figure A.24 _ Représentation schématique du protocole de synthèse en cellule de diffusion 3 compartiments	231
Figure A.25 _ Comparaison des diffractogrammes du précipité de référence δ n°7 et de la poudre obtenue lors de l'essai n°3 réalisé en cellule de diffusion ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,667 \text{ M}$, $[\text{Th(IV)}] = 0,067 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Th(IV)}] = 40$, $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1 \text{ M}$).....	232
Figure A.26 _ Représentation schématique du protocole des essais de synthèse de monocristaux par évaporation.....	234
Figure A.27 _ Comparaison des diffractogrammes du précipité de référence δ n°7 et de la poudre recristallisée à une acidité nitrique initiale de 2,6 M par évaporation dans les eaux-mères de la série n°4 d'expériences de synthèse de poudre de peroxyde de Th(IV).....	234
Figure A.28 _ Monocristaux potentiels apparus lors de l'évaporation des eaux-mères issues de la précipitation de poudre de peroxyde-chlorure de Th(IV) (essai δ n°9) après 6 jours à l'air libre, A) Monocristal fin de forme rectangulaire et B) Monocristal sous forme de plaquette.....	235
Figure A.29 _ Comparaison visuelle des pastilles d'oxyde U-Th issues des expériences ζ n°2 et ζ n°3, Pastille U-Th 75-25 crue (A) et frittée (B), Pastille U-Th 50-50 crue (C) et frittée (D)	245
Figure A.30 _ Photographies des fissures apparues sur pastilles d'oxyde frittées, A) U-Th 75-25, et B) U-Th 50- 50.....	245
Figure A.31 _ Diffractogrammes d'échantillons de pastilles d'oxyde frittées U-Th 75-25 et U-Th 50- 50	246

Table des tableaux Annexes

Tableau A.1 _ Erreurs maximales tolérées pour micropipette Research plus monocanal [194]	195
Tableau A.2 _ Incertitudes des densités optiques corrigées des différentes espèces solubles de plutonium	197
Tableau A.3 _ Incertitudes sur les concentrations en complexe soluble de peroxyde de Pu déterminées par bilan de matière en plutonium	198
Tableau A.4 _ Récapitulatif des incertitudes des coefficients d'extinction molaires des différentes espèces solubles de plutonium.....	199
Tableau A.5 _ Incertitudes sur les concentrations des complexes solubles de peroxyde de Pu déterminées par densité optique corrigée	200
Tableau A.6 _ Concentrations des espèces solubles en Pu dans les eaux-mères de synthèse de l'essai de référence β n°1 et rendement de précipitation	201
Tableau A.7 _ Volumes et concentrations des solutions mères ajoutées dans le réacteur dans le cadre des synthèses de la série de peroxyde de plutonium β	202
Tableau A.8 _ Répartition isotopique de plutonium dans la solution mère de Pu(IV) stabilisée en milieu acide nitrique 2 M	203
Tableau A.9 _ Concentrations des espèces solubles en Pu dans les eaux-mères de synthèse et rendements de précipitation de la série de synthèses Pu β , TM = Temps de Mûrissement, t = temps	204
Tableau A.10 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés pour la série β , DA = Débit d'Ajout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur, TM = Temps de Mûrissement, Centrifugation = $14\,000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}\ 2*5\text{ min}$, SL = Solution de Lavage, TS = Temps de séchage	205
Tableau A.11 _ Conditions opératoires de la première série de synthèses paramétriques de peroxyde de thorium	222
Tableau A.12 _ Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais δ n°1 $\rightarrow$ n°6.....	223
Tableau A.13 _ Conditions opératoires des essais δ n°1 $\rightarrow$ δ n°6, gras = changement d'une condition expérimentale	223
Tableau A.14 _ Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais de synthèse de peroxyde de Th(IV), δ n°7, δ n°8 et δ n°9	224
Tableau A.15 _ Conditions opératoires des essais de synthèse de peroxyde de Th(IV), δ n°7 à δ n°9, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale	225

Tableau A.16 _ Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais de la quatrième série de synthèse de peroxyde de Th(IV).....	226
Tableau A.17 _ Conditions opératoires de la quatrième série de synthèse de peroxyde de Th(IV),* = acidité mesurée par dosage acido-basique au bout de deux semaines de mûrissement	226
Tableau A.18 _ Valeurs de solubilité apparente en Th dans les eaux-mères de précipitation de la série δ (δ n°1 $\rightarrow$ δ n°6) mesurées par analyse ICP et de rendement de précipitation	228
Tableau A.19 _ Récapitulatif des conditions opératoires des essais de synthèse monocristal de sel de peroxyde de Th(IV) en cellule de diffusion	233
Tableau A.20 _ Estimations des valeurs d'acidité totale et libre générée par les réactions de précipitation dans le cadre des synthèses en système mixte U-An(IV), dans le cas de l'obtention de rendements de précipitation quantitatifs	237
Tableau A.21 _ Volumes ajoutés des solutions mères lors des essais des séries U-Pu (γ) et U-Th (ζ), V. = Volume.....	238
Tableau A.22 _ Concentrations des espèces solubles de Pu dans les surnageants de synthèse mesurées par analyse UV-Visible et rendements de précipitation de la série U-Pu γ , t = temps.....	241
Tableau A.23 _ Solubilités apparentes de l'U et du Pu dans les eaux-mères par mesures ICP et rendements de précipitation de la série de synthèses U-Pu γ , TM= temps de mûrissement, * = échantillon prélevé dans le filtrat à jour + 2 après filtration.....	242
Tableau A.24 _ Solubilités apparentes de l'U et du Th dans les eaux-mères par mesures ICP et rendements de précipitation de la série de synthèses U-Th ζ , TM= temps de mûrissement, * = échantillon prélevé dans le filtrat à jour + 1 après filtration.....	242
Tableau A.25 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés par les masses de précipité obtenues pour la série U-Pu γ	243
Tableau A.26 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés par les masses de précipité obtenues pour la série U-Th ζ	243
Tableau A.27 _ Tableau récapitulatif des taux de compaction et de densification des pastilles U-Th crues et frittées et des réductions de volume et en masse observées après frittage.....	245
Tableau A.28 _ Résultats d'affinement Pattern-Matching des diffractogrammes des échantillons de pastille frittée U-Th 75-25 et U-Th 50-50.....	247

Annexe A

Méthodes analytiques employées et conditions opératoires associées

- **Spectroscopie UV-Visible**

Pour les expériences de synthèse des complexes solubles de peroxyde de plutonium, les mesures de l'absorbance de la solution sont réalisées avec un spectrophotomètre *Schimadzu UV-Vis-Nir 3101P* avec une résolution de $\pm 0,2$ nm de manière directe au travers d'un module spécifique à vitres transparentes, au laboratoire L18 de l'installation Atalante. Les acquisitions ont été menées sur la gamme spectrale 350 nm – 900 nm avec un pas de 0,5 nm dans des cuves en Quartz de 0,1 à 1 cm de longueur.

Pour les expériences de synthèse du sel de peroxyde de plutonium, les mesures de l'absorbance des eaux-mères sont réalisées avec un spectrophotomètre *Varian Cary 6000i* avec une résolution de $\pm 0,2$ nm de manière déportée avec des fibres optiques de 10 mètres, au laboratoire L15 de l'installation Atalante. Les acquisitions ont été menées sur la gamme spectrale 350 nm – 900 nm avec un pas de 1 nm dans des cuves en PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) de 1 cm de longueur.

Pour les analyses du spectre UV-Visible solide de poudre à base de précipité de peroxyde de plutonium, les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre *Schimadzu UV-Vis-Nir* avec une résolution de $\pm 0,2$ nm de manière directe avec un dispositif spécialement conçu dans ce but, au laboratoire L18 de l'installation Atalante. Les acquisitions ont été menées en mode transmittance sur la gamme spectrale 350 nm – 900 nm avec un pas de 0,5 nm. Les précipités ont été confinés préalablement dans du scotch transparent de marque 3M.

- **Spectroscopie Raman**

Les acquisitions des spectres Raman sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées avec un appareil Raman Dilor XY800 équipé d'un laser Krypton ($\lambda = 647,1$ nm) à l'université de Lille. L'échantillon est analysé avec une puissance d'environ 5 mW. Le spectre Raman a été construit à partir de la somme de quatre acquisitions de 180 secondes avec une configuration d'irradiation macroscopique pour augmenter la surface exposée au faisceau. La gamme spectrale étudiée s'étend de 350 à 1700 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} .

Les acquisitions des spectres Raman sur les précipités de peroxyde de plutonium ont été réalisées sur un spectromètre Horiba-Jobin Yvon LabRam HR Evolution équipé d'un laser Nd :YAG ($\lambda = 532$ nm) au laboratoire LN1 de l'installation Atalante. La puissance initiale du μ -faisceau est modulée à 1 %, correspondant à une puissance d'environ 3 mW. Le spectromètre Raman est couplé à un poste de mesure externe (Optique Peter) en B-à-G par fibre optique. L'interface est équipée d'un microscope confocal avec un objectif permettant un grandissement x20 et l'analyse d'une surface de 3 μm^2 . L'incertitude instrumentale est estimée à 1 cm^{-1} .

Les acquisitions ont été menées sur une gamme spectrale de 300 à 2000 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} et avec un temps d'acquisition variant de 60 à 1800 secondes. Des temps d'acquisition courts (60-120 sec) sont recommandés afin de ne pas dégrader l'intégrité physico-chimique de l'échantillon.

Les acquisitions des spectres Raman sur la pastille frittée d'oxyde U-Pu ont été réalisées avec un spectromètre Raman iHR-320 de Horiba équipé d'un laser vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$) avec une puissance de 0,8 mW au laboratoire L26 de l'installation Atalante. Le spectromètre est couplé à un poste de mesure externe en B-à-G par fibre optique. L'interface est composée d'un microscope permettant l'observation de l'échantillon avec plusieurs grossissements (x2,5, x10, x20, x50). L'incertitude instrumentale est estimée à 1 cm^{-1} . Les acquisitions ont été menées sur une gamme spectrale de 150 à 3400 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} et un temps d'acquisition de 1200 secondes.

- **Spectroscopie infrarouge**

Les acquisitions des spectres infrarouge sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum TwoTM à double faisceau à transformée de Fourier (FT) équipé d'une cellule de réflectance totale atténuée (ATR) avec un cristal diamant à l'université de Lille. Les acquisitions ont été menées sur la gamme spectrale de 500 à 4000 cm^{-1} avec un pas de 4 cm^{-1} .

Les acquisitions des spectres infrarouge sur les précipités de peroxyde de plutonium ont été réalisées avec un spectromètre Infrarouge Vertex 70 de Bruker Optics à transformée de Fourier (FT) à double faisceau, équipé d'une cellule ATR avec un cristal diamant au laboratoire LN1 sur l'installation Atalante. La mesure est déportée en B-à-G. Les acquisitions ont été menées sur la gamme spectrale de 600 à 4000 cm^{-1} avec un pas de 4 cm^{-1} .

- **Diffraction des rayons X sur poudre**

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) menées sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration θ - θ , équipée d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire Bruker LYNX EYE à l'université de Lille. Les acquisitions ont été menées de 5° à 60° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 0,5 sec. Le précipité est broyé et puis déposé sur le porte-échantillon en verre dépoli à l'endroit du dépôt. La surface de l'échantillon est arasée à l'aide d'une lame de verre.

Les analyses par diffraction des rayons X haute température (DRX-HT) menées sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker AXS D8 équipé d'une anticathode en cuivre et d'un détecteur PSD (Position Sensitive Detector) de type Vantec à l'université de Lille. L'échantillon est placé dans une chambre Anton Parr HTK 1200N. La poudre d'échantillon est disposée sur un support en alumine recouvert d'une feuille d'or lors d'une calcination sous atmosphère réductrice. Le débit de gaz est de 5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les paramètres d'acquisition sont une gamme angulaire de 5° à 60° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage de 0,5 sec sur une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 725°C , avec un diffractogramme enregistré pour chaque élévation de 25°C .

Les analyses DRX réalisées sur les précipités de peroxyde de plutonium et les poudres d'oxyde avec du plutonium ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance en configuration θ - 2θ équipé d'une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$) et d'un détecteur de type linéaire Bruker LYNX EYE aux laboratoires L15 et L7 de l'installation Atalante. Les acquisitions ont été menées de 5° à 80° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage allant de 0,5 à 1 seconde. De manière générale, la fonctionnalité « Auto-Repeat » était activée pour augmenter le rapport signal sur bruit, plusieurs cycles (environ 3) étant réalisés.

Plusieurs méthodes de préparation de la plaque DRX ont été utilisées selon sa nature chimique de l'échantillon.

○ *Méthode n°1 : Assiette en métal avec mélange de colle extra-forte*

Dans le cas où l'appareil Bruker D8 Advance n'est pas doté d'un système d'accostage type BAG (laboratoire L15), les poudres d'oxydes à base de Pu sont confinées dans de la colle extra-forte déposée sur une assiette métallique.

Environ 30 mg de poudre sont mélangés avec 10 mg d'étalon or (pur à 99,96%, Alfa Aesar) dans un creuset avec un pilon. Le mélange homogène des poudres est ensuite versé dans un Eppendorf (petit conteneur plastique de 2 mL) contenant environ 120 mg de colle extra-forte liquide et puis, 50 μL d'acétone est ajouté pour fluidifier le mélange.

Une fois le mélange homogénéisé, la mixture est alors déposée sur une assiette métallique et séchée une nuit en atmosphère B-à-G avant d'être sortie (Figure A.1). Après contrôle radiologique, l'assiette est disposée sur un socle support avec un dôme-couteau métallique étanche transparent aux rayons X.



Figure A.1 _ Photographie du socle avec assiette métallique et du dôme couteau métallique

Du fait de l'utilisation d'acétone dans la procédure de confinement de l'échantillon, cette méthode ne convient pas pour les poudres à base de peroxyde de plutonium, en raison de la forte réactivité du peroxyde d'hydrogène avec l'acétone.

○ Méthode n°2 : Support monocristal de silicium avec graisse 100% silicone

Dans le cas où l'appareil Bruker D8 Advance est doté d'un système d'accostage type BAG (laboratoire L7), la graisse silicone « *Bluestar Silicones, modèle : 70 428* » est utilisée pour confiner l'échantillon de peroxyde de plutonium sur un monocristal de silicium.

Environ 20 - 25 mg de poudre sont mélangés avec 10 mg d'étalon or (pur à 99,96%, Alfa Aesar) dans un creuset. Le mélange des poudres est homogénéisé par broyage. Une très faible quantité de graisse en silicone (quelques mg) est ajoutée au creuset.

Une fois le mélange de poudres incorporé à la graisse, celle-ci est étalée à l'aide d'une spatule sur une plaque DRX composée d'un monocristal de silicium. La graisse est répartie uniformément sur la zone d'irradiation des rayons X (Figure A.2).



Figure A.2 _ Plaque DRX préparée sur monocristal de silicium avec une poudre d'oxydes U-Pu incorporée préalablement dans de la graisse en silicone

- **Traitement des diffractogrammes – Procédures d'affinement Pattern-Matching/Rietveld**

Le logiciel DIFFRAC EVA a été utilisé pour effectuer notamment la correction de la hauteur de l'échantillon et éventuellement l'élimination de la raie $K\alpha_2$ sur les diffractogrammes enregistrés. Les affinements LeBail - Pattern-Matching ou Rietveld ont été réalisés avec l'aide du logiciel « Fullprof Suite ».

L'affinement par la méthode LeBail - Pattern-Matching s'appuie sur l'ajustement de plusieurs paramètres tels que la contribution du fond continu, les paramètres de décalage de hauteur de l'échantillon et point zéro, les paramètres de maille des phases considérées et les paramètres de profils (facteur de forme et largeur à mi-hauteur). Les objectifs sont d'obtenir une valeur de χ^2 la plus proche de 1 et une faible valeur de $R_{wp} < 10$. Ces deux paramètres permettent de juger de la validité de l'affinement.

L'affinement par la méthode Rietveld est plus approfondie que celle par méthode précédente. Cette méthode repose sur l'ajustement des paramètres étudiés par la méthode LeBail- Pattern-Matching et sur les paramètres de facteur d'échelle associées aux différentes phases considérées ainsi que sur leurs positions atomiques.

- **Analyses thermogravimétriques**

Les analyses thermogravimétriques (ATG) menées sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées sur un appareil SETARAM TG 92 pouvant être couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER OMNISTAR (MS) ou avec un appareil de d'analyse thermique différentielle (TD) à l'université de Lille. De manière générale, les conditions d'acquisition correspondent à une rampe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante (isotherme de 30 minutes à température ambiante) jusqu'à 800°C - 1000°C . La vitesse de redescente en température est fixée par l'inertie de l'appareil.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) menées sur les précipités de peroxyde de plutonium ont été réalisées sur un appareil NETZSCH STA 449 couplé à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) au laboratoire L15 de l'installation ATALANTE. De manière générale, les conditions d'acquisition correspondent à une rampe en température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de l'ambiante (isotherme de 30 minutes à 26°C) jusqu'à 800°C - 1000°C . La vitesse de redescente en température est fixée par l'inertie de l'appareil.

- **Analyses élémentaires à couplage inductif ICP**

Les analyses ICP des eaux-mères des essais de précipitation de peroxyde de thorium ont été réalisées sur un équipement ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) de marque Agilent 5100 à double visée à l'université de Lille. Les analyses ont été effectuées après dilution des échantillons par 1750 dans de l'acide nitrique 1 % massique. La concentration requise pour caractérisation doit être inférieure à 40 ppm.

Les analyses ICP des eaux-mères des essais de précipitation de peroxyde de plutonium et d'uranium ont été effectuées sur des appareils ICP-OES de marque Varian VISTA Pro et ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) de marque Perkin Elmer Optima 3300 DV à l'installation Atalante. Les analyses ont été effectuées après dilution de 5 à 25 dans de l'acide nitrique 1 M. Les étalons sont préparés à partir de solutions standards certifiées à $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

- **Granulométrie**

Les analyses granulométriques des précipités et des poudres d'oxydes ont été réalisées sur un appareil SPRAYTEC de marque MALVERN au laboratoire L15 de l'installation Atalante.

Pour l'analyse de précipité de peroxyde de plutonium, un faible volume d'échantillon (1 mL) est prélevé dans la suspension du réacteur juste avant l'étape de filtration. Cet extrait est dilué dans environ 100 mL d'une solution acidifiée à la même valeur que celle utilisée pour la synthèse, exempte d'additif. Les mesures sont alors réalisées en cellule liquide avec un temps de comptage d'environ 5-10 minutes.

Dans le cas de l'analyse d'une poudre d'oxyde avec du plutonium, une faible fraction d'oxyde (20 mg) est placée en solution aqueuse sous ultrason pendant une dizaine de minutes.

Ensuite, l'échantillon est dilué dans environ 100 mL d'eau avec une goutte de dispersant (Dolapix CE 64) avant d'être analysé en cellule liquide. Un temps de comptage similaire de 5-10 minutes étant employé.

- **Analyse BET**

Les analyses de la surface spécifique des poudres d'oxydes U-Pu et U-Th ont été réalisées sur un appareil de marque GEMINI au laboratoire L15 de l'installation Atalante. L'appareil est calibré à partir de standards de poudre de carbone de surface spécifique connue.

Dans le cas de cette présente étude, une quantité de poudre d'oxydes d'un gramme était employée. Après un dégazage sous vide à environ 200°C permettant d'éliminer l'humidité résiduelle, la poudre d'oxyde est mise en présence d'azote à une température de 77 K.

Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote ($16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), l'appareil mesure alors le volume d'azote adsorbé par l'échantillon qui lui permet ensuite de calculer la surface spécifique de ce celui-ci *via* la théorie BET (Brunauer, Emmett, Teller).

- **Microscopie électronique à balayage**

Les échantillons de poudre ont été préparés par dépôt et fixation sur scotch carbone, lui-même collé sur un porte-échantillon métallique. Les scotchs avec les échantillons étaient ensuite métallisés en surface avec de l'or pendant une dizaine de minutes.

Les analyses MEB menées sur les précipités de peroxyde de thorium ont été réalisées sur un appareil HITACHI S-3400N à filament tungstène à l'université de Lille. Les micrographies ont été enregistrées avec deux types de détecteur, il s'agit d'un détecteur standard Everhart-Thornley pour les électrons secondaires (SE) et d'électrons rétrodiffusés haute sensibilité à 5 segments (BSE). Les analyses ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 5 mm.

Les analyses MEB menées sur les précipités de peroxyde de plutonium ou sur les poudres d'oxyde à base de plutonium ont été réalisées avec un appareil ZEISS SUPRA-55 doté d'une cathode de tungstène ainsi qu'un canon à émission de champ (FEG) au laboratoire L6 de l'installation Atalante. Les micrographies ont été enregistrées avec deux types de détecteurs : un détecteur de type Everhart- Thornley pour les électrons secondaires (SE) et un détecteur de type In-Lens. La tension d'accélération est comprise entre 7,5 et 10 kV avec une distance de travail d'environ 9 mm.

Les analyses élémentaires des précipités et des poudres d'oxyde à base de plutonium ont été réalisées sur ce même appareil (ZEISS SUPRA-55) à l'aide d'une microanalyse EDS (Spectromètre Dispersif en Energie) avec une tension d'accélération plus forte, 20 kV, et avec une distance de travail de 10 mm.

- **Cartographie élémentaire sur oxyde U-Pu pastille frittée**

Les analyses de cartographie élémentaire effectuées sur la pastille frittée d'oxyde U-Pu ont été réalisées avec une microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100 équipée d'un filament au tungstène au laboratoire L26 de l'installation ATALANTE.

La microsonde est dotée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) permettant la détection d'éléments allant du béryllium à l'uranium. Les analyses ont été effectuées à 20 kV aux raies $U\text{ M}\alpha$, $Pu\text{ M}\alpha$ et $O\text{ K}\alpha$ en électrons secondaires.

Les étalons pour l'uranium et l'oxygène sont une pastille UO_2 et une pastille de PuO_2 pour l'étalon de plutonium. Les acquisitions ont été faites sur des champs allant de 0,2 à 1 mm² avec une résolution horizontale et verticale de 1 μm (déplacement de la platine), soit une surface sondée de 1 μm^2 , et avec un temps par pas de 20 ms.

Afin de s'affranchir des effets de surface, la pastille d'oxyde frittée a été préalablement confinée dans une matrice en poly-époxyde et puis tronçonnée et polie avec un gradient de disques abrasifs en SiC. Avant analyse à la microsonde, l'échantillon est décontaminé et métallisé au carbone.

- **Dilatométrie**

L'étude du taux de retrait en fonction de la température lors de l'étape de frittage de la pastille d'oxydes U-Pu a été réalisée sur un appareil NETZSCH DIL 402C sous flux d'argon hydrogène légèrement humidifié (200 ppm d'eau) à un débit de 24 L·h⁻¹ au laboratoire L7 de l'installation Atalante. Un palpeur est mis en contact avec la pastille crue tout le long du protocole de frittage, permettant de suivre le retrait en fonction du temps et de la température.

De plus, la teneur en O_2 , imposée à l'entrée du dilatomètre, $pO_2 = 2,5 \times 10^{-27}$ atm, a été mesurée en sortie au cours du frittage. L'analyse a consisté en un traitement thermique de la pastille crue de la température ambiante jusqu'à 1700°C avec une rampe de 2°C · min⁻¹, suivi d'un palier à 1700°C pendant 4 heures, suivi d'une rampe de descente fixée à 6°C·min⁻¹.

Annexe B.1

Déterminations des coefficients d'extinction molaires des espèces de référence Pu^{4+} , Pu^{3+} et d'UO_2^{2+} à différentes acidités nitriques

• Pu^{4+} en milieu acide nitrique 1 et 2 M

Dans le cadre de cette présente étude, une solution mère de Pu^{4+} stabilisée en acide nitrique 2 M a été employée. Le contrôle de la concentration en Pu de la solution mère a été réalisé par analyse ICP, la concentration trouvée est $[\text{Pu}^{4+}] = 0,311 \pm 0,003 \text{ M}$.

Une série d'étalons a été préparée par dilution graduelle de la solution mère de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 1 M. À partir de l'enregistrement des spectres UV-Vis des différents étalons (Figure A.3, A), une courbe d'étalonnage a été établie (Figure A.3, B). Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{4+} a été estimé à partir de la régression linéaire de la droite d'étalonnage.

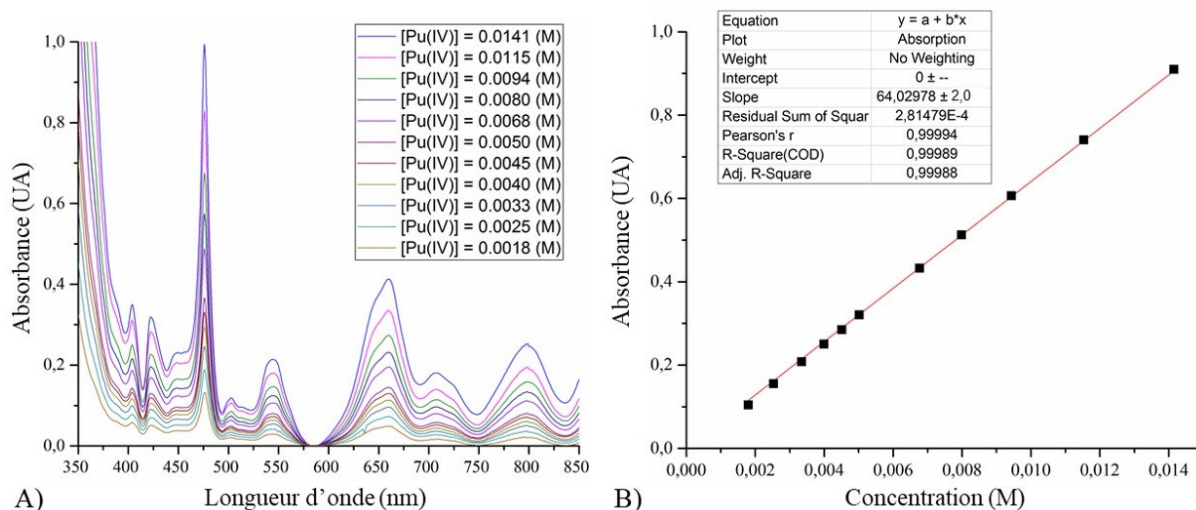


Figure A.3 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 1M, B) Droite d'étalonnage en Pu^{4+} avec $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ et avec $\lambda_{\text{vallée}} = 494 \text{ nm}$

Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{4+} en milieu acide nitrique 1 M à $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ [131] est égal à $64 \pm 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (incertitude calculée sur la pente de la droite d'étalonnage = 3%).

Une seconde courbe d'étalonnage a été réalisée à partir d'une dilution graduelle de la solution mère de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M.

Pour des raisons de contraintes de temps, seulement trois solutions diluées ont été réalisées (Figure A.4, A). A partir de l'enregistrement des spectres UV-Vis des différents étalons, une courbe d'étalonnage a été établie (Figure A.4, B). Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{4+} a été estimé à partir de la régression linéaire de la droite d'étalonnage.

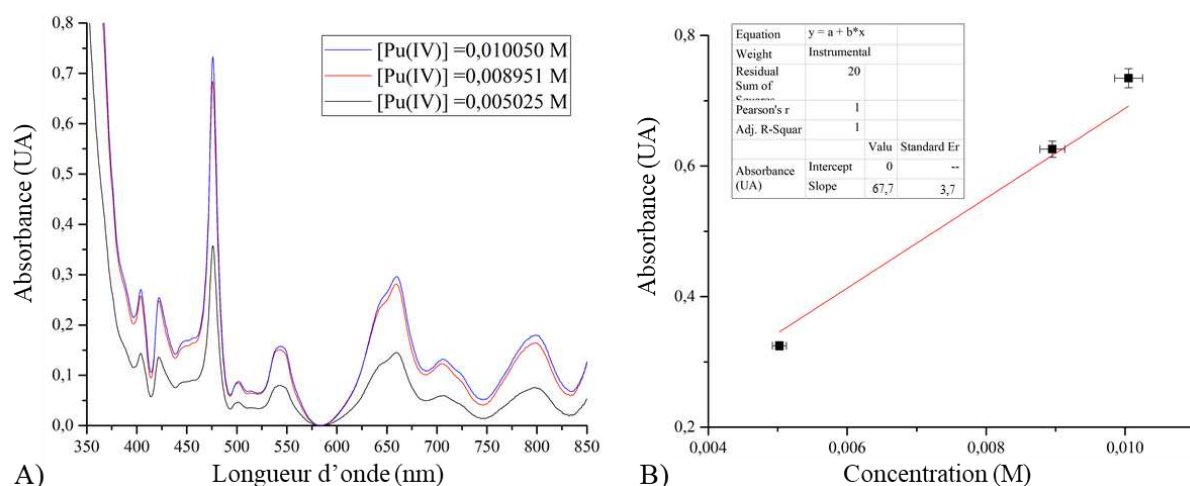


Figure A.4 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M, B) Droite d'étalonnage en $Pu(IV)$ avec $\lambda_{max} = 476$ nm et $\lambda_{vallée} = 493$ nm

Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{4+} en milieu acide nitrique 2 M à $\lambda_{max} = 476$ nm [131] est égal à $67,7 \pm 3,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (incertitude calculée sur la pente de la droite d'étalonnage = 6 %).

• Pu^{3+} en milieu acide nitrique 2 M

Des solutions diluées de Pu^{3+} ont été obtenues à partir de l'ajout de plusieurs équivalents de nitrate d'hydroxyle amine (NHA) dans des solution diluées de $Pu(IV)$ en milieu acide nitrique 2 M.

À partir de l'enregistrement des spectres UV-Vis des différents étalons en Pu^{3+} (Figure A.5, A), une droite d'étalonnage a été établie en milieu en acide nitrique 2 M (Figure A.5, B). La contribution du Pu^{4+} résiduel en solution a été soustraite. Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{3+} a été estimé par la régression linéaire de la droite d'étalonnage.

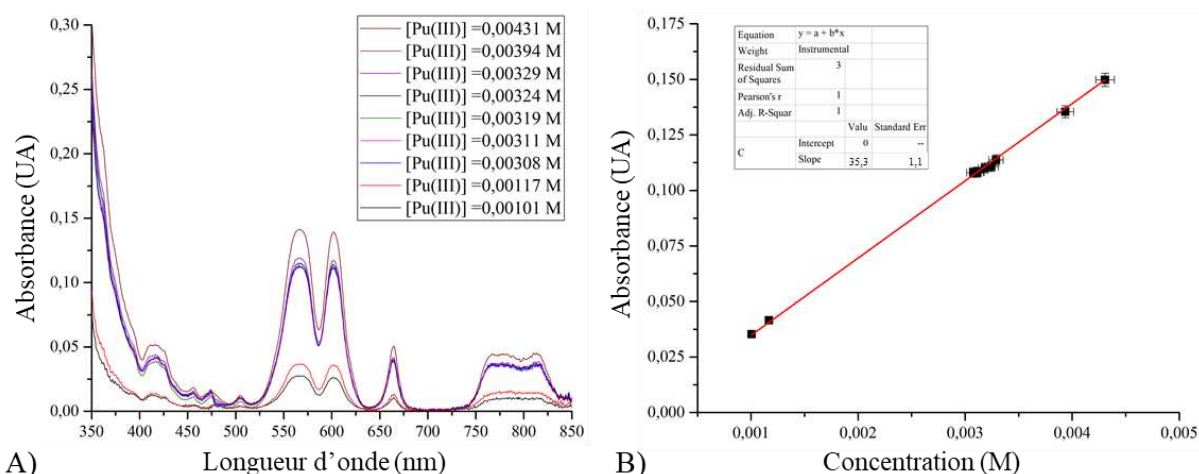


Figure A.5 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis de Pu^{3+} en milieu acide nitrique 2M, B) Droite d'étalonnage en Pu^{3+} avec $\lambda_{max} = 603$ nm et avec $\lambda_{vallée} = 640$ nm

Le coefficient d'extinction molaire du Pu^{3+} en milieu acide nitrique 2 M à $\lambda_{max} = 603$ nm [131] est égal à $35,3 \pm 1,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (incertitude calculée sur la pente de la droite d'étalonnage = 3 %).

• UO_2^{2+} en milieu acide nitrique 1 M

La solution mère d'uranyle a été préparée à partir d'un précurseur de nitrate d'uranyle solide. Le contrôle de la concentration en ion uranyle dans la solution mère stabilisée en acide nitrique 1 M a été réalisé par analyse ICP, la concentration trouvée est de $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,034 \pm 0,105 \text{ M}$.

À partir de l'enregistrement des spectres UV-Vis des différents étalons en UO_2^{2+} (Figure A.6, A), une droite d'étalonnage a été établie en milieu en acide nitrique 1 M (Figure A.6, B). Le coefficient d'extinction molaire d' UO_2^{2+} a été estimé par la régression linéaire de la droite d'étalonnage.

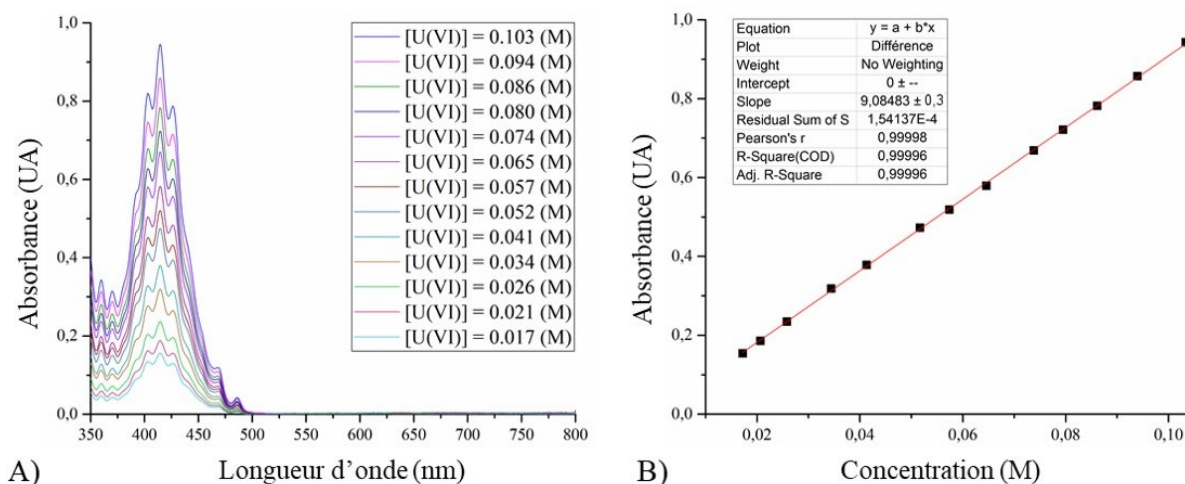


Figure A.6 _ A) Faisceau de spectres UV-Vis d' U(VI) en acide nitrique 1 M, B) Droite d'étalonnage en U(VI) avec $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ et avec $\lambda_{\text{vallée}} = 525 \text{ nm}$

Le coefficient d'extinction molaire d' UO_2^{2+} en milieu acide nitrique 1 M à $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ [193] est égal à $9,08 \pm 0,3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (incertitude calculée sur la pente de la droite d'étalonnage = 3 %).

Annexe B.2

Méthodologie employée pour effectuer le retranchement d'un spectre UV-Vis d'une espèce de référence

Un exemple d'application du retranchement du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence et du calcul de l'incertitude associée au retranchement est donné dans cette annexe. Le spectre expérimental servant d'exemple est celui qui a été enregistré à $t = 1$ min lors de l'expérience d'ajout de 2,2 mM de peroxyde d'hydrogène dans une solution en plutonium, $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,49$ mM et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23$ M (Figure A.7).

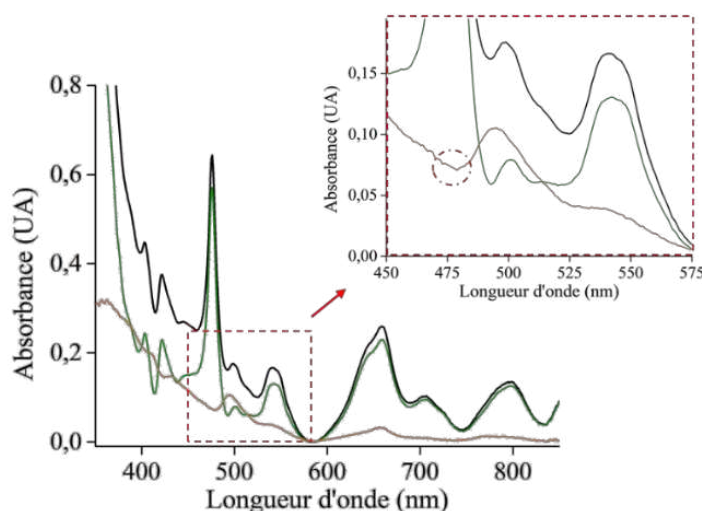


Figure A.7 _ Spectre UV-Vis de la solution réactionnelle enregistré à $t = 1$ min après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5$ mM et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23$ M, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron

Le spectre de Pu^{4+} de référence est retranché au spectre expérimental jusqu'à la disparition de la contribution en Pu^{4+} résiduel évaluée au λ_{max} égal à 476 nm (Figure A.7).

Deux exemples de retranchement **délibérément excessif ou insuffisant** du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence sur le spectre UV-Vis expérimental sont présentés par la suite.

- **Retranchement excessif « négatif », contribution en Pu^{4+} résiduel surestimée**

La Figure A.8 présente le résultat d'un retranchement excessif du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence (signal vert) pour prendre en compte la teneur en Pu^{4+} résiduel visible sur le spectre UV-Vis expérimental (signal noir).

La chute brutale de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 476$ nm observée sur le spectre UV-Vis calculé (signal marron) témoigne d'un retrait excessif du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence (signal vert), induisant une surestimation de la teneur en Pu^{4+} résiduel de 2,5 % par rapport à la valeur correctement retranchée sur la Figure A.7. De manière générale, l'incertitude minimisée sur la teneur en Pu^{4+} résiduel associée à un retranchement négatif é du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence est égale à 1,25 %.

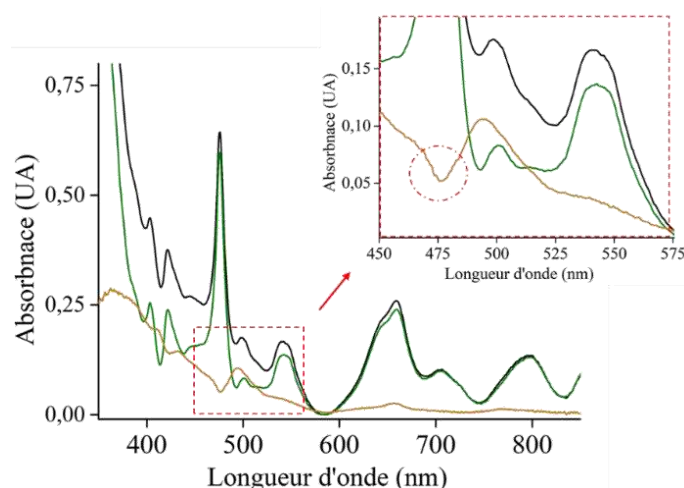


Figure A.8 _ Exemple de retranchement excessif du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence sur le spectre expérimental enregistré après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron

- **Retranchement insuffisant « positif », contribution en Pu^{4+} résiduel sous-estimée**

La Figure A.9 présente le résultat d'un retranchement insuffisant du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence (signal vert) pour prendre en compte la teneur en Pu^{4+} résiduel visible sur le spectre UV-Vis expérimental (signal noir).

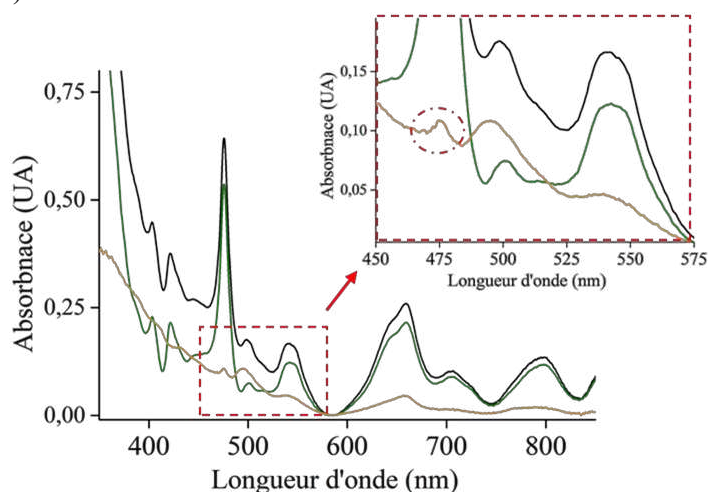


Figure A.9 _ Exemple de retranchement insuffisant du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence sur le spectre expérimental enregistré après ajout de 2,2 mM de H_2O_2 dans le volume réactionnel $[\text{Pu}^{4+}]_{\text{ini}} = 8,5 \text{ mM}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 2,23 \text{ M}$, spectre expérimental = noir, spectre Pu^{4+} référence = vert, spectre complexe marron = marron

L'augmentation brutale de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ observée sur le spectre UV-Vis calculé (signal marron) témoigne d'un retrait insuffisant du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence (signal vert), induisant une sous-estimation la teneur en Pu^{4+} résiduel de 2,5 % par rapport à la valeur correctement retranchée sur la Figure A.7. De manière générale, l'incertitude minimisée sur la teneur en Pu^{4+} résiduel associée à un retranchement positif optimisé du spectre UV-Vis de Pu^{4+} de référence est égale à 1,25 %.

En conclusion, l'incertitude globale sur la teneur en Pu^{4+} résiduel retranchée sur le spectre UV-Vis expérimental à partir du spectre de référence de Pu^{4+} correspond à la somme des incertitudes minimisée associées à des retranchements positif et négatif, soit $2 \times 1,25 \% = 2,5 \%$.

Annexe B.3

Méthodes de calcul employées pour déterminer les valeurs d'incertitude

- **Incertitude sur le volume ajouté par micropipette**

Les erreurs de type systématiques et aléatoires des micropipettes utilisées au laboratoire sont évaluées chaque année. Les micropipettes sont conservées si et seulement si elles vérifient les erreurs maximum tolérées par la norme ISO 6555-2 [194]. Les micropipettes utilisées sont de la marque Eppendorf de la série Research Plus monocal.

Le Tableau A.1 présente les erreurs de mesure tolérée par Eppendorf AG.

			Erreurs maximum tolérées par Eppendorf AG			
			Erreurs de mesure			
			Systématique		Aléatoire	
Modèle	Couleur Tips	Volume	± %	± µL	± %	± µL
Micropipette	Jaune 2 -200 µL	10 µL	3	0,3	1	0,1
10 - 100 µL	53 mm	50 µL	1	0,5	0,3	0,15
		100 µL	0,8	0,8	0,2	0,2
Micropipette	Jaune 2 -200 µL	20 µL	2,5	0,5	0,7	0,14
20 - 200 µL	53 mm	100 µL	1	1	0,3	0,3
		200 µL	0,6	1,2	0,2	0,4
Micropipette	Bleu 50 -1000 µL	100 µL	3	3	0,6	0,6
100 - 1000 µL	71 mm	500 µL	1	5	0,2	1
		1000 µL	0,6	6	0,2	2
Micropipette	Violet 0,5 - 5 mL	0,5 mL	2,4	12	0,6	3
0,5 - 5000 µL	120 mm	2,5 mL	1,2	30	0,25	6
		5 mL	0,6	30	0,15	8

Tableau A.1 _ Erreurs maximales tolérées pour micropipette Research plus monocal [194]

Dans le cas de cette présente étude, la somme des erreurs maximales systématiques et aléatoires est prise en compte pour calculer les incertitudes élargies de chaque micropipette avec un facteur d'élargissement $k = 2$.

Pour la micropipette 10-100 μL , l'incertitude élargie est considérée à 5 % en raison du résultat de calcul suivant, $2 * (\frac{0,03}{\sqrt{3}} + \frac{0,01}{\sqrt{3}}) = 2 * 0,023 = 4,6 \%$.

Pour la micropipette 20-200 μL , l'incertitude élargie est considérée à 4 % en raison du résultat de calcul suivant, $2 * (\frac{0,025}{\sqrt{3}} + \frac{0,007}{\sqrt{3}}) = 2 * 0,018 = 3,6 \%$.

Pour la micropipette 100-1000 μL , l'incertitude élargie est considérée à 4 % en raison du résultat de calcul suivant, $2 * (\frac{0,03}{\sqrt{3}} + \frac{0,006}{\sqrt{3}}) = 2 * 0,021 = 4,1 \%$.

Pour la micropipette 500-2500 μL , l'incertitude élargie est considérée à 3 % en raison du résultat de calcul suivant, $2 * (\frac{0,024}{\sqrt{3}} + \frac{0,006}{\sqrt{3}}) = 2 * 0,017 = 3,4 \%$.

Ayant utilisé de manière majoritaire la micropipette 100-1000 μL , **l'incertitude élargie, $k = 2$, pour les volumes prélevée par micropipette est considérée comme étant $\pm 4 \%$.**

- **Incertitudes des densités optiques corrigées**

D'après l'Annexe B.2, les incertitudes associées aux mesures des densités optiques corrigées des espèces Pu^{4+} et Pu^{3+} sont égales à **2,5 %**.

En appliquant la loi de propagation des incertitudes pour des grandeurs non-corrélées [Eq.A.1] [137], les incertitudes des densités optiques corrigées pour les complexes solubles peuvent être calculées,

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad \text{Eq.A.1}$$

avec $u_c(Y)$, l'incertitude-type composé de la mesure Y ,

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$, grandeur étudiée non-corrélées,

$u^2(X_i)$, la variance.

Lorsqu'on applique la loi de propagation des incertitudes pour le calcul de la densité optique corrigée du complexe marron, on obtient la relation suivante,

$$\begin{aligned} u_{CM} &= \sqrt{u(\text{Densité opti. corr. (Pu}^{4+}\text{)})^2 + u(\text{Densité opti. corr. (Pu}^{3+}\text{)})^2} \\ &= \sqrt{(2,5)^2 + (2,5)^2} = 3,5 \% \end{aligned}$$

Avec u_{CM} , l'incertitude globale sur la densité optique corrigée du complexe marron.

De manière similaire, en appliquant la loi de propagation des incertitudes pour le calcul de la densité optique corrigée du complexe rouge, il vient,

$$u_{CR} = \sqrt{u(D.\text{opti. corr.}(Pu^{4+}))^2 + u(D.\text{opti. corr.}(Pu^{3+}))^2 + u(D.\text{opti. corr.}(CM))^2}$$

$$= \sqrt{(2,5)^2 + (2,5)^2 + (3,5)^2} = 5 \%$$

Avec $u(D.\text{opti. corr.}(CM))$, l'incertitude globale sur la densité optique corrigée du complexe marron.

En conclusion, les incertitudes associées aux densités optiques corrigées des différentes espèces solubles de plutonium sont rapportées dans le Tableau A.2.

	Pu^{4+}	Pu^{3+}	$[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}$	$[Pu_2(OO)_2]^{4+}$
Incertainitude densité optique corrigée	2,5 %	2,5 %	3,5 %	5 %

Tableau A.2 _ Incertitudes des densités optiques corrigées des différentes espèces solubles de plutonium

- **Incertainitudes sur les concentrations des complexes solubles de peroxyde de plutonium et sur les coefficients d'extinction molaires**

D'après la loi de Beer-Lambert, l'expression de l'absorbance en fonction de la concentration est donnée par [Eq.A.2] [130],

$$A_{n\lambda} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i\lambda} l C_i \quad \text{Eq.A.2}$$

avec $A_{n\lambda}$, l'absorbance totale de la solution à la longueur d'onde λ ,

$\varepsilon_{i\lambda}$, les coefficients d'extinction molaires à la longueur d'onde λ en $L.mole^{-1}.cm^{-1}$ pour les différents espèces solubles de plutonium,

l , le trajet optique en cm^{-1} ,

C_i , les concentrations ($mol.L^{-1}$) des différentes molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

L'incertitude sur la longueur de la cuve (l) a été négligée car très faible [195] devant celle de la densité optique corrigée et de la concentration.

Dans le cas des espèces Pu^{4+} et Pu^{3+} , les incertitudes associées à la densité optique corrigée sont **2,5 %** (Annexe B.2). En outre, les valeurs d'incertitude des coefficients d'extinction molaires des espèces solubles Pu^{4+} et Pu^{3+} ont été déterminés à partir de la régression linéaire de leur courbe d'étalonnage, il s'agit de 3 % (Annexe B.1).

$$[Pu^{3+}] \text{ ou } [Pu^{4+}] = \frac{A_{Pu^{3+}}}{l * \varepsilon_{Pu^{3+}}} \text{ ou } \frac{A_{Pu^{4+}}}{l * \varepsilon_{Pu^{4+}}}$$

D'après Eq.A.1, il vient, $u_{Pu(III)} = u_{Pu(IV)} = \sqrt{(2,5^2 + 3^2)} = 4 \%$

Ainsi, les incertitudes des concentrations en Pu^{4+} et en Pu^{3+} déterminées par mesure UV-Vis sont **4 %**.

Dans le cas des complexes solubles marron et rouge, les valeurs d'incertitude sur les concentrations peuvent être déterminées soit par **bilan de matière en Pu**, soit par **mesure de densité optiques corrigée** quand les coefficients d'extinction molaires sont connus.

- Incertitudes sur les concentrations des complexes solubles de peroxyde de plutonium par bilan de matière en Pu

En appliquant la loi de propagation des incertitudes [Eq.A.1], il vient pour le complexe marron,

$$u_{CM} = \sqrt{u([Pu^{4+}]_0)^2 + u([Pu^{4+}]_{(t)})^2 + u([Pu^{3+}]_{(t)})^2}$$

$$\text{Soit, } u_{CM} = \sqrt{(4^2 + 4^2 + 4^2)} = 7 \%$$

De manière similaire, pour le complexe rouge,

$$u_{CR} = \sqrt{u([Pu^{4+}]_0)^2 + u([Pu^{4+}]_{(t)})^2 + u([Pu^{3+}]_{(t)})^2 + u([Pu_2(OO)(OH)]^{5+}_{(t)})^2}$$

$$\text{Soit, } u_{CR} = \sqrt{(4^2 + 4^2 + 4^2 + 7^2)} = 10 \%$$

Ainsi, les incertitudes des concentrations des complexes marron et rouge calculées par mesure de bilan de matière en Pu sont **7 %** et **10 %** respectivement (Tableau A.3).

	$[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}$	$[Pu_2(OO)_2]^{4+}$
Incertitudes associées aux concentrations des complexes solubles calculées par bilan de matière en Pu	7 %	10 %

Tableau A.3 _ Incertitudes sur les concentrations en complexe soluble de peroxyde de Pu déterminées par bilan de matière en plutonium

- **Incertitudes sur les coefficients d'extinction molaires des complexes solubles de peroxyde de plutonium**

La détermination de l'incertitude sur les coefficients d'extinction molaires des complexes solubles marron et rouge dépend de celle associée à leur densité optique corrigée (Tableau A.2) et à leur concentration (Tableau A.3).

Ainsi, d'après la loi de propagation des incertitudes [Eq.A.1], l'incertitude du coefficient d'extinction molaire du complexe marron correspond à ,

$$u_{\varepsilon_{CM}} = \sqrt{u(Densité\ opti.\ corr.\ (CM))^2 + u([Pu_2(OO)(OH)]^{5+})^2}$$

$$u_{\varepsilon_{CM}} = \sqrt{(3,5)^2 + (7)^2} = 8 \%$$

Avec ε_{CM} , le coefficient d'extinction molaire du complexe marron.

De manière similaire, dans le cas du complexe rouge, il vient,

$$u_{\varepsilon_{CR}} = \sqrt{u(\text{Densité opti. corr. (CR)})^2 + u([Pu_2(OO)_2]^{4+})^2}$$

$$u_{\varepsilon_{CR}} = \sqrt{(5)^2 + (10)^2} = 11 \%$$

Avec ε_{CR} , le coefficient d'extinction molaire du complexe rouge.

Les incertitudes des coefficients d'extinction molaires des espèces solubles de plutonium sont répertoriées au Tableau A.4.

	Pu^{4+}	Pu^{3+}	$[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}$	$[Pu_2(OO)_2]^{4+}$
Incertitude coefficient d'extinction molaire	3 %	3 %	8 %	11 %

Tableau A.4 _ Récapitulatif des incertitudes des coefficients d'extinction molaires des différentes espèces solubles de plutonium

- Incertitudes sur les concentrations des complexes solubles de peroxyde de plutonium par mesure de densité optique corrigée

D'après les parties précédentes, dans le cas des complexes marron et rouge, les incertitudes associées à leur densité optique corrigée sont 3,5 % et 5% (Tableau A.2). De plus, les incertitudes associées à leur coefficient d'extinction molaire sont 8 % et 11 % respectivement (Tableau A.4).

En appliquant la loi de propagation des incertitudes [Eq.A.1], l'incertitude sur la concentration en complexe marron, déterminée par absorption UV-Vis, est donnée par,

$$u_{CM} = \sqrt{u(\text{Densité opti. corr. (CM)})^2 + u(\varepsilon([Pu_2(OO)(OH)]^{5+}))^2}$$

$$\text{Soit } u_{CM} \sqrt{(3,5^2 + 8^2)} = 9\%$$

De manière similaire, l'incertitude sur la concentration en complexe rouge, déterminée par absorption UV-Vis, est donnée par,

$$u_{CR} = \sqrt{u(\text{Densité opti. corr. (CR)})^2 + u(\varepsilon([Pu_2(OO)_2]^{4+}))^2}$$

$$\text{Soit } u_{CR} = \sqrt{(5^2 + 11^2)} = 12 \%$$

Ainsi, les incertitudes des concentrations des complexes marron et rouge calculées par mesure des densités optiques corrigées sont **9 % et 12 %** respectivement (Tableau A.5).

	$[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}$	$[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}$
Incertitude concentration par mesure de densité optique corrigée	9 %	12 %

Tableau A.5 _ Incertitudes sur les concentrations des complexes solubles de peroxyde de Pu déterminées par densité optique corrigée

- **Calcul de l'incertitude sur le rendement de précipitation**

La méthode de calcul de l'incertitude du rendement de précipitation de peroxyde de plutonium à partir des concentrations en espèces solubles dans les eaux-mères est précisée dans cette section.

Par rappel, le rendement de précipitation est calculé à partir de l'expression suivante [Eq.A.3]

$$R = \frac{[\text{Pu}^{4+}]_0 - [\text{Pu}^{4+}]_{(t)} - [\text{Pu}^{3+}]_{(t)} - 2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)} - 2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}}{[\text{Pu}^{4+}]_0} \quad \text{Eq.A.3}$$

Avec R = Rendement,

$[\text{Pu}^{4+}]_0$, la concentration initialement introduite en Pu^{4+} ,

$[\text{Pu}^{4+}]_{(t)}$, la concentration en Pu^{4+} au temps t,

$[\text{Pu}^{3+}]_{(t)}$, la concentration en Pu^{3+} au temps t,

$2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}$, la concentration en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe marron au temps t,

$2 * [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}$, la concentration en Pu(IV) engagée dans la formation du complexe rouge au temps t.

Les concentrations $[\text{Pu}^{4+}]_{(t)}$, $[\text{Pu}^{3+}]_{(t)}$, $[[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}$, $[[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}$ ont été déterminées à partir de leur densité optique corrigée déterminées sur les spectres UV-Vis expérimentaux.

D'après les sections précédentes, les incertitudes associées aux concentrations en $[\text{Pu}^{4+}]_0$, en $[\text{Pu}^{4+}]_{(t)}$ et en $[\text{Pu}^{3+}]_{(t)}$ sont égales à 4 %. Les incertitudes associées aux concentrations $[[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}$ et $[[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}$ correspondent respectivement à 9 % et à 12 %.

La loi de propagation des incertitudes [Eq.A.1] [137] est appliquée pour calculer l'incertitude globale du rendement.

$$u_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial [\text{Pu}^{4+}]_0}\right)^2 u_{[\text{Pu}^{4+}]_0}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial [\text{Pu}^{4+}]_{(t)}}\right)^2 u_{[\text{Pu}^{4+}]_{(t)}}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial [\text{Pu}^{3+}]_{(t)}}\right)^2 u_{[\text{Pu}^{3+}]_{(t)}}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial [[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}}\right)^2 u_{[[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_{(t)}}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial [[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}}\right)^2 u_{[[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_{(t)}}^2}$$

$$u_R = \sqrt{\left| \frac{[Pu^{4+}]_{(t)} + [Pu^{3+}]_{(t)} + 2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]_{(t)} + 2 * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}]_{(t)}}{[Pu^{4+}]_0^2} \right|^2 u_{[Pu^{4+}]_0}^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 u_{[Pu^{4+}]_{(t)}}^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 u_{[Pu^{3+}]_{(t)}}^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 u_{[[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]_{(t)}}^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 u_{[[Pu_2(OO)_2]^{4+}]_{(t)}}^2}$$

Et donc, d'après les incertitudes relatives déterminées dans les sections précédentes, il vient [Eq.A.4],

$$u_R = \sqrt{\left| \frac{[Pu^{4+}]_{(t)} + [Pu^{3+}]_{(t)} + 2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]_{(t)} + 2 * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}]_{(t)}}{[Pu^{4+}]_0^2} \right|^2 (0,04 * [Pu^{4+}]_0)^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 (0,04 * [Pu^{4+}]_t)^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 (0,04 * [Pu^{3+}]_t)^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 (0,09 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]_{(t)})^2 + \left| \frac{1}{[Pu^{4+}]_0} \right|^2 (0,12 * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}]_{(t)})^2} \quad \text{Eq.A.4}$$

L'incertitude sur le rendement de précipitation dépend donc des concentrations des différentes espèces solubles de plutonium présentes dans les eaux-mères et de la concentration en Pu^{4+} initiale.

Un exemple de calcul de l'incertitude du rendement de précipitation pour l'essai de référence β n°1 est donné par la suite. Les concentrations utilisées pour le calcul sont données dans le Tableau A.6.

β	$[Pu^{4+}]_0$	$[Pu^{4+}]_t$	$[Pu^{3+}]_t$	$2 * [[Pu_2(OO)(OH)]^{5+}]_t$	$2 * [[Pu_2(OO)_2]^{4+}]_t$	$[Pu]_t$	Rendement
n°1	20,315 g L ⁻¹	8 mg L ⁻¹ (LD)	55 ± 2 mg L ⁻¹	4 mg L ⁻¹ (LD)	495 ± 59 mg L ⁻¹	562 ± 61 mg L ⁻¹	97,3 ± 0,3%

Tableau A.6 _ Concentrations des espèces solubles en Pu dans les eaux-mères de synthèse de l'essai de référence β n°1 et rendement de précipitation

En remplaçant par les valeurs numériques, on obtient,

$$u_R = \sqrt{\left| \frac{8 + 55 + 4 + 495}{(20315)^2} \right|^2 (0,04 * 20315)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,04 * 8)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,04 * 55)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,09 * 4)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,12 * 495)^2}$$

$$u_R = \sqrt{\left| \frac{562}{4,13 * 10^8} \right|^2 (813)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,3)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (2,2)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (0,4)^2 + \left| \frac{1}{20315} \right|^2 (59,4)^2}$$

$$u_R = \sqrt{1,85 * 10^{-12} * 6,6 * 10^6 + 2,4 * 10^{-9} * 0,1 + 2,4 * 10^{-9} * 4,8 + 2,4 * 10^{-9} * 0,1 + 2,4 * 10^{-9} * 3528}$$

Et donc, on trouve que $u_R = 0,31 \%$. Le rendement de précipitation est égal à $97,3 \pm 0,3 \%$.

Annexe C.1

Volumes employés pour les essais de précipitation de sel de peroxyde de plutonium

Série β	V. ajouté ([Pu(IV)])	V. ajouté ([HNO ₃])	V. ajouté ([H ₂ SO ₄])	V. ajouté eau	V. ajouté ([H ₂ O ₂])	V total
n°1	3,83 mL (0,2 M)	1,34 mL (14,5 M)	-	-	3,82 mL (8,7 M)	9 mL
n°2	1,68 mL (0,2 M)	0,585 mL (14,5 M)	-	-	1,68 mL (8,7 M)	3,95 mL
n°3	1,65 mL (0,3 M)	0,130 mL (15,4 M)	-	0,60 mL	2,5 mL (9,08 M)	4,88 mL
n°4	1,65 mL (0,3 M)	0,450 mL (15,4 M)	-	0,28 mL	2,5 mL (9,08 M)	4,88 mL
n°5	1,65 mL (0,3 M)	0,758 mL (15,4 M)	-	-	2,5 mL (9,08 M)	4,91 mL
n°6	1,21 mL (0,2 M)	0,290 mL (14,5 M)	0,094 mL (17,73 M)	-	1,21 mL (8,7 M)	2,804 mL
n°7	1,68 mL (0,2 M)	0,585 mL (14,5 M)	-	-	1,68 mL (8,7 M)	3,95 mL
n°8	1,68 mL (0,2 M)	0,585 mL (14,5 M)	-	-	1,68 mL (8,7 M)	3,95 mL
n°9	2,419 mL (0,2 M)	0,842 mL (14,5 M)	-	-	2,419 mL (8,7 M)	5,68 mL
n°10						
n°11	2,419 mL (0,2 M)	0,842 mL (14,5 M)	-	-	2,419 mL (8,7 M)	5,68 mL
n°12						
n°13	2,419 mL (0,2 M)	0,842 mL (14,5 M)	-	-	2,419 mL (8,7 M)	5,68 mL
n°14						
n°15	1,210 mL (0,2 M)	0,421 mL (14,5 M)	-	-	1,210 mL (8,7 M)	2,84 mL
n°16	5,04 mL (0,2 M)	1,76 mL (14,5 M)	-	-	5,30 mL (8,7 M)	12,10 mL
n°17						
n°18						
n°19	1,68 mL (0,2 M)	0,585 mL (14,5 M)	-	-	1,68 mL (8,7 M)	3,95 mL
n°3 _ #2	1,65 mL (0,3 M)	0,130 mL (15,4 M)	-	-	2,5 mL (9,08 M)	4,88 mL
n°4 _ #2	0,33 mL (0,3 M)	0,090 mL (15,4 M)	-	0,056 mL	0,5 mL (9,08 M)	0,976 mL
n°5 _ #2	0,825 mL (0,3 M)	0,379 mL (15,4 M)	-	-	1,25 mL (9,08 M)	2,46 mL

Tableau A.7 _ Volumes et concentrations des solutions mères ajoutées dans le réacteur dans le cadre des synthèses de la série de peroxyde de plutonium β

Annexe C.2

Valeurs de solubilité apparente du plutonium par mesure UV-Visible et rendements de synthèse obtenus pour la série de synthèses Pu

Les différentes contributions à l'absorbance des espèces solubles de Pu, à savoir, le Pu^{4+} résiduel (signal vert), le Pu^{3+} (signal bleu), le complexe marron (signal marron) et le complexe rouge (signal rouge), sont représentées sur le spectre UV-Vis enregistré sur les eaux-mères de l'essai β n°2 (signal noir). Le retranchement des contributions mène à l'obtention du spectre UV-Vis résiduel de couleur orange.

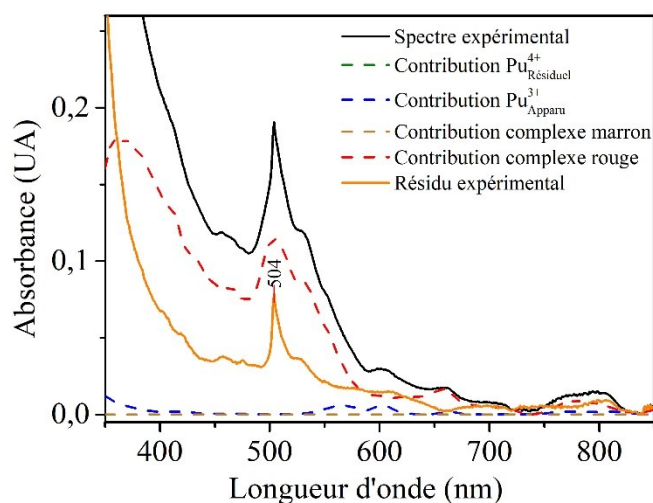


Figure A.10 _ Spectre UV-Vis expérimental des eaux-mères de synthèse β n°2 enregistré avec un facteur de dilution de 1 avec une cuve de 1 cm, spectre expérimental (trait plein noir), du résidu expérimental (trait plein orange) après avoir soustrait toutes les contributions déterminées par déconvolution manuelle : Pu^{4+} résiduel (trait en tiret vert), Pu^{3+} apparu (trait en tiret bleu), complexe marron (trait en tiret marron) et complexe rouge (trait en tiret rouge)

En outre, une contribution en américium, Am(III), est détectée à $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm est détectée sur le spectre UV-Vis résiduel, celle-ci est imputable à la décroissance radioactive du ^{241}Pu [196]. La répartition isotopique du plutonium utilisé est précisée dans le Tableau A.8 .

	^{238}Pu (%at)	^{239}Pu (%at)	^{240}Pu (%at)	^{241}Pu (%at)	^{242}Pu (%at)
Répartition isotopique	$0,165 \pm 0,008$	$76,420 \pm 0,216$	$21,279 \pm 0,094$	$1,436 \pm 0,017$	$0,690 \pm 0,011$

Tableau A.8 _ Répartition isotopique de plutonium dans la solution mère de Pu(IV) stabilisée en milieu acide nitrique 2 M

Le Tableau A.9 répertorie les valeurs de concentration des différentes espèces solubles du plutonium, ainsi que les rendements de précipitation obtenus pour la série de synthèses β .

Annexe C.2

β	$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{initiale}}$	TM	$[\text{Pu}^{4+}]_t$		$[\text{Pu}^{3+}]_t$		$2^*[[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_t$		$2^*[[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_t$		$[\text{Pu}]_t$	Rendement
n°1	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	55 ± 2 mg L ⁻¹	0,3%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	495 ± 59 mg L ⁻¹	2,4%	562 ± 61 mg L ⁻¹	97,3 ± 0,3%
n°2	20,315 g L ⁻¹	1 heure	11 mg L ⁻¹	0,1%	37 ± 1 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	184 ± 22 mg L ⁻¹	0,9%	236 ± 23 mg L ⁻¹	98,9 ± 0,1%
n°3	24,139 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	9 mg L ⁻¹	0,0%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	70 ± 8 mg L ⁻¹	0,3%	91 ± 8 mg L ⁻¹	99,7 ± 0,1%
n°4	24,139 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	41 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	84 ± 10 mg L ⁻¹	0,3%	137 ± 12 mg L ⁻¹	99,5 ± 0,1%
n°5	24,139 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	128 ± 5 mg L ⁻¹	0,5%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	224 ± 27 mg L ⁻¹	1,0%	364 ± 32 mg L ⁻¹	98,5 ± 0,1%
n°6	20,554 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	< 16 mg L ⁻¹ (LD)	0%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	7 ± 1 mg L ⁻¹	0%	35 ± 1 mg L ⁻¹	99,9 ± 0,1%
n°7	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	23 ± 1 mg L ⁻¹	0,1%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	147 ± 18 mg L ⁻¹	0,7%	182 ± 19 mg L ⁻¹	99,2 ± 0,1%
n°8	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	274 ± 11 mg L ⁻¹	1,3%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	807 ± 97 mg L ⁻¹	4,0%	1093 ± 108 mg L ⁻¹	94,7 ± 0,5%
n°9	20,315 g L ⁻¹	10 minutes	83 ± 2 mg L ⁻¹	0,4%	521 ± 23 mg L ⁻¹	2,6%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	2,86 ± 0,34 g L ⁻¹	14,1%	3468 ± 365 mg L ⁻¹	82,9 ± 1,9%
n°10	20,315 g L ⁻¹	30 minutes	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	183 ± 7 mg L ⁻¹	0,9%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	1,03 ± 0,12 g L ⁻¹	5,1%	1225 ± 127 mg L ⁻¹	94,0 ± 0,7%
n°11	20,315 g L ⁻¹	2 heures	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	46 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	184 ± 22 mg L ⁻¹	0,9%	242 ± 24 mg L ⁻¹	98,8 ± 0,1%
n°12	20,315 g L ⁻¹	3 heures	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	46 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	99 ± 12 mg L ⁻¹	0,5%	157 ± 14 mg L ⁻¹	99,3 ± 0,1%
n°13	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	46 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	220 ± 26 mg L ⁻¹	1,1%	278 ± 28 mg L ⁻¹	98,7 ± 0,1%
n°14	20,315 g L ⁻¹	50 min	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	165 ± 7 mg L ⁻¹	0,8%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	1,10 ± 0,13 g L ⁻¹	5,4%	1277 ± 137 mg L ⁻¹	93,8 ± 0,7%
n°15	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	92 ± 4 mg L ⁻¹	0,5%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	954 ± 114 mg L ⁻¹	4,7%	1058 ± 118 mg L ⁻¹	94,9 ± 0,6%
n°16	20,315 g L ⁻¹	40 min	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	366 ± 15 mg L ⁻¹	1,8%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	477 ± 57 mg L ⁻¹	2,3%	855 ± 72 mg L ⁻¹	95,9 ± 0,3%
n°17	20,315 g L ⁻¹	50 min	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	320 ± 13 mg L ⁻¹	1,6%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	349 ± 42 mg L ⁻¹	1,7%	682 ± 55 mg L ⁻¹	96,7 ± 0,3%
n°18	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	256 ± 10 mg L ⁻¹	1,3%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	312 ± 37 mg L ⁻¹	1,5%	580 ± 47 mg L ⁻¹	97,2 ± 0,2%
n°19	20,315 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	55 ± 2 mg L ⁻¹	0,3%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	349 ± 42 mg L ⁻¹	1,7%	416 ± 44 mg L ⁻¹	98,0 ± 0,2%
n°3_#2	24,139 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	46 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	77 ± 9 mg L ⁻¹	0,3%	135 ± 11 mg L ⁻¹	99,5 ± 0,1%
n°4_#2	24,139 g L ⁻¹	1 heure	< 8 mg L ⁻¹ (LD)	0%	41 ± 2 mg L ⁻¹	0,2%	< 4 mg L ⁻¹ (LD)	0%	191 ± 23 mg L ⁻¹	0,8%	244 ± 25 mg L ⁻¹	99,0 ± 0,1%

Tableau A.9 _ Concentrations des espèces solubles en Pu dans les eaux-mères de synthèse et rendements de précipitation de la série de synthèses Pu β , TM = Temps de Mûrissement, t = temps

Annexe D

Résultats d'étude de filtrabilité des précipités de peroxyde de plutonium

Le temps de filtration inclut le temps nécessaire à l'aboutissement des étapes de séparation liquide-solide et de rinçage du précipité.

L'étape de filtration pour la série β a été réalisée avec un système de filtration sous vide Büchner avec un fritté de 2,4 cm de diamètre et un filtre papier Whatman GF/F, $\phi = 2,5$ cm, filtration de particules supérieures à $0,7 \mu\text{m}$.

Les temps de filtration normalisés par la masse des précipités sont rapportés au Tableau A.10.

Essai Béta	Élément caractéristique de la synthèse	Temps de filtration (min)	Masse de précipité(g)	Temps de filtration / masse de précipité (min.g ⁻¹)
n°1	T = 10°C	10 ± 2	0,321	32 ± 6
n°2	T°C ambiante	5 ± 1	0,098	51 ± 10
n°3	[HNO ₃] _{initiale} = 1 M	60 ± 1	0,166	361 ± 6
n°4	[HNO ₃] _{initiale} = 2 M	15 ± 1	0,159	94 ± 6
n°5	[HNO ₃] _{initiale} = 3 M	5 ± 1	0,170	29 ± 6
n°6	[H ⁺] = 3 M ([H ₂ SO ₄] = 0,6 M + [HNO ₃] = 2,3 M)	2,5 ± 1	0,109	23 ± 9
n°7	DA = 10 mL·min ⁻¹	10 ± 1	0,101	99 ± 10
n°8	DA = 0,5 mL·min ⁻¹	4 ± 1	0,115	35 ± 9
n°9	TM = 10 minutes	6 ± 1	0,090	60 ± 11
n°10	TM = 30 minutes	6 ± 1	0,101	59 ± 10
n°11	TM = 2 heures	4 ± 1	0,115	35 ± 9
n°12	TM = 3 heures	3,5 ± 1	0,096	36 ± 10
n°13	Centrifugation	-	0,090	-
n°14	Absence de rinçage	1 ± 0,5	0,043	23 ± 12
n°15	SL, [HNO ₃] = 1 M	5 ± 1	0,081	62 ± 12
n°16	SL, EtOH-H ₂ O, 10-90	5 ± 1	0,113	44 ± 9
n°17	SL, EtOH-H ₂ O, 90-10	4,5 ± 1	0,144	31 ± 7
n°18	SL, EtOH-H ₂ O, 100-0	3 ± 1	0,103	29 ± 10
n°19	TS = 96 h	5 ± 1	0,114	44 ± 9

Tableau A.10 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés pour la série β , DA = Débit d'AJout du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur, TM = Temps de Mûrissement, Centrifugation = 14 000 tr·min⁻¹ 2*5 min, SL = Solution de Lavage, TS = Temps de séchage

Annexe E.1

Diffractogrammes X enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium

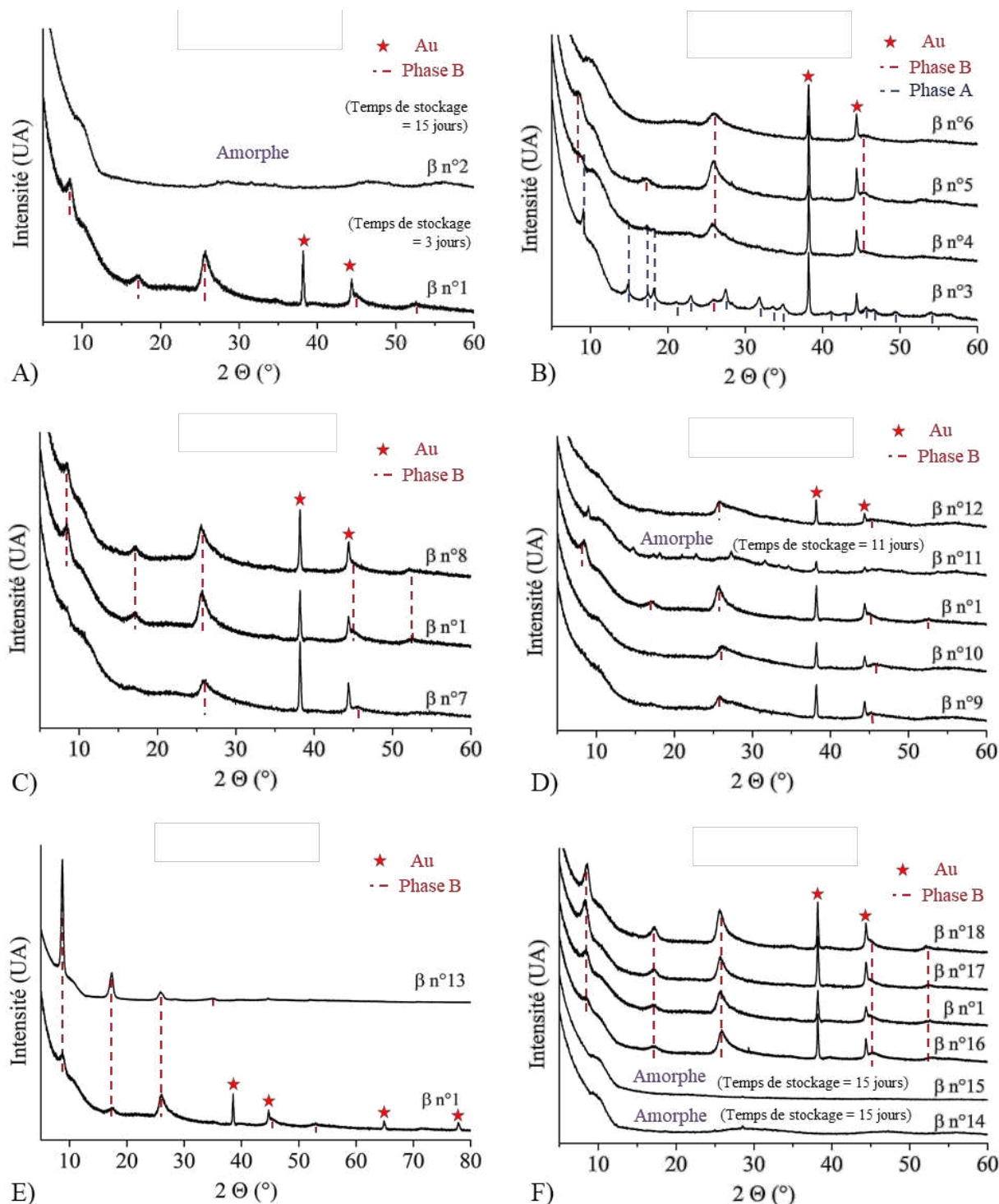


Figure A.11 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur peroxydes de plutonium β n°1 $\rightarrow$ β n°18, A) Effet de la température de synthèse (10°C - 22°C), B) Impact de l'acidité nitrique initiale (1 – 3 M) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout (0,5-10 mL·min⁻¹), D) Effet du temps de mûrissement (10 min – 3 heures), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pas de lavage, [HNO₃] = 1 M et EtOH-H₂O = 10-100%-90-0% vol.)

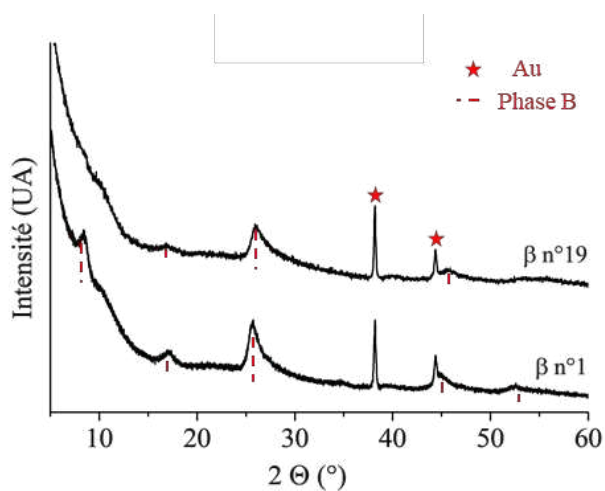


Figure A.12 _ Diffractogrammes par rayons X enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 et β n°19, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)

Annexe E.2

Suivi de l'amorphisation de la phase cristalline B du sel de peroxyde de plutonium au cours du temps

Le précipité présenté dans cette annexe, dénommé α n°4, a été synthétisé avec les conditions opératoires de référence β n°1 (Chapitre 2, partie II.A), à l'exception d'un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Pu(IV)}]$ égal à 47 et d'un temps de mûrissement égal à 4 heures. La répartition isotopique du plutonium employé ($^{239}\text{Pu} = 76 \text{ \% at.}$) est présentée en détail au Tableau A.8 (Annexe C.2).

La Figure A.13 présente les diffractogrammes enregistrés sur l'échantillon α n°4, enrobé dans de la graisse silicone 100 %, à différents intervalles de temps de 1 jour jusqu'à 5 mois. Les diffractogrammes ont été normalisés par l'intensité du pic de l'étalon interne (Au).

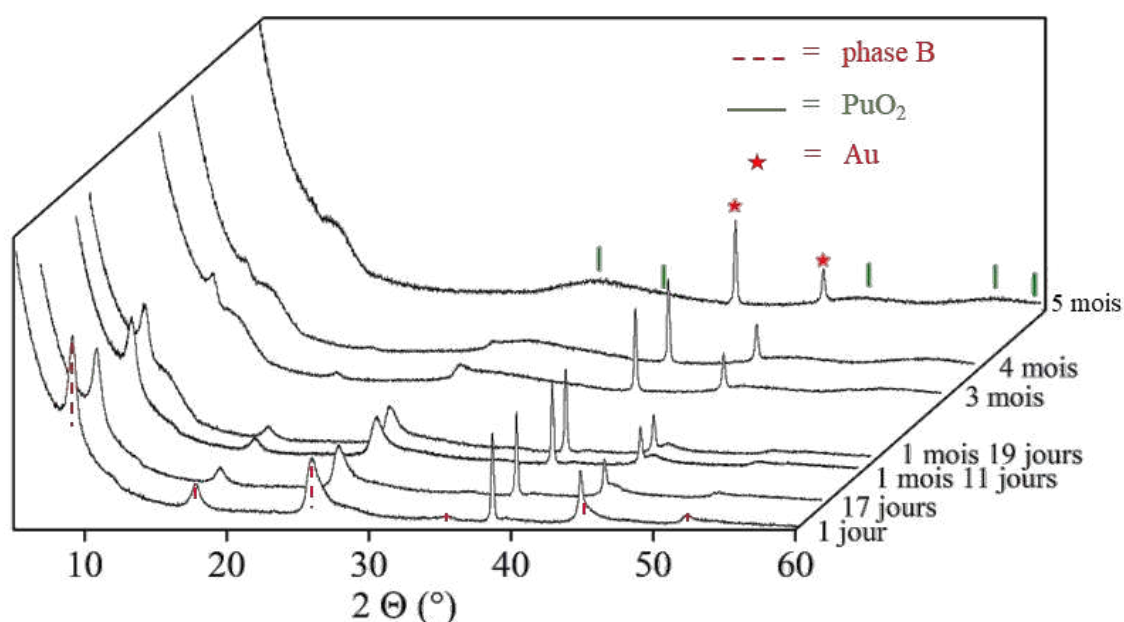


Figure A.13 _ Suivi DRX de l'amorphisation de la phase cristalline B du peroxyde de Pu, essai α n°4, au cours du temps (1 jour jusqu'à 5 mois). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur le même échantillon pendant 5 mois et normalisés par rapport à l'intensité du pic de l'or et le décalage de hauteur corrigé

À $t = 1$ jour, les raies de diffraction situées à 9° , à 18° et à 26° , correspondant à la phase B, sont clairement visibles. Cette phase se dégrade ensuite progressivement jusqu'à 3 mois après la synthèse. Enrobée dans la graisse, la phase cristalline B semble être stable sur une période d'au moins un mois.

À partir de $t = 4$ mois, les raies de diffraction de la phase B ne sont quasiment plus visibles. Une phase mal-cristallisée commence à apparaître, caractérisée par des augmentations très larges de la ligne de base à des positions angulaires correspondant à celles d'une phase de PuO_2 amorphe. La présence d'une autre phase amorphe ne peut pas être exclue.

Annexe F.1

Spectres Raman enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium

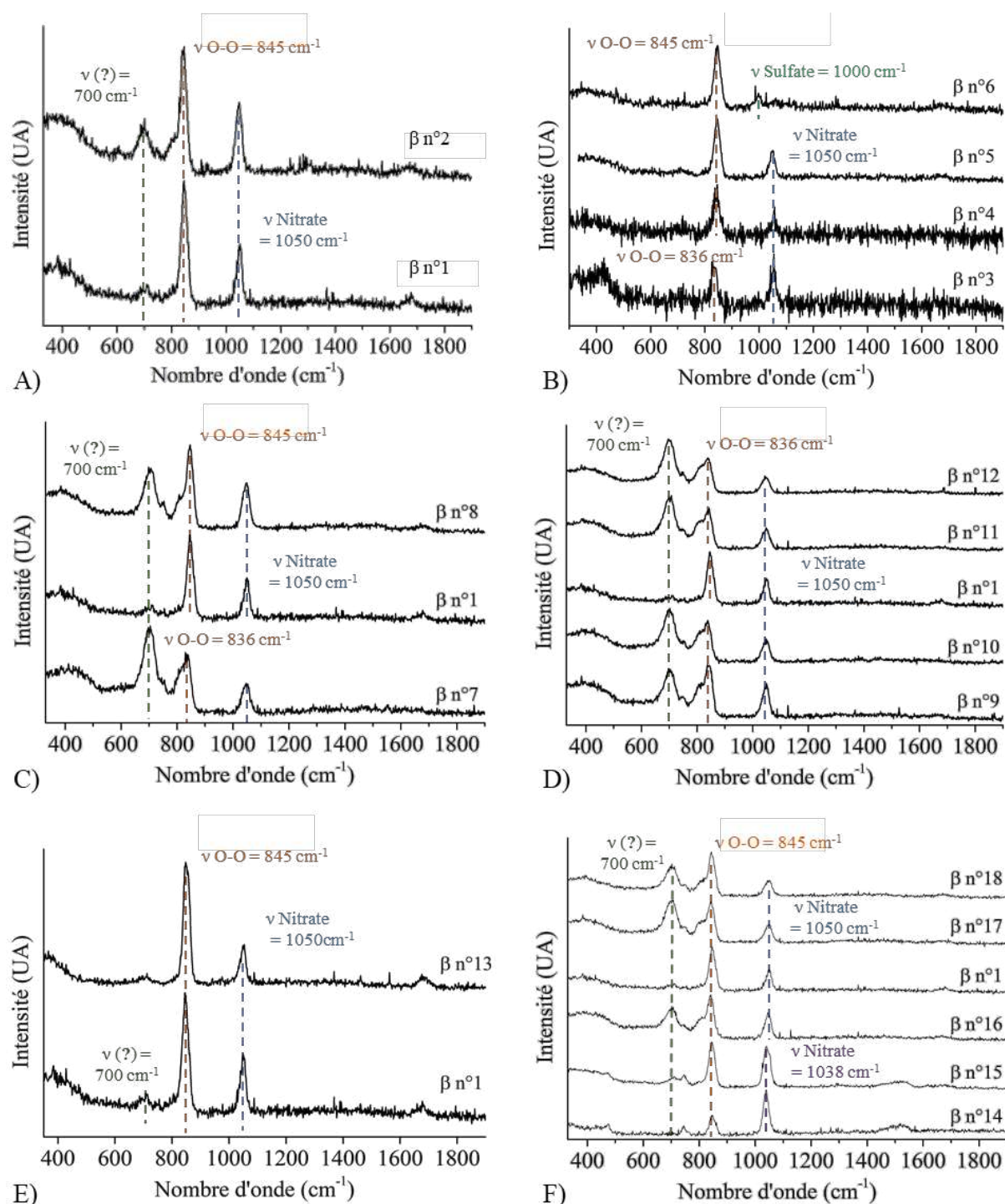


Figure A.14 _ Spectres Raman enregistrés sur les peroxydes de plutonium $\beta \text{ n}^\circ 1 \rightarrow \beta \text{ n}^\circ 18$, A) Effet de la température de synthèse ($10^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C}$), B) Impact de l'acidité nitrique initiale ($1 - 3 \text{ M}$) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout ($0,5-10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), D) Effet du temps de mûrissement ($10 \text{ min} - 3 \text{ heures}$), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pass de lavage, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ et $\text{EtOH-H}_2\text{O} = 10-100\%-90-0\% \text{ vol.}$)

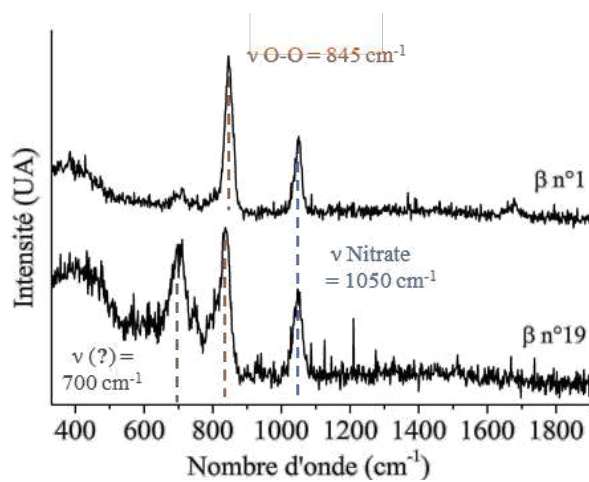


Figure A.15 _ Spectres Raman enregistrés sur les peroxydes de plutonium β n°1 et β n°19, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)

Annexe F.2

Spectres infrarouge enregistrés sur les précipités de peroxyde de plutonium

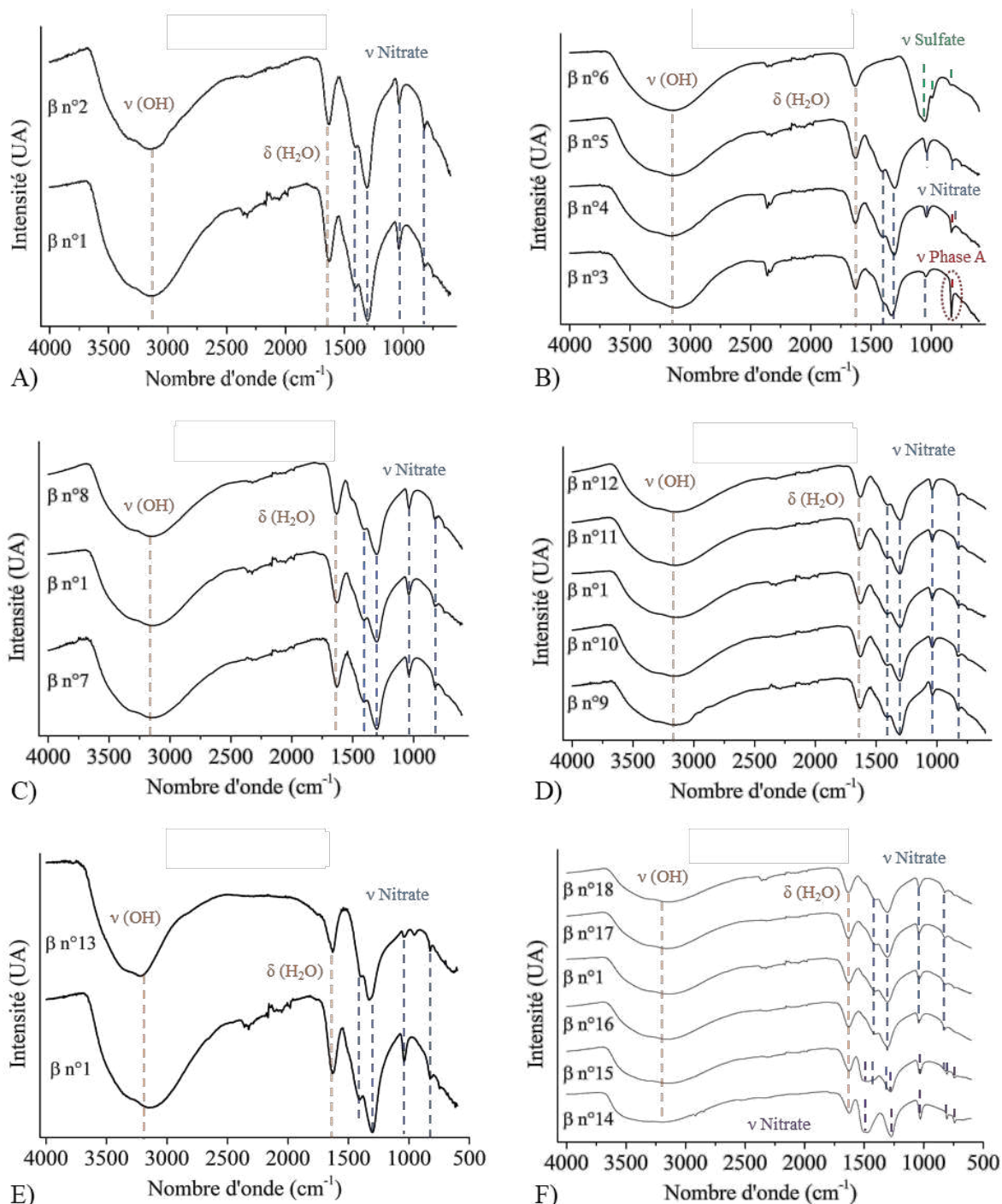


Figure A.16 _ Spectres infrarouge enregistrés sur les peroxydes de plutonium $\beta \text{ n}^\circ 1 \rightarrow \beta \text{ n}^\circ 18$, A) Effet de la température de synthèse (10°C - 22°C), B) Impact de l'acidité nitrique initiale (1 - 3 M) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout (0,5-10 mL·min⁻¹), D) Effet du temps de mûrissement (10 min - 3 heures), E) Effet de la méthode de séparation solide-liquide (filtration sous vide-centrifugation), F) Effet du lavage et de la solution de rinçage (pas de lavage, [HNO₃] = 1 M et EtOH-H₂O = 10-100%-90-0% vol.)

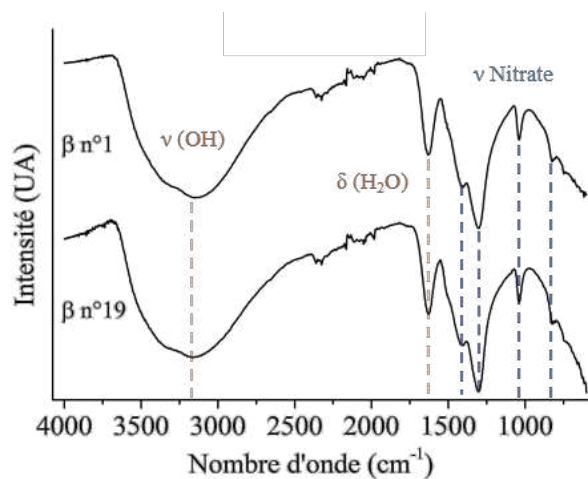


Figure A.17 _ Spectres infrarouge enregistrés sur les peroxydes de plutonium $\beta \text{ n}^\circ 1$ et $\text{n}^\circ 19$, effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)

Annexe G.1

ATG-DSC réalisées sur les précipités de peroxyde de plutonium

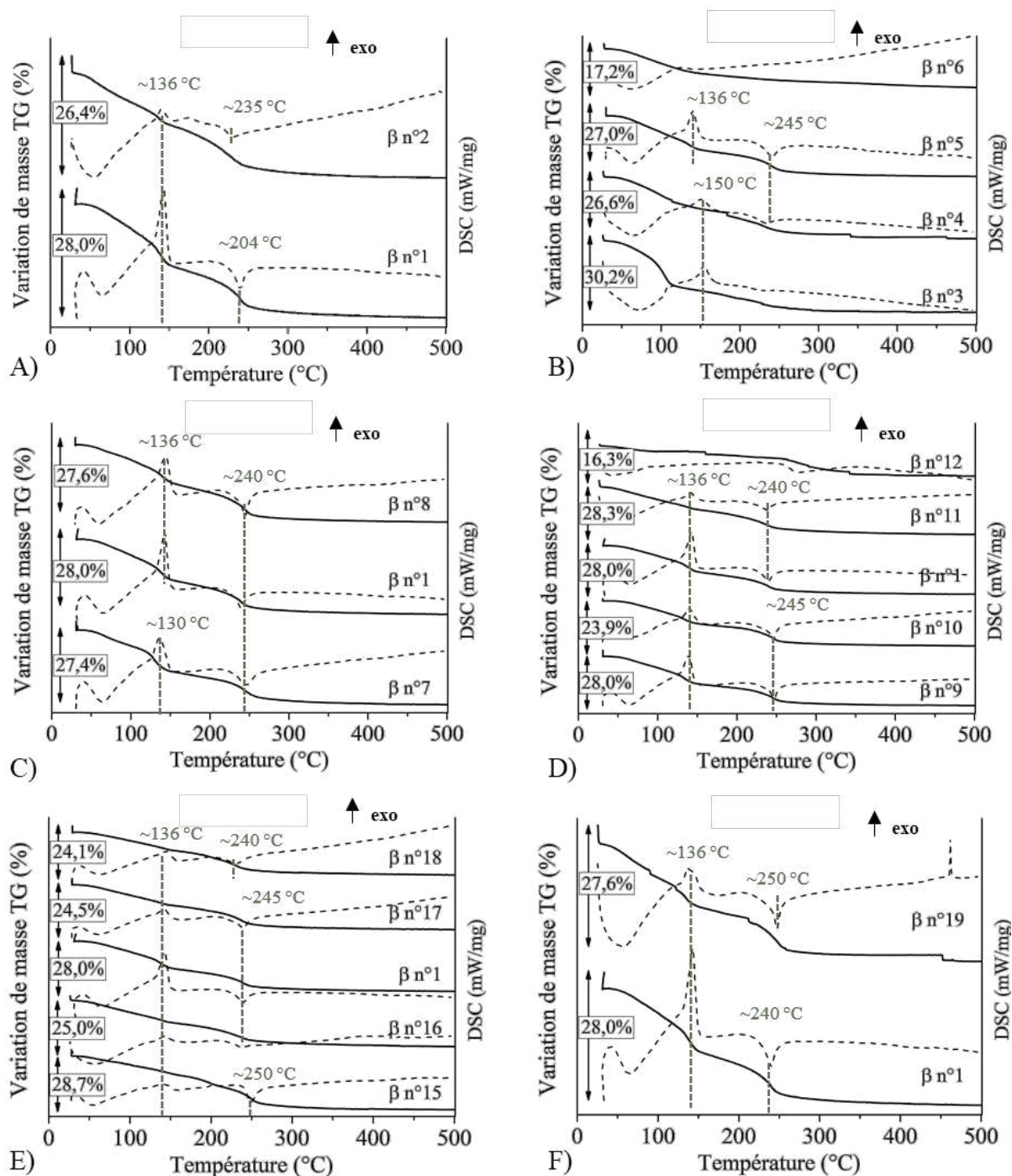


Figure A.18_ ATG-DSC réalisées sous air jusqu'à 800°C avec une rampe 2°C·min⁻¹ avec isotherme à 26°C pendant 30 minutes sur les peroxydes de plutonium β n°1 → β n°19, A) Effet de la température de synthèse (10°C - 22°C), B) Impact de l'acidité nitrique initiale (1 – 3 M) et de la présence d'ions sulfate, C) Effet du débit d'ajout (0,5-10 mL·min⁻¹), D) Effet du temps de mûrissement (10 min – 3 heures), E) Effet de la solution de rinçage ([HNO₃] = 1 M et EtOH-H₂O = 50%-50% vol.), F) Effet du temps de séchage (20 heures - 96 heures)

La comparaison des ATG-DSC des composés β n°1 et β n°6 jusqu'à une température de 1000°C permet de mettre en évidence l'effet de la présence d'ions sulfate dans le composé β n°6.

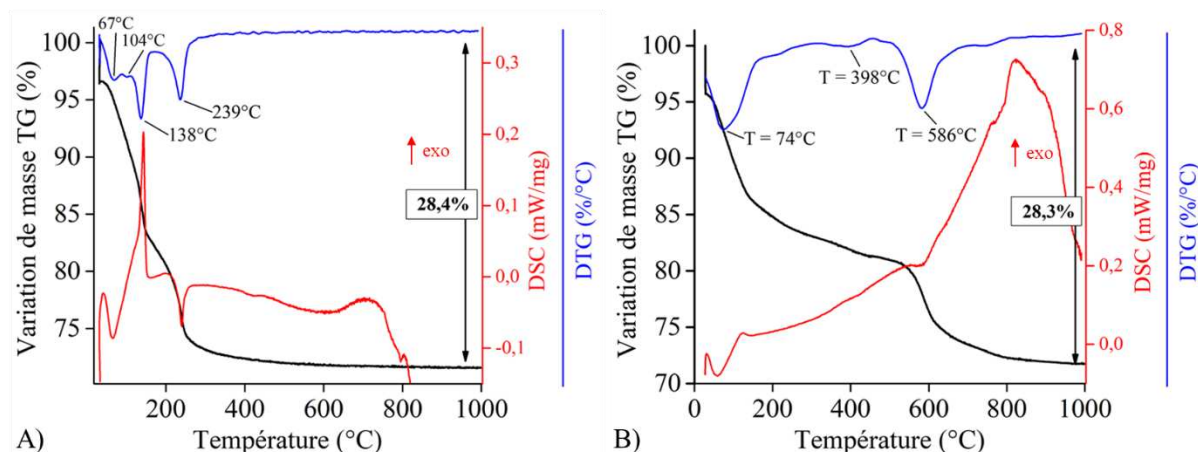


Figure A.19_ ATG-DSC des précipités β n°1 et β n°6 (présence d'ions sulfate) sous air jusqu'à 1000°C, conditions d'acquisition de chauffe : 30 min à isotherme à $T = 26^\circ\text{C}$, puis rampe : $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1000°C, code couleur : trait plein noir = signal TG, trait rouge = signal DSC, trait bleu = signal DTG

La perte de masse se stabilise à partir de 450°C - 500°C dans le cas du composé β n°1 (Figure A.19, A) alors qu'elle ne se stabilise qu'à partir de 950°C-1000°C dans le cas du composé β n°6 (Figure A.19, B). Ce résultat est en accord avec la littérature qui mentionne que les pertes en sulfate se terminent à haute température, $T \geq 1000^\circ\text{C}$ [5,114].

Annexe G.2

Méthodes de calcul employées pour déterminer la formule chimique empirique du sel de peroxyde d'An(IV) à partir d'ATG-DSC

Deux approches ont été définies, la première prenant en compte les décompositions successives des groupements d'eau, de peroxyde et de nitrate et la seconde considérant un départ supplémentaire de groupements hydroxyle, en concomitance avec la décomposition des groupements nitrate.

- **Méthode de calcul n°1**

Dans un premier temps, la quantité de moles de plutonium mise en jeu dans l'échantillon à caractériser est calculée à partir de la masse du produit de calcination du sel de peroxyde de Pu correspondant à de l'oxyde de plutonium, PuO_2 , de masse molaire $271 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Eq.A.5].

$$n_{\text{Pu}} = \frac{m_{\text{Produit de calcination}}}{M_{\text{PuO}_2}} \quad \text{Eq.A.5}$$

Avec n_{Pu} , le nombre de moles mis en jeu dans l'échantillon caractérisé,

$m_{\text{Produit de calcination}}$, la masse du produit de calcination en gramme,

M_{PuO_2} , la masse molaire de l'oxyde de PuO_2 , $271 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Selon les gammes de température de décomposition associées à chaque groupement, celles-ci ayant été attribuées à partir de la comparaison des signaux de flux de chaleur et de DTG, la perte de masse totale est segmentarisée en trois parties selon l'équation [Eq.A.6].

$$\begin{aligned} m_{\text{Produit initial}} - m_{\text{Produit de calcination}} &= \Delta m_{\text{totale}} \\ \text{et } \Delta m_{\text{totale}} &= \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta m_{\text{O}_2} + \Delta m_{\text{NO}_3} \end{aligned} \quad \text{Eq.A.6}$$

Avec Δm_{totale} , la perte de masse totale observée pour l'échantillon caractérisé,

$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, la perte de masse attribuée à la décomposition de molécules d'eau,

Δm_{O_2} , la perte de masse attribuée à la décomposition de groupements peroxyde,

Δm_{NO_3} , la perte de masse attribuée à la décomposition de groupements nitrate.

Le nombre de moles équivalent aux pertes de masses partielles des différents groupements chimiques est calculé selon l'équation [Eq.A.7],

$$n_i = \frac{\Delta m_i}{M_i} \quad \text{Eq.A.7}$$

Avec n_i , le nombre de moles par groupement i considéré avec $i = \text{H}_2\text{O}$ ou O_2^{2-} ou NO_3^- ,

Δm_i , la masse du groupement i considéré en gramme,

M_i , la masse molaire du groupement considéré, M .

Pour calculer la stœchiométrie d'un groupement chimique dans la formule chimique empirique initiale, le rapport du nombre de moles de ce groupement par le nombre de moles en Pu inclus dans l'échantillon caractérisé est calculé avec l'équation [Eq.A.8]:

$$\text{Stœchiométrie } i = \frac{n_i}{n_{Pu}} \quad \text{Eq.A.8}$$

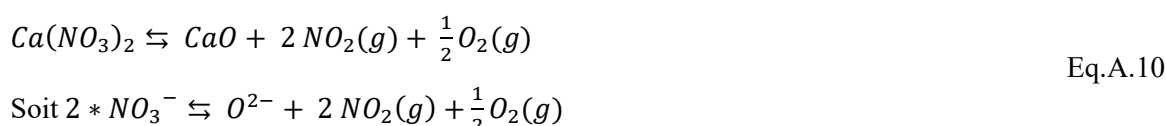
Avec *Stœchiométrie i*, le nombre d'équivalent du groupement chimique i dans la formule chimique empirique initiale.

La décomposition des molécules d'eau entraîne la formation d'une molécule d'eau à l'état gazeux, ainsi, un coefficient 1 est appliquée à la stœchiométrie en eau.

Concernant la décomposition du groupement peroxyde [105], un demi-équivalent de dioxygène est produit avec un équivalent d'oxygène de type oxyde [Eq.A.9]. Ainsi, un coefficient de 2 est appliqué à la stœchiométrie en peroxyde,



Concernant la décomposition du groupement nitrate, comme cela est le cas pour une mole de nitrate de calcium [161,197], une mole de dioxyde d'azote, une demi-mole d'oxygène de type oxyde et un quart de mole de dioxygène sont produits [Eq.A.10]. La somme des masses molaires des espèces gazeuses produites représentant 87,3% de la masse molaire d'une molécule de nitrate, ainsi, un coefficient de $1/0,873 = 1,15$ est appliqué à la stœchiométrie en nitrate.



Il vient la formule chimique empirique du produit initial [Eq.A.11],

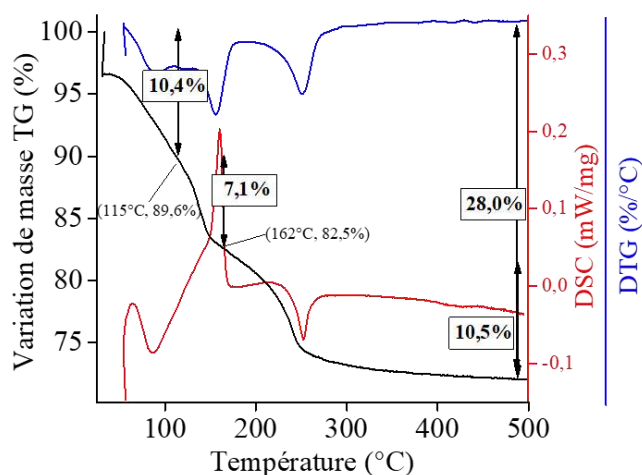
$$Pu (O_2)_{\alpha*2} (NO_3)_{\beta*1,15} \cdot (H_2O)_{\gamma*1} \quad \text{Eq.A.11}$$

avec $\alpha = \frac{n_{O_2}}{n_{Pu}}$, $\beta = \frac{n_{NO_3}}{n_{Pu}}$ et $\gamma = \frac{n_{H_2O}}{n_{Pu}}$

Et sa masse molaire associée [Eq.A.12],

$$M_{Pu (O_2)_{\alpha*2} (NO_3)_{\beta*1,15} (H_2O)_{\gamma*1}} = M_{Pu} + 2 * \alpha * M_{O_2} + 1,15 * \beta * M_{NO_3} + 1 * \gamma * M_{H_2O} \quad \text{Eq.A.12}$$

La neutralité de la formule chimique empirique est calculée par l'équation suivante ($0 = 4 - 2 * \alpha - 1,15 * \beta$) afin d'évaluer sa pertinence. De plus, la dégradation des différents groupements chimiques doit aboutir à l'obtention de deux oxygènes de type oxyde, O^{2-} , permettant la formation de l'oxyde PuO_2 ($0 = 2 - \alpha - \beta / 2$). **Un exemple de calcul est donné par la suite pour le cas du composé β n°1 calciné sous air.**



	H ₂ O	O ₂	NO ₃	Total
Domaine de T°C	T < 115°C	115°C < T < 162°C	162°C < T < 500°C	T = 500°C
Perte de masse attribuée (%)	10,4 %	7,1 %	10,5 %	28,00 %
Perte de masse attribuée normalisée (%)	37,1 %	25,4 %	37,5 %	100 %

La masse de l'échantillon de β n°1 mise en jeu par ATG-DSC était de 34,51 mg. Une masse de PuO₂ de 24,85 mg a été obtenue à T = 500°C, correspondant une quantité molaire de 0,092 mmoles de Pu ($M(\text{PuO}_2) = 271 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$). La perte de masse totale observée est de 9,66 mg.

La segmentation de la perte de masse finale permet de déterminer les pertes de masse associées à chaque groupement (eau, peroxyde et nitrate), l'hypothèse d'un processus de décomposition en trois étapes successives et non-concomitantes d'eau (endo), de peroxyde (exo) et de nitrate (endo) ayant été émise.

La perte en masse en eau est égale à une quantité de 3,59 mg (37,1 % * 9,66 mg), correspondant à 0,199 mmoles (3,59 / 18). La décomposition des molécules d'eau à l'état solide conduit à leur évaporation, ainsi, d'après l'équation Eq.A.11, la stœchiométrie en eau est égale à $0,199 / 0,092 = 2,17$.

La perte en masse en dioxygène O₂(g), produite par la décomposition du peroxyde, est égale à une quantité de 2,45 mg (25,4 % * 9,66 mg), correspondant à 0,153 mmoles ($2,45 / 32 * 2$). Un coefficient **2** doit être pris en compte du fait que la décomposition du peroxyde conduit à l'obtention d'un demi-équivalent de O₂(g). Ainsi, la stœchiométrie en peroxyde est égale à $0,153 / 0,092 = 1,67$.

La perte en masse en NO₂(g) et en O₂(g) est égale à une quantité de 3,62 mg (37,5 % * 9,66 mg), correspondant à 0,066 mmoles ($3,62 / 63 * 1,15$). Un coefficient **1,15** doit être pris en compte du fait que la décomposition du nitrate conduit à l'obtention d'un équivalent de NO₂(g) et d'un quart d'équivalent de O₂(g), la somme des masses molaires de ces deux composés étant égale à 87,3 % de celle de la masse molaire en nitrate ($1/0,873 = 1,15$). Ainsi, la stœchiométrie en nitrate est égale à $0,066/0,092 = 0,72$.

La formule chimique empirique du sel de peroxy-nitrate de plutonium est par conséquent, $\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,67 \pm 0,21} (\text{NO}_3)_{0,72 \pm 0,04} \cdot 2,17 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$. Les incertitudes sont calculées à partir des pertes de masse mesurées pour des intervalles de températures $\pm 5^\circ\text{C}$. La charge globale de la formule chimique empirique est très légèrement négative, $\Delta e = 4 - 1,67 * 2 - 0,72 = -0,06$ (- 1,5 %), proche de la neutralité.

De plus, la décomposition des groupements peroxyde et nitrate conduit à l'obtention d'oxyde de $\text{PuO}_{2,03}$ (stœchiométrie oxyde : $1,67 + 0,72/2 = 2,03$), proche de la formule chimique de PuO_2 .

- **Méthode de calcul n°2**

Dans le cadre de cette méthode de calcul, la formule chimique empirique du précipité de peroxyde de Pu est déterminée avec la prise en compte supplémentaire de groupements hydroxyle, HO^- .

Certains auteurs prennent en compte une stœchiométrie en groupement oxo dans leur formule chimique initiale, afin d'assurer leur neutralité [64,65]. La même stratégie a été appliquée avec des groupements hydroxyle, issus d'une dégradation potentielle des groupements peroxyde durant la période de stockage plutôt qu'avec groupements oxo, ces derniers résultant d'une décomposition des groupements peroxyde sous traitement thermique [105].

En effet, les groupements hydroxyle présents dans le composé pourrait être formé par la réaction des groupements de peroxyde avec l'eau de son environnement, comme cela a été proposé avec la studtite [Eq.A.13] [162].



Ainsi, une stœchiométrie supplémentaire en groupement hydroxyle, notée η , a été ajoutée dans la formule chimique $\text{Pu}(\text{OH})_\eta (\text{OO})_\alpha (\text{NO}_3)_\beta \cdot \text{H}_2\text{O}$ de manière arbitraire afin d'assurer sa neutralité.

Le phénomène de déshydroxylation est rapporté comme ayant lieu en concomitance avec la décomposition des groupements de nitrate d'après Moseley et Wing [114]. La décomposition d'un groupement hydroxyle produit des demi-moles d'eau et d'oxyde [163] selon l'équation [Eq.A.14].



Dans le cadre du calcul de la quantité d'eau produite par décomposition des groupements hydroxyle, un coefficient de 1/2 est pris en compte. La perte de masse en eau correspondante est retirée de la perte de masse en nitrate.

Le calcul de la nouvelle stœchiométrie en groupement nitrate, notée χ , est donné par [Eq.A.15].

$$\chi = \frac{n_{NO_3}}{n_{Pu}} = \frac{m_{NO_3} - m_{H_2O(ex-HO)}}{M_{NO_3}} * \frac{1}{n_{Pu}} \quad \text{Eq.A.15}$$

Avec $m_{NO_3} = 1,15 * \beta * M_{NO_3} * n_{Pu}$

Et $m_{H_2O(ex-HO)} = \frac{1}{2} * \eta * M_{H_2O} * n_{Pu}$

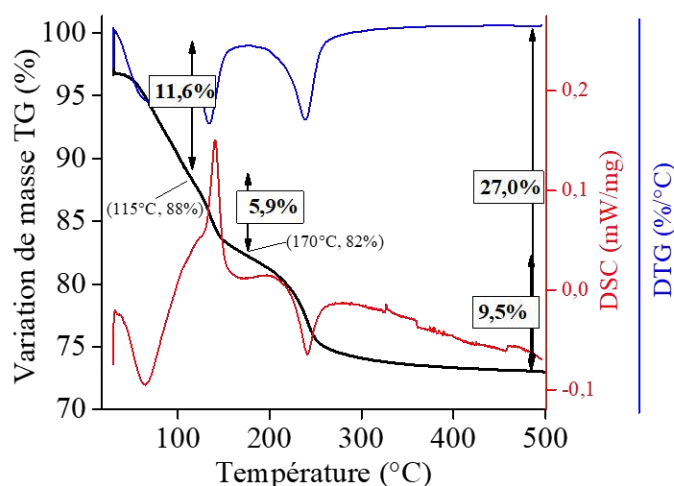
Il vient,

$$\chi = \frac{m_{NO_3} - m_{H_2O(ex-HO)}}{M_{NO_3}} * \frac{1}{n_{Pu}} = \frac{1,15 * \beta * M_{NO_3} - \frac{1}{2} * \eta * M_{H_2O}}{M_{NO_3}}$$

$$\text{Soit, } \chi = 1,15 * \beta - \frac{1}{2} * \eta * \frac{M_{H_2O}}{M_{NO_3}}$$

Le bilan des charges de la formule chimique proposée est nul, la stœchiométrie supplémentaire en groupement hydroxyle ayant été ajoutée de manière arbitraire afin d'assurer la neutralité.

La dégradation des différents groupements chimiques doit aboutir à l'obtention de deux oxygènes de type oxyde permettant la formation de l'oxyde PuO_2 ($0 = 2 - \alpha - \beta / 2 - \eta / 2$). **Un exemple de calcul est donné par la suite pour le cas du composé β n°5 calciné sous air.**



	H ₂ O	O ₂	NO ₃	Total
Domaine de T°C	T < 115°C	115°C < T < 170°C	170°C < T < 500°C	T = 500°C
Perte de masse attribuée (%)	11,6 %	5,9 %	9,5 %	27,00 %
Perte de masse attribuée normalisée (%)	43,1 %	21,9 %	35,1 %	100 %

- Méthode n°1 :

La masse de l'échantillon de β n°5 mise en jeux par ATG-DSC était de 43,2 mg. Une masse de PuO_2 de 38,20 mg a été obtenue à $T = 500^\circ\text{C}$, correspondant à 0,142 mmoles de Pu ($M(PuO_2) = 271 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$). La perte de masse totale observée est de 14,2 mg.

La perte en masse en eau est égale à une quantité de 6,12 mg ($43,1 \% * 14,20 \text{ mg}$), correspondant à 0,340 mmoles ($6,12 / 18$). La décomposition des molécules d'eau à l'état solide conduit à leur évaporation. Ainsi, d'après l'équation Eq.A.11, la stœchiométrie en eau est égale à $0,340 / 0,142 = 2,40$.

La perte en masse en dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$, produite par la décomposition du peroxyde, est égale à une quantité de 3,10 mg ($21,9 \% * 14,20 \text{ mg}$), correspondant à 0,194 mmoles ($3,10 / 32 * 2$). Un coefficient **2** doit être pris en compte du fait que la décomposition du peroxyde conduit à l'obtention d'un demi-équivalent de $\text{O}_2(\text{g})$. Ainsi, la stœchiométrie en peroxyde est égale à $0,194/0,142 = 1,37$.

La perte en masse en $\text{NO}_2(\text{g})$ et en $\text{O}_2(\text{g})$ est égale à une quantité de 4,98 mg ($35,1 \% * 14,20 \text{ mg}$), correspondant à 0,091 mmoles ($4,98 / 63 * 1,15$). Un coefficient **1,15** doit être pris en compte du fait que la décomposition du nitrate conduit à l'obtention d'un équivalent de $\text{NO}_2(\text{g})$ et d'un quart d'équivalent de $\text{O}_2(\text{g})$, la somme des masses molaires de ces deux composés étant égale à 87,3 % de celle de la masse molaire en nitrate ($1/0,873 = 1,15$). Ainsi, la stœchiométrie en nitrate est égale à $0,091/0,142 = 0,64$.

La formule chimique empirique du sel de peroxo-nitrate de plutonium est par conséquent, **$\text{Pu}(\text{O}_2)_{1,37 \pm 0,20} (\text{NO}_3)_{0,64 \pm 0,03} \cdot 2,40 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$** . Les incertitudes sont calculées à partir des pertes de masse mesurées pour des intervalles de températures $\pm 5^\circ\text{C}$. La charge globale de la formule chimique empirique est relativement négative, $\Delta e = 4 - 1,37 * 2 - 0,64 = - 0,62$ (- 15,5 %).

De plus, la décomposition des groupements peroxyde et nitrate conduit à l'obtention d'oxyde de $\text{PuO}_{1,69}$ (stœchiométrie oxyde : $1,37 + 0,64/2 = 1,69$), relativement éloigné de la formule chimique de PuO_2 .

Ainsi, une stœchiométrie en ion hydroxyle HO^- doit être prise en compte pour obtenir une formule chimique empirique neutre. La stœchiométrie en nitrate doit être recalculée en soustrayant la perte d'eau associée à la décomposition des groupements hydroxyle.

- Méthode n°2

La stœchiométrie en peroxyde n'est pas changée (1,37). Ainsi, la charge à compenser par les groupements hydroxyle et nitrate est donc : $4 - 2 * 1,37 = + 1,26$.

Les calculs montrent qu'une stœchiométrie en hydroxyle HO^- égale à 0,72 et qu'une stœchiométrie en nitrate égale 0,54 permettent de compenser le déficit de charge négative.

La stœchiométrie en hydroxyle égale à 0,72 induit une perte en eau correspondant à cette stœchiométrie divisée par deux ($0,72/2 = 0,36$) d'après l'équation [Eq.A.14]. La quantité d'eau correspondante est $6,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,36 * 18$), à prendre en compte pour le calcul de la stœchiométrie en nitrate actualisée.

La stœchiométrie ancienne en nitrate, 0,64, correspond à une quantité molaire de $40,43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,64 * 63$).

Il est nécessaire de soustraite à cette quantité celle en eau induite par la décomposition des groupements hydroxyles. La quantité molaire en nitrate actualisée correspond à $33,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($40,43 - 6,48$), induisant une stœchiométrie en nitrate égale à $0,54$ ($33,95/63$).

Ainsi, la formule chimique empirique avec la stœchiométrie en nitrate actualisée et en hydroxyle correspond à **$\text{Pu}(\text{OH})_{0,72}(\text{O}_2)_{1,37\pm0,20}(\text{NO}_3)_{0,54\pm0,03} \cdot 2,40 \pm 0,25 \text{ H}_2\text{O}$** . La charge globale de la formule chimique empirique est neutre, ce qui est liée à l'hypothèse de calcul de la stœchiométrie en hydroxyle.

En outre, la décomposition des groupements hydroxyle, peroxyde et nitrate conduit à l'obtention d'oxyde de $\text{PuO}_{2,00}$ (stœchiométrie oxyde : $0,72/2 + 1,37 + 0,54/2 = 0,36 + 1,37 + 0,27 = 2,00$), égale à la formule chimique de PuO_2 .

Annexe H.1

Conditions opératoires des séries d'expériences de synthèses de sel de peroxyde de thorium

- Série de synthèses de poudre n°1

La première série de synthèses a eu pour but d'établir le domaine apparent de précipitation du sel de peroxyde de thorium en fonction de l'acidité nitrique initiale et de l'excédent en peroxyde d'hydrogène.

Les synthèses ont été réalisées avec des ajouts successifs de volumes variables d'une solution concentrée d'acide nitrique, $[\text{HNO}_3] = 14,5 \text{ M}$ (Sigma-Aldrich) et d'eau et puis, de 654 μL d'une solution concentrée de nitrate de thorium, $[\text{Th(IV)}] = 1,53 \text{ M}$ dans $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$, et enfin, d'un volume variable d'une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,8 \text{ M}$ (Sigma-Aldrich), avec un débit de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le Tableau A.11 présente l'ensemble des volumes utilisés et des conditions opératoires.

V (mL) Th^{4+}	V (mL) H_2O_2	V (mL) HNO_3	V (mL) H_2O	$[\text{HNO}_3] \text{ (M)}$	$[\text{Th}^{4+}] \text{ (M)}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (M)}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Th}^{4+}]$
0,654	0,51	0,989	7,847	0,75	0,100	0,500	5
0,654	1,02	0,989	7,337	0,75	0,100	1,000	10
0,654	2,04	0,989	6,317	0,75	0,100	1,999	20
0,654	3,06	0,989	5,297	0,75	0,100	2,999	30
0,654	0,510	1,340	7,496	1,00	0,100	0,500	5
0,654	1,02	1,340	6,986	1,00	0,100	1,000	10
0,654	2,04	1,340	5,966	1,00	0,100	1,999	20
0,654	3,06	1,340	4,946	1,00	0,100	2,999	30
0,654	4,08	1,340	3,926	1,00	0,100	3,998	40
0,654	0,510	1,679	7,157	1,25	0,100	0,500	5
0,654	1,02	1,679	6,647	1,25	0,100	1,000	10
0,654	2,04	1,679	5,627	1,25	0,100	1,999	20
0,654	3,06	1,679	4,607	1,25	0,100	2,999	30
0,654	4,08	1,679	3,587	1,25	0,100	3,998	40
0,654	0,510	2,025	6,811	1,50	0,100	0,500	5
0,654	1,02	2,025	6,301	1,50	0,100	1,000	10
0,654	2,04	2,025	5,281	1,50	0,100	1,999	20
0,654	3,06	2,025	4,261	1,50	0,100	2,999	30
0,654	4,08	2,025	3,241	1,50	0,100	3,998	40
0,654	3,06	2,369	3,917	1,75	0,100	2,999	30
0,654	4,08	2,369	2,897	1,75	0,100	3,998	40
0,654	4,08	2,714	2,552	2,00	0,100	3,998	40
0,654	4,08	3,059	2,207	2,25	0,100	3,998	40

Tableau A.11 _ Conditions opératoires de la première série de synthèses paramétriques de peroxyde de thorium

- **Série de synthèses de poudre n°2**

La seconde série de synthèses vise à quantifier la solubilité apparente du Th dans les eaux-mères de précipitation pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Th}] = 34$ et une concentration initiale en acide nitrique de 0,2 M à 2,6 M. Un temps de mûrissement de deux semaines a été respecté afin d'atteindre un état de pseudo-équilibre de la solubilité apparente. Cette série correspond aux essais de la **série Delta : δ n°1 $\rightarrow$ n°6** et le Tableau A.12 présente les volumes des solutions mères utilisés.

Essai	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}}$	V (mL) ($[\text{H}_2\text{O}_2]$)	V (mL) ($[\text{Th(IV)}]$)	V (mL) ($[\text{HNO}_3]$)	V (mL) (H_2O)	V_{total} (mL)
δ n°1	0,2 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	0,177 (14,5 M)	8,936	20
δ n°2	0,6 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	0,531 (14,5 M)	8,523	20
δ n°3	1,1 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	1,048 (14,5 M)	8,005	20
δ n°4	1,6 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	1,565 (14,5 M)	7,488	20
δ n°5	2,1 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	2,083 (14,5 M)	6,971	20
δ n°6	2,6 M	9,211 (9,8 M)	1,735 (1,53 M)	2,600 (14,5 M)	6,454	20

Tableau A.12 _ Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais δ n°1 $\rightarrow$ n°6

Les conditions opératoires des essais δ n°1 $\rightarrow$ n°6 sont explicitées au Tableau A.13.

Série Th	δ n°1	δ n°2	δ n°3	δ n°4	δ n°5	δ n°6
$[\text{Th}^{4+}]$	0,177 M					
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	6 M					
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{M}]$	34					
Température	T = 26 °C					
$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}}$	0,1 M	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M	2,5 M
$[\text{H}^+]_{\text{initiale}}$	0,2 M	0,6 M	1,1 M	1,6 M	2,1 M	2,6 M
$[\text{H}^+]_{\text{totale}}$	0,8 M	1,2 M	1,7 M	2,1 M	2,2 M	2,6 M
Débit d'ajout du peroxyde	10 mL·min ⁻¹					
Agitation	420 tr·min ⁻¹					
Temps de mûrissement	2 semaines					
Méthode de séparation	Filtration Büchner					
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique					
Temps de séchage	20 h sorbonne aspirante					

Tableau A.13 _ Conditions opératoires des essais δ n°1 $\rightarrow$ δ n°6, gras = changement d'une condition expérimentale

Le système de filtration utilisé (diamètre du fritté 3,5 cm) est légèrement plus grand que celui employé pour les synthèses des peroxydes de Pu(IV) (Chapitre 2, partie II.A). Un papier filtre de marque Fisherbrand 11744213 ($\varnothing = 90$ mm) a été utilisé.

Le gâteau est rincé à deux reprises par 2 mL d'un mélange eau-éthanol 50%-50% volumique afin d'éliminer les réactifs en excès notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'acide nitrique. **Le gâteau est écrasé** au bout d'environ 30 - 45 minutes de séchage sous hôte aspirante. **La durée de séchage est ensuite étendue à une nuit**, permettant d'obtenir une poudre fine.

- **Série de synthèses de poudre n°3**

La troisième série de synthèses vise à étudier l'impact de la nature du contre-ion sur les propriétés physico-chimiques du précipité de peroxyde de thorium. Les contre-ions sondés sont les ions nitrate, sulfate et chlorure au travers des essais δ n°7, δ n°8 et δ n°9 respectivement.

Afin de se rapprocher des conditions de synthèse du sel de peroxyde de Pu, un temps de murissement d'une heure a été respecté pour les essais δ n°7, δ n°8 et δ n°9. Le Tableau A.14 présente les volumes des solutions mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais δ n°7 à δ n°9.

Essai	V (mL) ([H ₂ O ₂])	V (mL) ([Th(IV)])	V (mL) ([HNO ₃])	V (mL) ([H ₂ SO ₄])	V (mL) ([HCl])	V (mL) (H ₂ O)	V _{total} (mL)
δ n°7	6,122 (9,8 M)	0,980 (1,53 M)	0,967 (14,5 M)	-	-	6,863	15
δ n°8	6,122 (9,8 M)	0,980 (1,53 M)	-	0,779 (18 M)	-	7,064	15
δ n°9	6,122 (9,8 M)	0,980 (1,53 M)	-	-	1,203 (11,65 M)	6,610	15

Tableau A.14 – Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais de synthèse de peroxyde de Th(IV), δ n°7, δ n°8 et δ n°9

Le Tableau A.15 présente les conditions opératoires des essais δ n°7 à δ n°9.

Série Th	δ n°7	δ n°8	δ n°9
[Th ⁴⁺]		0,1 M	
[H ₂ O ₂]		4 M	
[H ₂ O ₂] / [M]		40	
Température		T = 26 °C	
[HNO ₃] _{initiale}	1 M	-	-
[H ₂ SO ₄] _{initiale}	-	1 M	-
[HCl] _{initiale}	-	-	1 M
[H ⁺] _{totale}	1,3 M	1,3 M	1,3 M
Débit d'ajout du peroxyde		10 mL·min ⁻¹	
Agitation		420 tr·min ⁻¹	
Temps de murissement		1 heure	
Méthode de séparation		Filtration Büchner	
Solution de lavage	EtOH - H ₂ O = 50 % - 50 % volumique		
Temps de séchage	20 h sorbonne aspirante		

Tableau A.15 _ Conditions opératoires des essais de synthèse de peroxyde de Th(IV), δ n°7 à δ n°9, le paramètre en gras correspond au changement d'une condition expérimentale

En outre, les méthodes de filtration, de lavage et de séchage définies préalablement ont été conservées pour ces essais.

- **Série de synthèses de poudre n°4**

La quatrième série de synthèses de poudre a été conçue dans le but d'évaluer le domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) dans des conditions chimiques s'approchant de celles utilisées dans le cadre de la synthèse du peroxyde de Pu(IV) de référence.

Les synthèses ont été réalisées à température ambiante, T = 25 °C, sans agitation dans des flacons de 15 mL dans lesquels ont été ajoutés consécutivement, 6,25 mL d'une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,8$ M (Sigma-Aldrich) et puis, un volume variable d'acide nitrique concentré compris entre 0,26 à 2,79 mL $[\text{HNO}_3] = 14,5$ M (Sigma-Aldrich), et enfin, un 1 mL d'une solution concentrée de nitrate de thorium, $[\text{Th(IV)}] = 1,35$ M stabilisée dans de l'acide nitrique à 3,38 M.

Le Tableau A.16 présente les volumes des solutions mères utilisés dans le cadre des essais de la quatrième série de synthèses. Le volume total de la solution varie de 7,5 à 10 mL.

Essai	[HNO ₃] _{initiale}	V (mL) ([H ₂ O ₂])	V (mL) ([Th(IV)])	V (mL) ([HNO ₃])	V _{total} (mL)
#1	0,9 M	6,25 (9,8 M)	1 mL (1,35 M)	0,26 (14,5 M)	7,5
#2	1,4 M	6,25 (9,8 M)	1 mL (1,35 M)	0,54 (14,5 M)	7,8
#3	2,4 M	6,25 (9,8 M)	1 mL (1,35 M)	1,17 (14,5 M)	8,4
#4	3,3 M	6,25 (9,8 M)	1 mL (1,35 M)	1,91 (14,5 M)	9,2
#5	4,3 M	6,25 (9,8 M)	1 mL (1,35 M)	2,79 (14,5 M)	10

Tableau A.16 _ Volumes des concentrations mères des réactifs utilisés dans le cadre des essais de la quatrième série de synthèse de peroxyde de Th(IV)

Le débit d'ajout de la solution de nitrate de thorium a été fixé à 10 mL·min⁻¹. La solution de thorium a été préparée à partir d'un précurseur solide de nitrate de thorium. Le rapport molaire [H₂O₂] / [Th⁴⁺] était constant lors des essais et égal à 45 (Tableau A.17).

[HNO ₃] _{initiale}	[Th(IV)] _{exp}	[H ₂ O ₂] _{exp}	[H ₂ O ₂] _{exp} / [Th ⁴⁺] _{exp}	[HNO ₃] _{finale} *
0,9 M	0,180 M	8,1 M	45	1,5 M
1,4 M	0,173 M	7,8 M	45	2 M
2,4 M	0,160 M	7,2 M	45	2,6 M
3,3 M	0,147 M	6,6 M	45	3,3 M
4,3 M	0,134 M	6 M	45	4,3 M

Tableau A.17 _ Conditions opératoires de la quatrième série de synthèse de peroxyde de Th(IV), * = acidité mesurée par dosage acido-basique au bout de deux semaines de mûrissement

Une précipitation immédiate est observée pour la plus faible acidité nitrique initiale sondée à 0,9 M et les précipités apparaissent après 30 minutes et 2 heures aux acidités plus élevées à 1,4 M et à 2,4 M respectivement. En revanche, aucun précipité n'est formé dans les solutions d'acidité nitriques initiales égales à 3,3 M et 4,3 M après deux semaines de mûrissement (Figure A.20).

Des dosages acido-basique menés sur les eaux-mères au bout de deux semaines de mûrissement ont mis en évidence une augmentation de l'acidité expérimentale de + 0,6 M pour les essais menés avec [HNO₃]_{initiale} = 0,9 M et 1,4 M et de + 0,2 M pour l'essai mené avec [HNO₃]_{initiale} = 2,4 M.

Ces augmentations d'acidité sont cohérentes avec les valeurs d'acidité libre attendues dues à la précipitation du sel de peroxyde de Th(IV), libérant 3,4 moles d'ions H⁺ par mole d'ion Th(IV) d'après Johnson *et al.* [121].

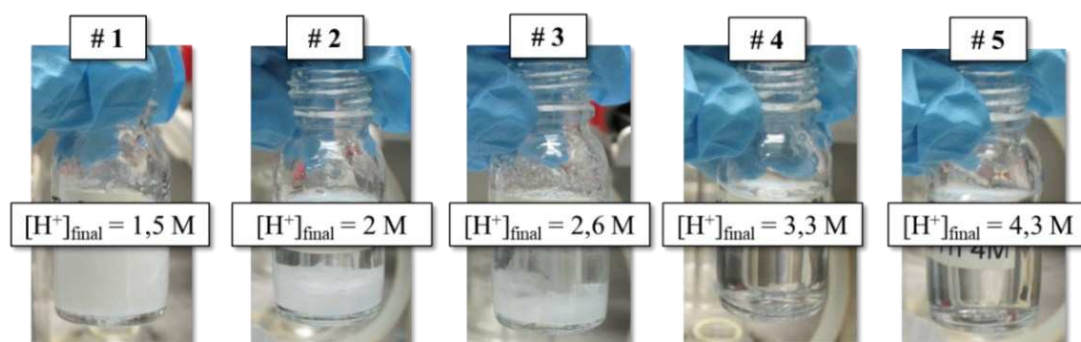


Figure A.20 _ Domaine de précipitation apparent du peroxyde de Th(IV) en fonction de la concentration finale en acide, $[\text{HNO}_3]_{\text{finale}} = 1,5 \text{ M} - 4,3 \text{ M}$, pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Th(IV)}] = 45$, temps de mûrissement = 15 jours

En effet, pour l'essai mené à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 0,9 \text{ M}$, la concentration en thorium était $[\text{Th}^{4+}] = 0,18 \text{ M}$, ce qui correspond à une acidité libre de $[\text{H}^+]_{\text{libre}} = 3,4 * 0,18 = 0,6 \text{ M}$ et qui est égale à l'augmentation de l'acidité mesurée expérimentalement (+ 0,6 M).

Pour l'essai mené à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1,4 \text{ M}$, la concentration en thorium était $[\text{Th}^{4+}] = 0,17 \text{ M}$, ce qui correspond à une acidité libre de $[\text{H}^+]_{\text{libre}} = 3,4 * 0,17 = 0,6 \text{ M}$ et qui est égale à l'augmentation de l'acidité mesurée expérimentalement (+ 0,6 M).

Pour l'essai mené à $[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 2,4 \text{ M}$, la concentration en thorium était $[\text{Th}^{4+}] = 0,16 \text{ M}$, ce qui correspond à une acidité libre de $[\text{H}^+]_{\text{libre}} = 3,4 * 0,16 = 0,5 \text{ M}$, et qui est supérieur à l'augmentation de l'acidité mesurée expérimentalement (+ 0,2 M).

Ainsi, ces résultats suggèrent des rendements de précipitation très élevés pour les essais menés à une faible acidité nitrique initiale (0,9 M et 1,4 M) et un rendement de précipitation plus faible pour l'essai mené à une acidité nitrique initiale plus élevée de 2,4 M.

Annexe H.2

Valeurs de solubilité apparente ICP en thorium et de rendements de précipitation du sel de peroxyde de thorium de la seconde série de synthèses δ n°1 $\rightarrow$ n°6

La solubilité apparente en ion Th^{4+} ont été mesurées dans les eaux-mères de précipitation par analyses ICP-AES (Tableau A.18).

δ	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}}$	$[\text{Th}^{4+}]_{\text{initiale}}$	Temps de mûrissement	$[\text{Th}^{4+}]_{\text{t}}$		Rendement Th
n°1	0,2 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	438 $\pm$ 44 mg L ⁻¹	1,1 %	98,9 $\pm$ 0,1 %
n°2	0,6 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	532 $\pm$ 53 mg L ⁻¹	1,3 %	98,7 $\pm$ 0,1 %
n°3	1,1 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	3,568 $\pm$ 0,357 g L ⁻¹	8,7 %	91,3 $\pm$ 0,9 %
n°4	1,6 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	5,950 $\pm$ 0,595 g L ⁻¹	14,5 %	85,5 $\pm$ 1,6 %
n°5	2,1 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	36,085 $\pm$ 3,610 g L ⁻¹	87,8 %	12,2 $\pm$ 9,5 %
n°6	2,6 M	41,113 g L ⁻¹	2 semaines	41,113 $\pm$ 4,111 g L ⁻¹	100 %	0 + 10,8 %

Tableau A.18 _ Valeurs de solubilité apparente en Th dans les eaux-mères de précipitation de la série δ (δ n°1 $\rightarrow$ δ n°6) mesurées par analyse ICP et de rendement de précipitation

Annexe I

Méthodes de croissance cristalline employées pour les synthèses monocristal du sel de peroxyde de thorium

- **Basculement par solvant**

Le protocole A (Figure A.21) a été déroulé en présence d'un mélange de solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène, $[H_2O_2] = 9,8 \text{ M}$ et $V = 2,531 \text{ mL}$, de nitrate de thorium, $[Th(IV)] = 1,53 \text{ M}$ et $V = 400 \text{ }\mu\text{L}$, d'eau $V = 2,194 \text{ mL}$ et d'acide nitrique concentré, $[HNO_3]_{ini} = 14,5 \text{ M}$ et $V = 1,075 \text{ mL}$.

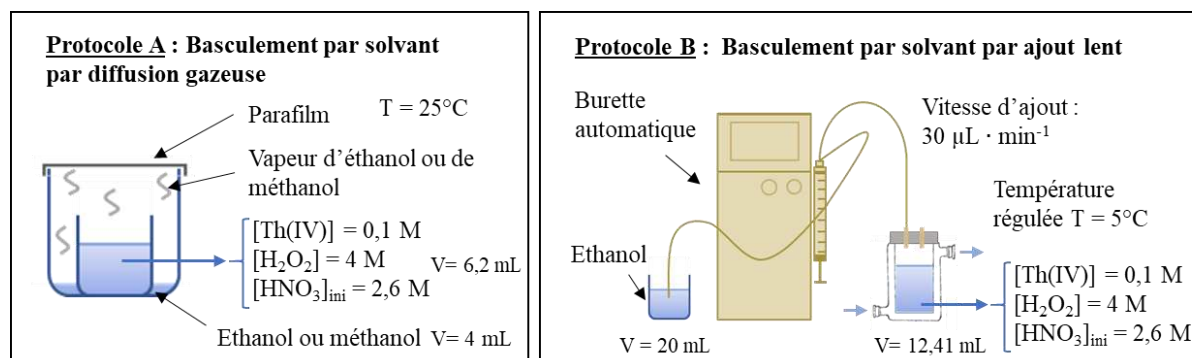


Figure A.21 _ Représentations schématiques des protocoles des essais de synthèse de monocristaux par méthode de basculement de solvant, A) Par diffusion gazeuse et B) Par ajout lent direct de vitesse contrôlée

Les concentrations expérimentales ainsi obtenues sont $[H_2O_2] = 4 \text{ M}$, $[Th(IV)] = 0,1 \text{ M}$ et $[HNO_3]_{initiale} = 2,6 \text{ M}$ pour un volume total 6,205 mL. **Aucun précipité est apparu suite au mélange des réactifs.**

Les mêmes concentrations expérimentales ont été utilisées dans le cas du protocole B (Figure A.21) mais les volumes des solutions ont été doublés, aboutissant à un volume total de 12,41 mL.

Pour ces deux protocoles, les réactifs sont ajoutés dans le bécher ou dans le réacteur dans l'ordre suivant : la solution concentrée de thorium, puis la solution d'acide nitrique concentrée avec le volume d'eau et enfin, la solution de peroxyde d'hydrogène concentrée. Aucun phénomène de précipitation n'est observé suite aux ajouts des réactifs à condition que cet ordre d'ajout soit respecté.

- **Double ajout lent à vitesse contrôlée**

Les synthèses par **ajout lent de réactifs ont eu pour objectif de limiter la cinétique de mélange des réactifs.**

Pour cela, un réacteur à double paroi en verre de 50 mL, refroidi à $T = 5^\circ\text{C}$, sans agitation (protocole C) et avec agitation (protocole D) a été mis en œuvre. Les solutions de thorium et de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutées à une même vitesse de $33 \text{ }\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) dans le réacteur contenant une solution d'acide nitrique afin d'assurer l'homogénéisation des réactifs.

Une représentation schématique des deux types d'essais menés est proposée à la Figure A.22.

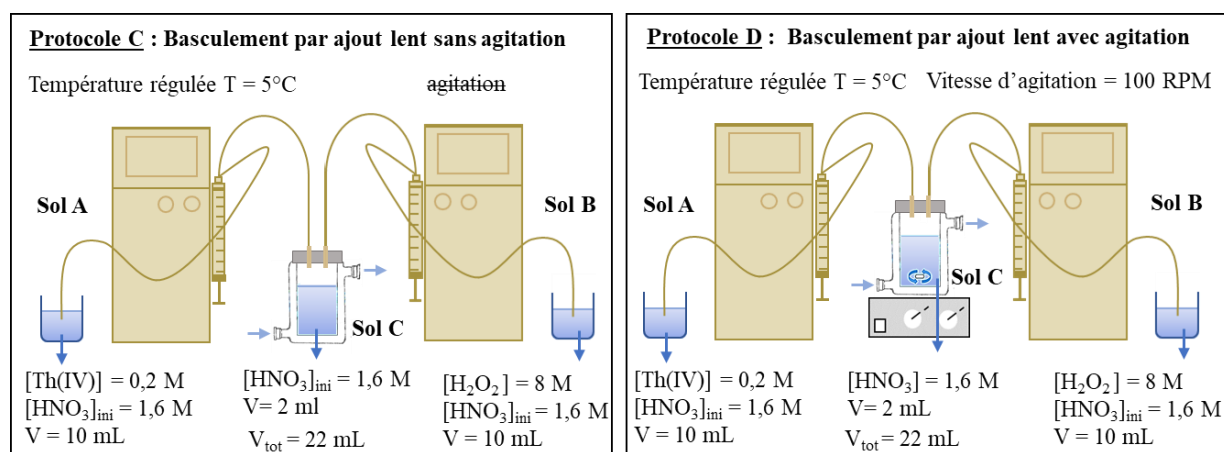


Figure A.22 _ Représentations schématiques des protocoles de synthèse par ajout lent des réactifs

Ces essais ont été réalisés par **mélange progressif et simultané des solutions de thorium et de peroxyde d'hydrogène** dans le réacteur, contenant initialement un faible volume d'une solution d'acide nitrique ($V = 2 \text{ mL}$). Les valeurs du rapport molaire, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Th(IV)}] = 40$, et de la concentration en acide nitrique initiale à $1,6 \text{ M}$, sont conservées tout au long des ajouts simultanés des solutions A et B dans la solution C.

Le temps d'ajout des réactifs est de 4 heures et les concentrations expérimentales à l'issue de cette période sont respectivement, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,64 \text{ M}$, $[\text{Th(IV)}] = 0,09 \text{ M}$ et $[\text{HNO}_3] = 1,6 \text{ M}$.

Quel que soit le protocole, aucun phénomène de précipitation n'est observé pendant la première journée de murissement. À partir de 2 jours, un début de précipitation est remarqué et un temps de murissement de 4 jours a été respecté dans les deux cas. Dans le cas du protocole C, un précipité est présent sur la paroi et au sein de la solution alors que dans le cas du protocole D, une précipitation accrue sur la paroi du réacteur est observée.

La Figure A.23 présente les diffractogrammes des précipités de peroxyde de Th(IV) obtenus. Le degré de cristallinité entre les deux précipités est très proche et comparable à celui atteint par ajout lent d'éthanol à plus forte acidité, ce qui dénote d'une nette amélioration par rapport aux essais de précipitation. **Cependant, les essais ne permettent pas d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour mener à bien une étude par diffraction X sur monocristal.**

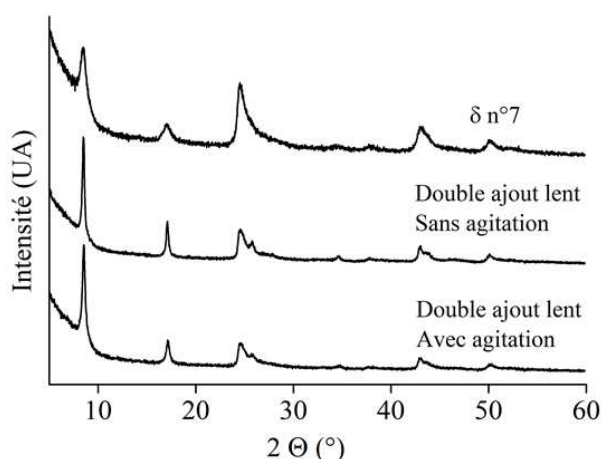


Figure A.23 _ Comparaison des diffractogrammes de la poudre de référence δ n°7 et des poudres obtenues par double ajout lent sans agitation et avec agitation des réactifs

- **Cellules de diffusion**

D'autres essais ont été conduits en cellule de diffusion afin de **ralentir de manière plus drastique la mise en contact des réactifs**.

La cellule de diffusion est composée de trois compartiments permettant de recevoir chacun une solution de volume maximal 5 mL (Figure A.24). Les compartiments sont séparés par une membrane en cellulose (un papier-filtre est généralement utilisé) et maintenus ensemble par du parafilm et des pinces métalliques, de la graisse silicone étant ajoutée pour assurer l'étanchéité du système.

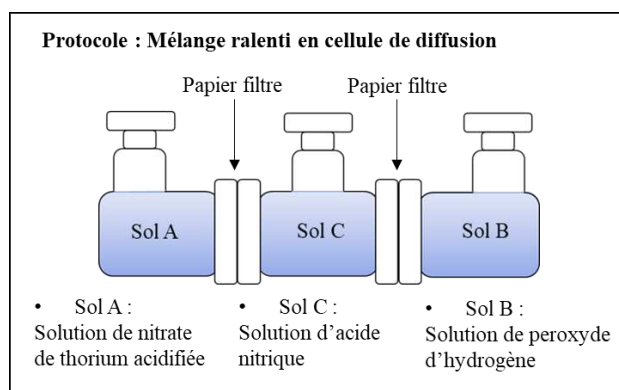


Figure A.24 _ Représentation schématique du protocole de synthèse en cellule de diffusion 3 compartiments

Les solutions A, B et C doivent être préparées séparément et puis, ajoutées de manière simultanée dans les trois compartiments dédiés. Suite aux ajouts, la cellule de diffusion est conservée à l'écart pour éviter toute modification de la hauteur des ménisques des trois solutions.

Le Tableau A.19 recense les essais réalisés en cellule de diffusion.

Les essais n'ont pas permis d'obtenir des monocristaux de taille adaptée à une étude par diffraction X sur monocristal. Un seul essai (n°3) a abouti à l'obtention d'un précipité de peroxyde de Th(IV) moyennement cristallisé (Figure A.25).

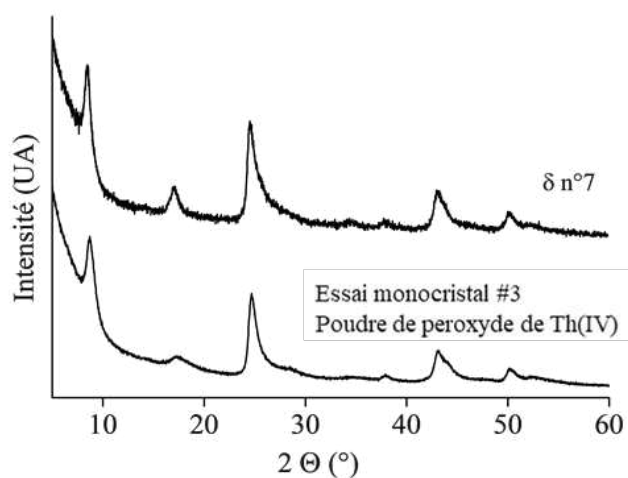


Figure A.25 _ Comparaison des diffractogrammes du précipité de référence δ n°7 et de la poudre obtenue lors de l'essai n°3 réalisé en cellule de diffusion ($[H_2O_2] = 2,667\text{ M}$, $[Th(IV)] = 0,067\text{ M}$, $[H_2O_2] / [Th(IV)] = 40$, $[HNO_3]_{initiale} = 1\text{ M}$)

Essai	Compartment solution A	Compartment solution B	Compartment solution C	Concentrations expérimentales	V _{tot} (mL)	Temps de murissement	Résultat
n°1	[Th(IV)] = 0,75 M [HNO ₃] = 1 M V = 4,5 mL	[H ₂ O ₂] = 1 M [HNO ₃] = 0,75 M V = 4,5 mL	[HNO ₃] _{ini} = 0,75 M V = 4,5 mL	R = 5, [H ₂ O ₂] = 0,333 M et [Th(IV)] = 0,067 M [HNO ₃] = 0,75 M	13,5	8 jours	Aucune précipitation
n°2	[Th(IV)] = 0,2 M [HNO ₃] = 1,5 M V = 4,5 mL	[H ₂ O ₂] = 6 M [HNO ₃] = 1,5 M V = 4,5 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1,5 M V = 4,5 mL	R = 30 [H ₂ O ₂] = 2 M et [Th(IV)] = 0,068 M [HNO ₃] = 1,5 M	13,5	8 jours	Aucune précipitation
n°3	[Th(IV)] = 0,2 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[H ₂ O ₂] = 8 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1 M V = 4 mL	R = 40 [H ₂ O ₂] = 2,667 M et [Th(IV)] = 0,067 M [HNO ₃] = 1 M	12	8 jours	Poudre obtenue (Figure A.25)
n°4	[Th(IV)] = 0,05 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[H ₂ O ₂] = 2 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1 M V = 4 mL	R = 40 [H ₂ O ₂] = 0,667 M et [Th(IV)] = 0,017 M [HNO ₃] = 1 M	12	8 jours	Aucune précipitation
n°5	[Th(IV)] = 0,2 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[Na ₂ CO ₃ , 1,5H ₂ O ₂] = 1,35 M [HNO ₃] = 1 M V = 4 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1 M V = 4 mL	R = 40 [H ₂ O ₂] = 0,667 M et [Th(IV)] = 0,067 M [HNO ₃] = 1 M	12	6 jours	Précipitation de carbonate de sodium Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
n°6	[Th(IV)] = 0,104 M [HNO ₃] = 1,5 M V = 3 mL	[H ₂ O ₂] = 7,567 M [HNO ₃] = 1,5 M V = 3 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1,5 M V = 3 mL	R = 73 [H ₂ O ₂] = 2,522 M et [Th(IV)] = 0,035 M [HNO ₃] = 1,5 M	9	3 semaines	Aucune précipitation
n°7	[Th(IV)] = 0,104 M [HNO ₃] = 1 M V = 3 mL	[H ₂ O ₂] = 7,567 M [HNO ₃] = 1 M V = 3 mL	[HNO ₃] _{ini} = 1 M V = 3 mL	R = 73 [H ₂ O ₂] = 2,522 M et [Th(IV)] = 0,035 M [HNO ₃] = 1 M	9	3 semaines	Aucune précipitation
n°8	[Th(IV)] = 0,2 M [HNO ₃] = 1,6 M V = 4 ml	[H ₂ O ₂] = 8 M [HNO ₃] = 1,6 M V = 4 ml	[HNO ₃] _{ini} = 1,6 M V = 4 ml	R = 40 [H ₂ O ₂] = 2,667 M et [Th(IV)] = 0,067 M [HNO ₃] = 1,6 M	12	3 mois	Aucune précipitation, filtre en cellulose décomposé
n°9	[Th(IV)] = 0,2 M [HNO ₃] = 2,6 M V = 4 ml	[H ₂ O ₂] = 8 M [HNO ₃] = 2,6 M V = 4 ml	[HNO ₃] _{ini} = 2,6 M + 120 µL EtOH V = 4,120 ml	R = 40 [H ₂ O ₂] = 2,667 M et [Th(IV)] = 0,067 M [HNO ₃] = 2,6 M	12,12	3 mois	Aucune précipitation, filtre en cellulose décomposé

Tableau A.19 _Récapitulatif des conditions opératoires des essais de synthèse monocristal de sel de peroxyde de Th(IV) en cellule de diffusion

- **Cristallisation par évaporation**

La synthèse de monocristaux **par évaporation s'effectue par évaporation lente et progressive d'une solution en légère sursaturation** [165].

Le soluté reste dissous jusqu'à ce que le produit de solubilité soit dépassé. Dans le cas présent, le soluté est le sel de peroxyde de Th(IV).

Une représentation schématique du principe de cristallisation par évaporation est proposée à la Figure A.26, ce dernier s'appliquant aux eaux-mères de précipitation du peroxyde de Th(IV) dans lesquelles le sel de peroxyde de thorium est présent en faible concentration.

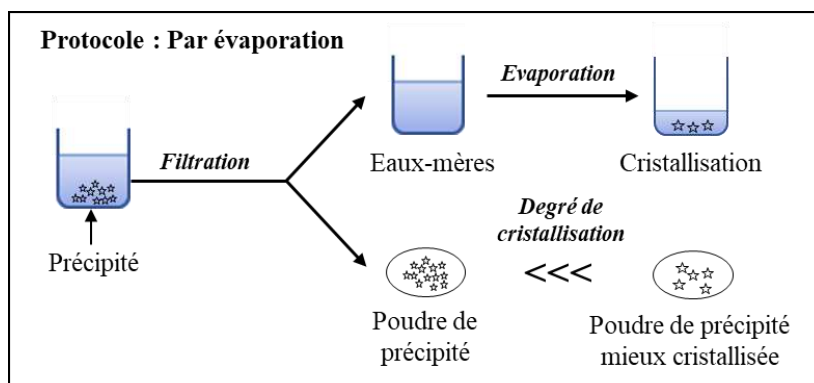


Figure A.26 _ Représentation schématique du protocole des essais de synthèse de monocristaux par évaporation

Une cristallisation par évaporation à atmosphère et température ambiante des eaux-mères issues d'une précipitation de peroxy-nitrate de Th(IV) à une acidité nitrique initiale de 2,6 M a conduit à l'obtention d'un poudre de peroxyde de Th(IV) de très bonne cristallinité un jour après filtration du précipité (Figure A.27).

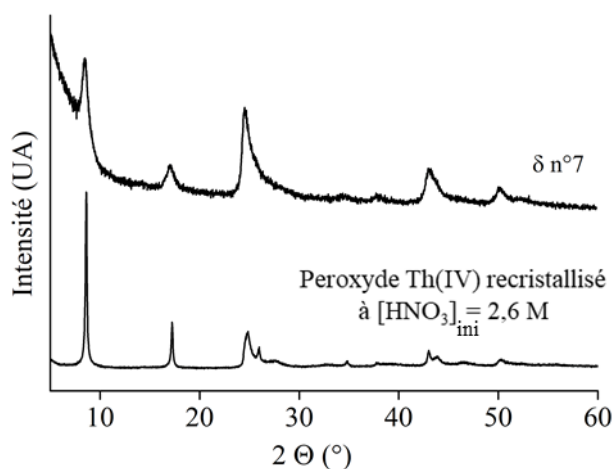


Figure A.27 _ Comparaison des diffractogrammes du précipité de référence δ n°7 et de la poudre recristallisée à une acidité nitrique initiale de 2,6 M par évaporation dans les eaux-mères de la série n°4 d'expériences de synthèse de poudre de peroxyde de Th(IV)

Une nette amélioration de la cristallinité de l'échantillon est observée comparativement aux essais de précipitation.

Par ailleurs, l'évaporation des eaux-mères de l'essai de synthèse δ n°9 mené en milieu chlorhydrique, (Annexe H.1) a conduit à la formation de monocristaux potentiels au bout de 6 jours (Figure A.28).

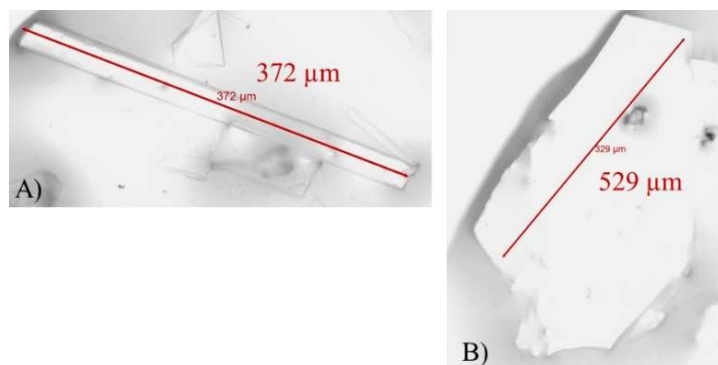


Figure A.28 _ Monocristaux potentiels apparus lors de l'évaporation des eaux-mères issues de la précipitation de poudre de peroxy-chlorure de Th(IV) (essai δ n°9) après 6 jours à l'air libre, A) Monocristal fin de forme rectangulaire et B) Monocristal sous forme de plaquette

Cependant, les monocristaux potentiels se sont décomposés avant d'avoir pu être caractérisés par DRX monocristal.

Annexe JCaractéristiques des solutions mères et volumes employés lors des expériences de synprécipitation avec les systèmes U-Th et U-Pu

Les réactifs utilisés dans le cadre des séries de synprécipitation γ et ζ sont listés ci-dessous,

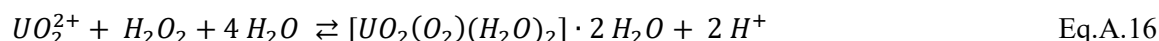
- Solution concentrée de Pu^{4+} allant de 0,2 à 0,3 M (27,8 à 71,7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) stabilisée en milieu acide nitrique 2 M. L'évolution de la concentration en Pu^{4+} a été contrôlée par spectrophotométrie UV-Vis à partir du spectre UV-Vis de référence en ion Pu^{4+} . L'isotopie du Pu ($^{239}\text{Pu} = 76\%$ at.) est précisée à l'Annexe C.2 (p.203).
- Solution concentrée de Th(IV) de 1,53 M (355 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) stabilisée en milieu acide nitrique 1 M. Cette solution a été préparée à partir d'un précurseur de nitrate de thorium. La concentration en Th(IV) a été contrôlée par dosage ICP.
- Solution concentrée d' UO_2^{2+} allant de 1,03 à 1,6 M (245 à 381 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) stabilisée en milieu acide nitrique 0,1 M. Cette solution a été préparée à partir d'un précurseur de nitrate d'uranyle. La concentration en UO_2^{2+} a été contrôlée par spectrophotométrie UV-vis, à partir d'un spectre UV- Vis de référence en ion uranyle.
- Solution concentrée d'acide nitrique pur à 65 % massique, soit $[\text{HNO}_3] \sim 14,5\text{ M}$ (Sigma- Aldrich).
- Solution concentrée de peroxyde d'hydrogène à 30 % massique, soit $[\text{H}_2\text{O}_2] \sim 9,79\text{ M}$ (Sigma- Aldrich). Le peroxyde d'hydrogène étant peu stable, cette solution a donc été conservée dans un réfrigérateur. Le volume nécessaire pour chaque synthèse a été introduit au lancement de l'expérience. Le contrôle de la teneur en peroxyde d'hydrogène a été réalisé périodiquement par dosage chimique à l'aide d'une solution de sulfate de Ce(IV) de 0,1 M en milieu en acide sulfurique 0,5 M, confirmant la concentration en H_2O_2 réelle de la solution mère.

Les expériences ont été menées à des températures de 10°C et 26°C pour les systèmes U-Pu et U-Th, respectivement. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation (420 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$). La solution contenant le mélange d'actinides U-Pu ou d'U-Th est tout d'abord ajoutée au réacteur à la micropipette et puis, la solution d'acide nitrique concentrée. Ensuite, la solution de peroxyde d'hydrogène concentrée est ajoutée au centre du vortex à l'aide d'une micropipette (U - Th) ou d'un dosimètre (U - Pu), avec un débit d'ajout fixé à 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour l'ensemble des synthèses menées, l'acidité totale est égale à la somme des contributions en H^+ de la solution d'An(IV) et d'U(VI), de la solution d'acide nitrique ajoutée initialement et de l'acidité libre générée par les réactions de précipitation.

Dans le cas d'un rendement de précipitation quantitatif en An(IV), la concentration d'acidité libre générée est estimée à 3 fois la concentration en plutonium employée, soit $[H^+]_{\text{libre}} = 3*[Pu^{4+}]$ ou 3,4 fois la concentration en thorium utilisée, soit $[H^+]_{\text{libre}} = 3,4*[Th^{4+}]$.

Dans le cas de l'obtention d'un rendement de précipitation quantitatif en uranium, deux moles d'ion H^+ sont libérées par la réaction de précipitation [51], soit $[H^+]_{\text{libre}} = 2*[UO_2^{2+}]$, comme l'indique l'équation [Eq.A.16].



Le Tableau A.20 présente les valeurs d'acidité libre attendues par les réactions de précipitation dans le cas des séries d'expériences de synprécipitation U-Pu γ et U-Th ζ , ainsi qu'une estimation de l'acidité totale pour chaque essai.

	$[Pu^{4+}]$	$[H^+]_{\text{lib Pu}}$	$[Th^{4+}]$	$[H^+]_{\text{lib Th}}$	$[UO_2^{2+}]$	$[H^+]_{\text{lib U}}$	$[H^+]_{\text{lib tot}}$	$[HNO_3]_{\text{ini}}$	$[H^+]_{\text{totale estimée}}$	$[H^+]_{\text{totale mesurée}}$
γ n°1	6 mM	18 mM	-	-	83 mM	166 mM	184 mM	0,8 M	0,980 M	1,100 M
γ n°2	25 mM	75 mM	-	-	75 mM	150 mM	225 mM	0,8 M	1,030 M	1,092 M
γ n°3	50 mM	150 mM	-	-	50 mM	100 mM	250 mM	0,8 M	1,050 M	1,051 M
γ n°4	65 mM	195 mM	-	-	43 mM	86 mM	281 mM	1 M	1,28 M	-
γ n°5								2 M	2,28 M	-
γ n°6								3 M	3,28 M	-
γ n°7	28 mM	84 mM	-	-	93 mM	186 mM	270 mM	2 M	2,27 M	-
γ n°8										
γ n°9										
ζ n°1	-	-	32 mM	109 mM	132 mM	264 mM	373 mM	1,02 M	1,39 M	-
ζ n°2	-	-	42 mM	143 mM	125 mM	250 mM	393 mM	0,94 M	1,33 M	-
ζ n°3	-	-	83 mM	282 mM	83 mM	166 mM	448 mM	0,94 M	1,39 M	-

Tableau A.20 _ Estimations des valeurs d'acidité totale et libre générée par les réactions de précipitation dans le cadre des synthèses en système mixte U-An(IV), dans le cas de l'obtention de rendements de précipitation quantitatifs

Dans le cas des synthèses en système U-Pu, l'augmentation de l'acidité totale imputable à l'acidité libre est comprise entre 0,2 et 0,3 M.

Pour les essais γ n°1, γ n°2 et γ n°3, des faibles écarts (voir quasiment nul) ont calculés entre les valeurs d'acidité totales estimées et mesurées par dosage acido-basique, + 0,120 M, +0,062 M et -0,001 M.

Dans le cas des synthèses en système U-Th, une l'augmentation de l'acidité totale imputable à l'acidité libre est comprise entre 0,4 et 0,5 M.

Les volumes utilisés lors des essais sont explicités au Tableau A.21.

	V. ajouté ([Pu(IV)])	V. ajouté ([Th(IV)])	V. ajouté ([U(VI)])	V. ajouté ([HNO ₃])	V. ajouté (eau)	V. ajouté ([H ₂ O ₂])	V total
γ n°1	0,084 mL (0,2 M)	-	0,199 mL (1,131 M)	0,132 mL (14,4 M)	1,078 mL	1,21 mL (9,8 M)	2,703 mL
γ n°2	0,405 mL (0,309 M)	-	0,332 mL (1,131 M)	0,211 mL (14,4 M)	1,692 mL	2,361 mL (9,8 M)	5,001 mL
γ n°3	0,810 mL (0,309 M)	-	0,221 mL (1,131 M)	0,168 mL (14,4 M)	1,441 mL	2,361 mL (9,8 M)	5,001 mL
γ n°4	1,03 mL (0,3 M)	-	0,2 mL (1,034 M)	0,170 mL (15,86 M)	0,880 mL	2,5 mL (8,081 M)	4,78 mL
γ n°5	1,03 mL (0,3 M)	-	0,2 mL (1,034 M)	0,487 mL (15,86 M)	0,563 mL	2,5 mL (8,081 M)	4,78 mL
γ n°6	1,03 mL (0,3 M)	-	0,2 mL (1,034 M)	0,785 mL (15,86 M)	0,240 mL	2,5 mL (8,081 M)	4,76 mL
γ n°7	1,66 mL (0,3 M)	-	1,59 mL (1,034 M)	1,950 mL (15,86 M)	-	12,5 mL (9,08 M))	17,7 mL
γ n°8	1,66 mL (0,3 M)	-	1,59 mL (1,034 M)	1,950 mL (15,86 M)	-	12,5 mL (9,08 M)	17,7 mL
γ n°9	1,66 mL (0,3 M)	-	1,59 mL (1,034 M)	1,950 mL (15,86 M)	-	12,5 mL (9,08 M)	17,7 mL
ζ n°1	-	0,260 mL (1,53 M)	1,3 mL (1,25 M)	0,731 mL (15,86 M)	-	10 mL (9,08 M)	12,291 mL
ζ n°2	-	0,817 mL (1,53 M)	2,344 mL (1,6 M)	1,585 mL (15,86 M)	-	25,255 mL (8,08 M)	30,001 mL
ζ n°3	-	1,634 mL (1,53 M)	1,536 mL (1,6 M)	1,585 mL (15,86 M)	-	25,255 mL (8,08 M)	29,988 mL

Tableau A.21 _ Volumes ajoutés des solutions mères lors des essais des séries U-Pu (γ) et U-Th (ζ), V. = Volume

Le système de filtration utilisé pour la série U-Pu γ est le même que celui employé pour les précipitations de peroxyde de Pu β , diamètre du fritté 2,4 cm (Chapitre 2, partie II.A). Dans le cas de la série de synthèses U-Th, un système de filtration Büchner de taille plus grande (diamètre du fritté : 3,5 cm) a été utilisé.

Le gâteau est rincé à deux reprises par un volume de 2 mL d'un mélange eau-éthanol 50% - 50% volumique. Le temps de filtration, correspondant au temps nécessaire à la séparation solide-liquide et au rinçage, est mesuré.

Le gâteau est écrasé au bout d'environ une heure de séchage et puis, il est maintenu pendant une nuit (20 heures) en boîte à gants pour le précipité U-Pu et sous sorbonne pour le précipité U-Th. À l'issue de temps de séchage, une poudre fine manipulable est obtenue.

Annexe K

Valeurs de solubilité apparente du plutonium par mesure UV-Vis et rendements de synthèse obtenus pour la série de synthèses U-Pu

Le Tableau A.22 recense les concentrations des espèces solubles de Pu dans les eaux-mères mesurées à partir des spectres UV-Vis et les rendements de précipitation de la série U-Pu γ .

Série γ	$[\text{Pu}^{4+}]_{\text{initiale}}$	TM	$[\text{Pu}^{4+}]_t$		$[\text{Pu}^{3+}]_t$		$2^*[[\text{Pu}_2(\text{OO})(\text{OH})]^{5+}]_t$		$2^*[[\text{Pu}_2(\text{OO})_2]^{4+}]_t$		$[\text{Pu}]_t$	Rendement Pu
n°1	1,428 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 16 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	20 ± 2 mg·L ⁻¹	1,4%	48 ± 2 mg·L ⁻¹	98,6 ± 0,2 %
n°2	5,975 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 16 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	73 ± 7 mg·L ⁻¹	1,2%	101 ± 7 mg·L ⁻¹	98,8 ± 0,2 %
n°3	11,950 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 16 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	92 ± 12 mg·L ⁻¹	0,8%	120 ± 12 mg·L ⁻¹	99,2 ± 0,1 %
n°4	15,535 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	18 mg·L ⁻¹	0,2%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	128 ± 10 mg·L ⁻¹	0,8%	158 ± 10 mg·L ⁻¹	99,1 ± 0,1 %
n°5	15,535 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	55 ± 2 mg·L ⁻¹	0,4%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	154 ± 12 mg·L ⁻¹	1,0%	221 ± 14 mg·L ⁻¹	98,6 ± 0,1 %
n°6	15,535 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	110 ± 3 mg·L ⁻¹	0,8%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	404 ± 32 mg·L ⁻¹	2,6%	526 ± 35 mg·L ⁻¹	96,6 ± 0,3 %
n°7	6,692 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	137 ± 4 mg·L ⁻¹	2,0%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	172 ± 14 mg·L ⁻¹	2,6%	321 ± 18 mg·L ⁻¹	95,4 ± 0,4 %
n°8	6,692 g·L ⁻¹	1 h20 min	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	23 ± 1 mg·L ⁻¹	0,3%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	66 ± 5 mg·L ⁻¹	1,0%	101 ± 6 mg·L ⁻¹	98,7 ± 0,1 %
n°9	6,692 g·L ⁻¹	1 h	< 8 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	101 ± 2 mg·L ⁻¹	1,5%	< 4 mg·L ⁻¹ (LD)	0%	154 ± 30 mg·L ⁻¹	2,3%	267 ± 32 mg·L ⁻¹	96,2 ± 0,3 %

Tableau A.22 _ Concentrations des espèces solubles de Pu dans les surnageants de synthèse mesurées par analyse UV-Visible et rendements de précipitation de la série U-Pu γ , t = temps

Annexe L

Valeurs de solubilité apparente du plutonium, de l'uranium et du thorium par mesure ICP ainsi que les rendements obtenus pour les séries de synthèses U-Pu et U-Th

	Série γ	Conc. (g L ⁻¹)	TM	[U(VI)]t (mg L ⁻¹)		[Pu(IV)]t (mg L ⁻¹)		Rendement U	Rendement Pu	Pu/(U+Pu) surnageant
n°2	[U(IV)] _{initiale}	17,85	1 heure *	131 ± 13	0,7 %			99,3 ± 0,1 %		23 ± 3 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	5,975	1 heure *			39 ± 4	0,7 %		99,3 ± 0,1 %	
n°3	[U(IV)] _{initiale}	11,900	1 heure *	90 ± 9	0,8 %			99,2 ± 0,1 %		52 ± 4 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	11,950	1 heure *			96 ± 10	0,8 %		99,2 ± 0,1 %	
n°4	[U(IV)] _{initiale}	10,234	1 heure *	218 ± 22	2,1 %			97,9 ± 0,2 %		39 ± 3 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	15,535	1 heure *			139 ± 14	0,9 %		99,1 ± 0,1 %	
n°5	[U(IV)] _{initiale}	10,234	1 heure *	908 ± 91	8,9 %			91,1 ± 1,0 %		14 ± 2 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	15,535	1 heure *			150 ± 15	1,0 %		99,0 ± 0,1 %	
n°6	[U(IV)] _{initiale}	10,234	1 heure *	4780 ± 478	46,7 %			53,3 ± 5,0 %		5 ± 1 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	15,535	1 heure *			224 ± 22	1,4 %		98,6 ± 0,1 %	
n°7	[U(IV)] _{initiale}	22,134	1 heure *	142 ± 14	0,6 %			99,4 ± 0,1 %		8 ± 1 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	6,692	1 heure *			12 ± 1	0,2 %		99,8 ± 0,1 %	
n°8	[U(IV)] _{initiale}	22,134	1 heure *	154 ± 15	0,7 %			99,3 ± 0,1 %		36 ± 3 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	6,692	1 heure *			89 ± 9	1,3 %		98,7 ± 0,1 %	
n°9	[U(IV)] _{initiale}	22,134	1 heure *	177 ± 18	0,8 %			99,2 ± 0,1 %		34 ± 3 %
	[Pu(IV)] _{initiale}	6,692	1 heure *			89 ± 9	1,3 %		98,7 ± 0,1 %	

Tableau A.23 _ Solubilités apparentes de l'U et du Pu dans les eaux-mères par mesures ICP et rendements de précipitation de la série de synthèses U-Pu γ , TM= temps de mûrissement, * = échantillon prélevé dans le filtrat à jour + 2 après filtration

	Série ζ	Conc. (g L ⁻¹)	TM	[U(VI)]t (mg L ⁻¹)		[Th(IV)]t (mg L ⁻¹)		Rendement U	Rendement Th	Th/(U+Th) surnageant
n°1	[U(IV)] _{initiale}	31,466	1 heure *	86 ± 9	0,3 %			99,7 ± 0,1 %		76 ± 3 %
	[Th(IV)] _{initiale}	7,509	1 heure *			273 ± 27	3,6 %		96,3 ± 0,4 %	
n°2	[U(IV)] _{initiale}	29,750	1 heure *	88 ± 9	0,3 %			99,7 ± 0,1 %		97 ± 1 %
	[Th(IV)] _{initiale}	9,744	1 heure *			2921 ± 292	29,2 %		70,0 ± 3,0 %	
n°3	[U(IV)] _{initiale}	19,519	1 heure *	88 ± 9	0,5 %			99,6 ± 0,1 %		96 ± 1 %
	[Th(IV)] _{initiale}	19,256	1 heure *			2203 ± 220	11,4 %		88,6 ± 1,0 %	

Tableau A.24 _ Solubilités apparentes de l'U et du Th dans les eaux-mères par mesures ICP et rendements de précipitation de la série de synthèses U-Th ζ , TM= temps de mûrissement, * = échantillon prélevé dans le filtrat à jour + 1 après filtration

Annexe M

Résultats d'étude de la filtrabilité des précipités de peroxydes des séries U-Pu et U-Th

Pour rappel, le temps de filtration comprend le temps nécessaire à l'aboutissement des étapes de séparation solide-liquide et de rinçage et le temps de filtration normalisé correspond au rapport du temps de filtration sur la masse de précipité obtenu.

L'étape de filtration pour la série γ U-Pu a été réalisée avec un système de filtration sous vide Büchner avec un fritté de 2 cm de diamètre et un filtre papier Whatman GF/F, $\phi = 2,5$ cm, filtration de particules supérieure à $0,7 \mu\text{m}$. Les temps de filtration normalisés par rapport à la masse de précipité sont rapportés au Tableau A.25.

γ	Elément caractéristique de la synthèse	Temps de filtration (min)	Masse (g)	Temps normalisé ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$)
n°1	Pu/(U+Pu) = 7 %	7 ± 1	0,150	$66,7 \pm 6,7$
n°2	Pu/(U+Pu) = 25 %	20 ± 1	0,154	$129,9 \pm 6,5$
n°3	Pu/(U+Pu) = 50 %	40 ± 1	0,142	$281,7 \pm 7,0$
n°4	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 1 \text{ M}$	45 ± 1	0,202	$222,9 \pm 5,0$
n°5	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 2 \text{ M}$	12 ± 1	0,196	$61,2 \pm 5,1$
n°6	$[\text{HNO}_3]_{\text{initiale}} = 3 \text{ M}$	5 ± 1	0,126	$39,6 \pm 7,9$
n°7	Essai Pastille #1	20 ± 1	0,754	$26,5 \pm 1,3$
n°8	Essai Pastille #2	18 ± 1	0,922	$19,5 \pm 1,1$
n°9	Essai Pastille #3	20 ± 1	0,820	$24,4 \pm 1,2$

Tableau A.25 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés par les masses de précipité obtenues pour la série U-Pu γ

Le Tableau A.26 reporte les temps de filtration normalisés par rapport à la masse de précipité des échantillons de la série ζ U-Th. L'étape de filtration pour cette série a été réalisée avec un système de filtration sous vide Büchner avec un fritté de 3,5 cm de diamètre et un filtre papier Whatman GF/F, $\phi = 5$ cm, filtration de particules supérieure $0,7 \mu\text{m}$.

ζ	Elément caractéristique de la synthèse	Temps de filtration (min)	Masse (g)	Temps normalisé ($\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$)
n°1	Th/(U+Th) = 20 %	10 ± 1	1,250	$8,0 \pm 1$
n°2	Th/(U+Th) = 25 %	20 ± 1	2,180	$9,2 \pm 1$
n°3	Th/(U+Th) = 50 %	20 ± 1	1,980	$10,1 \pm 1$

Tableau A.26 _ Tableau récapitulatif des temps de filtration normalisés par les masses de précipité obtenues pour la série U-Th ζ

Annexe N

Résultats des essais de fabrication de pastilles frittées d'oxyde U-Th

Les précipités issus des expériences de synprécipitation ζ n° 2 et ζ n°3 ont été calcinés par traitement thermique dans un four tubulaire sous flux d'Ar + H₂ 5 % (débit : 1,3 L·h⁻¹) avec une rampe de 5°C·min⁻¹ jusqu'à 600°C avec un palier de 20 minutes. Les poudres d'oxydes ont été conservées sous air puis broyées manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant une dizaine de minute préalablement à l'étape de pastillage. Aucune étape de tamisage ou de broyage par instrument technique n'a été employée.

Les poudres d'oxydes ont été pastillées par pressage uni-axiale à une pression de 400 MPa pendant une minute à l'aide d'un moule à pastiller cylindrique de 8 mm de diamètre. De l'acide citrique a été employé en tant que lubrifiant sur les parois du moule et les faces des enclumes.

Les poudres d'oxydes U-Th ont donné lieu à la fabrication des pastilles « **U-Th 75-25** » (essai ζ n°2) et « **U-Th 50-50** » (essai ζ n°3). Des quantités de poudre d'oxydes de 888 mg et 946 mg ont été utilisées pour obtenir les pastilles U-Th 75-25 et U-Th 50-50 respectivement.

Le taux de compaction a été évalué par mesure géométrique à l'aide de la relation suivante [Eq.A.17] :

$$\rho(\text{théorique}, g.cm^3) = \frac{\text{masse de la pastille crue ou frittée}}{\pi * \left(\frac{\text{diamètre}}{2}\right)^2 * \text{hauteur}} \quad \text{Eq.A.17}$$

Les mesures de la hauteur et du diamètre des pastilles à crue et frittée ont été réalisées avec un pied à coulisse électronique.

Pour l'étape de frittage, les pastilles U-Th 75-25 et U-Th 50-50 ont été traitées thermiquement dans un four tubulaire à une température de palier de 1605°C pendant 6 heures avec une rampe de montée en température de 2°C·min⁻¹ en atmosphère réductrice (Ar + H₂ 5 %). **Cependant, lors de la redescente en température en fin de frittage, le flux en Ar + H₂ 5 % a été coupé de manière accidentelle à environ 200°C, induisant un changement de l'atmosphère de calcination.**

La Figure A.29 montre les images des pastilles U-Th 75-25 et U-Th 50-50 avant et après l'étape de frittage. Les taux de compaction et densification théoriques des pastilles crues et frittées sont regroupées dans le Tableau A.27.

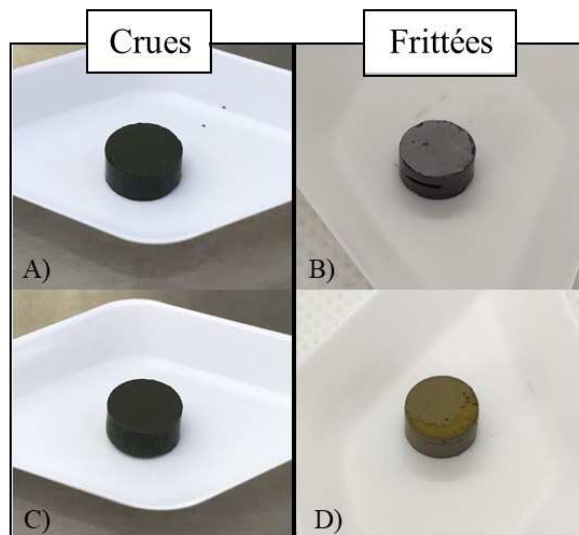


Figure A.29 _ Comparaison visuelle des pastilles d'oxyde U-Th issues des expériences ζ n°2 et ζ n°3, Pastille U-Th 75-25 crue (A) et frittée (B), Pastille U-Th 50-50 crue (C) et frittée (D)

Une bonne densification a été observée pour la pastille frittée U-Th 75-25, un taux de densification géométrique de 95 ± 1 % ayant été obtenu. Cependant, un taux de densification géométrique plus faible a été obtenu pour la pastille frittée U-Th 50-50, de $62,5 \pm 1$ % seulement (Tableau A.27). L'origine exacte de cet écart n'a pas été identifiée, la perte de l'atmosphère de frittage n'étant pas écartée.

Pastille	Taux de compaction géométrique crue	Taux de densification géométrique frittée	Reduction diamètre	Reduction hauteur	Reduction en masse
U-Th 75-25	$45,2 \pm 1$ %	$94,9 \pm 1$ %	23,8 %	19,4 %	1,6 %
U-Th 50-50	$42,1 \pm 1$ %	$62,5 \pm 1$ %	13,8 %	11,5 %	2,2 %

Tableau A.27 _ Tableau récapitulatif des taux de compaction et de densification des pastilles U-Th crues et frittées et des réductions de volume et en masse observées après frittage

Par ailleurs, l'intégrité physique des deux pastilles frittées n'a pas été conservée suite à l'étape de frittage. En effet, des fissures sont présentes sur les deux pastilles frittées (Figure A.30).

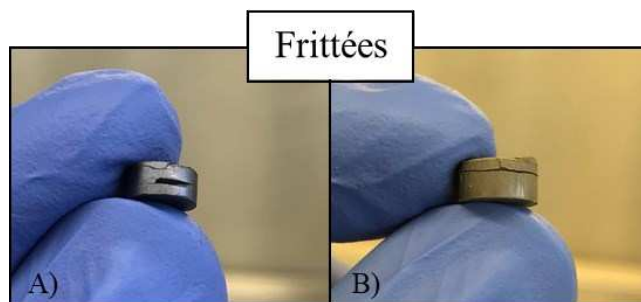


Figure A.30 _ Photographies des fissures apparues sur pastilles d'oxyde frittées, A) U-Th 75-25, et B) U-Th 50-50

De même, l'origine de la présence des fissures est délicate à déterminer. Le changement d'atmosphère à la fin de l'étape de frittage pourrait avoir induit par démixtion l'apparition d'une phase oxyde possédant un rapport O/M élevé, provoquant les fissures.

Par ailleurs, les deux pastilles frittées ont été étudiées par diffraction aux rayons X (Figure A.31).

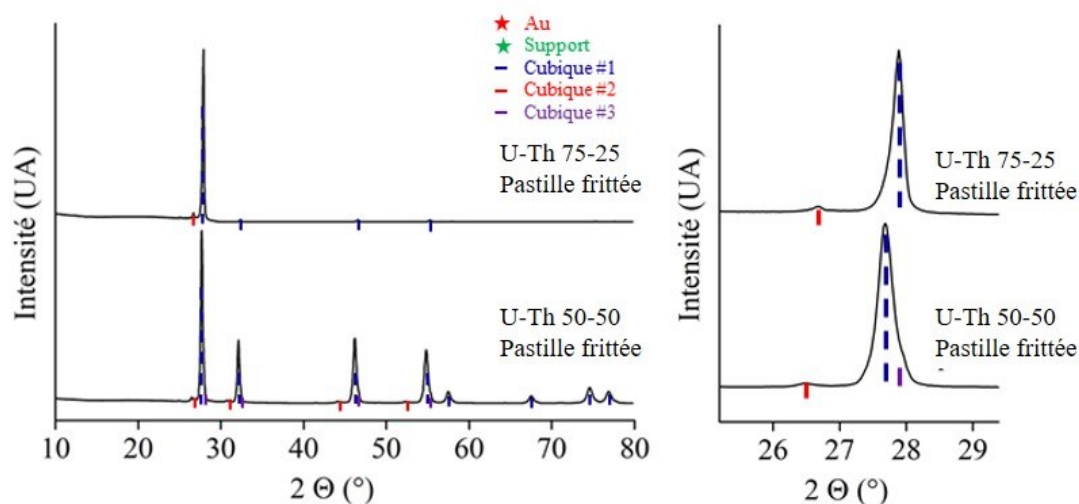


Figure A.31 _ Diffractogrammes d'échantillons de pastilles d'oxyde frittées U-Th 75-25 et U-Th 50-50

Sur le diffractogramme de la pastille U-Th 75-25, deux profils s'apparentant à des phases cubiques sont discernables. En raison de l'absence d'étalon interne, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur la nature exacte de ces phases. Le profil cubique #1 majoritaire pourrait correspondre à une solution solide $(U,Th)O_2$ alors que le profil cubique #2 minoritaire pourrait correspondre à une phase oxyde surstœchiométrique $MO_{2,00+x}$ avec $M = (U \text{ ou } U_{1-y}Th_y)$. L'existence de cette phase pourrait être liée au changement d'atmosphère de frittage en fin de cycle ou due à l'absence de contrôle de la pression partielle en O_2 au cours du frittage.

Sur le diffractogramme de la pastille U-Th 50-50, trois profils de diffraction correspondant à des phases oxydes cubiques sont observables. L'un des trois profils (#1) est très majoritaire, alors que les deux autres profils sont minoritaires. Comme pour le diffractogramme précédent, en raison de l'absence d'étalon interne, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur la nature exacte de ces phases sur la seule base de leur paramètre de maille a . Le profil cubique #1 majoritaire pourrait correspondre à une solution solide $(U,Th)O_2$ et le profil cubique #2 minoritaire à une phase oxyde surstœchiométrique en oxygène $MO_{2,00+x}$ avec $M = (U \text{ ou } U_{1-y}Th_y)$. Enfin, le profil cubique #3 également minoritaire pourrait correspondre à une phase d'oxyde mixte de type solution solide $(U,Th)O_2$ avec un rapport massique Th / (U + Th) différent de la phase cubique #1. Les résultats d'affinement par Pattern-Matching des deux diffractogrammes sont résumés dans la Tableau A.28.

Echantillon	UO ₂ Leinders [172]	Pastille d'oxydes U-Th 75-25		ThO ₂ Yamashita [159]	Pastille d'oxydes U-Th 50-50		
Symétrie	Cubique	Cubique #1	Cubique #2	Cubique	Cubique #1	Cubique #2	Cubique #3
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a (Å)	5,4713 (1)	5,483 (1)	5,713 (1)	5,5974 (6)	5,534 (1)	5,774 (1)	5,529 (1)
Volume (Å ³)	163,78 (2)	164,8 (1)	186,5 (1)	175,4 (1)	169,5 (1)	192,5 (1)	169,1 (1)
Rp	-	3,37		-		3,03	
wRp	-	6,66		-		4,66	
χ^2	-	9,98		-		12,1	

Tableau A.28 _ Résultats d'affinement Pattern-Matching des diffractogrammes des échantillons de pastille frittée U-Th 75-25 et U-Th 50-50

En conclusion, les analyses structurales ont permis de mettre en évidence que la pastille frittée est composée principalement d'une phase oxyde, potentiellement de type solution solide. La présence de phases d'oxyde minoritaires indique que la phase d'oxyde mixte n'est pas monophasique, ce qui pourrait s'expliquer par une mauvaise maîtrise de l'atmosphère de frittage. La présence des fractures profondes sur les deux pastilles pourrait être liée à l'existence de ces phases d'oxyde minoritaires.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Ministère de la transition écologique et solidaire, Programmation Pluriannuelle de l'Energie et stratégie française pour l'énergie et le climat, Site Internet. (2019).
https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/2018.11.27_MTES_dp_PPE_SNBC_strategiefrancaiseenergieclimat.pdf.
- [2] M. Lecomte, B. Bonin, Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé (cea-01153306), CEA Saclay; Groupe Moniteur, E-DEN. (2008). <https://hal.archives-ouvertes.fr/cea-01153306>.
- [3] Y. Guérin, J. Henckes, Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium, Tech. l'ingénieur. BN3620 V1 (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/conception-et-fabrication-de-combustibles-a-base-d-uranium-bn3620/>.
- [4] S. Berzati, Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles U1-yPuyO2±x, Thèse Univ. Bordeaux - CEA Cadarache. (2013).
<https://www.semanticscholar.org/paper/Influence-du-potentiel-d%27oxygène-sur-la-et-U-Pu-des-Berzati/8e545c7dfcf81c3b5b26c567c26b6cf742eb27fd>.
- [5] E.W. Mainland, D.A. Orth, E.L. Field, J.H. Radke, STAFF-INDUSTRY COLLABORATIVE REPORT Production of Plutonium Metal, Ind. Eng. Chem. 53 (1961) 685–694.
<https://doi.org/10.1021/ie50621a019>.
- [6] Autorité de Sûreté Nucléaire, La sûreté du cycle du combustible, Site Internet. (2017).
<https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-surete-du-cycle-du-combustible/Les-etapes-du-cycle-du-combustible>.
- [7] EDF, Le cycle du combustible nucléaire utilisé dans les centrales EDF, Site Internet. (2013).
<https://www.edf.fr/sites/default/files/contrib/groupe-edf/producteur-industriel/notes-d-informations/note20cycle20combustible202013.pdf>.
- [8] Framatome, Assemblages de combustibles à l'URE, Commun. Press. (2018).
<https://www.framatome.com/FR/businessnews-1330/france-framatome-va-fournir-a-edf-des-assemblages-de-combustible-a-l-uranium-de-retraitement-enrichi.html>.
- [9] J.-L. Guillet, Y. Guerin, B. Bonin, Les combustibles nucléaires (cea-01153334), CEA Saclay; Groupe Moniteur, E-DEN. (2008). <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153334>.
- [10] R.E. Lerch, R.E. Norman, Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry, Radiochim. Acta. 36 (1984) 75–88. <https://doi.org/10.1524/ract.1984.36.12.75>.

- [11] International Atomic Energy Agency, Nuclear Fuel Cycle Information System, IAEA-TECDOC-1613. (2009). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1613_web.pdf.
- [12] J.A. Leary, Studies on the Preparation, Properties and Composition of Plutonium Peroxide, USAEC (Rep. LA-1913), Los Alamos Sci. Lab. (1955).
<https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-01913>.
- [13] A.J. Bakel, G.F. Vandegrift, Equipment and method for concentration and denitration of the uranium product from UREX (ANL/CSE-13/1), Chem. Sci. Eng. Div. Report ANL (2013).
<https://doi.org/10.2172/1091499>.
- [14] H. Oshima, Development of Microwave Heating Method for Co-Conversion of Plutonium-Uranium Nitrate to MOX Powder, J. Nucl. Sci. Technol. 266 (1989) 161–166.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1989.9734282>.
- [15] C. Ganguly, P. V. Hegde, Sol-Gel Microsphere Pelletisation Process for Fabrication of (U,Pu)O₂, (U,Pu)C and (U,Pu)N Fuel Pellets for the Prototype Fast Breeder Reactor in India, J. Sol-Gel Sci. Technol. 9 (1997) 285–294. <https://doi.org/10.1023/A:1018363412570>.
- [16] V.N. Vaidya, Status of sol-gel process for nuclear fuels, J. Sol-Gel Sci. Technol. 46 (2008) 369–381. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1725-0>.
- [17] J.C. Bohling, E.G. Lundquist, Preparation of Weak Acid Cation Exchange Resins (EP266690B1), Eur. Pat. Off. (2006).
<https://patentimages.storage.googleapis.com/1e/de/c6/26b5cd803e138a/EP1266690B1.pdf>.
- [18] P.A. Haas, J.P. Drago, D.L. Million, R.D. Spence, Development, Design, and Preliminary Operation of a Resin-Feed Processing Facility for Resin-Based HTGR Fuels (Report ORNL/TM-6061), Oak Ridge Natl. Lab., Tenn. (1978). <https://doi.org/10.2172/5203834>.
- [19] L. De Tollenaere, V. Peroes, M. Gysen, Procédé de fabrication de pastilles de combustibles nucléaires (EP1678724B1), Eur. Pat. Off. (2012).
<https://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/5bfbf1466fe13016a918/EP1678724B1.pdf>.
- [20] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, M. Bertrand, S. Picart, P. Baron, P. Blanc, D. Warin, The oxalic process for the conversion of Pu into PuO₂ and the coconversion of U and Pu into (U,Pu)O₂, Proc. Glob. 2009 Congr. Nucl. Fuel Cycle Sustain. Options Ind. Perspect. (2009) 567. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/092/40092065.pdf?r=1.
- [21] F.-J. Poncelet, J.-P. Moulin, N. Hubert, M.-F. Debreuille, S. Runge, Continuous Precipitation and Filtration, a Process Technology for Liquid Waste Management, WM'01 Conf. Tucson, Arizona, USA. (2001). <https://xcdsystem.com/wmsym/archives//2001/25/25-1.pdf>.

- [22] J.F. Facer, K.M. Harmon, Precipitation of Plutonium(IV) Oxalate HW-31136(Del.), Hanford At. Prod. Oper. Richland, Washingt. USA. (1954). <https://www.osti.gov/servlets/purl/4634035>.
- [23] R. Bera, M.-F. Debreuille, S. Runge, J.-P. Moulin, N. Hubert, The Savannah River Site Salt Processing Facility: An Industrial Perspective, WM'01 Conf. Tucson, Arizona, USA. (2001). <http://archive.wmsym.org/2001/31A/31A-6.pdf>.
- [24] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions, J. Alloys Compd. 444–445 (2007) 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.033>.
- [25] A. Pieragnoli, Influence de l'adjuvant de frittage Cr₂O₃ sur l'homogénéisation de la répartition en plutonium au sein d'une pastille MOX hétérogène, Thèse l'université Limoges - CEA Cadarache. (2007). https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/021/41021858.pdf.
- [26] A.W. Thompson, W.A. Backofen, The effect of grain size on fatigue, Acta Metall. 19 (1971) 597–606. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90012-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90012-5).
- [27] M. Azar, Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition, Thèse l'Université Lyon. (2009). <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2009ISAL0065/these.pdf>.
- [28] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J.M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli, Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis, J. Nucl. Mater. 375 (2008) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.013>.
- [29] Z. Talip, S. Peugeot, M. Magnin, M. Tribet, C. Valot, R. Vauchy, C. Jégou, Characterization of un-irradiated MIMAS MOX fuel by Raman spectroscopy and EPMA, J. Nucl. Mater. 499 (2018) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.014>.
- [30] S. Vaudez, J. Léchelle, S. Berzati, J.-M. Heintz, Assessing the oxygen stoichiometry during the sintering of (U, Pu)O₂ fuel, J. Nucl. Mater. 460 (2015) 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.005>.
- [31] B. Arab-Chapelet, G. Loubert, T. Delahaye, T. Loiseau, Procédé de préparation d'une poudre à base d'oxyde(s) comprenant de l'uranium et du plutonium mettant en œuvre un mélange de ligands organiques spécifiques et utilisation de cette poudre pour la fabrication d'un combustible à base d'U et de Pu (FR3077290), Brev. Français. (2018). https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3077290/publications.html?tx_jsearchrest_documentsearchrest%5BselectedDocumentRow%5D=1&p=6&s=1609602901647&cHash=201faae6e5e24c78a38d2

- c450cf898b6.
- [32] S. Grandjean, A. Beres, C. Maillard, J. Rousselle, Procédé de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et procédé de préparation de composés mixtes d'actinides (EP1756839B1), Brev. Eur. (2005). https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/EP1756839/publications.html?tx_jsearchrest_documentsearchrest%5BselectedDocumentRow%5D=2&p=6&s=1609605041075&cHash=14676f4acbdac4708a2052fc8ce1009.
 - [33] T. Delahaye, G. Leturcq, M. Leblanc, Procédé de préparation d'une poudre à base d'oxyde(s) d'uranium, d'au moins un actinide mineur et éventuellement de plutonium (FR3072822), Brev. Français. (2017). <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3072822/publications.html?p=6&s=1609604266795&cHash=fca90d3fa98b1bb71f19d04bad4c3de8>.
 - [34] T. Delahaye, G. Leturcq, E. Welcomme, Procédé de preparation d'une poudre à base d'oxyde(s) comprenant de l'uranium et du plutonium et utilisation de cette poudre pour la fabrication d'un combustible à base d'uranium et de plutonium (FR3072823), Brev. Français. (2017). <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3072823/publications.html?p=6&s=1609604059528&cHash=1f98f5768e423af3c9099d685180f799>.
 - [35] J. Guidez, B. Bonin, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium (cea-01152795), CEA Saclay; Groupe Moniteur, E-DEN. (2014). <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01152795>.
 - [36] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide, Tech. l'ingénieur. AF6620V1 (2005). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/>.
 - [37] S. Vaudez, C. Marlot, J. Lechelle, Influence of the Chemical Composition Variations on Densification During the Sintering of MOX Materials, Metall. Mater. Trans. E. 3 (2016) 107–111. <https://doi.org/10.1007/s40553-016-0074-0>.
 - [38] I. Amato, R.L. Colombo, A.M. Protti, On The Case Of Solarization During Steam Sintering Of UO₂ Pellets, J. Nucl. Mater. 8 (1963) 271–272. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90046-1).
 - [39] I. Amato, R.L. Colombo, A.M. Protti, Pore Growth During Solarization Of Sintered UO₂, J. Nucl. Mater. 13 (1964) 265–267. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(64\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(64)90048-0).
 - [40] I. Amato, L. Ardizzone, M. Ravizza, The Influence Of Organic Additions On Columnar Grain

- Growth Of Sintered Uranium Dioxide, *J. Nucl.* 21 (1967) 88–95. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90732-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90732-5).
- [41] C. Chambon, S. Vaudez, J.M. Heintz, De-densification mechanisms of yttria-doped cerium oxide during sintering in a reducing atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4956–4967. <https://doi.org/10.1111/jace.15741>.
- [42] F.J. Miner, P.G. Hagan, Rate of Hydrogen Peroxide Decomposition in Nitric Acid Solutions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11 (1972) 547–549. <https://doi.org/10.1021/i260044a017>.
- [43] J.G. Barrick, A. Bernard, Process of Eliminating Hydrogen Peroxide In Solutions Containing Plutonium Values (US2954273), United States Pat. Off. (1960). <https://patentimages.storage.googleapis.com/be/0f/aa/5383004fb08396/US2954273.pdf>.
- [44] J.A. Leary, A.N. Morgan, W.J. Maraman, Plutonium Peroxide Precipitation, *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 27–31. <https://doi.org/10.1021/ie50589a029>.
- [45] C. Cuillerdier, Procédés de conversion du plutonium ou de coconversion Uranium-Plutonium pour produire PuO₂ ou (U,Pu)O₂ - Etude Bibliographique - 2ème partie : Les autres procédés de précipitation conduisant à PuO₂ (Rapport DGR n°289), DERDCA, Département Génie Radioact. Serv. Des Etudes Procédés, Sect. Chim. Des Procédés. (1985).
- [46] J.M. Cleveland, The Chemistry Of Plutonium (ISBN 9780894480133), Am. Nucl. Soc. (1979).
- [47] B. Bastide, A. Floreancig, Procédé de fabrication de pastilles combustibles nucléaires frittées à partir de solutions et comportant une précipitation à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu acide (FR2670945), Brev. Français. (1990). <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR2670945/publications.html?p=6&s=1609610600702&cHash=f55b62b3c6508632c575ff3b2a4ddc18>.
- [48] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470010088>.
- [49] C. Den Auwer, P. Moisy, É. Simoni, Chimie de coordination des actinides: Vers les frontières du tableau périodique, *Actual. Chim.* 330 (2009) 34–41. <https://www.lactualitechimique.org/IMG/pdf/2009-330-mai-p.34-Auwer.pdf?2015/b003e59b6e6d481160ad01aad037aaab653ec1a1>.
- [50] B. Poty, J. Roux, Minerais d'Uranium, Tech. l'ingénieur. BN3570 V1 (1998). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/minerais-d-uranium-bn3570/>.
- [51] P.C. Burns, K.-A. Hughes, Studtite, (UO₂)(O₂)(H₂O)(2)(H₂O)(2): The first structure of a peroxide mineral, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1165–1168. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0725>.

- [52] P.F. Weck, E. Kim, C.F. Jové-Colón, D.C. Sassani, Structures of uranyl peroxide hydrates: A first-principles study of studtite and metastudtite, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 9748–9752. <https://doi.org/10.1039/c2dt31242e>.
- [53] P. Vitorge, Chimie des actinides - Formulaire des propriétés physico-chimiques, Tech. l'ingénieur. BN3520FOR (1999). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/chimie-des-actinides-bn3520for/>.
- [54] D. Gourisse, Cinétique Des Réactions D'oxdo-Reduction Des Elements Transuraniens En Solution (CEA-R 3079), Rapp. CEA. (1966).
- [55] D.W. Ockenden, G.A. Welch, 653. The Preparation And Properties Of Some Plutonium, Compounds. Part V.* Colloidal Quadrivalent Plutonium, *J. Chem. Soc.* (1956) 3358–3363. <https://doi.org/10.1039/JR9560003358>.
- [56] V. Neck, J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 1–16. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.1.001>.
- [57] C.W. Jones, J.H. Clark, Chapter 1 :Introduction to the Preparation and Properties of Hydrogen Peroxide, *R. Soc. Chem.* (1999) 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>.
- [58] C. Maillard, J.-M. Adnet, Plutonium(IV) Peroxide Formation In Nitric Medium And Kinetics Pu(VI) Reduction By Hydrogen Peroxide, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 485–490. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.8.485>.
- [59] A.S. Ghosh Mazumdar, S. Vaidyanathan, On the Oxidation of Plutonium (III) by Hydrogen Peroxide — Probable Formation of an Unstable Plutonium(III) Peroxy Complex, *Radiochim. Acta.* 19 (1973) 165–168. <https://doi.org/10.1524/ract.1973.19.4.165>.
- [60] V.S. Koltunov, I.A. Kulikov, N. V. Kermanova, L.K. Nikishova, Kinetics of the Reduction of Pu(IV) by Hydrogen Peroxide in Nitric Acid Solution, *Radiokhimika USSR.* 23 (1981) 462–465.
- [61] R.E. Connick, W.H. McVey, The Peroxy Complexes of Plutonium(IV), *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 1534–1542. <https://doi.org/10.1021/ja01173a003>.
- [62] A. Ekstrom, A. McLaren, The Kinetics And Mechanism Of The Formation Of The “Brown” Complex Of Plutonium(IV) And Hydrogen Peroxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1009–1016. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80078-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80078-2).
- [63] V.P. Shilov, A. V. Gogolev, A.K. Pikaev, The formation of neptunium peroxo complexes upon reduction of neptunium(VI) by hydrogen peroxide in concentrated solutions of alkalis,

- Mendelev Commun. 8 (1998) 220–221. <https://doi.org/10.1070/mc1998v008n06abeh000969>.
- [64] J.W. Hamaker, C.W. Koch, Paper 6.02 Study Of The Peroxides of Plutonium (AECD-2493), Transuranium Elem. Ed. by Seaborg, G.T.; Kaz, J.J.; Manning, W.M.Jr. Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV, Vol. 14B, Part I, Eds.; McGraw Hill New York. (1949) 666–681.
- [65] D.E. Koshland, J.C. Kroner, L. Spector, Paper 6.6 Peroxide Of Plutonium And Thorium (MDDC-1268), Transuranium Elem. Ed. by Seaborg, G.T.; Kaz, J.J.; Manning, W.M.Jr. Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV, Vol. 14B, Part I, Eds.; McGraw Hill New York. (1949) 731–739.
- [66] H.H.J. Hopkins, Paper 6.80 The Composition Of Plutonium Peroxide (MDDC-1334), Transuranium Elem. Ed. by Seaborg, G.T.; Kaz, J.J.; Manning, W.M.Jr. Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV, Vol. 14B, Part II, Eds.; McGraw Hill New York. (1949) 949–951.
- [67] G.A. Burney, E.K. Dukes, Precipitation of Neptunium Peroxide (DP-594), Du Pont Nemours Co. Aiken, S.C. Savannah River Lab. (1961). <https://doi.org/10.2172/4169066>.
- [68] T. Sato, Uranium Peroxide Hydrates, Naturwissenschaften. 48 (1961) 668. <https://doi.org/10.1007/BF00592833>.
- [69] W. V. Conner, Hydrogen Peroxide Safety Issues (RFP-4599), E G G Rocky Flats, Inc., Rocky Flats Plant. (1993). <https://www.osti.gov/servlets/purl/10158827>.
- [70] E.A. Khudaish, The Electrochemical Oxidation Of Hydrogen Peroxide On Platinum Electrodes At Phosphate Buffer Solutions, Thesis Massey Univ. (1999). <https://mro.massey.ac.nz/handle/10179/2591>.
- [71] R. Miletiev, I. Simeonov, V. Stefanova, M. Georgiev, Thermodynamic analysis of the hydrogen peroxide decomposition parameters, J. Therm. Anal. Calorim. 113 (2013) 985–989. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2769-5>.
- [72] R.E. Elson, The homogenous decomposition of hydrogen peroxide by Plutonium (IV) (Report UCRL 6536), Lawrence Radiat. Lab. Univ. Calif. (1961). <https://doi.org/10.2172/4834038>.
- [73] V.S. Koltunov, Uranium : Oxydation par l'acide nitreux et par l'acide nitrique, Plutonium : Oxydation par l'acide nitreux (Traduction CEA-TE-2195), At. - “Cinétique Des Réactions Des Actinides.” (1974) 53-67,195-197,-221-223,269-273.
- [74] M. Anbar, H. Taube, Interaction of Nitrous Acid with Hydrogen Peroxide and with Water, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 6243–6247. <https://doi.org/10.1021/ja01653a007>.
- [75] P.K. Bhattacharyya, R. Veeraraghavan, Reaction between nitrous acid and hydrogen peroxide in perchloric acid medium, Int. J. Chem. Kinet. 9 (1977) 629–640.

- <https://doi.org/10.1002/kin.550090411>.
- [76] G.G. Jayson, B.J. Parsons, A.J. Swallow, Oxidation of ferrous ions by hydroxyl radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 68 (1972) 2053–2058. <https://doi.org/10.1039/F19726802053>.
- [77] H. Issa Hamoud, B. Azambre, G. Fingueneisel, Reactivity of ceria–zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2462–2473. <https://doi.org/10.1002/jctb.4836>.
- [78] J.O. Edwards, R. Curci, Chapter 4 : Fenton Type Activation and Chemistry of Hydroxyl Radical., Strukul G. Eds. *Catal. Oxidations with Hydrog. Peroxide as Oxid. Catal. by Met. Complexes*, Vol.9 Springer, Dordr. (1992) 97–151. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0984-2_4.
- [79] C.W. Sill, D.R. Percival, R.L. Williams, Catalytic effect of iron on oxidation of plutonium by hydrogen peroxide., *Anal. Chem.* 42 (1970) 1273–5. <https://doi.org/10.1021/ac60293a041>.
- [80] M.S. Oak, D.R. Ghadse, V.B. Sagar, V.K. Bhargava, S.K. Patil, Some Observations On The Oxidation of Plutonium(IV) With Hydrogen Peroxide In The Presence of Iron, *Radiochem. Radioanal. Lett.* (ISSN 0079-9483). 59 (1983) 139–145.
- [81] F.B. Baker, T.W. Newton, The Reaction Between Uranium(IV) and Hydrogen Peroxide, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1897–1899. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [82] A. Fallet, N. Larabi-Gruet, S. Jakab-Costenoble, P. Moisy, Electrochemical Behavior Of Plutonium In Nitric Acid Media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 308 (2016) 587–598. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4423-8>.
- [83] S.W. Rabideau, The Kinetics of the Disproportionation of Plutonium(V), *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 6350–6353. <https://doi.org/10.1021/ja01581a002>.
- [84] S.-Y. Kim, T. Asakura, Y. Morita, Electrochemical Studies of Plutonium(IV) Complexes in Aqueous Nitrate Solutions, *JEARI-Conf 2005-007*. (2005) 341–344. <https://doi.org/10.11484/JAERI-Conf-2005-007>.
- [85] M.N. Myers, Reduction Of Plutonium(VI) With Hydrogen Peroxide Report, Gen. Electr. Co. Hanford At. Prod. Oper. Richland, Wash. (1956). https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1017087/m2/1/high_res_d/4217991.pdf.
- [86] B. Lesigne, Etude Cinétique De La Réduction Par Le Peroxyde D'hydrogène Du Plutonium (VI) En Solution Acide (CEA-R 3168), *Rapp. CEA*. (1967).

- [87] S.F. Marsh, T.D. Gallegos, Chemical Treatment of Plutonium with Hydrogen Peroxide Before Nitrate Anion Exchange Processing (LA--10907), Los Alamos Natl. Lab. NM. (1987).
<https://www.osti.gov/servlets/purl/6531142>.
- [88] G.A. Fugate, J.D. Navratil, Chapter 11 : Plutonium Peroxide in Process Chemistry: Oxidation, Coordination Chemistry and Solubility, Sep. Nucl. Fuel Cycle 21st Century, ACS Symp. Ser. Vol. 933. (2006) 167–181. <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0933.ch011>.
- [89] M. Ganivet, Extraction Du Plutonium Par Formation De Sels Insolubles (CEA n°1592), Rapp. CEA. (1960).
- [90] P.G. Hagan, F.J. Miner, Plutonium Peroxide Precipitation And Calcination Studies For The New Plutonium Recovery And Waste Treatment Facility, in “Chemistry Research And Development Semiannual Progress Report January Through June 1974” by Robert D. Forest (RFP-2276A), Dow Chem. Company. Rocky Flats Div. United States. Dep. Energy. (1974).
<https://www.osti.gov/servlets/purl/1057735>.
- [91] L.L. Martella, M.T. Saba, G.K. Campbell, Laboratory-scale Evaluations of Alternative Plutonium Precipitation Methods - (RFP-3589), Tech. Report, Rockwell Int. Corp., Golden, CO (USA). Rocky Flats Plant. (1984). <https://doi.org/10.2172/5318991>.
- [92] W. Runde, L.F. Brodnax, G.S. Goff, S.M. Peper, F.L. Taw, B.L. Scott, Synthesis And Structural Characterization Of A Molecular Plutonium(IV) Compound Constructed From Dimeric Building Blocks, Chem. Commun. 38 (2007) 1728–1729.
<https://doi.org/10.1039/b617878b>.
- [93] P. V. Balakrishnan, A.S. Ghosh Mazumdar, Observation of the action of hydrogen peroxide on trivalent and tetravalent plutonium solutions, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 759–765.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80320-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80320-1).
- [94] A.S. Ghosh Mazumdar, P.R. Natarajan, S. Vaidyanathan, On The Decomposition Of The Brown Peroxy Complex Of Pu(IV) In Perchloric Acid, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3363–3367. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80225-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80225-1).
- [95] I. Grenthe, B. Norén, On The Stability Of Nitrate And Chloride Complexes Of Plutonium(IV), Acta Chem. Scand. 14 (1960) 2216–2229. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.14-2216>.
- [96] M. Viro, E. Dalodière, T. Dumas, C. Tamain, O.D. Blanco, T. Wiss, L. Venault, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Evidence For The Formation Of A New Water Soluble Pu Peroxo Complexe H₂O₂ And Pu Chemistry Sonochemistry And Acoustic Cavitation Aging Of Pu(V) Solutions Prepared By Ultrasound, ATAS Conf. - Nov.06-09. (2018).

- [97] M. Viro, E. Dalodiere, T. Dumas, O. Dieste Blanco, T. Wiss, P. Moisy, S. Nikitenko, Preparation of a New Water Soluble Polynuclear Peroxide Complex of Pu(IV), Pu Futur. 2018, Sep 2018, San Diego, United States. (2018). <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02400196>.
- [98] S. Venkateswaran, Raman Spectrum of Hydrogen Peroxide, Nature. 127 (1931) 406. <https://doi.org/10.1038/127406b0>.
- [99] V. Vacque, B. Sombret, J.P. Huvenne, P. Legrand, S. Suc, Characterisation Of The O-O Peroxide Bond By Vibrational Spectroscopy, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 53 (1997) 55–66. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)83009-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)83009-0).
- [100] D.E. Irish, O. Puzic, Raman Spectral Study Of The Constitution And Equilibria Of Nitric Acid And d-Nitric Acid, J. Solution Chem. 10 (1981) 377–393. <https://doi.org/10.1007/BF00658007>.
- [101] U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, Actinide Nitrate Complexes, Coord. Chem. Rev. 36 (1981) 183–265. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80500-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80500-7).
- [102] A. Kaya, T. Tsuboya, T. Murase, Reduction of Hexavalent Plutonium In Nitric Acid Solutions With Nitrous Acid Or Hydrogen Peroxide (PNCT-AR-68), At. Energy Soc. Japan. (1969).
- [103] R.E. Connick, Mechanism of the Disproportionation of Plutonium(V), J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1528–1533. <https://doi.org/10.1021/ja01173a002>.
- [104] D. Gourisse, Les Réactions D'oxydo-Reduction Des Elements Transuraniens En Solution (CEA-N-1441), Note CEA. (1971).
- [105] J.A. Connor, E.A.V. Ebsworth, Peroxy Compounds of Transition Metals, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6 (1964) 279–381. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60229-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60229-0).
- [106] B.B. Cunningham, L.B. Werner, The First Isolation of Plutonium, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ja01173a001>.
- [107] K.M. Harmon, W.H. Reas, Conversion Chemistry Of Plutonium Nitrate (Technical Report HW-49597-A), Gen. Electr. Co. Hanford At. Prod. Oper. Richland, Wash. (1957). <https://doi.org/10.2172/4364697>.
- [108] D.R. McTaggart, J.C. Mailen, Coprecipitation of Thorium and Uranium Peroxides From Acid Solutions (CONF-811108--7), Annu. Meet. Inst. Chem. Eng. New Orleans, LA, USA; 8 - 12 Nov 1981; ORNL. (1981). <https://www.osti.gov/servlets/purl/5963165>.
- [109] E.K. Dukes, G.A. Burney, Solubility Of Neptunium(IV) Peroxide, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 899–902. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(62\)80111-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(62)80111-0).

- [110] L.E. Sweet, J.F. Corbey, F. Gendron, J. Autschbach, B.K. McNamara, K.L. Ziegelgruber, L.M. Arrigo, S.M. Peper, J.M. Schwantes, Structure And Bonding Investigation Of Plutonium Peroxocarbonate Complexes Using Cerium Surrogates And Electronic Structure Modeling, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 791–801. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02235>.
- [111] A.J. Johnson, E. Vejvoda, Determination Of Sulphate And Nitrate In Plutonium Compounds By Infrared Spectroscopy, *Talanta*. 13 (1966) 81–86. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(66\)80128-5](https://doi.org/10.1016/0039-9140(66)80128-5).
- [112] J.C. Mailen, D.J. Pruett, D.R. McTaggart, Direct Thermal Denitration to Prepare Mixed Oxides for Nuclear Fuel Fabrication (Technical Report TM-8197), Oak Ridge Natl. Lab. Dep. Energy. (1982). <https://doi.org/10.2172/707069>.
- [113] Los Alamos Historical Document Retrieval and Assessment, Draft Final Report Of CDC's Lahdra Project - Chapter 4 : Plutonium Processing at Los Alamos, Centers Dis. Control Prev. (2009). <https://wwwn.cdc.gov/LAHDRA/Content/pubs/reports/sections/Chapter 4- Pu Processing.pdf>.
- [114] J.D. Moseley, R.O. Wing, Properties of PuO₂ Part I (Report RFP-503), Dow Chem. Co., Rocky Flats Div. (1965). https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1028004/m2/1/high_res_d/4613823.pdf.
- [115] P.G. Hagan, F.J. Miner, Actinide Separation, Chapter 5 Plutonium Peroxide Precipitation: Review and Current Research, *Am. Nucl. Soc. Symp. Ser. Vol.117*. (1980) 51–67. <https://doi.org/10.1021/bk-1980-0117.ch005>.
- [116] P.G. Hagan, F.J. Miner, L.L. Martella, Plutonium Peroxide Precipitation Process, in "Chemistry Research And Development Semiannual Progress Report January Through June 1975" by Karlsson R. H. (RFP-2417-A), Dow Chem. Company. Rocky Flats Div. United States. Dep. Energy. (1975). https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc828682/m2/1/high_res_d/1057738.pdf.
- [117] R. Schwarz, H. Giese, Über die Peroxyde des Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 176 (1928) 209–232. <https://doi.org/10.1002/zaac.19281760117>.
- [118] R. Oringer, R.W. Woodard, C.E. Larson, The Coprecipitation Of Thorium and Uranium Peroxides (Technical Report AECD-4102), Tennessee Eastman Corp., Oak Ridge, Tenn., U.S. At. Energy Comm. (1946). <https://doi.org/10.2172/4361568>.
- [119] R.A. Hasty, J.E. Boggs, Formation And Properties Of Thorium Peroxide, *Journals Less-*

- Common Met. 7 (1964) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90042-6).
- [120] R.A. Hasty, J.E. Boggs, Isotopic Exchange Study On Thorium Peroxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 874–876. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80490-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80490-6).
- [121] G.L. Johnson, M.J. Kelly, D.R. Cuneo, Reactions of aqueous thorium nitrate solutions with hydrogen peroxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1787–1791. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80322-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80322-0).
- [122] J.W. Hamaker, C.W. Koch, Report T.I.D. 5223, Part I, Paper 7.2, U. S. At. Energy Comm. Oak Ridge, Tennessee. (1952).
- [123] L. Bonato, M. Virot, T. Dumas, A. Mesbah, P. Lecante, D. Prieur, X. Le Goff, C. Hennig, N. Dacheux, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Deciphering the Crystal Structure of a Scarce 1D Polymeric Thorium Peroxo Sulfate, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 9580–9585. <https://doi.org/10.1002/chem.201901426>.
- [124] G. V. Jere, M.T. Santhamma, Preparation, IR And Thermal Studies Of Thorium Peroxide Species, *J. Less-Common Met.* 55 (1977) 281–284. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90202-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90202-8).
- [125] G. V. Jere, G.D. Gupta, V. Raman, M.T. Santhamma, IR & Thermal Data of the Peroxo Compounds of Group IVA Elements, *Indian J. Chem. -A.* 16A (1978) 435–437. <https://doi.org/10.1002/chin.197845015>.
- [126] A. Abrão, A.A. De Freitas, F.M.S. De Carvalho, Preparation Of Highly Pure Thorium Nitrate Via Thorium Sulfate And Thorium Peroxide, *J. Alloys Compd.* 323–324 (2001) 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00998-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00998-7).
- [127] M. Ganivet, Effets De l'Eau Oxygénée Sur Les Solutions Contenant Du Plutonium Et De l'Uranium, CEA N°225, A930268, Compte Rendu d'Essai CEA. (1961).
- [128] M. Ganivet, Effets de l'Eau Oxygénée sur les solutions contenant du Plutonium et de l'Uranium, Rapport n°142, C_820499, conservé au CIDRA, SECACI, Serv. Chim. Du Plutonium. (1961).
- [129] C. Walther, H.R. Cho, C.M. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, J.I. Yun, T. Fanghänel, Hydrolysis Of Plutonium(IV) In Acidic Solutions: No Effect Of Hydrolysis On Absorption-Spectra Of Mononuclear Hydroxide Complexes, *Radiochim. Acta.* 95 (2007) 7–16. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.1.7>.
- [130] D. Di Benedetto, P. Breuil, Spectroscopie D'absorption Dans L'ultraviolet Et Le Visible, *Tech. l'ingénieur.* P2795 V2 (2007). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base->

- documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrophotometrie-d-absorption-dans-l-ultraviolet-et-le-visible-p2795/.
- [131] P.G. Hagan, F.J. Miner, Spectrophotometric Determination of Plutonium III, IV, and VI in Nitric Acid Solutions (Report REP-1391), Dow Chem. Co., Rocky Flats Div. US At. Energy Comm. (1969). <https://www.osti.gov/servlets/purl/4760889>.
- [132] G. Garaix, Radiolyse Alpha De Solutions Aqueuses D'acide Nitrique, Thèse l'Université Montpellier - CEA Marcoule. (2014). <http://www.theses.fr/2014MON20136>.
- [133] M.D. Sanghvi, W.B. Kay, Thermal Stability of Concentrated Nitric Acid, J. Chem. Eng. Data. 4 (1959) 121–124. <https://doi.org/10.1021/jc60002a004>.
- [134] E. Halfpenny, P.L. Robinson, 168. Pernitrous acid. The reaction between hydrogen peroxide and nitrous acid, and the properties of an intermediate product, J. Chem. Soc. (1952) 928–938. <https://doi.org/10.1039/JR9520000928>.
- [135] C.J. Mandleberg, K.E. Francis, R. Smith, 475. The Solubility Of Plutonium Trifluoride, Plutonium Tetrafluoride, And Plutonium(IV) Oxalate In Nitric Acid Mixtures., J. Chem. Soc. (1961) 2464–2468. <https://doi.org/10.1039/JR9610002464>.
- [136] E. van der Heijden, J. Schäfer, J. Wollenhaupt, P. Steinbach, A. Kirschenbühler, PC-Controlled Dosing And Liquid Handling, Metrohm. 13 (2008). <https://www.metrohm.com/pl-pl/aplikacje/80006051>.
- [137] Joint Committee for Guides in Metrology, Évaluation Des Données De Mesure — Guide Pour L'expression De L'incertitude De Mesure (JCGM/WG 1), JCGM 100:2008. (2008). https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_F.pdf.
- [138] F. Puel, S. Veesler, D. Mangin, Cristallisation - Aspects théoriques, Tech. l'Ingénieur. j2710 (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/cristallisation-j2710/>.
- [139] B. Haidon, Synthèse De Complexes D'actinides A Propriétés Physico-Chimiques Contrôlées Pour La Fabrication De Combustibles Oxyde, Thèse Univ. Lille 1, UCCS - CEA Marcoule. (2017). <http://www.theses.fr/2017LIL10086>.
- [140] P.M. De Wolff, A Simplified Criterion For The Reliability Of A Powder Pattern Indexing, J. Appl. Crystallogr. 1 (1968) 108–113. <https://doi.org/10.1107/S002188986800508X>.
- [141] M. Falk, T.A. Ford, Infrared Spectrum and Structure of Liquid Water, Can. J. Chem. 44 (1966) 1699–1707. <https://doi.org/10.1139/v66-255>.

- [142] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, Infrared Characterization Of Hydroxyl Groups On Mgo: A Periodic And Cluster Density Functional Theory Study, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6442–6452. <https://doi.org/10.1021/ja068720e>.
- [143] K.S. Finnie, D.J. Cassidy, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, IR Spectroscopy Of Surface Water And Hydroxyl Species On Nanocrystalline TiO₂ Films, *Langmuir*. 17 (2001) 816–820. <https://doi.org/10.1021/la0009240>.
- [144] G. V. Jere, M.T. Santhamma, IR and laser raman studies on peroxo fluoro species of zirconium, *Inorganica Chim. Acta*. 24 (1977) 57–61. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93851-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93851-9).
- [145] P.A. Giguère, The Infrared Spectrum of Hydrogen Peroxide, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 88–92. <https://doi.org/10.1063/1.1747464>.
- [146] A.J. Johnson, E. Vejvoda, The Impurity Analysis Of Plutonium Peroxide And Plutonium Fluoride (RFP-599), Down Chem. Co., Rocky Flats Div. U.S. At. Energy Com. (1966). <https://www.osti.gov/servlets/purl/4578117>.
- [147] J.L. Stewart, The Infrared Spectrum of the Nitrate Ion in Various Crystalline Environments, Master Thesis, Oregon State Univ. (1965). <https://ir.library.oregonstate.edu/downloads/xp68kk48n>.
- [148] L. V. Volod'ko, L.T. Huoah, The Vibrational Spectra Of Aqueous Nitrate Solutions, *J. Appl. Spectrosc.* 9 (1968) 1100–1104. <https://doi.org/10.1007/BF01260968>.
- [149] P.K. Hudson, J. Schwarz, J. Baltrusaitis, E.R. Gibson, V.H. Grassian, A Spectroscopic Study Of Atmospherically Relevant Concentrated Aqueous Nitrate Solutions, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 544–548. <https://doi.org/10.1021/jp0664216>.
- [150] D.J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K.R. Asmis, D.M. Neumark, Infrared Spectroscopy Of The Microhydrated Nitrate Ions NO₃-(H₂O)₁₋₆, *J. Phys. Chem. A*. 113 (2009) 7584–7592. <https://doi.org/10.1021/jp9017103>.
- [151] J.R. Ferraro, A. Walker, Comparison of the Infrared Spectra of the Hydrates and Anhydrous Salts in the Systems UO₂(NO₃)₂ and Th(NO₃)₄, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 550–553. <https://doi.org/10.1063/1.1727603>.
- [152] B.G. Oliver, A.R. Davis, The Structure Of Aqueous Thorium Nitrate Solutions By Laser Raman Spectroscopy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 2851–2860. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80591-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80591-8).
- [153] C.C. Addison, D.W. Amos, D. Sutton, W.H.H. Hoyle, Infrared and Raman Spectra of

- Compounds containing Bidentate Nitrate groups, *J. Chem. Soc. A.* (1967) 808–812.
<https://doi.org/10.1039/J19670000808>.
- [154] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, *Handb. Vib. Spectrosc.* 1 (2006). <https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>.
- [155] L. De Ameida, *Etude Experimentale Et Modelisation De La Decomposition Thermique D'oxalates D'actinides En Oxydes*, Thèse l'Université Lorraine - CEA Marcoule. (2012).
<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749485>.
- [156] J.D. Moseley, H.N. Robison, Thermal Decomposition of Plutonium Peroxide, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 9 (1966) 20.
- [157] N. Vigier, *Etude Des Transitions de Phase Au Cours Du Traitement Thermique De La Co-Conversion Oxalique D'Actinides En Oxyde*, Thèse l'Université Lille - CEA Marcoule. (2007).
<http://www.theses.fr/2007LIL10157#>.
- [158] J. Mishima, L.C. Schwendiman, C.A. Radasch, Plutonium Release Studies IV. Fractional Release From Heating Plutonium Nitrate Solutions In A Flowing Air Stream (Technological Report BNWL-931), Battelle-Northwest, Richland, Wash. Pacific Northwest Lab., U.S. Dep. Energy. (1968). <https://www.osti.gov/servlets/purl/4826919>.
- [159] T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, H. Inagaki, Thermal expansions of NpO_2 and some other actinide dioxides, *J. Nucl. Mater.* 245 (1997) 72–78. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00750-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00750-7).
- [160] A.B. Tsentsiper, R.R. Vasil'eva, Thermal decomposition of strontium and barium peroxide diperoxyhydrates, *Russ. Chem. Bull.* 17 (1968) 1511–1513.
<https://doi.org/10.1007/bf00907855>.
- [161] Z.P. Xu, H.C. Zeng, Decomposition Pathways of Hydrotalcite-like Compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a Continuous Function of Nitrate Anions, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4564–4572. <https://doi.org/10.1021/cm010347g>.
- [162] R. Thomas, M. Rivenet, E. Berrier, I. de Waele, M. Arab, D. Amaraggi, B. Morel, F. Abraham, Thermal decomposition of $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination, *J. Nucl. Mater.* 483 (2017) 149–157.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.11.009>.
- [163] A.K. Galwey, G.M. Laverty, A Kinetic And Mechanistic Study Of The Dehydroxylation Of Calcium Hydroxide, *Thermochim. Acta.* 228 (1993) 359–378. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80304-S](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80304-S).

- [164] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. A.* 32 (1976) 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [165] C. Tamain, Synthèse Et Caractérisation Structurale De Composés Oxalates A Base D'actinides, Thèse Univ. Lille 1, UCCS - CEA Marcoule. (2011). <http://www.theses.fr/2011LIL10143>.
- [166] J.R. Sanderson, H.E. Dibben, H. Mason, The Reaction between Hydrogen Peroxide and Solutions of Pure Uranyl Salts. Part I : The Interaction of Hydrogen Peroxide and Uranyl Nitrate (Technical report CI-R-15), United Kingdom At. Authority, Gt. Britain Springfield Work. Engl. (1951). <https://www.osti.gov/servlets/purl/4249033>.
- [167] J. Nigon, G. Le Bastard, Fabrication Des Combustibles Au Plutonium Pour Les RNR, Tech. l'ingénieur. BN3632 V1 (2003). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/fabrication-des-combustibles-au-plutonium-pour-les-rnr-bn3632/>.
- [168] S. Bastians, G. Crump, W.P. Griffith, R. Withnall, Raspite and Studtite: Raman Spectra of Two Unique Minerals, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 726–731. <https://doi.org/10.1002/jrs.1176>.
- [169] M. Fairley, N.M. Myers, J.E.S. Szymanowski, G.E. Sigmon, P.C. Burns, J.A. LaVerne, Stability of Solid Uranyl Peroxides Under Irradiation (SI), *Inorg. Chem.* 58 (2019) 14112–14119. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02132>.
- [170] X. Guo, D. Wu, H. Xu, P.C. Burns, A. Navrotsky, Thermodynamic Studies of Studtite Thermal Decomposition Pathways via Amorphous Intermediates UO_3 , U_2O_7 , and UO_4 , *J. Nucl. Mater.* 478 (2016) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.06.014>.
- [171] B.O. Loopstra, The Phase Transition in $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ at 210°C , *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 94–96. <https://doi.org/10.1107/S002188987000571X>.
- [172] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft, Accurate Lattice Parameter Measurements of Stoichiometric Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 459 (2015) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.029>.
- [173] K.T. Jacob, L.R. Shubhra Raj, Vegard's law: A fundamental relation or an approximation?, *Int. J. Mater. Res.* 98 (2007) 776–779. <https://doi.org/10.3139/146.101545>.
- [174] B. Mme Belbeoch, E. Mme Laredo, P. Perio, Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 13 (1964) 100–106. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(64\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(64)90072-8).
- [175] E.H.P. Cordfunke, A.A. van der Giessen, Pseudomorphic Decomposition of Uranium Peroxide

- Into UO₃, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 553–554, IN4–IN6, 555.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80240-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80240-7).
- [176] CEA DEN, Les Réacteurs A Neutrons Rapides De Quatrième Génération A Caloporteur Sodium, Le Démonstrateur Technologique ASTRID, Rapp. CEA. (2012).
<https://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/rapports/rapport-gestion-durable-matieres-nucleaires/Tome 3.pdf>.
- [177] S. Vaudez, R.C. Belin, L. Afore, P. Sornay, S. Grandjean, A new fabrication route for SFR fuel using (U,Pu)O₂ powder obtained by oxalic co-conversion, J. Nucl. Mater. 442 (2013) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.08.023>.
- [178] T. Truphemus, Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système UO₂-PUO₂-PU₂O₃ pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium, Thèse l'Université d'Aix-Marseille - CEA Cadarache. (2013). <http://www.theses.fr/2013AIXM4303>.
- [179] T.R.G. Kutty, P. V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Sintering studies on UO₂-PuO₂ pellets with varying PuO₂ content using dilatometry, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 54–65. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00394-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00394-9).
- [180] S. Berzati, S. Vaudez, R.C. Belin, J. Léchelle, Y. Marc, J.C. Richaud, J.M. Heintz, Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides, J. Nucl. Mater. 447 (2014) 115–124.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.014>.
- [181] R. Verma, Study Of Homogenisation and Cation Interdiffusion in Mixed UO₂-PuO₂ Compacts by X-Ray Diffraction, J. Nucl. Mater. 120 (1984) 65–73. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90171-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90171-5).
- [182] D. Glasser-Leme, H. Matzke, Dependence upon oxygen potential of the interdiffusion in single crystalline UO₂-(U,Pu)O₂, Solid State Ionics. 12 (1984) 217–225.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90150-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90150-4).
- [183] K.W. Song, K. Sik Kim, J. Ho Yang, K. Won Kang, Y. Ho Jung, Mechanism for the sintered density decrease of UO₂-Gd₂O₃ pellets under an oxidizing atmosphere, J. Nucl. Mater. 288 (2001) 92–99. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00721-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00721-2).
- [184] M. Durazzo, A.M. Saliba-Silva, E.F. Urano De Carvalho, H.G. Riella, Sintering behavior of UO₂-Gd₂O₃ fuel: Pore formation mechanism, J. Nucl. Mater. 433 (2013) 334–340.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.033>.
- [185] M. Durazzo, F.B.V. Oliveira, E.F. Urano De Carvalho, H.G. Riella, Phase studies in the UO₂-

- Gd₂O₃ system, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 183–188.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.03.001>.
- [186] D. Horlait, A. Feledziak, F. Lebreton, N. Clavier, D. Prieur, N. Dacheux, T. Delahaye, Dilatometric study of U_{1-x}Am_xO_{2±δ} and U_{1-x}Ce_xO_{2±δ} reactive sintering, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.024>.
- [187] A. Ndayishimiye, Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique, Thèse de l'Université de Bordeaux. (2017). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01910467/document>.
- [188] R. Vauchy, A.-C. Robisson, F. Audubert, F. Hodaj, Ceramic processing of uranium-plutonium mixed oxide fuels (U_{1-y}Pu_y)O₂ with high plutonium content, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10991–10999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.104>.
- [189] R. Vauchy, A.C. Robisson, R.C. Belin, P.M. Martin, A.C. Scheinost, F. Hodaj, Room-temperature oxidation of hypostoichiometric uranium-plutonium mixed oxides U_{1-y}Pu_yO_{2-x} - A depth-selective approach, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 349–357.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.033>.
- [190] L. Medyk, D. Manara, J.-Y. Colle, D. Bouexière, J.F. Vigier, L. Marchetti, P. Simon, P. h. Martin, Determination of the plutonium content and O/M ratio of (U,Pu)O_{2-x} using Raman spectroscopy, *J. Nucl. Mater.* 541 (2020) 152439.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152439>.
- [191] J.M. Elorrieta, D. Manara, L.J. Bonales, J.F. Vigier, O. Dieste, M. Naji, R.C. Belin, V.G. Baonza, R.J.M. Konings, J. Cobos, Raman study of the oxidation in (U, Pu)O₂ as a function of Pu content, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 484–491.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.043>.
- [192] S. Noyau, F. Audubert, P.M. Martin, A. Maitre, Influence of the oxygen potential on the sintering of UO₂-45% PuO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3651–3663.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.006>.
- [193] L.M. Colletti, R. Copping, K. Garduno, E.J.W. Lujan, A.K. Mauser, A. Mechler-Hickson, I. May, S.D. Reilly, D. Rios, J. Rowley, A.B. Schroeder, The application of visible absorption spectroscopy to the analysis of uranium in aqueous solutions, *Talanta*. 175 (2017) 390–405.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.051>.
- [194] Eppendorf, Eppendorf Research ® plus, Ajustage du fabricant, Site Internet. (2013).
<https://www.eppendorf.com/fileadmin/knowledgebase/asset/FR-fr/327080.pdf>.

- [195] R. Mavrodineanu, J.W. Lazar, Standard Reference Materials: Standard Quartz Cuvettes for High-Accuracy Spectrophotometry, *Clin. Chem.* 19 (1973) 1053–1057.
<https://doi.org/10.1093/clinchem/19.9.1053>.
- [196] T.L. Griffiths, L.R. Martin, P.R. Zalupski, J. Rawcli, M.J. Sars, N.D.M. Evans, C.A. Sharrad, Understanding the Solution Behavior of Minor Actinides in the Presence of EDTA⁴⁻, Carbonate, and Hydroxide Ligands, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3728–3737.
<https://doi.org/10.1021/ic302260a>.
- [197] S. Yuvaraj, F.Y. Lin, T.H. Chang, C.T. Yeh, Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 1044–1047.
<https://doi.org/10.1021/jp026961c>.

Dans le cadre de l'amélioration de la voie d'élaboration du combustible nucléaire recyclé et du multirecyclage du plutonium, la coconversion U-Pu représente une alternative potentielle au procédé actuel de mélange mécanique des poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium. Par rapport aux voies carbonées de coconversion, la voie peroxyde présente l'avantage, entre autres, de conduire à l'absence de carbone résiduel dans la poudre d'oxyde. Cependant, les connaissances actuelles sur les peroxydes de plutonium sont partielles et fragmentées, constituant un frein au développement technologique de la conversion du plutonium et à la coconversion U-Pu par voie peroxyde. Ainsi, l'évaluation de la faisabilité d'un tel procédé nécessite une consolidation préalable des connaissances des propriétés physico-chimiques des peroxydes de plutonium.

La première partie de ce travail a donc été consacrée à la caractérisation des complexes solubles et des sels de peroxyde de plutonium. Les coefficients d'extinction molaires des complexes solubles ont été estimés afin de quantifier la solubilité apparente du plutonium lors des expériences de synthèse par précipitation. Les conditions opératoires permettant l'obtention d'un rendement de précipitation quantitatif et d'un précipité de bonne filtrabilité ont été déterminées. En outre, une base de données nouvelles sur les propriétés de sels de peroxyde de plutonium a été établie à partir des caractérisations effectuées.

En seconde partie, des synthèses réalisées avec les systèmes mixtes U-Pu et U-Th ont abouti à l'obtention d'un mélange de peroxyde d'uranyle et de sel de peroxyde d'actinide +IV. Les conditions opératoires permettant l'obtention de rendements très élevés pour l'uranium et le plutonium ainsi qu'un précipité de bonne filtrabilité ont été déterminées. Par la suite, le traitement thermique du précipité a conduit à l'obtention d'une poudre d'oxydes avec une bonne aptitude à la fabrication de pastille frittée, ce qui a permis de démontrer la faisabilité de la coconversion U-Pu à l'échelle du laboratoire.

In the framework of the improvement of the recycled nuclear fuel manufacturing and Pu multirecycling, U - Pu coconversion represent a potential alternative to the current uranium and plutonium oxide powder mixing process. Compared to carbon-based U-Pu coconversion processes, the peroxide process has the advantage of, among others, leading to the absence of residual carbon in the oxide powder. However, the current knowledge of plutonium peroxide is incomplete and scattered, hindering plutonium conversion and U-Pu coconversion technological developments. Thus, the feasibility evaluation of this process requires a preliminary strengthening of the knowledge of plutonium peroxide physicochemical properties.

The first part of this work has been dedicated to the characterization of plutonium peroxide soluble complexes and salts. Molar extinction coefficients of soluble complexes have been estimated in order to quantify the plutonium loss in precipitation experiments. The experimental conditions enabling very high yield of precipitation of Pu and an easy-filterable powder have been determined. Moreover, a new database of plutonium peroxide salt properties has been established from the acquired characterizations.

In the second part, syntheses carried out with mixed systems such as U-Pu and U-Th have led to obtaining a mix of uranyl peroxide and +IV actinide peroxide salt. The experimental conditions enabling very high yields for uranium and for plutonium and an easy-filterable powder have been determined. Then, thermal treatment of the precipitate has led to obtaining an oxide powder with a good ability to the manufacturing of sintered oxide pellet, which enables to demonstrate the feasibility of U-Pu coconversion at the laboratory scale.