



Etude des colloïdes des actinides en solution

E. Dalodiere

► **To cite this version:**

E. Dalodiere. Etude des colloïdes des actinides en solution. Journées scientifiques de Marcoule (JSM 2016), Jun 2016, Bagnols sur cèze, France. hal-02441904

HAL Id: hal-02441904

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/hal-02441904>

Submitted on 26 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

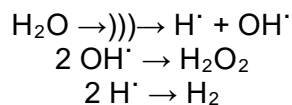
Etude des colloïdes des actinides en solution

Nom, Prénom : Dalodière, Elodie
Responsable CEA : Matthieu Viot
Directeur universitaire : Serguei Nikitenko
Philippe Moisy
Laboratoire d'accueil : ICSM/LSFC
Date de début de thèse : 23/10/2014

Contrat : CTBU
Organisme co-financeur :
Université d'inscription : Montpellier
Ecole doctorale : ED459
Master : A3M 3R université de Nantes

Les colloïdes d'actinides peuvent être générés dans les effluents aqueux au cours de procédés chimiques dans le cycle du combustible (séparation, exploitation des usines, démantèlement des installations nucléaires arrivées en fin de vie, etc.). Dans le but de prédire le comportement de ces solutions colloïdales (séparation, transport), il est important de comprendre les réactions chimiques ainsi que la forme des espèces mises en jeu. Dans le cadre de cette thèse, les suspensions colloïdales de plutonium sont préparées par deux voies distinctes : par hydrolyse contrôlée de Pu(IV) en milieu nitrate, et par sonolyse d'oxyde de plutonium dans l'eau pure. Les solutions colloïdales formées sont caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-Vis et spectroscopie alpha. Par ailleurs, une collaboration internationale (projet européen Talisman) a permis de caractériser les différentes solutions par MET-HR (ITU Karlsruhe, Allemagne), EXAFS/XANES (synchrotron ESRF Grenoble, France), et STXM/NEXAFS (LBNL Berkeley, USA).

Les colloïdes obtenus par hydrolyse sont formés par dilution d'une solution de Pu(IV) initialement stabilisée dans de l'acide nitrique. La dilution a pour but d'augmenter le pH afin de provoquer l'hydrolyse de Pu(IV) et de conduire ainsi à la formation d'une suspension colloïdale. La formation de ces colloïdes a été étudiée pour différentes concentrations en plutonium. Les différentes solutions se sont avérées être extrêmement stable dans le temps et sont en équilibre avec du Pu(VI) quelles que soient les conditions de préparation. Les effets observés en sonochimie résultent du phénomène de cavitation acoustique (i.e., la nucléation, croissance et implosion rapide de micro-bulles de cavitation). Ce processus très rapide est responsable de la formation de conditions localisées extrêmes provoquant, entre autres, la formation d'espèces excitées et de radicaux pouvant conduire à des processus redox en solution. Dans l'eau pure, par exemple, la cavitation acoustique donne lieu à la rupture homolytique de molécules de H₂O conduisant à la formation de H[•] et OH[•] qui après recombinaison forment H₂ à l'intérieur des bulles de cavitation et H₂O₂ à l'interface bulle/liquide.



Des phénomènes physiques peuvent également être observés en milieu hétérogène et ce, particulièrement à basse fréquence. Combinée aux ondes de chocs apparaissant lors de l'implosion des bulles de cavitation en solution, l'implosion de bulles à proximité de surfaces solides étendues implique la formation de micro-jets de liquides traversant les bulles (~150 m.s⁻¹ à 20 kHz) et pouvant engendrer des micro-dommages sur les surfaces considérées. Ainsi, des phénomènes tels que l'érosion de particules, la fragmentation de grains, la diminution des couches de diffusion, la dissolution, etc. peuvent être observés. En d'autres termes, une augmentation importante de la réactivité des surfaces solides est généralement rapportée.

L'implantation de sono-réacteurs à haute et basse fréquence ultrasonore en boîte à gants (installation Atalante) a permis d'observer pour la première fois, que la sonolyse prolongée de PuO₂ sous atmosphère d'argon dans l'eau pure à température et pression ambiantes, conduit à la formation de suspensions colloïdales de Pu extrêmement stables dans le temps (>6 mois) et

dépourvues de contre ions. Les différentes études ont montré que les cinétiques de formation des colloïdes de Pu augmentent avec la surface spécifique de PuO_2 utilisé et avec la nature réductrice du gaz saturant. Les résultats ont mis en évidence que la vitesse de formation des colloïdes de plutonium dépend d'effets physiques résultant de la cavitation acoustique, mais également d'effets chimiques (figure 1.a.). Le mécanisme de formation proposé passe dans un premier temps, (i) par la fragmentation des particules de PuO_2 augmentant ainsi la surface de contact disponible entre les bulles de cavitation et le solide ; puis (ii) par la réduction de $\text{Pu(IV)}_{(s)}$ en $\text{Pu(III)}_{(l)}$ à l'interface bulle/solide, par l'hydrogène formé dans les bulles de cavitation, suivie de sa ré-oxydation pour former $\text{Pu(IV)}_{(l)}$ très sensible à l'hydrolyse et à la polymérisation (Figure 1.b. et c.). Les colloïdes obtenus sous ultrasons ont été comparés à ceux plus classiques obtenus par hydrolyse contrôlée de $\text{Pu(IV)}_{(l)}$ en milieu nitrate. Les spectres d'absorption UV-Vis sont en accord avec ceux obtenus par hydrolyse contrôlée mais témoignent de la présence de plus grosses particules dans le cas des colloïdes sonochimiques (absorption de Mie). Par ailleurs, Pu(VI) n'est jamais observé dans les suspensions colloïdales obtenues sous ultrasons. Le MET-HR a révélé que les deux types de colloïdes sont composés de nanoparticules monocristallines sphériques mesurant respectivement environ 7 nm et 3 nm (Figure 1.d.) (en accord avec PuO_2 qui cristallise dans la structure CFC, groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Les mesures XANES ont confirmé le degré d'oxydation +IV du Pu pour les deux solutions colloïdales. Les spectres EXAFS (combinés aux données STXM/NEXAFS) ont permis de souligner la présence de plusieurs liaisons Pu-O dans la première sphère de coordination du Pu et ainsi confirmer une forte corrélation entre les liaisons Pu-O courtes et le ratio surface-sur-volume des nanoparticules de PuO_2 . Cette étude décrit pour la première fois les colloïdes de Pu comme des nanoparticules de type cœur-coquille, composées d'un cœur de PuO_2 cristallin, avec du Pu(IV) hydrolysé en surface.

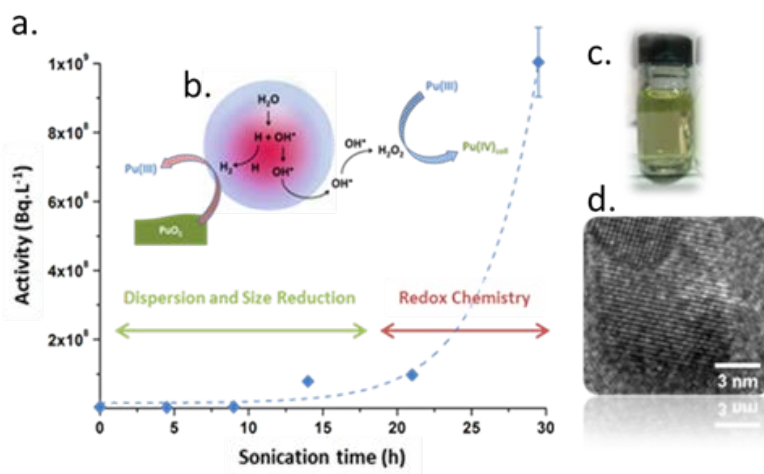


Figure 1 : **a.** Cinétique de formation de colloïdes de Pu durant la sonolyse de PuO_2 dans l'eau pure à 20 kHz ($P_{ac} = 0.34 \text{ W.mL}^{-1}$) en présence d'un mélange de gaz Ar/10%CO à 20°C. Les mesures d'activités ont été obtenues par mesures de spectroscopie alpha. **b.** Schéma réactionnel de la formation des colloïdes de Pu par voie sonochimique. **c.** Photographie d'une solution colloïdale de Pu obtenue sous ultrasons. **d.** Image de MET-HR d'une nanoparticule de Pu composant le colloïde sonochimique.