HAL
open science

Spéciation des actinides(III et IV) en milieux aqueux en présence de ligand alpha-hydroxycarboxylates.

Gabriel Manie

To cite this version:

Gabriel Manie. Spéciation des actinides(III et IV) en milieux aqueux en présence de ligand alpha-hydroxycarboxylates.. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2016), Jun 2016, Bagnols sur cèze, France. hal-02441920

HAL Id: hal-02441920

https://cea.hal.science/hal-02441920

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.

Spéciation des actinides (III-IV) en milieux aqueux en présence de ligands alpha-hydroxycarboxyliques

Nom, Prénom : MANIE Gabriel
Responsable CEA : TAMAIN Christelle
DUMAS THOMAS
Directeur universitaire : MOISY PHILIPPE
NIKITENKO SERGUEI

Laboratoire d'accueil : DRCP/SMCS/LILA

Date de début de thèse : 05/10/2015

Contrat : CTBU
Organisme co-financeur :

Université d'inscription : UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Ecole doctorale : ED459 (Montpellier)

Master : CSMP (UNIVERSITE DE MONTPELLIER)

Les acides alpha-hydroxycarboxyliques sont des molécules intéressantes pour l'industrie nucléaire car elles peuvent être utilisées en tant qu'agent tampon ou complexant en phase aqueuse dans des procédés de séparation poussée. De plus, elles sont aussi présentes dans l'environnement et peuvent interagir avec les actinides (An). Il est donc pertinent d'étudier et de comprendre les interactions entre les actinides et ces ligands.

Ces ligands présentent au moins une fonction acide carboxylique et une fonction hydroxyle en position alpha de cette dernière. L'objectif de ce travail est de comprendre le rôle de cette fonction hydroxyle lors de la complexation des An(III et IV). Il a été observé que les constantes de complexation des actinides avec ces ligands sont supérieures[1] aux constantes pour les complexes actinides-carboxylates indiquant la participation de la fonction hydroxyle à la complexation. Le but est de caractériser cette complexation : savoir si elle se fait en sphère interne ou externe et si le ligand complexe sous sa forme protonée ou non. Pour atteindre ces objectifs, une méthodologie en deux étapes a été mise en place : la détermination des diagrammes de spéciation des systèmes actinides-ligands et la caractérisation structurale des complexes permettant d'apporter une réponse sur le rôle de la fonction hydroxyle dans la complexation.

L'étude bibliographique a permis de choisir les ligands d'intérêt. Le premier système étudié sera un système simple, l'acide lactique qui possède une seule fonction acide carboxylique et une seule fonction hydroxyle. Ensuite, de façon à voir s'il y a influence de la fonction acide carboxylique sur la complexation, l'acide citrique possédant trois fonctions acides carboxyliques et une fonction hydroxyle sera étudié. De plus, pour étudier l'impact de plusieurs fonctions hydroxyles, l'acide gluconique qui est un ligand de la famille des polyhydroxycarboxylates (plusieurs fonctions hydroxyles et au moins une fonction acide carboxylique) a été choisi car il semble présenter un mode de coordination supplementaire[2].

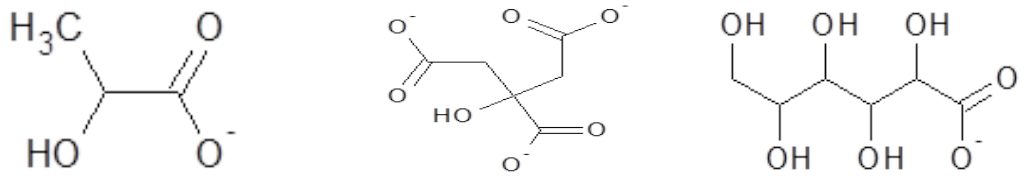

Fig 1 : structure des ligands lactate, citrate et gluconate.

Pour ces trois ligands, la complexation du plutonium aux degrés d'oxydation III et IV sera étudié en priorité. Afin de d'observer une éventuelle évolution le long de la série des actinides, des études similaires seront menées sur d'autres An(IV) comme le thorium, l'uranium ou encore le neptunium. De même, pour les An(III), des comparaisons pourront être réalisées avec d'autres

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

actinides comme l'Am(III) mais aussi avec les lanthanides (Ln) pour lesquels les données bibliographiques thermodynamiques et structurales sont abondantes.

Les acides α-hydroxycarboxyliques sont des acides faibles (pKa ≈ 3-4) et les An, notamment les tétravalents sont très sensibles à l'hydrolyse. De ces deux propriétés nait une compétition à la fois pour le cation et pour le ligand. En effet, le cation peut être soumis soit à la réaction de complexation soit à l'hydrolyse. Le ligand quant à lui, est soit protoné en milieu très acide ce qui réduit son aptitude à la complexation, soit déprotoné à plus fort pH ce qui favorise la complexation. Cette compétition rend par conséquent le choix des conditions expérimentales difficile.

Les premières études ont concerné le système An-acide lactique avec les cations Pu(III), Pu(IV) et Np(IV). Des analyses UV-visible ont été effectuées dans le but de déterminer des constantes de complexation et d'établir un diagramme de spéciation la complexation de ces cations par l'acide lactique.

L'acidité est fixée à de 0,5M en milieu HCl afin de prévenir l'hydrolyse des cations. Les premiers résultats obtenus montrent la formation successive des complexes de stœchiométrie 1:1 et 1:2 dans le cas du neptunium, et 1:1, 1:2 et 1:3 dans le cas du plutonium. Pour ces deux systèmes, il est probable que le complexe limite n'ait pas été atteint. Des expériences complémentaires, et la détermination des constantes de complexation sont en cours.

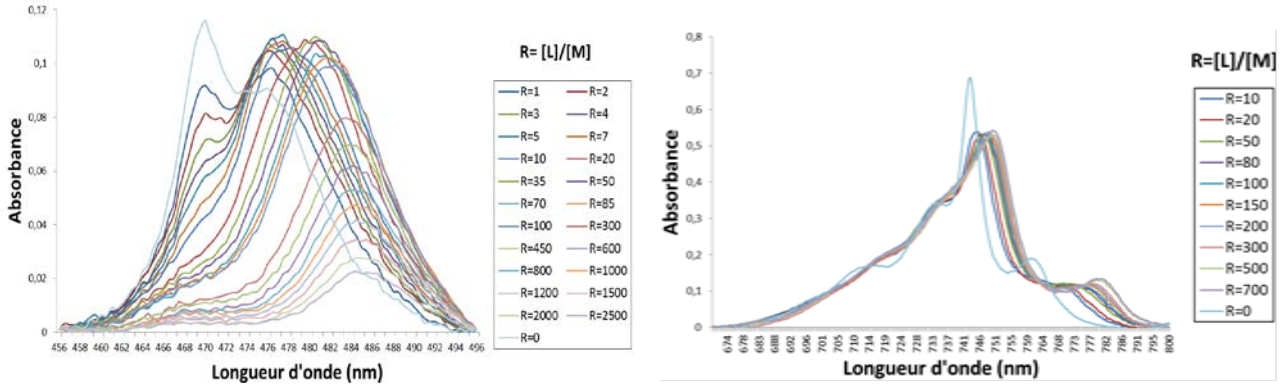

Fig 2 :a) Etude de la complexation du Pu(IV) par l'acide lactique par spectrophotométrie UV-visible ; R=[L]/[M]= 0-2500
b) Etude de la complexation du Np(IV) par l'acide lactique par spectrophotométrie UV-visible ; R=[L]/[M]= 0-.700.

Une fois les diagrammes de spéciation des espèces connus pour chaque système, il sera possible de se placer dans les conditions chimiques où une espèce est largement majoritaire. Il sera alors possible de déterminer pour cette espèce, le nombre et les modes de coordination des ligands ainsi que la structure, grâce à des techniques comme l'EXAFS, spectroscopies vibrationnelles et DRX.

(1) Magon, L.; Bismondo, A.; Maresca, L.; Tomat, G.; Portanova, R. Stability constants of thorium(IV) complexes with alpha, beta and gamma-hydroxymonocarboxylate ligands in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem., 35,12, 4237-4243; 1968.*
(2) van Duin, M.; Peters, J. A.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H. A general coordination-ionization scheme for polyhydroxy carboxylic acids in water. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1989**, *108*, 57-60.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur