

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE

Spécialité : Chimie Analytique

présentée par

**Cyrille ALLIOT**

**pour obtenir le grade de docteur en sciences de l'Université Evry Val d'Essonne**

**Sujet : SORPTION DE LANTHANIDES ET ACTINIDES EN  
PRESENCE DE COMPLEXANTS ORGANIQUES SIMPLES.  
APPROCHE THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE**

soutenue publiquement le 9 juillet 2003

devant le jury composé de	M. CARTAILLER T.	Président
	M. SIMONI E. M. COTE G.	Rapporteurs
	M. TOULHOAT P. M. BION L. Mme MERCIER F.	Examineurs



# **Remerciements**



Ce travail a été effectué au Commissariat à l’Energie Atomique – Centre d’Etudes Nucléaires de Saclay, au sein du Laboratoire d’études sur le Comportement des Radioéléments (Direction du Cycle du Combustible / Département d’Entreposage et Stockage des Déchets).

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur Thierry Cartailier, Professeur à l’Université d’Evry Val d’Essonne, de m’avoir fait l’honneur de présider au jury de thèse.

J’adresse mes remerciements sincères au Professeur Gérard Cote de l’ENSCP, ainsi qu’au Professeur Eric Simoni de l’IPN d’avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs.

J’exprime toute ma gratitude à Monsieur Pierre Toulhoat, Professeur à l’Université Lyon I pour avoir assumé la direction de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie aux Docteurs Lionel Bion (CEA / CE Saclay) et Florence Mercier (CNRS) qui m’ont confié cette étude et m’ont suivi pendant ces années de recherche.

Je remercie tout particulièrement Jacques Ly et Pascal Reiller pour l’intérêt qu’ils ont porté à mon travail, permettant ainsi à celui-ci de devenir ce qu’il est.

Je remercie aussi Gabriel Plancque, Christophe Moulin et Frédéric Miserque pour l’aide qu’ils m’ont apporté pour les études spectroscopiques.

Je remercie mes parents et ma famille de m’avoir supporté durant toutes ces années aussi bien d’un point de vue financier que caractériel. Un remerciement spécial s’adresse à mon père pour l’aide qu’il m’a apportée.

Je tiens également beaucoup à remercier Christelle, Céline, Olive, Sébastien, Flo, Christelle 2 et Sébastien 2, Séverine et Xavier.

Je remercie également Bibi, Véronique et Patrick mes frères de saut.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes que j'aurais pu oublier et qui considèrent devoir être remercié

Enfin je tiens également à remercier tous ces inconnus, pour la plupart des gens, qui m'ont permis de supporter les nombreuses heures de travail : Misanthrope, Satch, Vai, Malmsteen, Vinnie Moore, Dream Theater, Stratovarius, Symphony X, Jeff Beck, Metallica, Manowar, Emperor, Black Sabbath, Dio, Freak Kitchen et j'en oublie encore.

Introduction.....	11
Chapitre I Etat de l'art.....	15
I. Aspect thermodynamique .....	17
A. Présentation des différents modèles thermodynamiques .....	17
B. Systèmes cations 4f et 5f– surfaces d'oxyde.....	24
C. Systèmes anions surface d'oxyde .....	26
D. Système ternaire.....	35
II. Aspects spectroscopiques.....	40
A. Spectroscopie laser à résolution temporelle (SLRT) .....	40
B. Spectroscopie XPS .....	41
Chapitre II Caractérisation de l'alumine $\alpha$ .....	43
I. Conditionnement et conservation du matériau.....	45
A. Etat de surface de l'alumine brute .....	45
B. Principe de purification.....	46
C. Contrôle de l'état final et purification.....	48
II. Etude des sites de surface .....	48
A. Protocole expérimental .....	48
B. Résultats expérimentaux .....	49
Chapitre III Comportement d'espèces organiques anioniques vis-à-vis de la surface d'alumine $\alpha$ .....	59
I. Chimie en solution des complexants organiques.....	61
A. Acido-basicité des différents complexants.....	61
II. Adsorption des complexants organiques.....	62
A. Cas de l'acétate .....	62
B. Cas de l'oxalate .....	66
C. Cas des ions carbonate .....	71
Chapitre IV Rétention de l'américium (III) sur l'alumine .....	77
I. Chimie en solution.....	79
A. Concentration de carbonate en solution .....	79
B. Solubilité de l'américium (III).....	80
C. Complexation de l'américium (III) par les complexants organiques.....	81

II.	Rétention de l'américium (III) sur l'alumine $\alpha$ .....	83
A.	En absence de complexants organiques .....	83
B.	Milieu complexant acétate, oxalate et carbonate.....	91
C.	Conclusion sur le comportement général de l'américium (III).....	100
Chapitre V	Rétention de l'euporium (III) sur l'alumine $\alpha$ .....	103
I.	Chimie en solution.....	105
A.	Les complexes hydroxydes.....	105
B.	Les complexes organiques .....	107
II.	Etudes de rétention .....	111
A.	Etude en trace.....	111
B.	Etude en concentration élevée (de l'ordre de $10^{-5}M$ ).....	121
C.	Comparaison de comportement entre les deux trivalents.....	124
III.	Etude spectroscopique .....	125
A.	Dimensionnement des études .....	126
B.	Approche SLRT .....	129
C.	Approche XPS .....	140
IV.	Conclusion générale sur l'euporium (III).....	170
Chapitre VI	Rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine $\alpha$ .....	173
I.	Chimie en solution.....	175
A.	Complexes hydroxydes.....	175
B.	Complexes organiques .....	176
II.	Etudes de rétention .....	179
A.	Etude en trace.....	179
B.	Etude en concentration de l'ordre de $10^{-4}M$ .....	186
III.	Approche spectroscopique .....	190
A.	Dimensionnement des études .....	190
B.	Approche SLRT .....	191
C.	Approche XPS .....	192
IV.	Conclusion générale sur l'uranium (VI) .....	201



Conclusion générale.....	203
I. Cohérence cristallographique des résultats de modélisation.....	205
II. Conclusion générale.....	209
Annexes.....	211
Annexe 1 : Propriétés de l'alumine $\alpha$ .....	213
A. Avant purification .....	214
B. après purification.....	214
Annexe 2 : Protocoles expérimentaux.....	215
I. Mise en équilibre en absence de radioéléments.....	215
A. Hydratation du solide .....	215
II. Rétention des ions majeurs .....	215
A. Cas des ions chlorures .....	215
B. Cas des ions sodium.....	216
III. Rétention de l'américium (III).....	216
A. En absence de complexants organiques .....	216
B. En présence de complexants organiques.....	216
IV. Rétention de l'uranium (VI).....	217
V. Rétention de l'euporium (III) .....	217
Annexe 3 : Calcul des coefficients de partage et des erreurs associées .....	218
I. Généralités.....	218
II. Calcul du coefficient de partage .....	218
Annexe 4 : Rétention de l'euporium (III) en concentration majeure .....	220
I. Système binaire alumine / Eu(III).....	220
II. Système ternaire alumine / euporium (III) / acétate.....	221
III. Système ternaire alumine/ euporium (III) / oxalate.....	221
Annexe 5 : Fluorescence de l'euporium (III).....	223
I. Système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Eu(III).....	223
II. Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Eu(III) / oxalate .....	223
III. Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Eu(III) / acétate .....	224
Annexe 6 : Rétention de l'uranium (VI).....	225
I. Etude de la rétention de l'uranium (VI) en trace.....	225
A. Système $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Eu(III) / oxalate .....	225

B.	Système $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Eu(III) / carbonate.....	225
II.	Etude de la rétention de l'uranium (VI) en concentration majeure (de l'ordre de $10^{-5}\text{M}$ )	226
A.	Système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) .....	226
B.	Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) / Acétate.....	227
C.	Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) / Oxalate .....	227
Annexe 7 :	Spectroscopie XPS de l'uranium .....	228
I.	Cas solides témoins .....	228
II.	Cas des espèces adsorbées .....	228

# Introduction



Le cadre de ce travail se situe dans le contexte de la gestion des déchets nucléaires. On distingue deux grandes catégories de déchets nucléaires : les déchets de faible et moyenne activité à vie courte pour lesquels des solutions indépendantes existent et sont mises en oeuvre, et les déchets à vie longue pour lesquels des recherches sont menées dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991.

Dans le cadre de cette loi, il a été demandé aux différents acteurs industriels du nucléaire ainsi qu'aux organismes de recherche, dont le CEA, d'étudier les différents modes de gestion de ces déchets. Trois axes de recherche ont été définis. L'axe 1 consiste en l'étude de la séparation chimique puis de la transmutation en réacteur des radionucléides à vie longue conduisant à des radionucléides à vie courte plus facilement gérables. L'axe 2 concerne le stockage en profondeur des colis de déchets. Quant à l'axe 3, il traite du conditionnement et de l'entreposage des déchets en surface. Nos recherches s'inscrivent dans le cadre des axes 2 et 3.

Des produits organiques provenant de la dégradation de matières organiques (plastiques, vinyles, résines, etc...) se retrouvent dans les déchets de faible et moyenne activité. Ces produits de dégradation comportent des molécules complexantes qui sont susceptibles de modifier le comportement géochimique des radionucléides présents dans les colis de déchets. Il est donc nécessaire de bien connaître l'influence de ces espèces complexantes.

En effet, le transport des radionucléides en trace dans les milieux naturels est régulé par deux paramètres chimiques : sa solubilité et son coefficient de distribution entre la phase aqueuse (eau souterraine) et la phase minérale (constituant du sous-sol). La solubilité d'un élément traduit sa tendance à précipiter sous certaines conditions de milieu (force ionique, température, pH). Une faible solubilité limite ainsi la migration des radionucléides. Le coefficient de distribution d'un élément ( $K_d$ ) traduit le partage de ce dernier entre la phase aqueuse et la phase solide (ici la roche). Plus le coefficient de distribution est élevé, plus le cation est retenu à la surface des matériaux. Sa migration diminue alors excepté dans le cas du transport colloïdal.

Dans ce cadre, cette thèse a pour but de caractériser le système ternaire radionucléide en trace – surface solide - molécules complexantes organiques, ceci d'un point de vue thermodynamique (macroscopique) et spectroscopique (microscopique). L'approche thermodynamique consistera en une acquisition de constantes d'équilibre et des études d'équilibre de solubilité et de partage en solution. La connaissance des coefficients de distribution et des constantes de complexation en fonction du milieu est l'objectif final à atteindre afin d'être prédictifs. L'approche spectroscopique a pour but d'une part d'apporter une description microscopique des processus d'adsorption et d'autre part peut à l'avenir

permettre l'ouverture vers des études de modélisation moléculaire des réactions de rétention.

Les complexants organiques retenus ont été choisis de façon à être représentatifs. Les acides carboxyliques et dicarboxyliques ont donc été sélectionnés parce qu'ils sont les composés ultimes de dégradation de la cellulose ([Bourbon, 1994]). Notre choix s'est porté en particulier sur l'acide oxalique car il est également naturellement présent dans les sols et présente une grande affinité pour les oxydes et les cations métalliques. Il est donc potentiellement susceptible de modifier le comportement de ces derniers.

Quant aux cations métalliques, la représentativité des radionucléides susceptibles d'être présents dans les colis de déchets nucléaires a été le facteur principal du choix. Une contrainte supplémentaire est venue s'ajouter du fait des collaborations avec les différents laboratoires. Il est en effet préférable que les cations ne soient pas, ou peu radioactifs. Nous avons choisi des éléments qui soient également facilement détectables par différentes techniques analytiques et spectroscopiques (SLRT, UV-visible, XPS, etc...). Notre choix s'est donc arrêté sur l'euprium (III) et l'uranium (VI). L'américium (III) a également été traité afin de vérifier la représentativité des actinides trivalents de l'euprium (III), comme analogue des actinides trivalents.

Enfin, l'alumine  $\alpha$  a été choisie comme solide modèle parce que sa structure cristalline, très bien caractérisée, pourrait permettre d'envisager à plus long terme des études basées sur la modélisation moléculaire et parce que sa couleur blanche nous permet d'envisager des techniques spectroscopiques comme la SLRT. En effet, des solides comme la goethite (orange) ou l'hématite (noir) ne permettent pas ce genre de techniques. De plus, elle possède des groupements aluminols que l'on retrouve dans des solides argileux.

Nous traiterons donc dans un premier temps de l'effet du milieu sur l'alumine  $\alpha$  (adsorption des ions du sel de fond). Nous nous intéresserons au système binaire solide - complexant organique afin de comprendre les modifications interfaciales qu'ils peuvent provoquer. L'adsorption de molécules organiques à la surface d'un solide peut modifier l'interface présentée à la solution : elle peut alors devenir organique. Enfin la rétention des différents cations sera étudiée afin d'appréhender leur comportement aussi bien dans le cas de systèmes binaires que dans celui de systèmes ternaires. Les complexants organiques peuvent avoir deux types d'effet sur les cations : purement compétitif ou compétitif synergique.

Une fois les comportements des cations prédictibles, nous dimensionnerons nos études afin d'observer, au moyen de techniques spectroscopiques, les différentes espèces chimiques caractéristiques de la sorption.

# **Chapitre I**

## **Etat de l'art**





## ***I. Aspect thermodynamique***

### **A. Présentation des différents modèles thermodynamiques**

La migration des éléments à l'état de trace dans les sols est contrôlée par des réactions de précipitation, de complexation, ou d'adsorption à la surface des solides constitutifs du milieu géologique. Pour bien comprendre le système étudié, il est donc nécessaire d'analyser et de quantifier ces comportements. Dans le cas d'une étude de rétention en laboratoire, la solubilité des espèces mises en jeu est parfaitement contrôlable dans le cas où l'on possède les données thermodynamiques adéquates : on peut donc se placer dans des conditions telles que la rétention soit le seul type de réaction à l'origine d'une perte de matière en solution.

Lorsque le type de réaction a été défini, il est indispensable de présenter les outils théoriques mis à notre disposition pour quantifier et modéliser cette rétention. On trouve dans la littérature un nombre conséquent de modèles thermodynamiques utilisant la loi d'action de masse, ou empiriques tels que les isothermes de Freundlich ou Langmuir. Dans le cadre de notre étude, nous ne nous intéresserons qu'aux seuls modèles thermodynamiques tels que les modèles de complexation de surface et la théorie des échangeurs d'ions.

Ces deux types de modèles thermodynamiques utilisent la loi d'action de masse mais diffèrent par leur approche de l'interface solide-solution. Les modèles de complexation de surface considèrent de façon microscopique l'interface solide-solution et doivent donc faire intervenir la répartition physique des charges à cet interface (les complexes de surface peuvent être des espèces globalement non neutres). La théorie des échangeurs d'ions ne présume en aucun cas de la répartition des ions mais seulement de l'électroneutralité globale des deux phases. L'approche est donc plus macroscopique. Le schéma suivant (figure I-1) permet de représenter la disposition des deux types de modèles vis-à-vis de l'interface solide-solution.

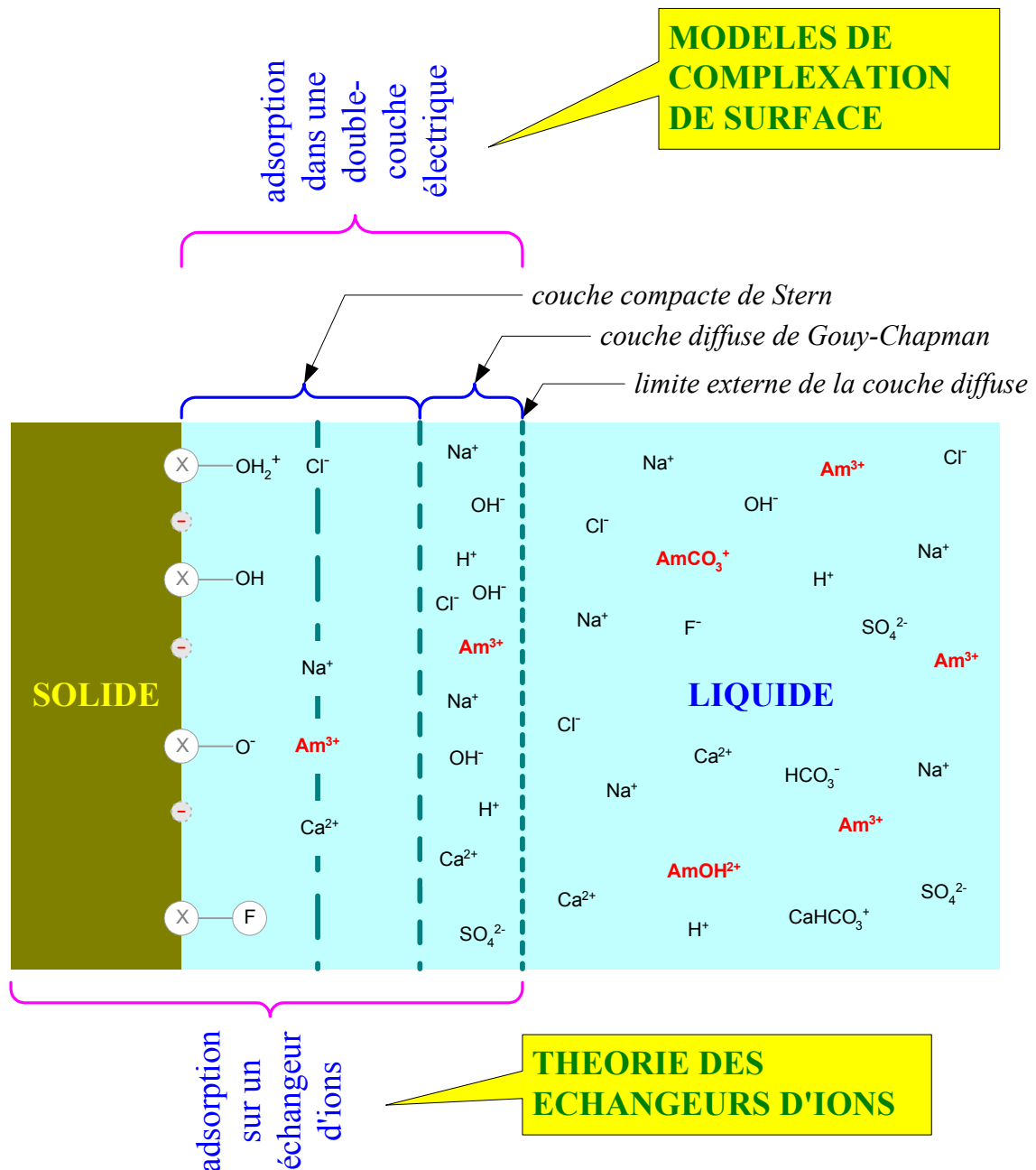


figure I-1 : représentation de l'interface solide-solution et du positionnement des deux principaux types de modèles thermodynamiques

Nous allons maintenant présenter de façon rapide les différents modèles conceptuels thermodynamiques utilisés pour décrire les comportements de rétention des espèces étudiées. Nous aborderons dans un premier temps les différents modèles de complexation de surface puis ensuite la théorie des échangeurs d'ions.

## 1) Les modèles de complexation de surface

Cette distribution particulière des charges à l'interface se traduit par la prise en compte d'un terme électrostatique qui permet de connaître la concentration d'une espèce adsorbée à partir de celle en solution.

$$a_{i(\alpha)} = a_{i(\beta)} \cdot \exp\left[\frac{\mu_i^\circ(\beta) - \mu_i^\circ(\alpha)}{RT}\right] \cdot \exp[-zF\psi/RT]$$

$a_{i(\alpha)}$  : activité de i dans la phase  $\alpha$

$a_{i(\beta)}$  : activité de i dans la phase  $\beta$

$\mu_i^\circ(\alpha)$  : potentiel chimique standard en joule de i dans la phase  $\alpha$

$\mu_i^\circ(\beta)$  : potentiel chimique standard en joule de i dans la phase  $\beta$

R : constante des gaz parfaits

T : température en K

z : charge de l'espèce i

F : constante de Faraday

$\psi = \phi_\alpha - \phi_\beta$  : différence de potentiel en volt entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  (potentiel de Galvani)

Les différents modèles de complexation de surface diffèrent alors par la représentation de l'interface (et donc les relations charge-potential) et des réactions à prendre en compte qui en découlent. Mais dans tous ces modèles, on considère que la surface du solide est plane et que la distribution des charges se fait entre des condensateurs plans.

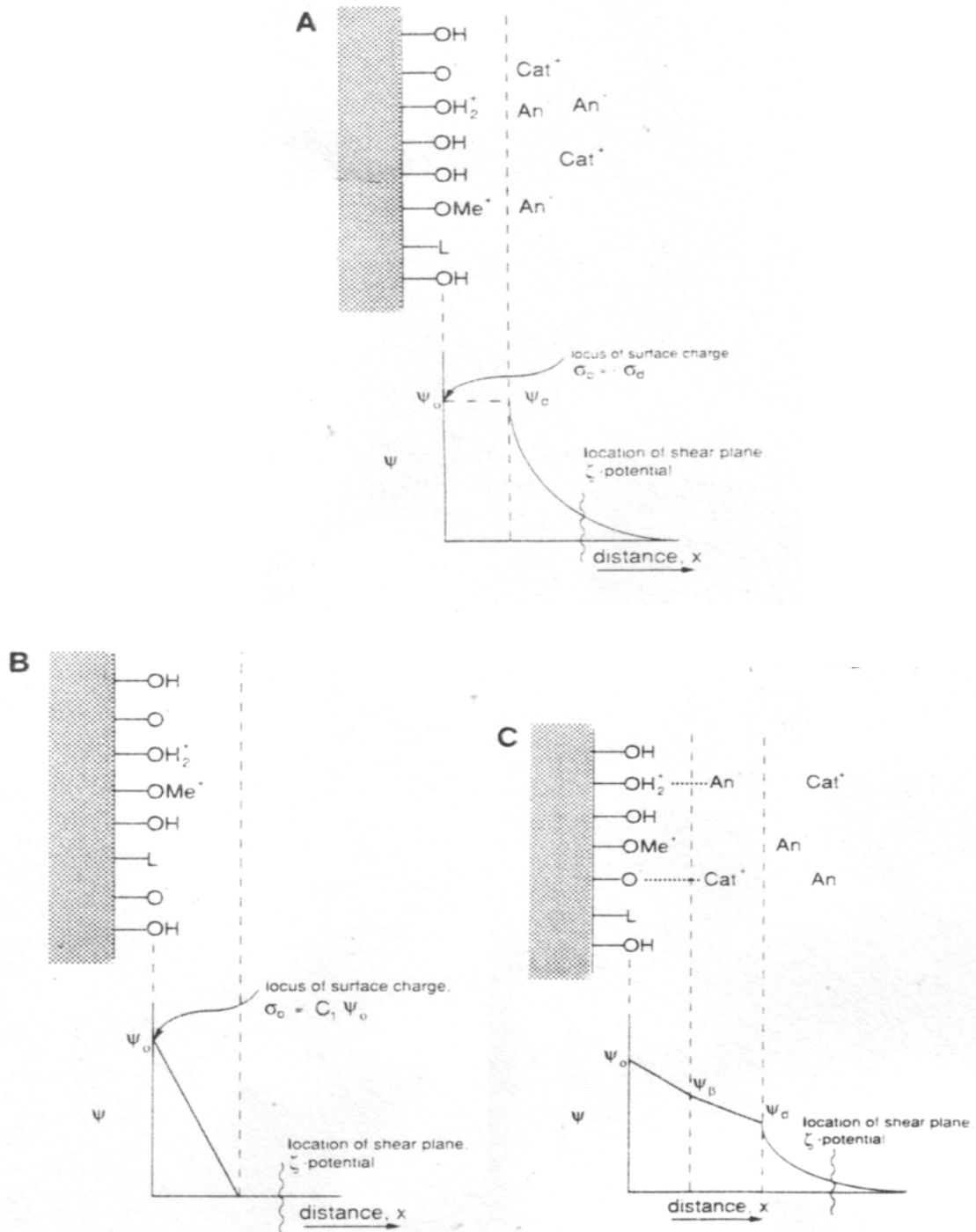


Figure 1-2 : représentation schématique de la double couche électrique : (A) modèle de la couche diffuse (B) modèle de la capacité constante (C) modèle de triple couche ([Hayes, 1991])

(a) Le modèle de la couche diffuse ou DLM

Ce modèle considère que les ions sont spécifiquement adsorbés à la surface du solide et qu'ils participent par conséquent à la charge de surface. Les ions présents dans la couche diffuse compensent cette dernière. Dans ces conditions, la surface et la couche

diffuse forment un condensateur électrique. De par les propriétés même de cette interface, seules les réactions acide-base de la surface et de formation de complexe de coordination sont à prendre en compte. Ceci amène trois paramètres ajustables pour caractériser l'interface du solide (le nombre de sites et les deux constantes d'hydrolyse).

**(b) Le modèle de capacité constante**

Ce modèle est un cas limite du précédent. En effet, on considère la couche diffuse comme un plan. Il est malgré tout important de noter que cette approximation n'est vraie que si la force ionique de la solution est suffisamment élevée. Il en résulte un paramètre ajustable de plus que pour le modèle de couche diffuse : la capacitance.

**(c) Le modèle de triple couche**

Ce modèle contrairement aux deux précédents permet d'envisager l'adsorption d'éléments présentant une affinité plus faible que les ions spécifiquement adsorbés et formant des complexes de sphère externe avec la surface (paires d'ions). On peut donc considérer l'influence de la force ionique comme la rétention sur la surface des ions constituant le sel de fond et ainsi augmenter la portée de ce type de modélisation à différents milieux.

L'inconvénient de cette approche est que sept paramètres ajustables sont nécessaires pour caractériser le solide. En fait, comme les deux condensateurs sont montés en série, on ne peut pas accéder à la capacitance de chacun mais à une capacitance totale.  $C_2$ , capacitance de la couche où se trouve les anions et les cations adsorbés (voir figure I-2) est donc habituellement fixé à  $0,2\mu\text{F}/\text{m}^2$  : cette valeur a été déterminée au moyen d'une étude électrochimique sur le système  $\text{AgI}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ . Il est intéressant de noter que Hiemstra et al. ([Hiemstra, 1991]) ont mis en évidence que la faible valeur de cette mesure est due à la présence dans la première couche d'hydratation du solide de molécules d'eau fortement orientées. Or cette dernière est absente dans le cas d'interface métal-hydroxyde. Ils ont observé par exemple sur la goethite une capacitance expérimentale de  $0,9\mu\text{F}/\text{m}^2$ .

**(d) Le modèle MUSIC (MULTI-Site Complexation)**

Pour des raisons de simulation mathématique, tous les modèles précédents sont utilisés en contraignant arbitrairement le nombre de types de sites (en général un ou deux) et leur caractère amphotère. Mais le modèle MUSIC a une approche différente en amont. En effet, au lieu arbitrairement d'imposer les sites de surface, il s'appuie sur les propriétés cristallographiques du matériau considéré. De par les plans de clivage envisagés, on connaît le nombre d'atomes d'oxygène liés à chaque cation de la matrice et donc la charge

résiduelle de ce dernier suivant la théorie de Pauling. Les différentes charges résiduelles des cations définissent les différents types de sites.

Une fois ces sites déterminés, on utilise les modèles de complexation de surface vus précédemment (en général la triple couche). L'inconvénient est, dans ce cas, un nombre de paramètres ajustables encore plus élevé.

En conclusion, les modèles de complexation de surface présentent l'avantage de tenter de décrire l'interface solide-solution (avec des approximations). Mais on peut tout de même attribuer quelques lacunes aux différents modèles :

- le modèle de la couche diffuse et de la capacité constante sont limités par la portance des modélisations puisqu'ils ne considèrent pas les effets du sel de fond. Ils ne sont donc pas extrapolables à différents sels de fond et à différentes forces ioniques.

- le modèle de la triple couche tente de prendre en compte le milieu, mais la grande quantité de paramètres ajustables occasionne souvent une corrélation et exige un nombre élevé de points expérimentaux que peu d'études ont réalisé.

## **2) La théorie des échangeurs d'ions**

Par rapport aux modèles de complexation de surface, la théorie des échangeurs d'ions s'appuie sur une approche bien différente de la rétention. Elle ne cherche pas à connaître la répartition des charges à l'interface solide-solution. Elle se place en fait au delà de la double couche électrique et définit la phase solide comme étant le solide et la double couche électrique. Par conséquent, ce modèle présente deux phases globalement neutres : la phase solide (solide + double couche électrique) et la solution.

Cette approche des phénomènes interfaciaux n'est pas nouvelle puisqu'elle a été très développée dans le cadre des résines échangeuses d'ions possédant des groupements fonctionnels greffés ([Helferrich, 1962]). C'est un modèle purement macroscopique.

### **(a) Principes de base ([Gorgeon, 1994], [Bradbury, 2001])**

Cette théorie s'applique à un système de deux phases totalement non miscibles et électriquement neutres :

- une phase solide imprégnée de solution développant à sa surface des charges exactement compensées par des ions de la solution appelée échangeur d'ions.

- une phase liquide qui échange avec la phase solide des ions.

Aucun postulat n'est posé quant à la quantité de sites réactionnels et à leur équivalence ou pas. Le type et le nombre de sites réactionnels définissent les propriétés

intrinsèques du matériau et on définit la capacité d'échange pour chaque type de sites qui correspond au nombre de sites par unité de masse pour un type réactionnel.

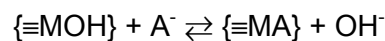
**(b) Les réactions considérées**

Les réactions prises en compte dans la théorie des échangeurs d'ions sont de différentes natures mais elles conduisent toutes à une surface globalement neutre :

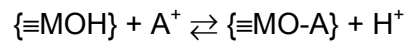
- la compensation de charges de surface ou paire d'ions



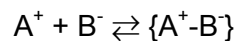
- l'échange de ligands



- la formation de complexe de coordination



- le partage de Donnan



Cependant, il est important de noter que ce modèle ne fait intervenir que des formulations chimiques. En effet, il ne nous permet pas de définir le type exact de liaisons chimiques mises en jeu (complexe de coordination ou paire d'ions) lors des réactions.

Par contre, l'avantage de la théorie des échangeurs d'ions est la possibilité de vérifier directement les hypothèses énoncées, par l'intermédiaire de traitements mathématiques appropriés qui mettent en évidence les réactions chimiques. Un autre avantage est la faible corrélation de paramètres de régression.

### 3) Conclusion

Considérant les différents modèles thermodynamiques mis à notre disposition, nous devons maintenant faire un choix. Tout d'abord, l'effet reconnu du sel de fond doit être pris en compte. Nous sommes donc amenés à considérer soit la théorie des échangeurs d'ions, soit le modèle de triple couche. En comparant les possibilités et les inconvénients des différents modèles décrits précédemment, nous avons sélectionné la théorie des échangeurs d'ions. De plus ce modèle ne nous oblige à aucun a priori vis-à-vis du type de sites à la surface du solide ainsi que de leur nombre. Enfin, la faible corrélation des paramètres de régression induit une plus grande fiabilité des modélisations.

## **B. Systèmes cations 4f et 5f– surfaces d'oxyde**

La rétention de cations métalliques sur des surfaces d'oxyde a fait l'objet depuis quelques dizaines d'années de nombreuses études. En ce qui nous concerne, seuls les travaux concernant les cations métalliques des éléments de transition 4f et 5f et les oxydes minéraux de point de charge nulle élevé nous intéressent. En effet, de par les analogies qui existent entre ces cations, et également les similitudes comportementales des solides de PZNPC (point zero net proton charge, point de charge nulle) proche de 9, nous avons élargi le champ d'investigation.

La rétention d'actinides et de lanthanides sur les oxydes minéraux a été caractérisée principalement par les modèles de complexation de surface. De par la taille de ces cations en solution, ces derniers sont exclus de la structure intercrystalline du solide ([Prikryl, 1994]) : un mécanisme d'échange de ces cations seuls avec la surface n'est donc pas envisagé. Les actinides et les lanthanides s'hydrolysent facilement jusqu'à de hauts degrés de coordination et forment également divers complexes forts avec les ligands oxygénés. Etant donné l'encombrement stérique de la molécule, il lui est alors difficile de s'inclure dans une structure cristalline pour remplacer par échange un cation du solide. Les sites réactionnels ne sont donc que la résultante des propriétés structurales du solide.

Les processus d'adsorption des lanthanides et actinides semblent plus complexes que dans le cas des métaux de transition du bloc d. En effet, alors que dans le cas de ces derniers, l'adsorption augmente rapidement avec le pH pour atteindre 100%, on observe souvent une désorption aux pH les plus basiques dans le cas des actinides. Ceci s'explique par la chimie plus complexe de ces métaux et leur propriété à former des complexes anioniques hydroxydes et carbonates ([Righetto, 1988]). La concentration apparente en solution des espèces susceptibles de s'adsorber diminue alors.

### **1) Les mécanismes de rétention**

#### **(a) Les éléments de degré d'oxydation +III**

Malgré les similitudes de comportement entre les différentes surfaces et les différents cations considérés, les interprétations des résultats expérimentaux, pourtant relativement similaires dans des conditions similaires, varient suivant les auteurs et les modèles utilisés. En effet, si Rabung et al. ([Rabung, 1998]) expliquent la rétention de l'euprécium (III) sur l'hématite par la prise en compte de l'ion aquo sur deux types de sites, Degueldre et al. ([Degueldre, 1994]) considèrent toutes les espèces de l'américium (III) en solution à l'exception de  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  espèce responsable de la désorption en milieu basique. Pourtant, ces deux cations sont souvent considérés par les auteurs comme des analogues chimiques.



Alors on peut se demander si cette différence notée remet en cause cette analogie ou si simplement le modèle utilisé par l'auteur est à lui seul responsable de cette différence.

Cette divergence d'interprétation s'observe même dans le cas des mêmes cations et surface, l'américium (III) et la silice. En effet, Degueldre *et al.* ([**Degueldre, 1993**]) expliquent la rétention de l'américium (III) sur la silice par la rétention unique de l'ion aquo. Mais Labonne *et al.* ([**Labonne, 1997**]) font appel à la rétention des deux premiers hydroxydes en plus de l'ion aquo pour modéliser leurs points expérimentaux. On peut tout de même noter que Degueldre utilise la rétention de tous les hydroxydes de l'américium pour en expliquer sa rétention sur le quartz.

Par conséquent, il est difficile de sortir un mécanisme réactionnel des résultats expérimentaux de la bibliographie, et de le vérifier dans le cadre d'une nouvelle étude. En effet, ce processus de rétention semble fonction du modèle utilisé. Par contre, nous sommes en mesure d'observer les tendances de sorption et les comparer avec nos résultats à conditions thermodynamiques équivalentes.

#### (b) **Les éléments de degré d'oxydation +VI**

Comme dans le cas des trivalents, les études sont conséquentes et les interprétations nombreuses. En effet, certains auteurs tentent de modéliser la rétention en restant au plus proche de la chimie en solution, et d'autres s'obligent à limiter les mécanismes réactionnels, quitte à utiliser différents types de sites.

En effet, par exemple Waite *et al.* ([**Waite, 1994**]) expliquent la totalité de l'isotherme de rétention de l'uranium (VI) sur la ferrihydrite par un unique mécanisme bidentate et mononucléaire. Par contre il leur est nécessaire de proposer l'existence de types de sites d'affinité différente.

Mais d'autres auteurs envisagent l'intervention des complexes hydroxydes et carbonates formés en solution. Par exemple, Prikryl *et al.* ([**Prikryl, 1994**]) supposent que la désorption à pH basique de l'uranium sur l'alumine  $\alpha$  est due à l'apparition en solution de complexes hydroxo et hydroxocarbonates tout en considérant que l'espèce adsorbée est  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  (espèce majoritaire en solution). Hsi *et al.* [**Hsi, 1985**] ont étudié la sorption de l'uranium(VI) sur l'oxohydroxyde de fer amorphe et la goethite : ils en arrivent à la conclusion que l'uranium(VI) est retenu par la surface sous sa forme  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  et  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ . Ces espèces ont été mises en évidence au moyen du modèle développé par Davis *et al.* ([**Davis, 1978**]). On constate tout de même que la majorité des auteurs tente dans la mesure du possible de modéliser les points expérimentaux de leurs études en supposant l'adsorption des espèces majoritaires en solution. Cette approche n'est justifiable que si l'on considère

que la présence de la couche électrique ne modifie pas ou peu la chimie à l'interface des espèces en solution

## **2) Les mécanismes particuliers de rétention**

On peut observer quelques mécanismes de rétention singuliers à l'interface. Les cations possédant des propriétés oxydo-réductrices réagissent à l'interface du solide possédant le même type de propriétés. Mais ces mécanismes mettent en jeu des lanthanides ou actinides présentant la capacité de s'oxyder ou se réduire facilement. Dans le cadre de cette étude, les cations considérés (Am(III), Eu(III), U(VI)) et la surface envisagée ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ne peuvent en aucun cas réagir ensemble étant tous sous leur degré d'oxydation le plus élevé rencontré dans les conditions ambiantes d'un laboratoire.

## **3) Les effets de milieu**

Seul l'effet d'ions compétiteurs tels que les ions sulfate, le magnésium et le calcium a été traité. Etant donné que les actinides ou lanthanides sont dans ces études à l'état de trace, et que les sulfates sont des complexants faibles, les auteurs ont en fait globalement observé l'effet de la force ionique sur la rétention. Hunter *et al.* ([Hunter, 1988]) et Hsi *et al.* ([Hsi, 1985]) en ont conclu que la force ionique n'avait pas d'effet notable sur la rétention des actinides.

## **C. Systèmes anions surface d'oxyde**

Il est nécessaire de connaître le comportement des anions présents (complexants organiques ou minéraux) en solution vis-à-vis de la phase solide. Ils peuvent en effet influencer la rétention des cations métalliques sur cette surface : soit ils modifient l'état de surface du solide par adsorption et donc le comportement en solution du solide, soit ils complexent les cations en solution et influent sur le comportement de ces derniers. En effet, Davis *et al.* ([Davis, 1978]) ont conclu par exemple, que l'adsorption de métaux à l'état de trace peut être significativement modifiée par la présence de groupements chélatants carboxyliques et phénoliques.

Nous aborderons donc dans un premier temps l'adsorption de divers anions oxygénés, puis dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur le cas particulier de l'acétate, l'oxalate et les carbonates.

### **1) Adsorption de divers oxoanions sur les oxydes minéraux**

#### **(a) Comportement général**

La rétention des matières organiques sur des solides dépend des groupements fonctionnels, de la structure moléculaire et de la taille de ces molécules ainsi que de la nature de la surface et de la composition de la phase aqueuse ([Yao, 1996]). En effet,

l'adsorption maximale sur une surface minérale est atteinte à un pH proche du pKa de l'acide conjugué ([Kummert, 1980]). En particulier Inskeep ([Inskeep, 1989]) a constaté que la capacité à s'adsorber d'un anion organique dépendait plus de la quantité d'oxygène que de la quantité de carbone de la molécule du fait des liaisons oxygène– métal (oxyde) mises en jeu. C'est pourquoi les oxoanions ont généralement une grande affinité pour les oxydes métalliques.

Quel que soit le type de ligands, on observe toujours le même type d'isotherme d'adsorption en fonction du pH de la solution : une adsorption nulle en milieu basique (surface et ligand chargés négativement) qui augmente progressivement en milieu acide. On observe même suivant les oxoanions considérés une désorption en milieu très acide (figure I-3) traduisant une compétition entre la rétention du composé organique et de l'anion du sel de fond.

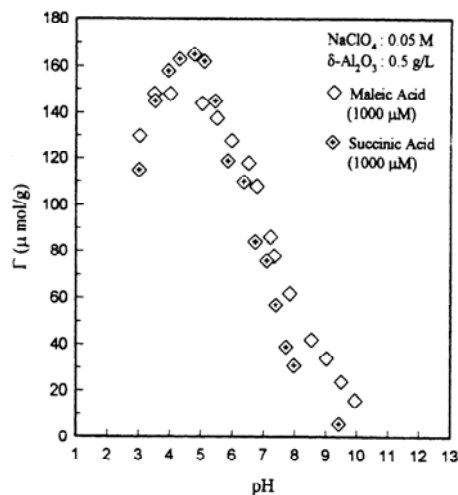


figure I-3 : comparaison de l'adsorption du maléate et du succinate sur  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction du pH final pour une concentration initiale de 1mM . ([Yao, 1996])

### (b) Mécanismes d'adsorption

Parmi les différents mécanismes d'adsorption d'anions envisagés, l'échange de ligands entre la surface de l'oxyde et les groupements fonctionnels carboxyliques et hydroxyles, surtout sous condition acide, semble le mécanisme prédominant ([Gu, 1994]). L'adsorption spécifique dépend donc des propriétés acide-base de la surface ([Kummert, 1980]) et de l'anion. En fait, elle semble se dérouler comme si les molécules organiques en solution se complexaient avec le cation métallique de la surface : on peut donc prévoir (au moins de manière relative) les possibilités de rétention de certains ligands sur des surfaces minérales à l'aide des constantes de complexation en solution de ce même ligand avec le cation métallique de la surface. On constate en effet sur la figure I-4 que, dans le cas de composés organiques, il semble y avoir une relation linéaire entre la constante d'adsorption

de ces molécules avec la surface (goethite sur l'exemple de la figure I-4) et celle de formation du complexe avec l'hydroxyde du cation de la surface en solution.

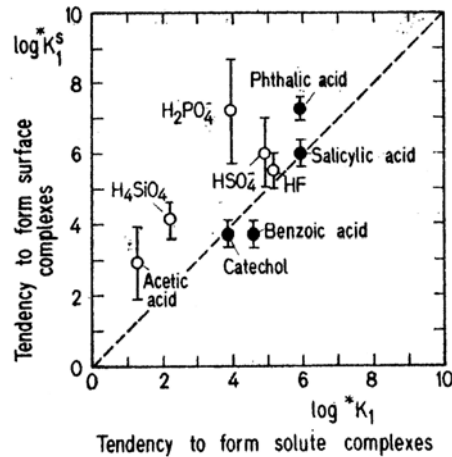


figure I-4 : comparaison de la tendance à former des complexes de surface ( $*K_1^s, \equiv\text{MOH} + \text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \equiv\text{MeHA} + \text{H}_2\text{O}$ ) et de celle à former des complexes solubles ( $*K_1, \text{MeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{MeHA}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ )  
 (O)  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\text{FeOH}^{2+}$  respectivement  
 (●)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlOH}^{2+}$  respectivement ([Stumm, 1980])

Cependant tous les auteurs ne sont pas unanimes quant à l'état de protonation de l'espèce qui s'adsorbe à la surface du solide. Gu *et al.* ([Gu, 1994]) pensent que les espèces susceptibles de s'adsorber sont essentiellement les groupements carboxyliques déprotonés totalement de par leurs données en spectroscopie infra-rouge. Par opposition, d'autres auteurs, tels que Yao et Yeh ([Yao, 1996]), ont montré dans leur étude sur les acides dicarboxyliques à quatre carbones, que l'adsorption était maximale entre la surface chargée positivement et les anions chargés négativement une fois (figure I-5).

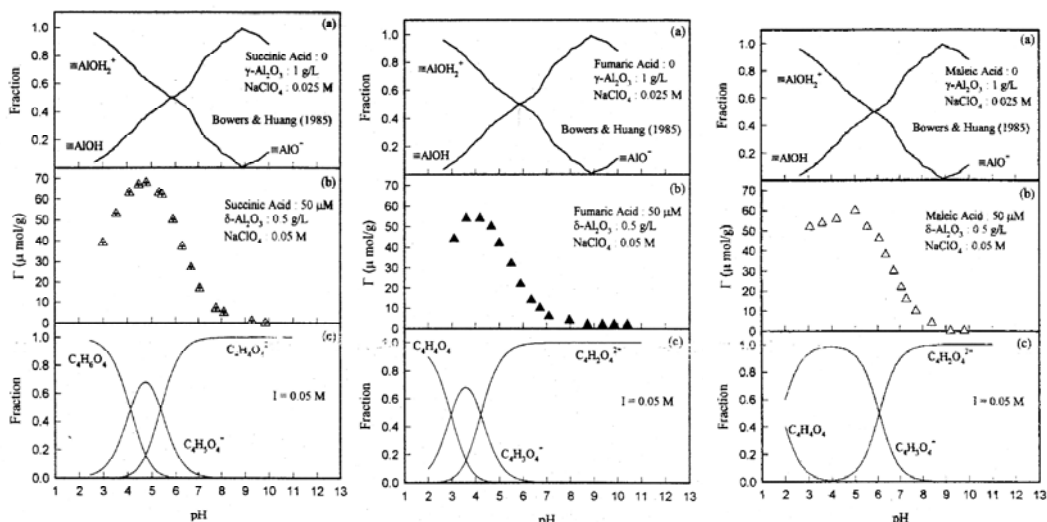
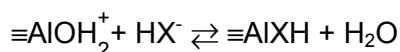
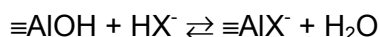
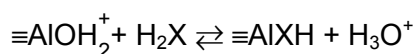
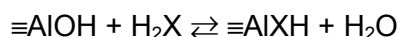


figure I-5 : comparaison de l'influence du pH sur la distribution des sites hydroxydes de surface, l'adsorption, et la distribution des espèces en solution. ([Yao, 1996])

On remarque la similitude de forme entre la spéciation en solution des anions et l'isotherme d'adsorption. Par contre, on constate que la quantité adsorbée en milieu acide est supérieure à la concentration de l'espèce  $HX^-$  en solution. L'espèce  $H_2X$  serait donc également adsorbée à la surface du solide. Ils en sont donc arrivés à proposer les mécanismes suivants :



Le problème des matières organiques naturelles est que ce sont des complexants de structure mal connue : interpréter leur influence vis-à-vis de cations à la fois d'un point de vue thermodynamique et spectroscopique introduirait beaucoup d'ambiguïtés.

## 2) Rétention de l'acétate

Les études traitant de la rétention de l'acétate sur les oxydes minéraux sont peu nombreuses. En effet, la communauté scientifique s'intéresse en général aux acides fulviques et humiques, les espèces organiques naturelles majoritairement présentes dans les sols, mais dont le comportement très complexe n'est pas compatible à ce jour avec les modèles retenus dans notre travail.

### (a) Comportement général

Les études menées montrent une augmentation de la rétention en même temps que le pH jusqu'à une valeur proche du pKa de l'acide acétique. Au-delà, on observe une désorption du complexant (figure I-6).

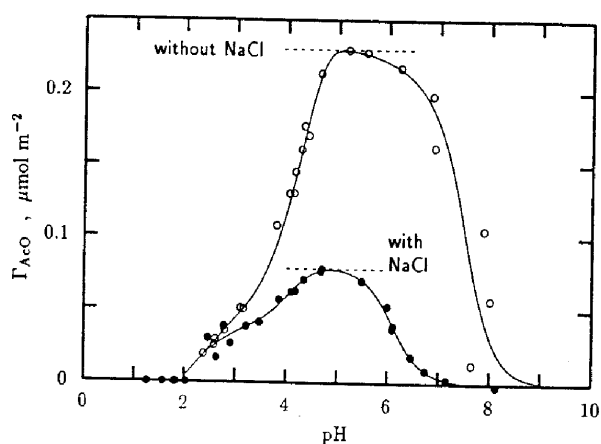
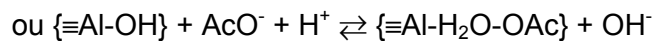
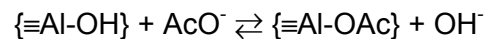


figure I-6 : effet du pH et  $[NaCl]$  sur l'adsorption de AcO par l'oxyde d'aluminium.  $[AcO]_{initiale} = 3,3 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[NaCl]_{initiale} = 0$  (o) ou  $0,01 M$  (•); AcO = AcOH and  $AcO^-$  ([Schulthess, 1990])

On note également une diminution de la rétention en présence de chlorure de sodium : un effet compétitif entre les deux anions est envisagé ce qui tenterait à montrer que les sites concernés par la rétention de ces deux ions sont les mêmes.

### **(b) Mécanismes d'adsorption**

Le mécanisme proposé par les auteurs est un simple échange anionique entre le ligand déprotoné et l'ion hydroxyde de la surface ou alors un mécanisme de co-adsorption de l'ion H<sup>+</sup> et du ligand :



Or ces deux mécanismes sont indissociables d'un point de vue thermodynamique étant donné les conditions d'étude. En effet, l'eau est considérée comme le solvant et son activité en solution est donc de 1 (milieu suffisamment dilué).

## **3) Rétention de l'oxalate**

L'oxalate (anion très présent dans les sols comme produit de dégradation ultime des matières végétales et animales) présente deux sites réactionnels voisins ce qui lui confère la possibilité de s'adsorber de façon bidentate. De plus, comme les carbonates, il présente une fonction carboxylique, ce qui peut lui afférer des comportements proches de ceux des carbonates.

### **(a) Comportement général**

L'oxalate est l'un des anions organiques les plus étudiés quant à sa rétention sur les oxydes minéraux. Mais son étude est délicate puisque ses propriétés chimiques de complexation impliquent qu'il dissout facilement les oxydes minéraux. En effet, l'oxalate forme en général avec les cations métalliques de la surface des complexes solubles stables.

L'isotherme de rétention de l'oxalate sur les oxydes minéraux présente en général une forte rétention en milieu acide qui diminue de façon rapide au-delà du deuxième pKa (figure I-7).

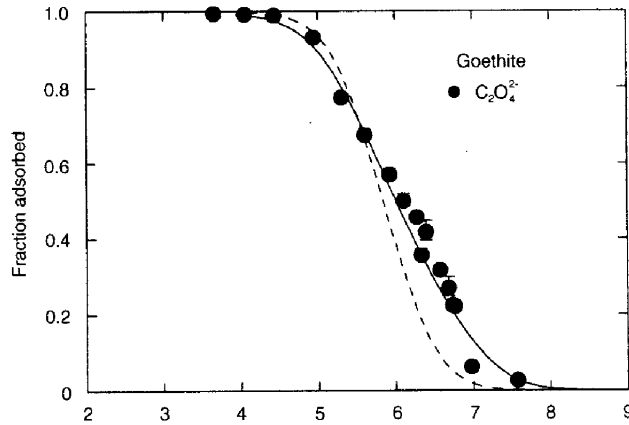


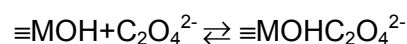
figure I-7 : modélisation de l'adsorption de l'oxalate sur la goethite ; - - - Model A ( $\equiv\text{MOH} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{MOH}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ; — Model B  $\equiv\text{MOH} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{MOHC}_2\text{O}_4^{2-}$ ) ([Karlton, 1998])

### (b) Mécanismes d'adsorption

L'oxalate, de par la symétrie de sa molécule, présente des propriétés d'adsorption très particulières. Il est en effet composé de deux groupements fonctionnels carboxyliques équivalents pouvant chacun se lier sur les surfaces des oxydes minéraux. Les études menées à concentration variable en solution ont toutes abouti à la même conclusion : si l'oxalate s'adsorbe de façon bidentate à faible concentration, il devient monodentate à forte concentration ([Parfitt, 1977]), permettant ainsi une plus grande quantité d'oxalate adsorbée par masse de solide.

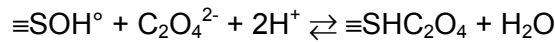
Par contre, les auteurs ne sont pas unanimes quant aux espèces mises en jeu lors de l'adsorption. Si la majorité des auteurs est d'accord quant à la forme de l'oxyde mise en jeu lors de la rétention ( $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ ), la forme de l'acide oxalique est plus controversée. Certains auteurs ([Kallay, 1985]) pensent que la forme  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est seule responsable de la rétention de l'oxalate sur hématite suivant un mécanisme bidentate.

Mais d'autres auteurs, sans s'intéresser au mécanisme à proprement parlé, supposent que la forme de l'oxyde et de l'oxalate ne sont pas les mêmes. Karlton [Karlton, 1998] pense que l'ion oxalate chargé négativement réagit avec la surface sous sa forme neutre suivant:



Par contre, Mesuere et Fish ([Mesuere, 1992]) affirment que l'adsorption des molécules organiques n'implique pas uniquement les espèces totalement déprotonées. Ils supposent que l'oxalate peut s'adsorber à la surface de la goethite aussi bien sous sa forme  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  que sous sa forme  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ . En effet, les modélisations effectuées ont obtenu les

meilleurs résultats (modèle de triple couche) pour des espèces de surface de sphère externe. Ils ont également montré que lorsque l'on atteignait des concentrations proches de la saturation de surface, la réaction prépondérante d'adsorption était celle conduisant à la formation d'une espèce neutre.



En conclusion, il semble difficile de déterminer les mécanismes réactionnels d'adsorption de l'oxalate à la surface d'oxydes. En effet, les conclusions des différents auteurs ne sont que les résultats de régression. Elles sont donc fonction des hypothèses et du modèle de complexation de surface utilisé.

**(c) Variation de la rétention en fonction des paramètres du milieu**

**(i) Force ionique**

La concentration du sel de fond a une grande importance sur l'adsorption des matières organiques. Mesuere et Fish ([Mesuere, 1992] ont montré qu'en augmentant la concentration du sel de fond de 2 ordres de grandeur, le pH auquel 50% de l'anion est adsorbé est déplacé d'une unité vers les pH acides (figure I-8). En fait, augmenter la force ionique réduit l'adsorption en diminuant l'activité des espèces.

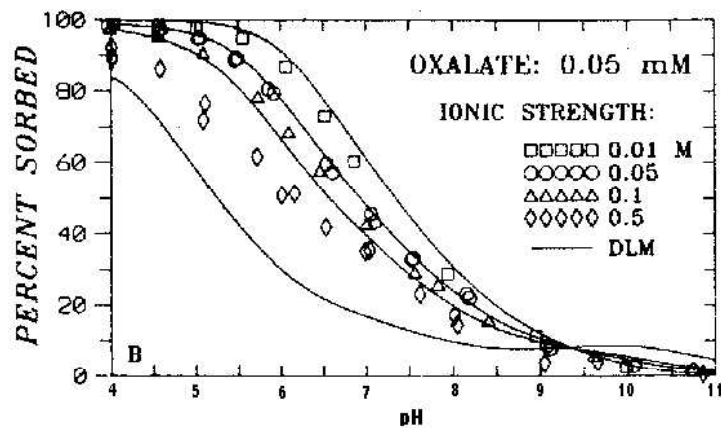


figure I-8 : adsorption de l'oxalate sur la goethite en fonction du pH et de la force ionique. ([Mesuere, 1992])

Selon leur étude, l'effet de la force ionique est différent suivant l'anion considéré : plus ce dernier s'adsorbe fortement sur la surface, moins la force ionique a d'effet sur sa rétention. Etant donné l'effet de l'augmentation de la force ionique sur les isothermes d'adsorption de l'oxalate, les auteurs concluent que l'oxalate a un comportement intermédiaire vis-à-vis de la surface.



## (ii) Compétition anionique

Quelques études ont été menées pour connaître le comportement de l'oxalate en présence d'un oxyde minéral mais également d'un anion compétiteur pouvant s'adsorber sur la surface. En effet, en milieu naturel, nombreux sont les anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) présents dans les eaux souterraines pouvant gêner l'adsorption de l'oxalate.

D'après les études menées par Violante *et al.* ([Violante, 1991]), dans le cas de la compétition entre l'oxalate et le phosphate, l'ordre d'addition des anions dans la solution semble avoir une importance prédominante (figure I-9). Il semblerait donc que ces deux anions occupent, en tout cas en partie, les mêmes sites sur l'oxyde d'aluminium.

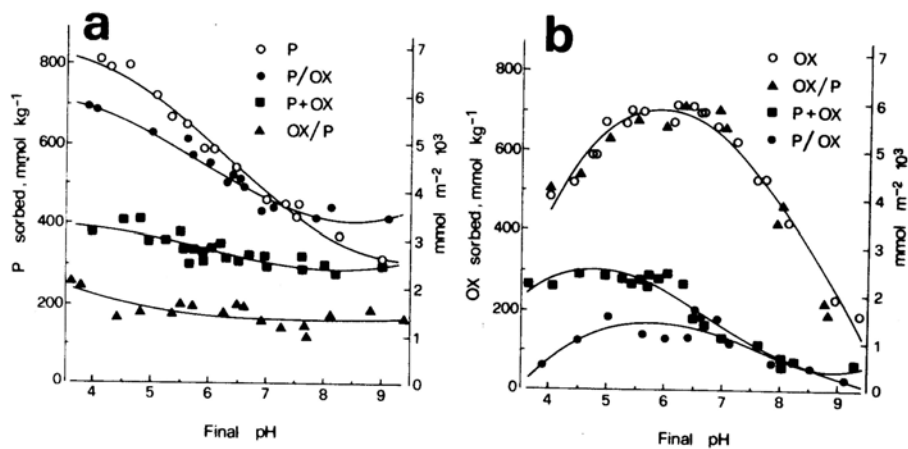


figure I-9 : effet du pH et de l'ordre d'addition de 1 mol/kg d'oxalate et de phosphate sur l'adsorption (a) des phosphates et (b) de l'oxalate par l'oxyde d'aluminium : P=P ajouté seul ; P/OX=P ajouté avant OX ; P+OX=P et OX ajouté simultanément ; et OX/P=OX ajouté avant P. ([Violante, 1991])

En conclusion, les études menées ont toutes abouti à une adsorption de l'oxalate importante en milieu acide même si les mécanismes d'adsorption diffèrent suivant les auteurs. Les auteurs sont également d'accord pour dire qu'à la fois la concentration en oxalate et les paramètres du milieu modifient les isothermes d'adsorption de l'oxalate sur les surfaces minérales.

## 4) Rétention des carbonates

Les études portant sur la rétention des carbonates sont peu nombreuses dans la littérature. En effet, si ce complexant peut jouer un rôle primordial dans le cadre du comportement des cations, son étude se heurte à des problèmes d'ordre expérimental : contrôler la concentration en carbonate en équilibre avec l'acide carbonique de l'air et ce sur un domaine de pH le plus conséquent possible.

(a) **Comportement général**

Contrairement à l'oxalate, où le maximum de l'isotherme de rétention s'observait à des pH proches du deuxième pKa, dans le cas des carbonate se maximum se manifeste au premier pKa (figure I-10). La désorption en milieu acide est probablement due à la présence majoritaire de  $H_2CO_3$ , alors que celle en milieu basique à la charge de surface du solide (alumine pour Schulthess *et al.* et goethite pour Van Geen *et al.* ) globalement négative ([Van Geen, 1994], [Schulthess, 1990]).

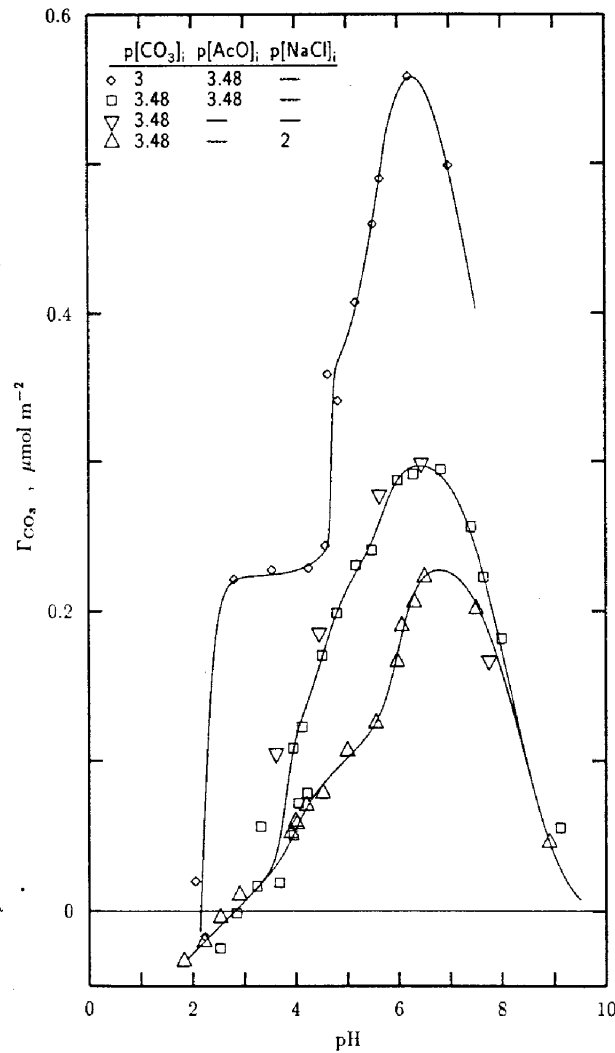
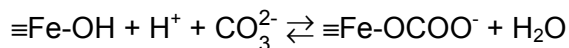
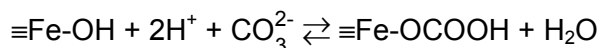


figure I-10 : effet du pH, [AcO] and [NaCl] sur l'adsorption des carbonate par un oxyde d'aluminium

(b) **Mécanismes d'adsorption**

Le mécanisme de rétention mis en avant par Van Geen *et al.* pour expliquer leur isotherme est, dans ce cas encore, un échange entre l'ion hydroxyde et le ligand. Mais pour modéliser ses résultats, l'auteur a besoin de considérer deux réactions différentes : la

réétention de l'hydrogéénocarbone sur un site de surface et celle du carbonate également sur un site de surface. Les réactions sont présentées ci-dessous :



#### D. Système ternaire

Maintenant que les différents systèmes binaires ont été passés en revue, nous pouvons nous intéresser au système ternaire cation/ligand/surface. En effet, la présence à la fois du cation métallique, du complexant organique et de la surface engendre plusieurs difficultés. On constate alors soit une augmentation, soit une diminution de la rétention du cation métallique.

L'influence sur la rétention d'un cation métallique en présence de complexants est un problème récurant dans le stockage de déchets nucléaires. En effet, rappelons que des études ont montré que la présence de molécules organiques peut modifier sensiblement le comportement de cations métalliques vis-à-vis de leur rétention ([Nolin, 1997]).

En présence d'une surface, les cations métalliques et les complexants organiques ou inorganiques peuvent interagir de nombreuses façons : une compétition pour les sites de surface peut avoir lieu entre les cations et les ligands ; ils peuvent influencer réciproquement sur leur adsorption en modifiant les propriétés électrostatiques de l'interface solide/solution ; les complexes formés en solution peuvent ne pas s'adsorber ou s'adsorber faiblement et ainsi diminuer la rétention du métal ; les complexes formés en solution peuvent s'adsorber fortement à la surface et ainsi augmenter la rétention par rapport aux cations libres.

Des études ont donc été menées pour comprendre avec précision l'influence que peuvent avoir des complexes organiques ou inorganiques présents dans les eaux naturelles sur la rétention de cations métalliques sur les oxydes minéraux afin d'établir un modèle prédictif du comportement des métaux.

Nous nous pencherons dans un premier temps sur les facteurs susceptibles de diminuer la sorption du cation métallique en présence de complexants organiques, puis dans un deuxième temps sur ceux capables de l'augmenter. Pour terminer, nous nous attarderons sur la bibliographie concernant le système ternaire cation métallique/goethite/carbonate. En effet, de nombreuses études ont mis en évidence les similitudes de comportement entre l'oxalate et les carbonates. De plus, la goethite est un oxyde métallique ayant son point de charge nulle à 9 comme l'alumine  $\alpha$ .

## 1) Effet purement compétitif

### (a) Formation de complexes non adsorbés à la surface

Une des raisons principales de la diminution, par ajout de complexant, de la rétention d'un cation métallique à la surface d'un solide est la formation en solution de complexes forts ne s'adsorbant pas, qui diminue alors la concentration apparente des espèces susceptibles d'être retenues par la surface. Si on définit le  $K_D$  d'un cation comme le rapport de la concentration adsorbée sur la concentration en solution :

$K_D = \frac{\overline{C}}{C}$  on peut montrer ([Tremillon, 1965]) que dans le cas d'une complexation en solution par un ligand L, on a :

$$K'_D = \frac{K_D}{\alpha_{M(L)}} \text{ avec } C' = C \cdot \alpha_{M(L)}$$

On observe souvent ce type de comportement entre les actinides ou les lanthanides et les carbonates. En effet, ces cations forment des complexes forts avec les carbonates en milieu basique. On observe alors une chute de la rétention.

Ainsi Del Nero *et al.* [Del Nero, 1998] ont montré que les carbonates diminuent de façon très importante la rétention du neptunium sur l'hydrargilite ( $Al(OH)_3$ ). En effet, la baisse d'adsorption du neptunium (figure I-11) est notable en fonction de la concentration de carbonates en solution.

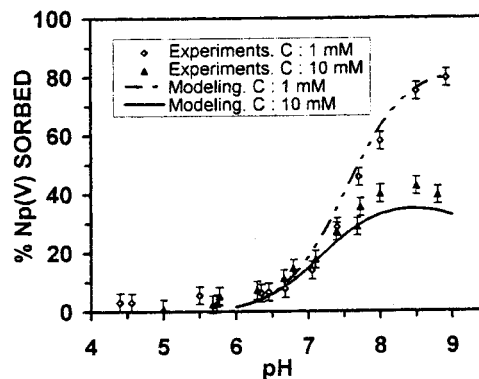


figure I-11 : influence du pH et de la concentration totale de carbonates en solution sur la sorption du Np(V) sur  $6g.L^{-1}$  d'hydrargilite dans des solutions de  $0.1M NaClO_4 + NaHCO_3$  à 298K. ([Del Nero, 1998])

Les modélisations des courbes de sorption ont été effectuées par le modèle non électrostatique en considérant la formation de l'espèce  $\equiv SONpO_2$ . On constate donc que seule la compétition entre la formation des complexes de surface et des complexes aqueux

suffit à expliquer la baisse de rétention du neptunium. Il faut tout de même remarquer que la courbe de modélisation de rétention en présence d'une concentration de carbonates de l'ordre de 10mM sous-estime la sorption du neptunium sur l'hydrargilite. En effet, la courbe d'ajustement obtenue ne présente pas une répartition aléatoire des résidus. Cette différence entre la courbe calculée et les points expérimentaux pourrait être due à un effet de synergie occasionnée par l'adsorption d'une espèce complexée. Ce phénomène s'ajouterait alors à la complexation en solution.

D'autres auteurs ont également constaté cette baisse d'adsorption occasionnée par la formation de complexes carbonates en solution. C'est principalement le cas de l'uranium (VI) traité ci-après qui a également un comportement particulier en présence de carbonate en milieu acide.

Par contre, quand il s'agit de complexants forts tels que l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) et le CDTA (acide trans-1,2-diaminocyclohexane tétraacétique), on peut observer une forte diminution de la rétention occasionnée par les complexes formés en solution (figure I-12) lorsque les espèces formées ne s'adsorbent pas. D'après les modèles utilisés dans cette étude, ce décalage de l'adsorption du thorium (IV) vers les pH basiques est uniquement dû à la baisse importante de la concentration en solution des espèces susceptibles de s'adsorber.

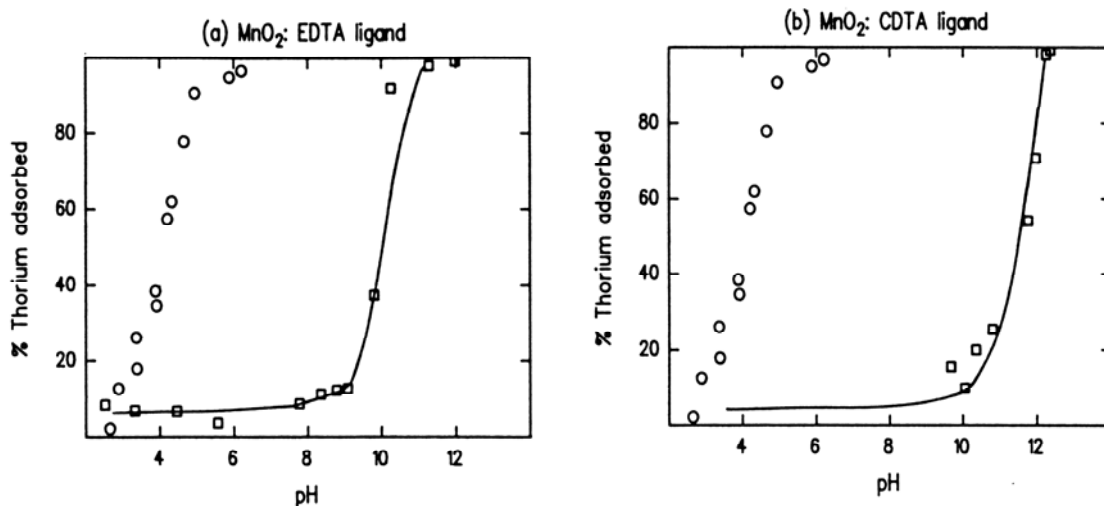


figure I-12 : adsorption de 9 μmol/L Th(IV) par 8,3mg/l δ-MnO<sub>2</sub> en milieu NaCl en présence de ligands compétitifs ; O = pas de ligand ; □ : 8,3 μmol/L ligand. Modélisation par le modèle de triple couche ([Hunter, 1988])

On constate tout de même dans les 2 cas une adsorption non nulle quel que soit le pH en présence des complexants organiques. Etant donné les conditions d'étude, on peut

s'interroger sur la raison de cette rétention : il est possible que le complexant organique s'adsorbe sur la surface de l'oxyde et que le thorium (IV) soit retenu par cette nouvelle surface d'apparence organique. En effet, on constate que l'adsorption augmente fortement pour atteindre 100% à un pH proche du dernier pKa de l'acide organique. Une explication peut être qu'à ce pH, les acides ne présentant plus que des groupements fonctionnels chargés négativement, une répulsion électrostatique avec la surface de l'oxyde, elle-même chargée négativement, provoque la désorption des ligands. Le thorium (IV) s'adsorbe alors sur la surface d'oxyde. Les actinides trivalents étant connus pour être extrêmement réactifs vis-à-vis des surfaces, cette rétention peut également être due à l'adsorption du thorium (IV) sur les parois des flacons en pyrex utilisés pour les expériences. Si c'est effectivement le cas, on peut se demander s'il est judicieux de la part des auteurs de modéliser leurs points expérimentaux en considérant ces valeurs.

**(b) Compétition de sorption entre le cation et le complexant**

Lorsque les constantes des complexes formés en solution sont trop faibles pour expliquer la baisse de rétention d'un cation, une autre raison est avancée par les auteurs. Ils supposent qu'il existe compétition entre le cation et le complexant vis-à-vis des sites de la surface qui engendre alors une modification de l'état de surface.

Ainsi Laflamme et Murray [Laflamme, 1987] ont ainsi expliqué l'adsorption de thorium (IV) en présence de carbonates par une compétition entre la rétention sur la goethite de l'espèce  $\text{Th}(\text{OH})_4$  et des carbonates. En effet, une simple complexation en solution ne suffisait pas à expliquer l'adsorption du thorium (IV) par le modèle considéré (figure I-13).

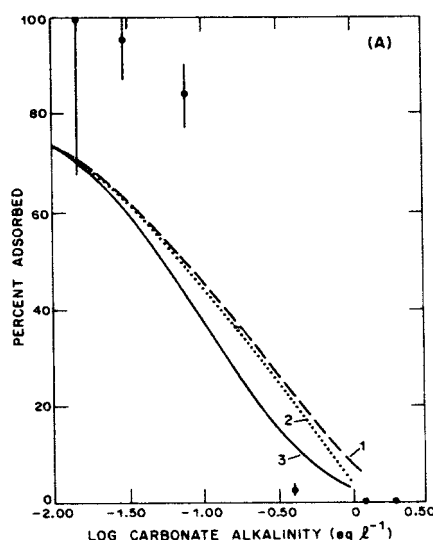
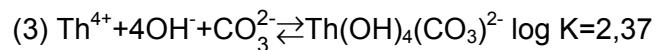
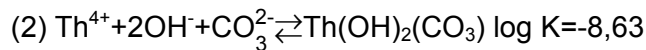
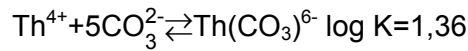
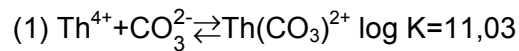


figure I-13 : modélisation de l'adsorption du thorium (IV) sur la goethite en fonction des carbonates ([Laflamme, 1987])

Les différents modèles utilisés tiennent compte des équilibres de formation des complexes carbonates suivantes :



Il faut tout de même noter que la complexation en solution du thorium(IV) par les carbonates est mieux connue depuis les travaux de Östhols *et al.* [Östhols, 1994] : le logarithme de la constante de formation du complexe  $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  à force ionique nulle a été déterminée égale à 32,33. En effet la modélisation des points expérimentaux de Laflamme *et al.* souffre d'un manque de données fiables à la fois sur la complexation du thorium (IV) par les carbonates, mais également sur le comportement de dissolution de  $\text{ThO}_2(\text{c})$  en présence de carbonates. De plus l'existence même des complexes mixtes hydroxycarbonates d'actinide (IV) est encore à ce jour sujet à débat.

## 2) Effet compétitif et synergique

Pour expliquer une augmentation de la rétention d'un métal en présence de complexants, on suppose que des complexes forts entre ce cation et cet anion se forment. Mais contrairement au fait de rester en solution, ce qui aurait pour influence de diminuer la rétention, ces complexes présentent une forte affinité pour la surface.

### (a) Exemple : cas de l'uranium (VI) en présence de carbonates

Les isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) en présence de carbonates sur les oxydes de fer ont une allure différente de celle observée pour le thorium (figure I-14).

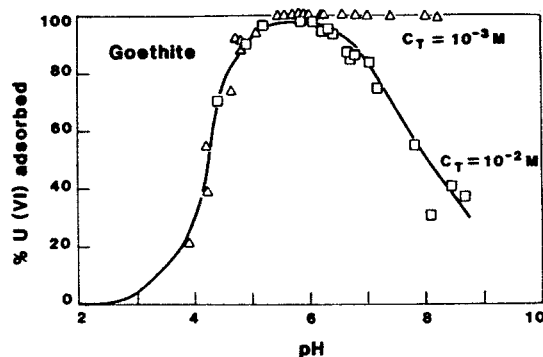


figure I-14 : adsorption de U(VI) sur la goéthite en fonction de la concentration totale de carbonates. La modélisation a été obtenue en considérant des complexes de surface monodentate  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , and  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  ([Hsi, 1985])

En effet, en présence de carbonates, les isothermes d'adsorption de l'uranium (VI) contrairement au thorium (IV) ([Laflamme, 1987]) présentent une désorption en milieu basique. Les différentes études menées sur le système oxyde de fer – uranium (VI) – carbonate ont toutes abouti aux mêmes conclusions : une partie des complexes carbonates formés en solution s'adsorbe ce qui augmente la rétention en milieu neutre ou légèrement acide du cation. Lorsque que le milieu devient basique, la charge de surface s'inverse et une répulsion électrostatique empêche l'adsorption des complexes carbonatés chargés négativement.

## **II. Aspects spectroscopiques**

Ces dix dernières années, la spectroscopie a été utilisée comme technique complémentaire aux études de rétention. En effet, les différents auteurs ont le souci d'apporter des arguments prouvant leur interprétation thermodynamique en matière de mécanismes. En effet, les techniques spectroscopiques peuvent nous renseigner sur les différences d'environnement des cations adsorbés.

Cette approche étant relativement nouvelle mais en pleine expansion, les travaux sont peu nombreux. On note tout de même quelques études traitant de différents cations et surfaces par spectroscopie laser à résolution temporelle. A côté de cela, les études utilisant la spectroscopie XPS sont encore plus rares.

### **A. Spectroscopie laser à résolution temporelle (SLRT)**

La grande majorité des études menées en SLRT se traitent in situ. On constate tout de même que si les solides sont variés (alumine, silice, argiles), les cations sont principalement le curium (III) et l'euporium (III). On peut se demander si des actinides réputés pour leur fluorescence comme l'uranium (VI) ne sont pas traités pour des raisons expérimentales : le premier hydroxyde d'uranium (VI) est connu pour fluorescer très bien en solution et peut ainsi masquer les espèces adsorbées.

#### **1) En solution**

Si on peut observer un caractère commun à toutes les espèces adsorbés, il s'agit de l'augmentation du temps de vie de l'espèce adsorbée vis-à-vis du cation libre en solution. Ceci tenterait à montrer une déshydratation lors du mécanisme d'adsorption : on peut donc penser qu'il s'agit d'un complexe de sphère interne.

On remarque tout de même une différence importante sur les études menées entre le comportement de l'euporium (III) et celui du curium (III). En effet, si on constate un déplacement significatif en longueur d'onde dans le cas du curium (III) ([Stumpf, 2001]),



l'euporium (III) quant à lui ne présente qu'une modification du rapport de ses deux pics caractéristiques  ${}^7F_1$  et  ${}^7F_2$  situés à 591nm et 615 nm ([Stumpf, 2002]).

## 2) Sur solide séché

Kowal-Fouchard ([Kowal, 2002]) s'intéresse à la rétention de l'euporium (III) et l'uranium (VI) sur l'alumine, la silice et les argiles ex-situ. Elle constate également une augmentation du temps de vie semblant traduire une déshydratation du cation.

On peut s'interroger sur les origines respectives de la perte de molécule d'eau de la sphère d'hydratation pouvant provenir du mécanisme d'adsorption mais aussi du séchage du solide.

## B. Spectroscopie XPS

Les études traitant de l'adsorption de lanthanides et actinides en XPS sont relativement rares. Néanmoins, nous pouvons noter Drot *et al.* ([Drot, 1998]) qui se sont intéressés à la rétention de l'euporium (III) et l'uranium (VI) sur les surfaces phosphatées.

Il semblerait, d'après ces études, que nous puissions faire la différence entre les ions de l'uranium sorbés sur différents matériaux phosphatés. Nous pouvons nous interroger si cela est également vrai dans le cas de différentes formes d'uranium adsorbés sur le même solide. On remarque tout de même que Kowal-Fouchard ([Kowal, 2002]) est parvenue à différencier des espèces sorbées de l'uranium (VI) et de l'euporium (III).

Mais toutes ces études nécessitent de contrôler parfaitement l'échantillon au cours de l'expérience. En effet, étant donné la sensibilité de la méthode, il est souvent nécessaire d'utiliser de grandes quantités de cations. Comment être sûr alors lors de l'extraction du solide de la solution de ne pas réaliser un précipité à la surface du solide étudié. Les performances de l'XPS ne nous permettraient alors d'observer que le précipité formé.



# **Chapitre II**

## **Caractérisation de l'alumine $\alpha$**



Notre étude s'intéresse à un oxyde d'aluminium cristallisé. Tous les plans cristallographiques sont à envisager ce qui implique que les atomes d'oxygène de surface ne sont a priori pas tous équivalents. Il ne faut donc pas écarter, de par les propriétés cristallographiques du solide, la possibilité de plusieurs types de sites réactionnels de surface. Dans un premier temps, il nous faut donc déterminer les propriétés intrinsèques (nombre de différents sites, capacité des sites...) du matériau d'étude.

## I. Conditionnement et conservation du matériau

L'alumine  $\alpha$  utilisée dans toute cette étude est une alumine commerciale (Interchim, pure à 99,99%). Une dissolution de cet oxyde a été tentée afin de vérifier le degré de pureté de la surface. En effet, même si le fabricant assure une pureté de 99,99%, l'adsorption d'espèces chimiques à la surface est envisageable lors de sa conservation. Malheureusement, malgré les données de la littérature concernant la solubilité de l'alumine  $\alpha$  ([Silva, 1995]) (figure II-1), nous n'avons pas été en mesure de dissoudre notre solide, même dans l'acide chlorhydrique 35% (molarité). Nous supposons que, bien que la dissolution soit thermodynamiquement possible, son contrôle cinétique est très important.

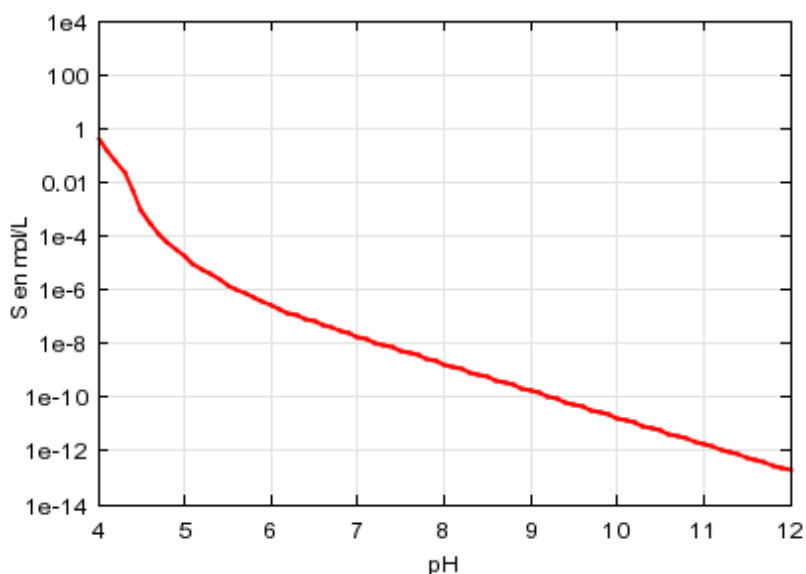


figure II-1 : solubilité de l'alumine  $\alpha$  en fonction du pH ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ; NaCl 0,1M)

### A. Etat de surface de l'alumine brute

Avant toute utilisation de ce solide, nous cherchons à déterminer l'état structural et surfacique de l'alumine  $\alpha$  utilisée dans notre étude. Nous menons donc différentes expériences, par diffraction X pour vérifier la structure cristallographique, par MET (microscope électronique à transmission) pour déterminer la taille et la forme des particules, par spectroscopie de corrélation de photons, afin de mesurer la répartition en taille des

particules in situ, et une mesure du point de charge nulle pour contrôler l'état de surface du solide (voir annexe 1).

Les images de l'alumine  $\alpha$  obtenues en MET (voir annexe 1) semblent montrer des particules de type hexagonal irrégulier. Nous pouvons donc penser que les plans de clivage de notre solide sont ceux habituellement rencontrés.

La mesure du point de charge nulle a été réalisée en titrant une suspension solide à différentes forces ioniques. Le point de concours des différentes courbes nous donne la valeur du point de charge nulle. En regardant les résultats obtenus, on détermine un point de charge nulle de l'ordre de 8 (annexe 1). Or la valeur théorique de celui de notre solide est de 9,1 ([**Jolivet, 1994**]). On peut donc en conclure que notre alumine  $\alpha$  présente à la surface des ions adsorbés. De plus, si on se réfère à la publication de Scholtz et al. ([**Scholtz, 1985**]), cette valeur est directement liée à l'état de carbonatation du solide. Il semblerait donc que notre oxyde présente à sa surface des ions carbonate adsorbés.

De par ces derniers résultats, il nous a fallu mettre au point avant toute étude un processus de purification de notre solide afin de bien contrôler l'état de surface de notre système.

## **B. Principe de purification**

Il a été mis en évidence par la mesure du point de charge nulle d'une présence non négligeable d'ions carbonate à la surface du solide. Dans le cadre de nos études, ceci peut modifier le comportement du solide vis-à-vis des ions en solution et même apporter une imprécision sur le bilan matière. En effet, en fonction du pH, l'acide carbonique peut se retrouver à la surface du solide ou en solution sous différentes formes. Il nous est donc indispensable de mettre au point un processus de purification éliminant ce complexant potentiel.

Ce protocole doit tenir compte du fait qu'il ne faut pas introduire d'ions indésirables en solution. Nous ne devons donc faire intervenir que des réactifs chimiques, chlorure de sodium et eau déionisée, de grande pureté. En effet, seuls ces deux produits sont envisageables puisque, pour caractériser la surface, nous étudions le comportement des ions chlorure et des ions sodium (voir ci-après).

Dans la littérature, un certain nombre de protocoles expérimentaux a été mis au point. Mais ils n'ont pour but que de conditionner les argiles sous forme mono-ionique ([**Caillère, 1982**], [**Ferris, 1975**]). En effet, conditionner un solide sous forme mono-ionique est indispensable pour éviter de gérer d'autres compétitions ioniques que celles du sel de fond et des ions occasionnés par la dissociation de l'eau. Par contre, les méthodes pour

éliminer les ions carbonate adsorbés à la surface différent suivant les auteurs. Pour mettre au point un protocole expérimental, nous avons donc dû nous baser sur les études de rétention des ions carbonate sur les oxydes minéraux de point de charge nulle élevée. En effet, à partir des résultats des auteurs nous pourrions donc tenter de définir des conditions expérimentales provoquant la désorption des ions carbonate de la surface. Les études menées sur la goethite ([Van Geen, 1994]) et sur l'alumine ([Schulthess, 1990]) ont abouti aux mêmes conclusions : une rétention des ions carbonate en milieu neutre et une désorption pour des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 10. Donc d'après ces conclusions, pour éliminer les ions carbonate adsorbés à la surface de notre oxyde, il suffit de laver notre solide en milieu basique ou acide. Afin de travailler dans des conditions parfaitement contrôlées, nous profitons de ce lavage pour conditionner notre solide sous forme mono-ionique sodique. Pour cela nous réalisons trois lavages en milieu NaOH 0,1M décarbonaté, puis deux lavages par de l'eau distillée également décarbonatée afin d'éliminer l'excédent de soude susceptible de précipiter lors du séchage du solide. L'alumine  $\alpha$  est alors séchée et stockée sous vide afin d'éviter toute recarbonatation.

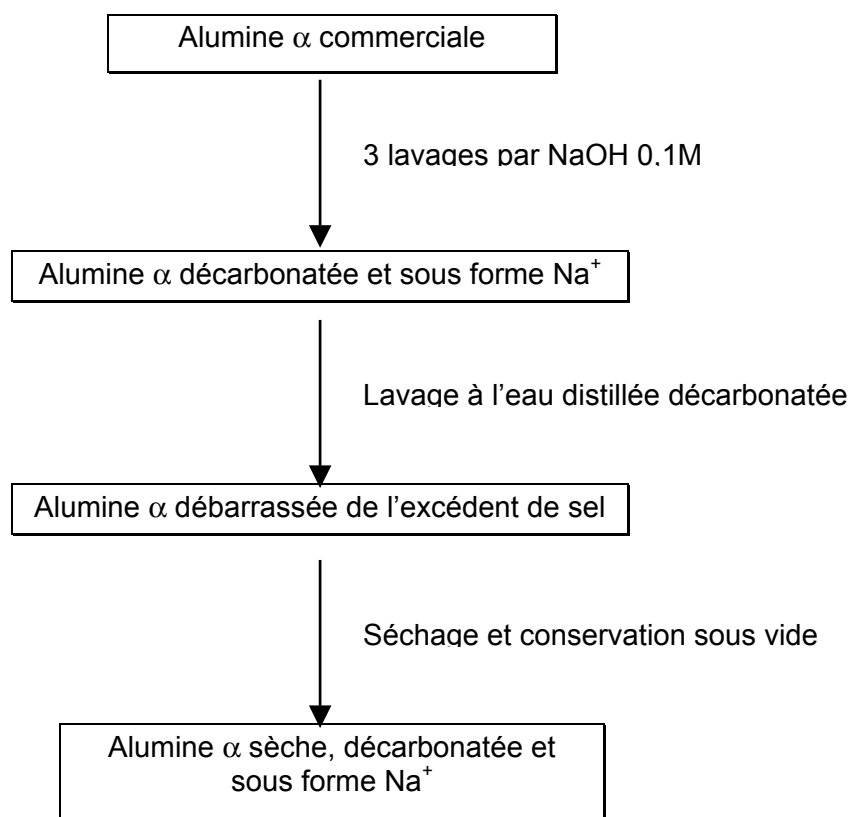


Figure II-2 : schéma du processus de conditionnement de l'alumine  $\alpha$

## **C. Contrôle de l'état final et purification**

Afin de vérifier que l'alumine  $\alpha$  n'a pas subi de modifications structurales au cours des différentes phases de purification, nous avons analysé par diffraction X l'alumine traitée. Nous mesurons également un point de charge nulle de 9 afin de contrôler l'état de carbonatation de la surface du solide (voir annexe 1). Tous les résultats semblent montrer que la surface a été décarbonatée et que la structure de l'alumine n'a pas été modifiée. En effet, des analyses en spectroscopie XPS (technique d'analyse de surface) confirment que la surface du solide n'a pas été altérée. Toutes nos études suivantes semblent donc bien traiter de la rétention sur l'alumine  $\alpha$  comme phase solide.

## **II. Etude des sites de surface**

Du point de vue de la théorie des échangeurs d'ions, l'adsorption à la surface d'un solide consiste en une compensation des charges de surface. Si on accepte que les oxydes possèdent des propriétés acide-base, il en découle la nécessité d'envisager alors des ions compensateurs de charge à la surface. Par conséquent, on peut déterminer les différents types de sites à la surface d'un matériau en étudiant la rétention de ces ions.

De plus, différentes études ont montré de façon explicite que les ions du sel de fond sont adsorbés : nécessité de l'intégration des complexes de sphère externe dans le modèle de triple couche et mesure directe de la rétention des ions sodium à la surface de la goethite ([Rundberg, 1994]).

### **A. Protocole expérimental**

Pour déterminer les propriétés intrinsèques de la surface, il nous faut donc étudier la rétention d'une espèce anionique et d'une espèce cationique à la surface du solide. Dans la pratique, nous sommes confrontés à la présence inévitable des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  apportés par l'ionisation de l'eau.

De plus, les ions compensateurs de charge utilisés ne doivent posséder aucune propriété de complexation en fonction du pH : une seule forme doit exister en solution quel que soit le pH. Ceci est indispensable afin d'éviter toute incertitude que pourrait apporter la chimie en solution aqueuse de l'élément. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier la rétention des ions  $\text{Na}^+$  et des ions  $\text{Cl}^-$  sur l'alumine. Compte tenu du point de charge nulle du matériau, ces ions pourront révéler les charges positives ou négatives de la surface.

D'un point de vue expérimental, on disperse le solide sous forme sodique dans une solution de concentration en sel de fond variable, dont le pH varie de 2 à 12, et on mesure la



quantité d'ions adsorbée à la surface du matériau. Pour cela on applique le principe de dilution isotopique au moyen de marqueurs radioactifs pour connaître la distribution de l'élément concerné entre les deux phases. En effet, lorsque l'on marque une solution à l'aide d'un isotope radioactif, si le système est totalement réversible, les isotopes radioactifs se comportent exactement comme l'isotope stable : on peut alors connaître dans notre cas la répartition entre les deux phases (solide et liquide) de l'ion considéré. On mesure alors par électrophorèse capillaire la quantité en solution et on en déduit la concentration totale fixée de l'élément. Cette mesure en électrophorèse capillaire est indispensable car il nous est pas possible d'appliquer un bilan matière étant donné que l'on ne connaît pas exactement l'état de surface du solide de départ.

$$[XM] = D \cdot [M] = \left( \frac{A^{\circ} - A}{A} \right) \cdot \frac{1}{C_s} \cdot [M]$$

[XM] : quantité de l'ion M fixé (meq/g)

D : coefficient de distribution de M (ml/g)

[M] : concentration de M en solution à l'équilibre (mol/l)

C<sub>s</sub> : concentration de solide (g/ml)

Afin de limiter l'incertitude liée à ces mesures, on dimensionne le rapport solide/solution de façon à ce que le taux d'adsorption soit compris entre 10% et 90%. Les protocoles expérimentaux sont détaillés en annexe 2.

## B. Résultats expérimentaux

Nous cherchons à obtenir une modélisation thermodynamique de la rétention des ions chlorure et sodium à la surface de l'alumine  $\alpha$ . Pour appliquer les principes de la thermodynamique chimique, il nous faut donc dans un premier temps montrer que nos différents systèmes sont à l'équilibre et réversibles. Pour chaque contre-ion, nous avons mené une étude de cinétique et de réversibilité.

### 1) Etude cinétique et réversibilité des systèmes

Les études cinétiques ont été menées sur une période de trois jours d'après certaines données de la littérature ([Rundberg, 1994]). Un batch par point est utilisé pour limiter les incertitudes, c'est-à-dire que pour chaque point expérimental, la mesure est totalement indépendante. Quant aux tests de réversibilité, ils ont consisté à mesurer la rétention de différentes manières : atteinte directe du pH final ou après ajustement au moyen d'acide ou de base à partir d'un pH très différent.

**(a) Cas des ions chlorure**

Nous nous sommes intéressés dans le cas des anions à la sorption des ions chlorure. L'idéal aurait été d'utiliser les ions perchlorate de par leur pouvoir complexant nul vis-à-vis des cations. Mais la disponibilité de marqueurs radioactifs perchlorate nous en a empêché. Les ions chlorure (ligand covalent « mou ») ont été retenus de par un faible pouvoir complexant vis-à-vis des cations lanthanides et actinides (cations « durs ») étudiés et une disponibilité facile sous forme d'isotope  $^{36}\text{Cl}$  (période :  $T=3.10^5$  ans).

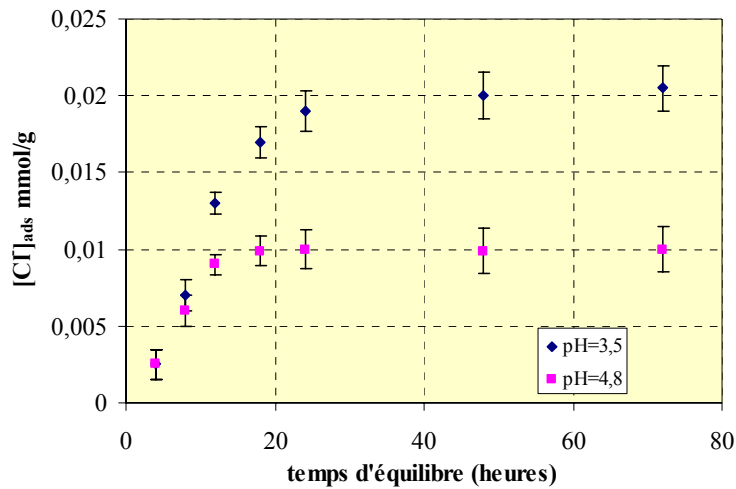


figure II-3 : cinétique de rétention des ions chlorure sur l'alumine  $\alpha$  ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$  ;  $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Cl}]_T$  variable)

La figure II-3 montre bien que quelle que soit la quantité de chlorure adsorbée et le pH, l'équilibre est atteint avec certitude au bout de 48 heures. De plus, les résultats de l'étude de réversibilité montrent que quel que soit le chemin pris pour atteindre un pH donné, les mesures de rétention donnent les mêmes résultats.

Nous pouvons donc en conclure que l'adsorption des ions chlorure sur l'alumine  $\alpha$  est un processus réversible dont l'équilibre est atteint au bout de 48 heures. Pour acquérir l'isotherme de rétention, nous prendrons le temps d'équilibre suffisant. A partir de là, nous pourrions appliquer les lois thermodynamiques pour modéliser ce comportement.

**(b) Cas des ions sodium**

Dans le cas du sodium, la répartition des ions entre les deux phases a été suivie au moyen de l'isotope  $^{22}\text{Na}$  (figure II-4) (période :  $T=2,6$  ans).

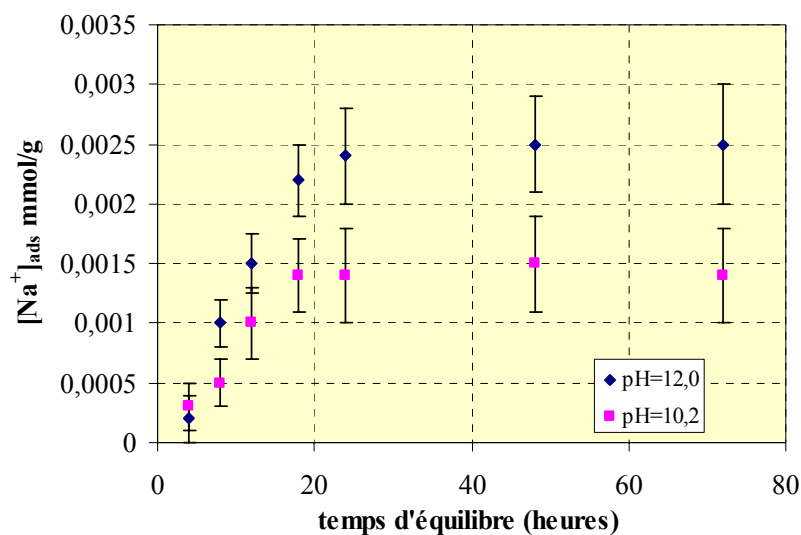


figure II-4 : cinétique de rétention des ions sodium sur l'alumine  $\alpha$  ( $[Al_2O_3]=10g/L$  ;  $T=22^\circ C$  ;  $[Na^+]_T$  variable)

Cette étude montre que, cette fois encore, l'équilibre est atteint en 48 heures. De même que pour les ions chlorure le processus est réversible. Les conditions d'étude seront donc les mêmes pour les deux cations.

## 2) Isothermes de rétention

### (a) Cas des cations sodium

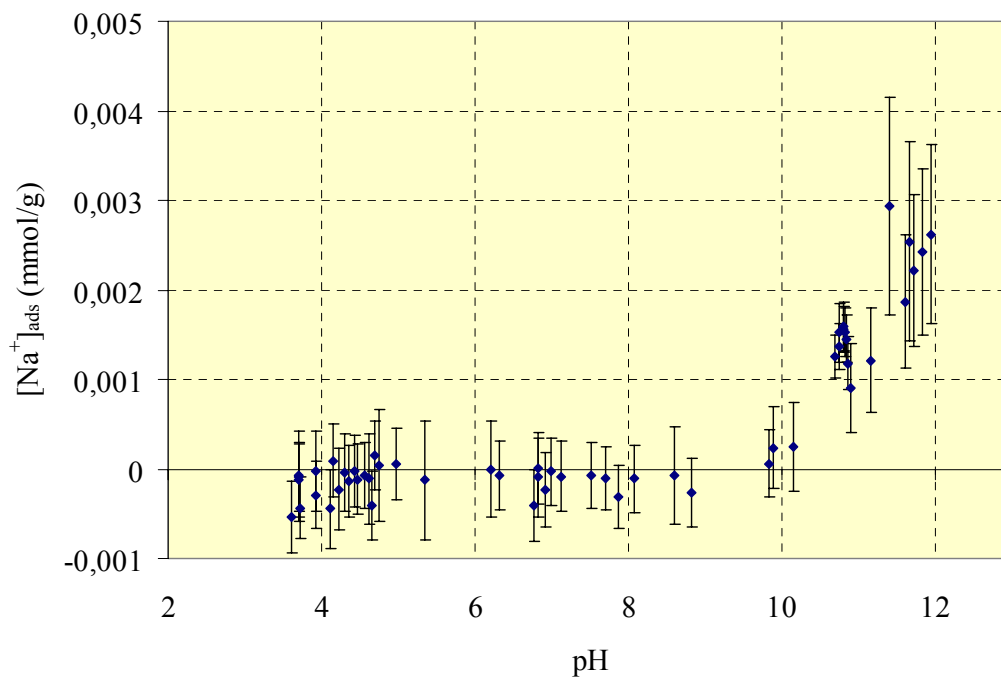


figure II-7 : rétention des ions sodium sur l'alumine  $\alpha$ . Influence du pH ( $T=22^\circ C$  ;  $[Al_2O_3]=10g/L$  ;  $[Na^+]$  variable)

Nous observons que l'élément est adsorbé, dans les conditions d'étude ( $[NaCl]=10^{-3}M$ ), uniquement à partir de pH relativement basique ( $pH>10$ ). Nous pouvons donc a priori penser que l'affinité de la surface pour les ions sodium est faible, puisqu'il faut se placer à des pH très basiques, et des teneurs en  $Na^+$  supérieures ou égales à  $10^{-3}M$  pour observer une sorption.

De plus, cette courbe de saturation est similaire à celle d'un échangeur monoacide faible dont on ne peut, au premier abord, déterminer la capacité d'échange : aucun plateau de saturation n'apparaît. Mais dans le cas d'un échangeur monoacide, l'affinité des ions pour un solide est traduite par une courbe sigmoïdale, dont la pente et l'amplitude traduisent l'affinité et la capacité d'échange du site.

Nous notons tout de même que la capacité d'échange obtenue est plus faible que celle des résultats de Rundberg et al. ([Rundberg, 1994]) obtenus sur la goethite. En effet, cet auteur trouve des valeurs de rétention de l'ordre  $0,5\mu mol/m^2$ . Or si nous corrigeons nos résultats de la surface spécifique de notre solide mesurée en BET ( $12,5m^2/g$ ), nous trouvons une capacité de l'ordre de  $0,25\mu mol/m^2$ . Ce facteur 2 entre les deux solides peut s'expliquer par leurs propriétés intrinsèques, mais également par le fait que le point de charge nulle de la goethite mesurée est de l'ordre de 8,4 indiquant un domaine de charge de surface négative plus étendu. L'affinité pour les ions sodium peut donc être plus grande.

Il ne faut tout de même pas oublier que la corrélation entre ces différentes mesures est délicate de par la détermination même de la surface spécifique du solide. En effet, les techniques utilisées (protocole expérimental, nature du gaz) peuvent engendrer des différences non négligeables.

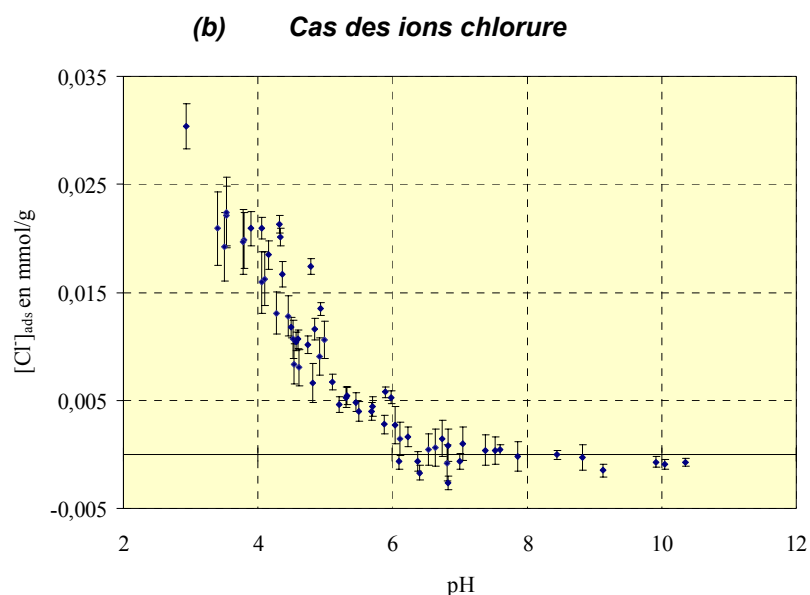


figure II-8 : rétention des ions chlorure sur l'alumine  $\alpha$ . Influence du pH ( $T=22^{\circ}C$  ;  $[Al_2O_3]=10g/L$  ;  $[Cl]$  variable)

Nous constatons une sorption beaucoup plus importante des ions chlorure que des ions sodium sur la surface de l'alumine  $\alpha$ . Ceci n'est pas surprenant étant donné le point de charge nulle de cet oxyde : sur le domaine de pH 2-12, la surface est majoritairement chargée positivement.

De plus, comme la sorption des ions chlorure n'est significative que pour des pH inférieurs à 7, la surface de l'oxyde est donc sur un domaine de pH 7-10 sous forme globalement neutre.

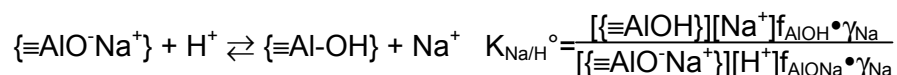
Nous remarquons tout de même dans cet isotherme une certaine dispersion des points expérimentaux pour les conditions où la rétention est relativement importante. Nous montrerons plus tard que cette dispersion n'est due qu'à la différence des conditions de milieu des différents résultats. Pour déterminer la dispersion, il faut donc considérer la courbe après transformation des coordonnées.

### 3) Interprétation des résultats à l'aide de la théorie des échangeurs d'ions

#### (a) Principe

##### (i) Adsorption de cations

Les zones de pH où nous observons une augmentation de la rétention du sodium peuvent être vues comme un échange à la surface du solide entre les ions  $H^+$  et les ions  $Na^+$ . L'équilibre thermodynamique peut s'écrire de la façon suivante :



[ ] : concentration des espèces aqueuses en mol/L

{ } : concentration des espèces adsorbées en mmol/g

$\gamma$  : coefficients d'activité molaire des espèces en solution

f : coefficient d'activité des espèces adsorbées

Si les coefficients d'activité  $\gamma$  en solution sont mesurables au moyen de formules comme celles de Davies, les coefficients d'activité des espèces adsorbées sont au jour d'aujourd'hui inaccessibles. Il nous faut donc définir une constante apparente :

$$K_{Na/H}^* = \frac{[\{\equiv AlOH\}][Na^+] \cdot \gamma_{Na}}{[\{\equiv AlO^-Na^+\}][H^+] \cdot \gamma_H}$$

De plus, on applique les lois de conservation de matière aux sites de rétention, et on en déduit alors la concentration de cation sorbé à la surface. D'après les isothermes de

rétenion, nous avons pu montrer un domaine de pH où la surface est uniquement sous forme AlOH. Nous pouvons donc simplifier le bilan matière des sites en ne s'intéressant qu'aux ions considérés et négliger ainsi les anions.

$$C_e = [\{ \equiv \text{AlO}^- \text{Na}^+ \}] + [\{ \equiv \text{AlOH} \}]$$

$$\text{et donc } [\{ \equiv \text{AlO}^- \text{Na}^+ \}] = \frac{C_e}{1 + \frac{K_{\text{Na/H}}^i [\text{H}^+]^{\gamma_{\text{H}}}}{[\text{Na}^+]^{\gamma_{\text{Na}}}}}$$

Nous voyons donc qu'il est plus judicieux de réaliser un changement de variable :

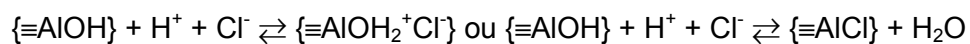
$$X = -\log \frac{[\text{H}^+]^{\gamma_{\text{H}}}}{[\text{Na}^+]^{\gamma_{\text{Na}}}} = \text{pH} + \log[\text{Na}^+] \quad \text{dans le cas d'un milieu dilué où } \gamma_{\text{H}} = \gamma_{\text{Na}}$$

A partir des données expérimentales ( $[\{ \equiv \text{AlO}^- \text{Na}^+ \}]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Na}^+]$ ), nous pouvons déterminer par régression non linéaire et pondérée par les incertitudes expérimentales des concentrations des espèces adsorbées, les capacités d'échange ainsi que les constantes thermodynamiques associées aux sites.

Le traitement mathématique a été effectué à l'aide du logiciel Excel (Microsoft) par la méthode des moindres carrés. Les incertitudes associées aux paramètres ont été déterminées au moyen de la macro développée par De Levie ([De Levie, 2001]). On représente alors la courbe théorique ainsi que la répartition des résidus afin de vérifier l'existence éventuelle de biais.

## (ii) Adsorption des anions

Contrairement au cas des cations, la rétenion des anions ne peut pas être vue comme un échange monoatomique entre la surface et la solution. Soit on la voit comme la compensation de la protonation de la surface, soit comme l'échange entre l'ion hydroxyde de surface et l'anion présent en solution. En effet, thermodynamiquement il est impossible de distinguer les deux cas : soit un a priori vis-à-vis d'une éventualité, soit une interprétation personnelle de la constante permet de faire un choix.



$$K_{\text{Cl}}^\circ = \frac{[\{ \equiv \text{AlOH}_2^+ \text{Cl}^- \}] f_{\text{AlOH}_2^+ \text{Cl}^-}}{[\{ \equiv \text{AlOH} \}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] f_{\text{AlOH}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}} \quad \text{ou} \quad K_{\text{Cl}}^\circ = \frac{[\{ \equiv \text{AlCl} \}] f_{\text{AlCl}}}{[\{ \equiv \text{AlOH} \}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] f_{\text{AlOH}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}$$

De plus comme dans le cas des cations, on utilise le principe de conservation de matières pour obtenir une équation permettant de déterminer les paramètres des sites à partir des mesures expérimentales.

$$C_e = [\{ \equiv \text{AlOH}_2^+ \text{Cl}^- \}] + [\{ \equiv \text{AlOH} \}]$$

et donc 
$$[\{=\text{AlOH}_2^+\text{Cl}^-\}] = \frac{C_{e_i}}{1 + \frac{K_{\text{Cl}}^{*i} [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}}{[\{=\text{AlOH}\}]}}$$

avec 
$$K_{\text{Cl}}^{*i} = \frac{[\{=\text{AlOH}_2^+\text{Cl}^-\}]}{[\{=\text{AlOH}\}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}}$$
 ou 
$$K_{\text{Cl}}^{*i} = \frac{[\{=\text{AlCl}\}]}{[\{=\text{AlOH}\}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}}$$

De la même façon que pour les ions sodium, on effectue un changement de variable :

$$X = -\log([\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = \text{pH} - \log([\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$$

**(b) Résultats**

**(i) Cas des sodium**

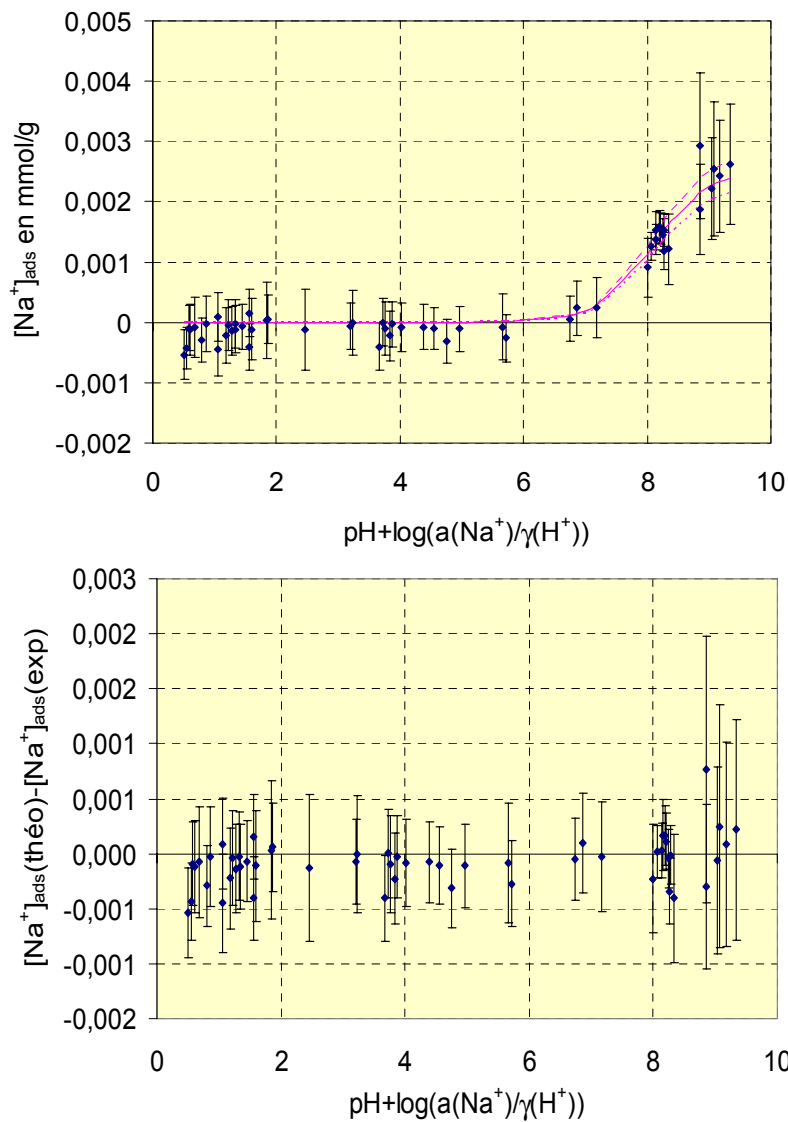


figure II-9 : modélisation de la rétention des ions sodium sur l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$  ;  $[\text{Na}^+]$  variable)

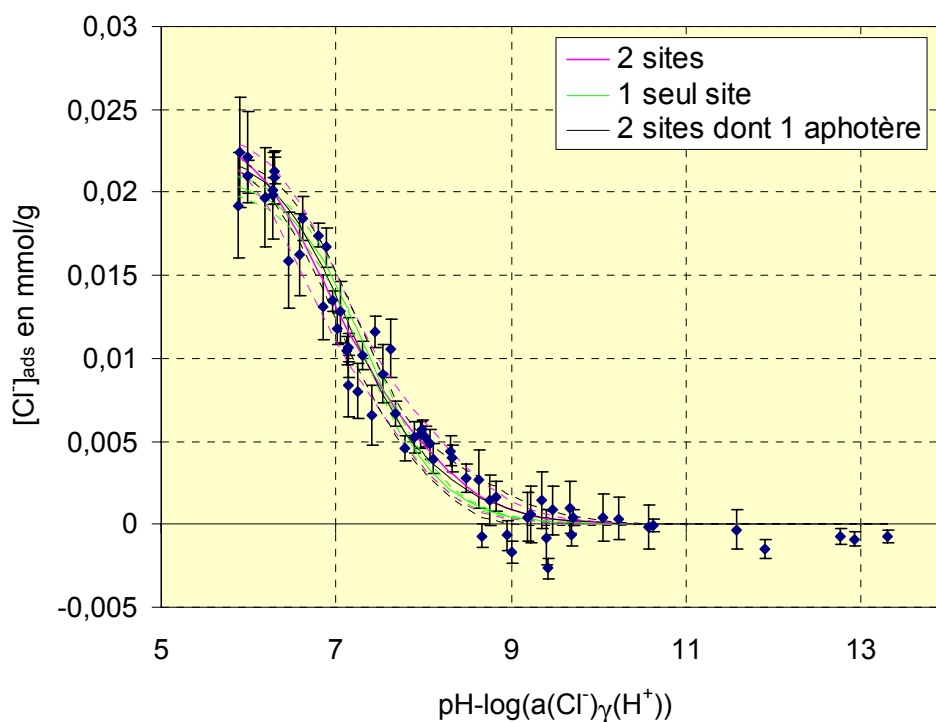
La figure ci-dessus présente les résultats de la modélisation au moyen de la théorie des échangeurs d'ions. Nous remarquons que la distribution des résidus semble être aléatoire autour de la valeur théorique à l'incertitude près. Nous n'avons pas observé de phénomène d'exclusion cationique (la charge de surface du solide repousse de façon électrostatique les cations et leur interdit donc un volume de solution) : en effet les points où la rétention est faible ne sont pas significativement inférieurs à zéro.

La détermination du nombre de sites mis en jeu lors du processus de rétention utilise le principe de parcimonie, c'est-à-dire que nous cherchons à déterminer le minimum de types de sites nécessaires à l'adéquation entre la théorie et les résultats expérimentaux. Nous avons donc besoin d'un seul type de site.

Tableau II-1 : propriétés des sites de rétention du sodium

	$Ce_1$ (meq/g)	$\log K_{Na/H}^*$
Site 1	$0,0025 \pm 0,0001$	$8,09 \pm 0,03$

(ii) Cas des chlorure





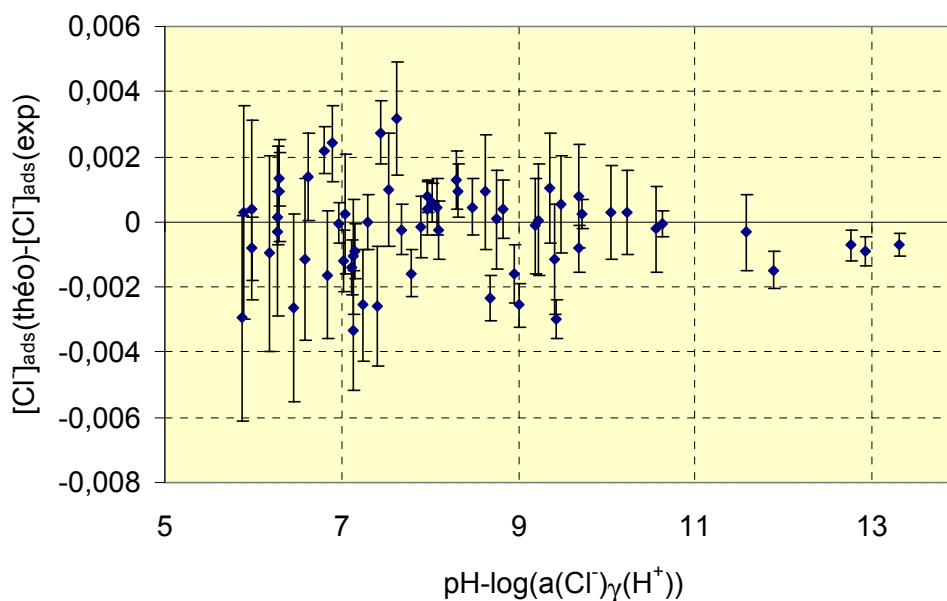


figure II-10 : modélisation de la rétention des ions chlorure sur l'alumine (résidus de la modélisation pour 2 sites) ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$  ;  $[\text{Cl}^-]$  variable)

Dans le cas de la modélisation des ions chlorure, la même approche que pour les ions sodium a été suivie : nous avons donc tenté de modéliser nos résultats avec un seul type de site. Nous avons alors observé un biais non négligeable aux incertitudes près pour X compris entre 8 et 9. Cette première observation nous a amené à considérer deux types de sites pour traiter nos résultats : dans un premier temps en considérant que le site observé dans le cas de la rétention des ions  $\text{Na}^+$  est amphotère (c'est-à-dire en imposant la capacité d'échange d'un site), puis dans un deuxième cas en laissant libres les paramètres de la régression. Les deux modélisations ne divergent pas de manière significative (figure II-10). Il nous est donc très difficile de conclure sur l'existence ou pas d'un site amphotère.

Comme dans le cas précédent, nous ne semblons pas avoir à faire à un phénomène d'exclusion ionique. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature : si ce comportement a été observé dans le cas de résine échangeuse d'ions, il n'a pas été mis en évidence avec certitude dans le cas d'oxydes minéraux.

Nous pouvons donc présenter les conclusions de cette étude sous la forme d'un tableau indiquant les différents types de sites si l'on considère ou pas l'existence d'un comportement amphotère.

Tableau II-2 : Propriétés des sites de rétention des chlorures

		Ce (mmol/g)	log K <sub>Cl</sub> <sup>*1</sup>
2 sites dont 1 amphotère	Site 1	0,0025±0,0021	8,56±0,73
	Site 2	0,0202±0,0013	7,09±0,12
2 sites	Site 1	0,0068±0,0035	8,09±0,35
	Site 2	0,0172±0,0023	6,81±0,21

#### 4) Conclusion

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence le caractère amphotère de l'alumine  $\alpha$ . En effet, suivant le pH de la solution, aussi bien des cations que des anions sont retenus à la surface du solide. De plus différents types de sites ont été mis en évidence, même si nous ne sommes pas capables d'en affirmer avec certitude le caractère amphotère. En effet, étant donné le rapport entre les deux capacités d'échange déterminées (une unité logarithmique), une grande incertitude persiste sur la valeur de capacité d'échange du site de forte affinité (faible capacité).

D'après les résultats expérimentaux, seul un choix arbitraire nous permet de distinguer les deux cas. Une piste pour nous aider à faire ce choix est basée sur les travaux de Hiemstra et al. ([Hiemstra, 1989]). Ils ont montré par analogie avec la chimie en solution, que la protonation d'un groupe oxo (Me-O, Me cation de la structure du solide) ne peut se faire qu'une seule fois sur un domaine de pH compris entre 2 et 12. En conclusion, la possibilité de mettre en évidence les propriétés amphotères d'un site est remise en question.

Si l'on voulait être capable d'anticiper le comportement de ce solide dans une très grande diversité de conditions opératoires, il serait utile d'étudier son comportement vis-à-vis d'autres ions compensateurs. Néanmoins, les résultats obtenus permettent d'entreprendre une étude précise du comportement de cette surface en présence de cations métalliques ou de complexants organiques anioniques.

**Chapitre III**

**Comportement d'espèces organiques  
anioniques vis-à-vis de la surface  
d'alumine  $\alpha$**



Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux acides oxalique (HOOC-COOH) et acétique (CH<sub>3</sub>COOH), composés organiques simples et bien connus mais représentatifs des espèces ultimes de dégradation d'adjuvant des bétons présents dans les sols ([Bourbon, 1994]).

## I. Chimie en solution des complexants organiques

Dans tout système chimique solide/liquide, il est évident que la chimie aqueuse d'une espèce joue un rôle important dans son comportement vis-à-vis de la surface. En effet c'est cette chimie qui contrôle les espèces susceptibles de s'adsorber à l'interface. Une bonne connaissance de ce comportement est donc indispensable.

Dans le cas d'acides carboxyliques, seules les propriétés acide-base sont considérées. En effet, les limites de solubilité de telles molécules sont bien au-dessus de nos conditions d'étude.

### A. Acido-basicité des différents complexants

Une étude très complète a été menée par Mesmer et al. ([Mesmer, 1989]) pour l'acétate, Busey et al. ([Kettler, 1998]) pour l'oxalate, et Patterson et al. ([Patterson, 1982], [Patterson, 1984]) pour les carbonate afin de déterminer les propriétés acido-basiques de ces complexants souvent utilisés comme tampons en solution aqueuse. Ces études ont été menées en fonction de la pression, la température et la force ionique du milieu (NaCl). Il est important de garder à l'esprit que les études seront faites en milieu NaCl 0,1M avec des concentrations en complexant allant jusqu'à 1mol/L. Par conséquent, la charge saline du milieu peut varier entre 0,1M et 1,1M.

A partir de toutes ces formules, on est capable de calculer les constantes thermodynamiques d'ionisation à force ionique nulle et à 25°C pour les trois complexants envisagés. On évalue également l'incertitude par propagation de l'erreur sur les différents paramètres du système. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-1 : constantes d'acidité des différents complexants à 25°C et force ionique nulle

Acide acétique (CH <sub>3</sub> COOH)	Acide oxalique (HOOC-COOH)		Acide carbonique (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	
	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
4,757±0,002	4,264±0,014	1,401±0,052	6,349±0,005	10,337±0,003

Remarque : la précision de ces données thermodynamiques peut sembler excessive aux côtés des incertitudes associées à d'autres constantes thermodynamiques utilisées dans ce travail, mais on limite par là les sources d'imprécision éventuelles.

## II. Adsorption des complexants organiques

### A. Cas de l'acétate

L'acétate est un monoacide faible qui ne peut donc s'adsorber à la surface de l'alumine que par un seul mécanisme (rétention de l'espèce anionique). En effet, la théorie des échangeurs d'ions ne permet pas d'envisager l'adsorption d'espèces neutres. La seule incertitude réside dans le site concerné en cas de rétention. Une simple étude de partage de l'acétate entre la solution et le solide en faisant varier les différents paramètres du milieu (concentration initiale d'acétate en solution, force ionique) suffit à interpréter sa rétention.

#### 1) Résultats expérimentaux

Deux études ont donc été menées dans des conditions différentes pour vérifier la possibilité de modéliser les résultats expérimentaux avec un seul jeu de données. Dans un premier temps, une concentration en sel de fond (NaCl) de 0,1M et une concentration totale d'acétate introduite de l'ordre de  $10^{-3}$ M ont été considérées. Dans un deuxième temps, nous avons modifié les paramètres du milieu ( $[\text{NaCl}]=0,05\text{M}$  et  $[\text{Acétate}]_T=6.10^{-3}\text{M}$ ).

Une étude cinétique préalable a été menée afin de connaître le temps d'équilibre nécessaire suivant les conditions puis un isotherme de rétention dans chacune des conditions a été obtenu.

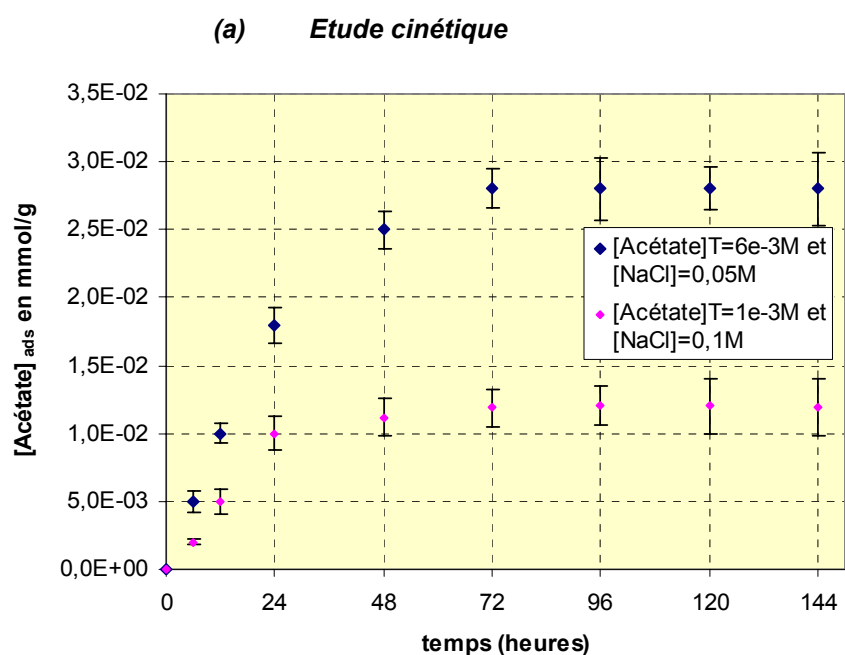


Figure III-1 : cinétique de l'adsorption de l'acétate sur l'alumine  $\alpha$  ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$ )

On constate donc que l'équilibre de sorption est atteint dans les deux cas en moins de quatre jours. En conclusion, pour l'isotherme de rétention, les temps d'équilibre choisis vont être de l'ordre de cinq jours. La réversibilité du système a également été vérifiée en atteignant l'état d'équilibre par différentes voies.

**(b) Isotherme de rétention**

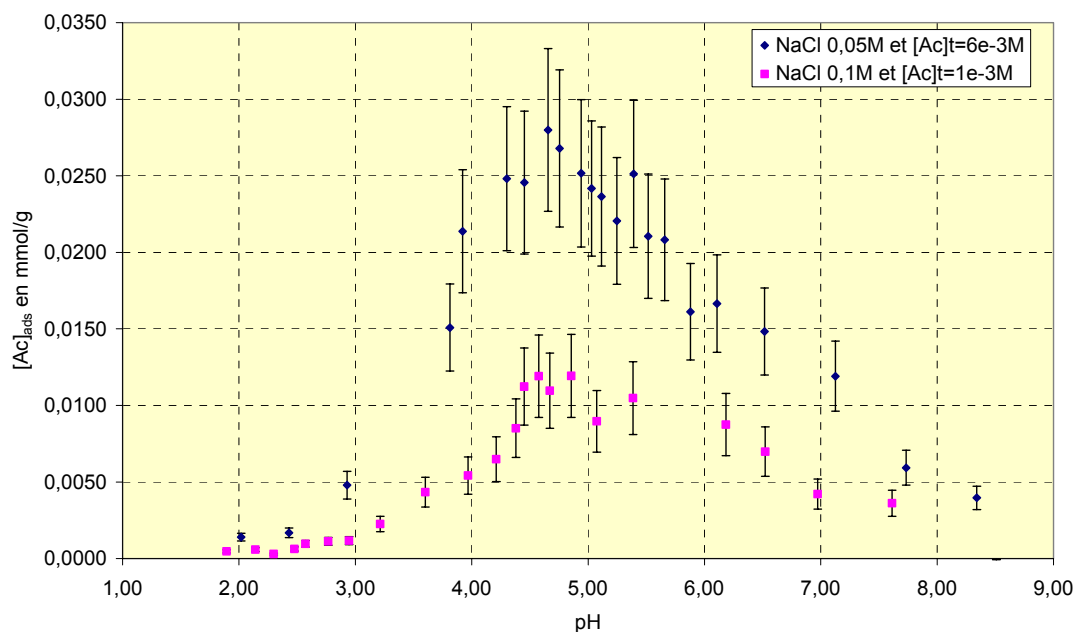
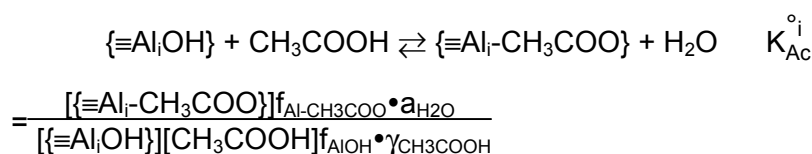


figure III-2 : isotherme de rétention de l'acétate sur l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$ )

On constate, d'après les résultats expérimentaux (figure III-2), que l'affinité de l'acétate pour la surface minérale est relativement élevée. En effet, il suffit d'une concentration en acétate de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$  et une concentration de chlorures, malgré tout relativement élevée, pour atteindre la capacité d'échange maximale obtenue avec les chlorures ( $2,5 \cdot 10^{-2}\text{mmol/g}$ ). Une fois les résultats expérimentaux acquis, nous pouvons tenter d'en faire une modélisation thermodynamique.

**2) Modélisation des résultats acquis**

La rétention de l'ion acétate à la surface de l'alumine peut être considérée comme l'échange entre ce même ion et l'ion hydroxyde de la surface. Ce mécanisme est donc un échange de ligand qui met en jeu des sites acide de Lewis. L'équilibre thermodynamique ainsi que la constante correspondante peuvent s'écrire :



On définit alors une constante apparente :

$$K_{Ac}^{*i} = \frac{[\{\equiv Al_i - Ac\}]}{[\{\equiv Al_i OH\}][HAc] \cdot \gamma_{HAc}}$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_{HAc}$  étant égal à 1 d'après le modèle de Davies, on remarque que, étant donné les conditions de milieu dans lesquelles nous travaillons, la constante thermodynamique apparente ne dépend pas directement de la force ionique de la solution aqueuse.

En appliquant le principe de conservation de la matière à toutes les espèces, on peut en déduire une expression, ne mettant en jeu que les paramètres directement mesurables du système.

$$\begin{aligned} Ce_i &= [\{\equiv Al_i OH\}] + [\{\equiv Al_i OH_2^+ Cl^-\}] + [\{\equiv Al_i O^- Na^+\}] + [\{\equiv Al_i - CH_3COO\}] \\ &= [\{\equiv Al_i OH\}] \cdot \left( 1 + K_{Cl}^{*i} [H^+][Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl} + K_{Na/H}^{*i} \frac{[Na^+]}{[H^+]} \right) + K_{Ac}^{*i} [\{\equiv Al_i OH\}][CH_3COOH] \end{aligned}$$

La concentration totale en acétate en solution est alors déterminée en appliquant le principe de dilution isotopique. Connaissant la concentration initiale ( $[Acétate]_{int}$ ) en solution et l'activité totale introduite ( $A^\circ$ ), nous pouvons en déduire la concentration totale à l'équilibre en solution ( $[Acétate]_{sol}$ ).

$$[Acétate]_{sol} = [Acétate]_{int} \cdot \frac{A}{A^\circ}$$

$$\text{donc } [CH_3COOH] = \frac{A}{A^\circ} \cdot \frac{[Acétate]_{int}}{\alpha} \text{ avec } \alpha = 1 + \frac{Ka}{[H^+]}$$

On injecte alors cette expression dans l'équation de la conservation de la matière des sites de surface pour en déduire la concentration de  $\equiv AlOH$ . Ensuite, la déduction de la concentration d'acide acétique en solution nous permet de déduire la concentration d'acétate adsorbée.

A partir de ce système d'équation, et en considérant les sites déterminés par l'étude des ions majeurs ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ), on peut modéliser les résultats de rétention de l'acétate sur l'alumine  $\alpha$  ainsi que les incertitudes associées en pointillées (figure III-3). On obtient donc les résultats suivants lorsque l'on considère, dans un premier temps un site amphotère et un site basique (figure III-3), et dans un deuxième temps deux sites basiques (figure III-4) :



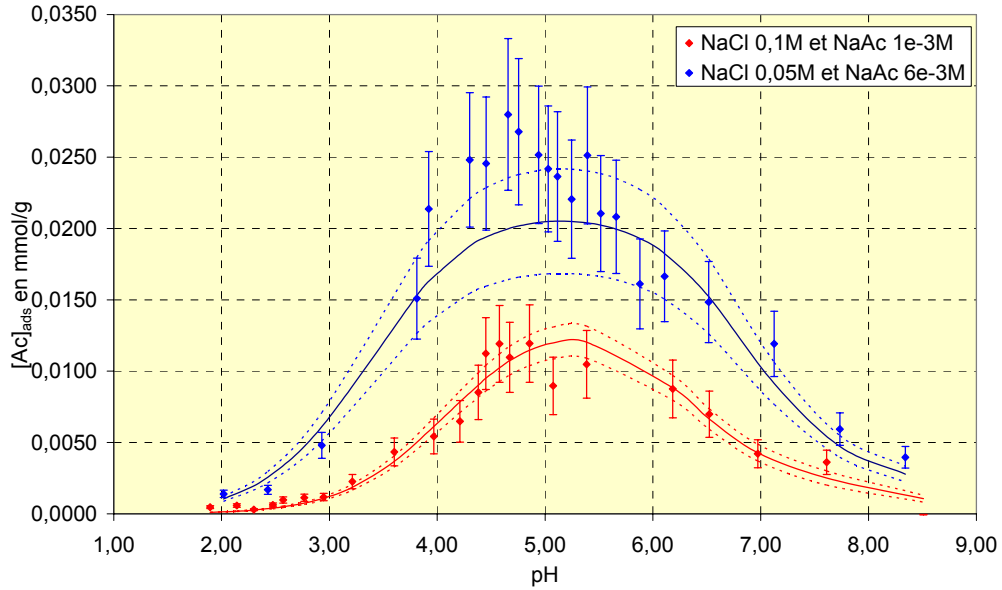


figure III-3 : modélisation de la rétention de l'acétate sur l'alumine  $\alpha$  ( $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $T=22^\circ C$ ) dans le cas d'un site amphotère et d'un acide base faible

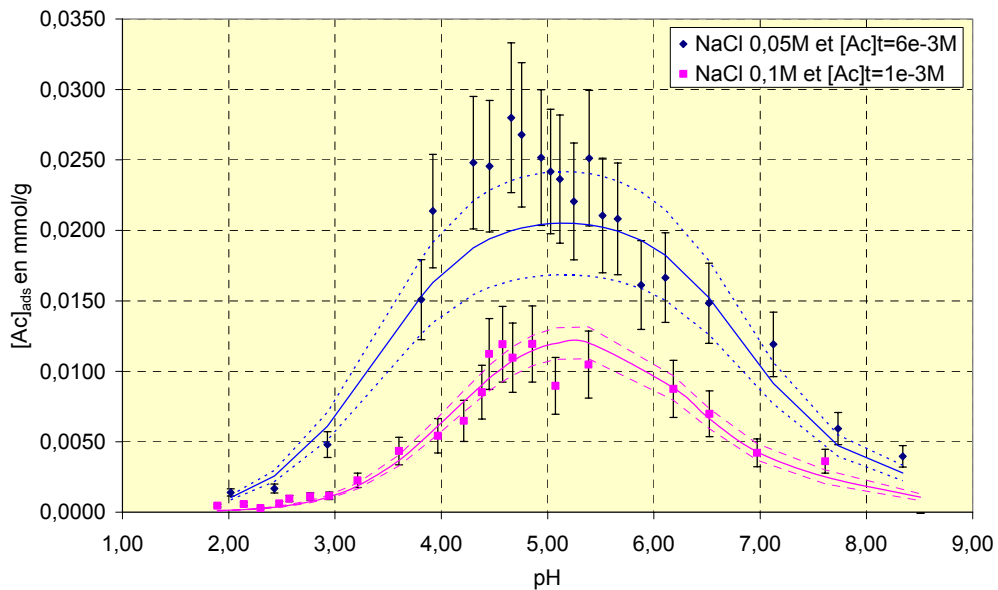


figure III-4 : modélisation de la rétention de l'acétate sur l'alumine  $\alpha$  ( $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $T=22^\circ C$ ) dans le cas de deux sites de type base faible

On constate que la qualité des régressions n'est pas significativement différente que l'on considère ou non un site amphotère. En fait les constantes thermodynamiques de sélectivité des ions acétate pour la surface compensent les différences de propriétés des sites. En résumé, nous présentons ci-dessous les constantes thermodynamiques obtenues par chacune des approches (tableau III-2 et tableau III-3).

Tableau III-2 : rétention sur alumine  $\alpha$  dans le cas de deux sites base faible

	Ce (mmol/g)	$\log K_{Cl}^*$	$\log K_{Na/H}^*$	$\log K_{Ac}^*$
Site 1	0,0068±0,0035	8,09±0,35	-	5,71±0,55
Site 2	0,0172±0,0023	6,81±0,21	-	4,07±0,16

Tableau III-3 : rétention sur alumine  $\alpha$  dans le cas d'un site amphotère et d'un site base faible

	Ce (mmol/g)	$\log K_{Cl}^*$	$\log K_{Na/H}^*$	$\log K_{Ac}^*$
Site 1	0,0025±0,0001	8,56±0,73	-8,09±0,03	6,67±1,96
Site 2	0,0202±0,0013	7,09±0,12	-	4,41±0,15

En conclusion, on peut noter que l'acétate a une grande affinité pour l'alumine  $\alpha$ . Les sites concernés par la rétention sont les mêmes que ceux des ions chlorure. Ceci est en accord avec les résultats de Schulthess *et al.* ([Schulthess, 1990]). En effet, ces auteurs constatent une diminution de la rétention de l'acétate lors de l'augmentation de la concentration de chlorure. Comme ces auteurs, nous constatons que le maximum de rétention dans leur étude est proche du pKa de l'acide acétique.

De plus, étant donné l'incertitude associée aux points expérimentaux et du fait des rapports des deux types de sites, l'incertitude associée aux données de la rétention sur les sites de plus faible capacité est importante. A ces problèmes d'incertitude, il faut également noter que cette étude ne nous permet pas de conclure quant à l'existence d'un site amphotère ou pas. En fait, un modèle descriptif peut être donné à condition de choisir arbitrairement les propriétés des sites de faible capacité.

## B. Cas de l'oxalate

L'acide oxalique est un diacide faible. Contrairement à l'acide acétique, deux anions ( $C_2O_4^{2-}$  et  $HC_2O_4^-$ ) peuvent exister en solution en fonction du pH. Et donc deux espèces distinctes sont également susceptibles de s'adsorber à la surface de l'alumine.

### 1) Résultats expérimentaux

#### (a) Cinétique de réaction

Comme dans toutes les études menées précédemment, un suivi cinétique permettant de déterminer le temps d'équilibre nécessaire a été réalisé.

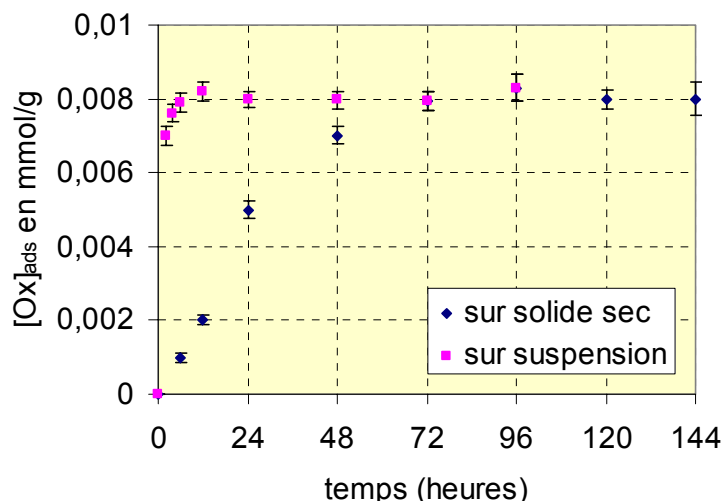


figure III-5 : cinétique de rétention de l'oxalate sur l'alumine  $\alpha$   
 ( $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $pH=4$  ;  $NaCl$   $0,1M$  ;  $[Ox]_i=10^{-3}M$  ;  $T=22^\circ C$ )

D'après la figure III-5, il apparaît donc que dans le cas de l'oxalate également, l'équilibre de rétention est atteint au bout de trois jours. Le temps d'équilibre semble lié au rapport masse de solide sur solution : on peut donc supposer que le facteur limitant des cinétiques de réaction est l'hydratation du solide. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons refait la même expérience mais en utilisant une suspension de solide préparée préalablement (dans le cas précédent le solide ajouté au système est sec). Les résultats semblent confirmer cette hypothèse. Les six heures nécessaires à l'équilibre peuvent être dues soit à une hydratation incomplète du solide, soit à la cinétique de la réaction elle-même. L'incertitude ne nous semblait pas indispensable à lever pour des raisons pratiques. Cependant, dans notre étude, pour éviter tout problème de carbonatation de la surface minérale, nous travaillons toujours sur un solide sec. Maintenant que les conditions d'étude du système sont connues, nous pouvons acquérir l'isotherme de rétention en fonction du pH.

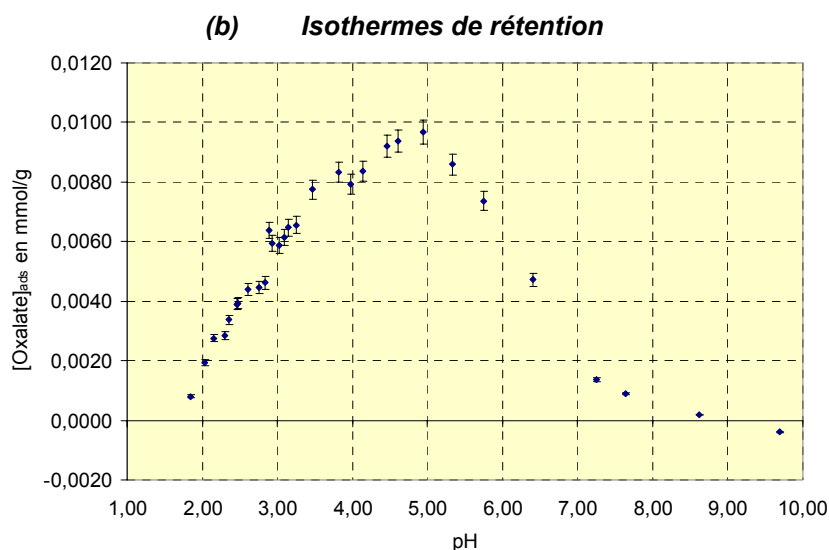


figure III-6 : rétention de l'acide oxalique sur alumine  $\alpha$  ( $T=22^\circ C$  ;  $[Ox]_T = 10^{-3}M$  ;  $[NaCl]=0,1M$ )

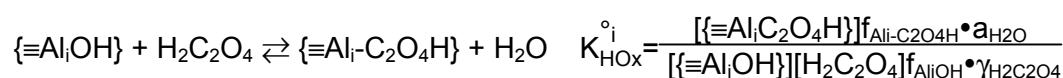
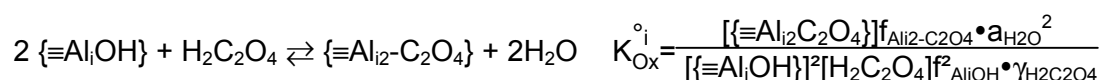
On constate, d'après cette isotherme de rétention, que l'affinité de l'oxalate pour l'alumine  $\alpha$  est du même ordre de grandeur que celle de l'acétate. La différence entre les valeurs maximales de quantités de ligand adsorbé dans les deux cas peut s'expliquer par la charge de l'espèce. En effet, l'oxalate, très rapidement chargé deux fois négativement, met en jeu deux sites de surface pour sa rétention afin de conserver l'électroneutralité de la phase solide.

L'allure de la courbe de sorption est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Violante et al. ([Violante, 1991]) sur les oxydes d'aluminium, par Mesuere et al. ([Mesuere, 1992]) et Liu et al. ([Liu, 1999]) sur la goethite. D'un point de vue amplitude, il est nécessaire de ramener la mesure de rétention à une unité de surface pour pouvoir les comparer. Lorsque l'on fait ce calcul à l'aide de la surface spécifique mesurée de chaque matériau, on constate que l'ordre de grandeur est sensiblement le même quel que soit le solide considéré ( $0,8\mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour ce travail,  $0,38\mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour Mesuere et al.,  $1,8\mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour Liu et al. et  $5,8\mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour Violante et al.). La valeur sensiblement plus élevée dans le cas de Violante et al. peut s'expliquer par le fait qu'il est le seul à considérer un solide amorphe dont on peut s'attendre à des propriétés de rétention plus élevées. A cela, il faut ajouter les problèmes de dispersion liés à la mesure d'une surface spécifique. En conclusion, il semblerait que nos résultats soient du même ordre de grandeur que ceux obtenus par différents auteurs.

Nous allons maintenant tenter de mettre en œuvre un modèle pour prédire la rétention des ions oxalate en fonction des paramètres du milieu. La modélisation dans le cas des ions oxalate est sensiblement plus compliquée que dans le cas de l'acétate de par la charge du ligand.

## 2) Modélisation de la rétention

Comme dans le cas de l'acétate, la rétention de l'oxalate peut être vue comme l'échange entre les hydroxydes de surface et les groupements carboxyliques du ligand. On peut donc écrire les réactions suivantes ainsi que les constantes thermodynamiques associées.



Comme dans le cas de l'acétate, on peut définir une constante apparente qui ne dépend pas de la force ionique du milieu. De plus, en appliquant le principe de conservation de la matière sur les sites de l'oxyde minéral et également sur le ligand, on peut en déduire

une expression analytique décrivant la quantité totale d'oxalate adsorbé en fonction des paramètres du milieu.

$$K_{C_2O_4}^{*i} = \frac{[\{ \equiv Al_2 C_2 O_4 \}]}{[\{ \equiv Al_i OH \}]^2 [H_2 C_2 O_4]} \text{ et } K_{HC_2O_4}^{*i} = \frac{[\{ \equiv Al_i C_2 O_4 H \}]}{[\{ \equiv Al_i OH \}] [H_2 C_2 O_4]}$$

$$C_{e_i} = [\{ \equiv Al_i OH \}] + [\{ \equiv Al_i OH_2^+ Cl^- \}] + [\{ \equiv Al_i O^- Na^+ \}] + [\{ \equiv Al_i - C_2 O_4 H \}] + 2[\{ \equiv Al_{i2} - C_2 O_4 \}]$$

$$C_{e_i} = [\{ \equiv Al_i OH \}] + K_{Cl}^{*i} [H^+] [Cl^-] [\{ \equiv Al_i OH \}]^{\gamma_H \gamma_{Cl}} + K_{Na/H}^{*i} \frac{[Na^+]}{[H^+]} [\{ \equiv Al_i OH \}] + [H_2 C_2 O_4] K_{HC_2O_4}^{*i} [\{ \equiv Al_i OH \}] + 2[H_2 C_2 O_4] K_{C_2O_4}^{*i} [\{ \equiv Al_i OH \}]^2$$

Comme dans le cas de l'acétate, on détermine la concentration totale en oxalate ( $[Oxalate]_{sol}$ ) à partir de la concentration totale introduite ( $[Oxalate]_{int}$ ) par le principe de dilution isotopique.

$$[Oxalate]_{sol} = [Oxalate]_{int} \cdot \frac{A}{A^\circ}$$

$$\text{donc } [H_2 C_2 O_4] = \frac{A}{A^\circ} \cdot \frac{[Oxalate]_{int}}{\alpha} \text{ avec } \alpha = 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2}$$

On en déduit alors la concentration  $[\{ \equiv Al_i - OH \}]$  pour chaque type de site. On peut alors déterminer les deux concentrations pour chaque type de site  $\equiv Al_i O_x H$  et  $\equiv Al_{i2} O_x$  au moyen des constantes thermodynamiques. En considérant l'adsorption sur chaque type de site, on en déduit la grandeur mesurée expérimentalement.

On peut ainsi modéliser les résultats expérimentaux obtenus précédemment et en déduire ainsi les constantes thermodynamiques associées à chaque réaction et à chaque type de sites.

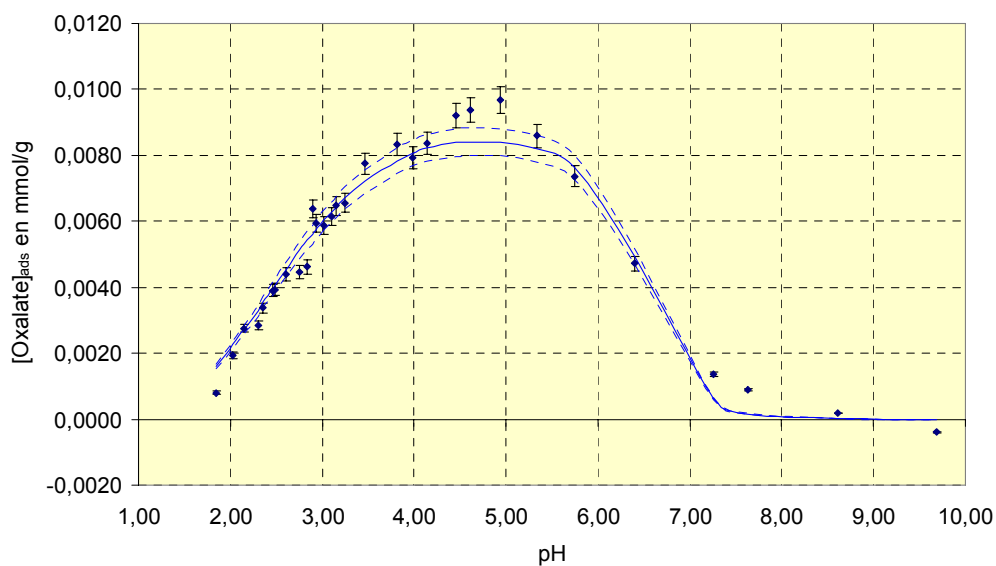


figure III-7 : modélisation de la rétention de l'acide oxalique sur l'alumine  $\alpha$  en considérant un site base faible et un site amphotère ( $[Al_2 O_3] = 25 \text{ g/L}$  ;  $T = 22^\circ \text{C}$  ;  $[Oxalate]_{int} = 10^{-3} \text{ M}$ )

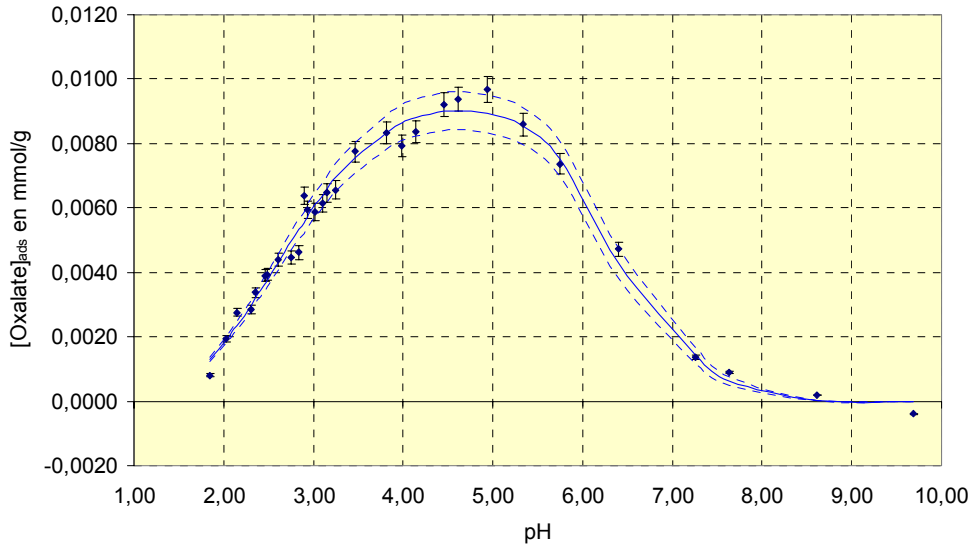


figure III-8 : modélisation de la rétention de l'acide oxalique sur l'alumine  $\alpha$  en considérant deux sites base faible ( $[Al_2O_3]=25g/L$  ;  $T=22^\circ C$  ;  $[Oxalate]_{int}=10^{-3}M$ )

En comparant les deux modélisations, il est difficile d'affirmer l'existence ou pas d'un site amphotère. En effet, même si dans le cas où l'on considère un site amphotère, le modèle semble légèrement divergé entre pH 5 et 7,5, les incertitudes associées aux résultats expérimentaux et au modèle nous empêchent de conclure sur les propriétés amphotères du site de faible capacité. Un résumé des résultats dans chacun des cas est présenté ci-dessous.

Cas de deux sites sans propriété amphotère sur le domaine de pH :

Les deux réactions de rétention ne sont pas nécessaires pour modéliser les résultats : seule la rétention de l'espace oxalate dichargée ( $C_2O_4^{2-}$ ) suffit à modéliser les résultats expérimentaux.

En conclusion, par souci de simplicité et d'homogénéité, nous n'avons retenu que les constantes thermodynamiques traduisant la rétention de  $C_2O_4^{2-}$  sur les deux sites déterminés d'après la rétention des ions majeurs.

Tableau III-4 : paramètres des sites de rétention de l'alumine  $\alpha$  dans le cas de deux sites base faible

	Ce (mmol/g)	$\log K_{Cl}^*$	$\log K_{Na/H}^*$	$\log K_{Ox}^*$
Site 1	$0,0068 \pm 0,0035$	$8,09 \pm 0,35$	-	$14,69 \pm 0,22$
Site 2	$0,0172 \pm 0,0023$	$6,81 \pm 0,21$	-	$12,02 \pm 0,08$

### Cas de deux sites dont 1 site amphotère :

Comme dans le cas de deux sites non amphotères, la modélisation de la rétention de l'oxalate sur l'alumine  $\alpha$  correspond à la rétention de l'acide oxalique totalement déprotonée sur les deux sites.

*Tableau III-5 : paramètres des sites de rétention de l'alumine  $\alpha$  dans le cas d'un site amphotère et d'un site base faible*

	Ce (mmol/g)	$\log K_{Cl}^*$	$\log K_{Na/H}^*$	$\log K_{Ox}^*$
Site 1	0,0025±0,0001	8,56±0,73	-8,09±0,03	14,69±0,55
Site 2	0,0202±0,0013	7,09±0,12	-	12,65±0,04

En conclusion, l'oxalate semble avoir une grande affinité pour l'alumine  $\alpha$ . Mais certaines incertitudes persistent : l'existence ou pas d'un site amphotère et l'importance de la rétention de l'espèce protonée une fois. Mais comme dans le cas de l'acétate, il suffit de choisir arbitrairement les sites considérés pour pouvoir obtenir une relativement bonne prédiction du comportement du ligand acétate.

### **C. Cas des ions carbonate**

L'acide carbonique, tout comme l'acide oxalique, est un diacide faible. Deux anions sont donc susceptibles de s'adsorber à la surface de l'alumine  $\alpha$  en fonction du pH,  $CO_3^{2-}$  et  $HCO_3^-$ .

La grande différence avec l'acide oxalique est d'ordre expérimentale. En effet, contrôler avec précision la concentration totale de carbonate en solution est difficile pour des pH acides étant donné l'équilibre qui existe avec le gaz carbonique atmosphérique. Pour cette raison, les conditions expérimentales se limiteront à des pH supérieurs à 7,5.

L'intérêt d'étudier ce ligand est, dans un premier temps, son existence inévitable dans tout système. Dans un deuxième temps, étant donné les données expérimentales de la littérature ([Van Geen, 1994]), on peut espérer conclure quant à la nature du site de faible capacité ; en effet, les ions carbonate semblent s'adsorber dans des conditions de milieu similaires à celles où s'adsorbent les ions sodium : un effet compétitif peut donc être pris en compte.

# 1) Résultats expérimentaux

## (a) Cinétique de réaction

Encore une fois, une étude cinétique préalable est menée afin de connaître les temps d'équilibre nécessaires. Le solide mis en contact avec les solutions sera sec dans le but d'éviter toute carbonatation préalable et de contrôler ainsi la concentration totale en solution des ions carbonate.

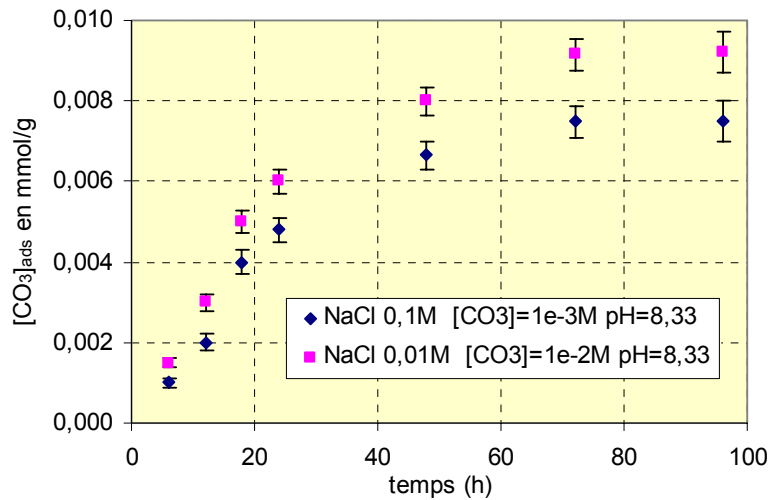


figure III-9 : cinétique de rétention des carbonates sur l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=35\text{g/L}$ )

On constate donc qu'il est nécessaire d'attendre de l'ordre de trois jours pour atteindre l'état d'équilibre. Maintenant que les conditions d'équilibre sont définies, nous pouvons acquérir les isothermes d'adsorption en fonction du pH de la solution

## (b) Isotherme de rétention

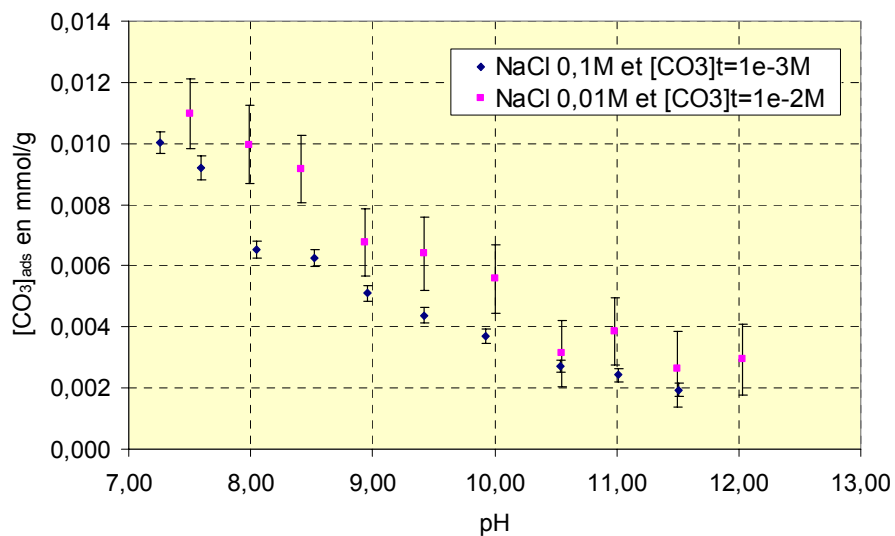


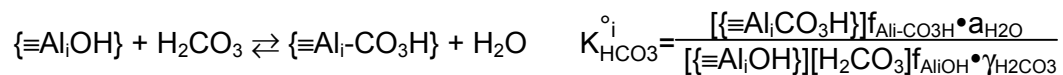
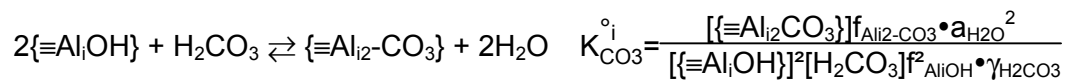
figure III-10 : isotherme de rétention des ions carbonate sur l'alumine  $\alpha$  ( $[\text{Al}_2\text{O}_3]=35\text{g/L}$  ;  $T=22^{\circ}\text{C}$ )



Nous constatons uniquement une diminution de la rétention avec le pH. Mais on peut s'attendre, comme dans le cas de l'acétate et de l'oxalate, à une désorption en milieu acide étant donné la diminution des espèces susceptibles de s'adsorber à la surface du solide. Nous pouvons constater que nos résultats sont comparables à ceux de Van Geen et al. ([Van Geen, 1994]). En effet, ces auteurs observent une rétention de l'ordre de 0,004mmole/g à pH=8 pour une concentration de solide de l'ordre de 10g/L et de carbonate totale de  $5,5 \cdot 10^{-5} M$ . Etant donné la faible concentration en solution des ions carbonate, il n'est pas étonnant que la valeur de rétention soit plus faible malgré une surface spécifique plus élevée (de l'ordre de  $45 m^2/g$ ).

## 2) Modélisation de la rétention

Tout comme pour l'oxalate, deux réactions de sorption sont envisageables :



On définit alors les constantes thermodynamiques apparentes :

$$K_{CO_3}^{*i} = \frac{[\{\equiv Al_{i2} CO_3\}]}{[\{\equiv Al_i OH\}]^2 [H_2CO_3]} \quad \text{et} \quad K_{HCO_3}^{*i} = \frac{[\{\equiv Al_i CO_3 H\}]}{[\{\equiv Al_i OH\}] [H_2CO_3]}$$

En appliquant la conservation de la matière sur les sites de surface de l'alumine  $\alpha$ , on peut alors modéliser la rétention des ions carbonate.

$$C_{e_i} = [\{\equiv Al_i OH\}] + K_{Cl}^{*i} [H^+] [Cl^-] [\{\equiv Al_i OH\}] \gamma_H \gamma_{Cl} + K_{Na/H}^{*i} \frac{[Na^+]}{[H^+]} [\{\equiv Al_i OH\}] + [H_2CO_3] K_{HCO_3}^{*i} [\{\equiv Al_i OH\}] + 2[H_2CO_3] K_{CO_3}^{*i} [\{\equiv Al_i OH\}]^2$$

Pour déterminer la concentration en acide carbonique, on utilise le principe de dilution isotopique. Mais d'un point de vue expérimental, il est nécessaire de contrôler la concentration totale en carbonate avant l'ajout du marqueur radioactif  $^{14}CO_3^{2-}$ . Pour cela, on ajuste le pH de la suspension après avoir ajouté les solutions de bicarbonate de sodium et de marquage.

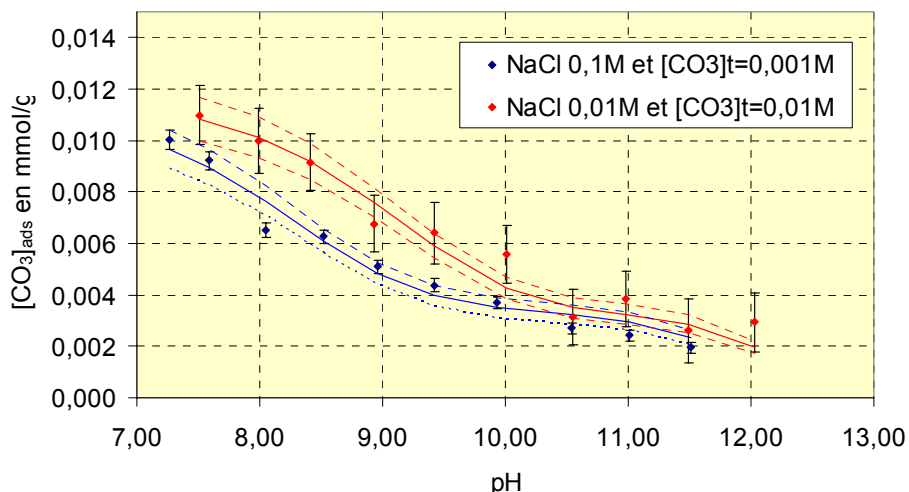


figure III-11 : isotherme de rétention des ions carbonate sur l'alumine  $\alpha$  en considérant deux sites acide faible ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=35\text{g/L}$ )

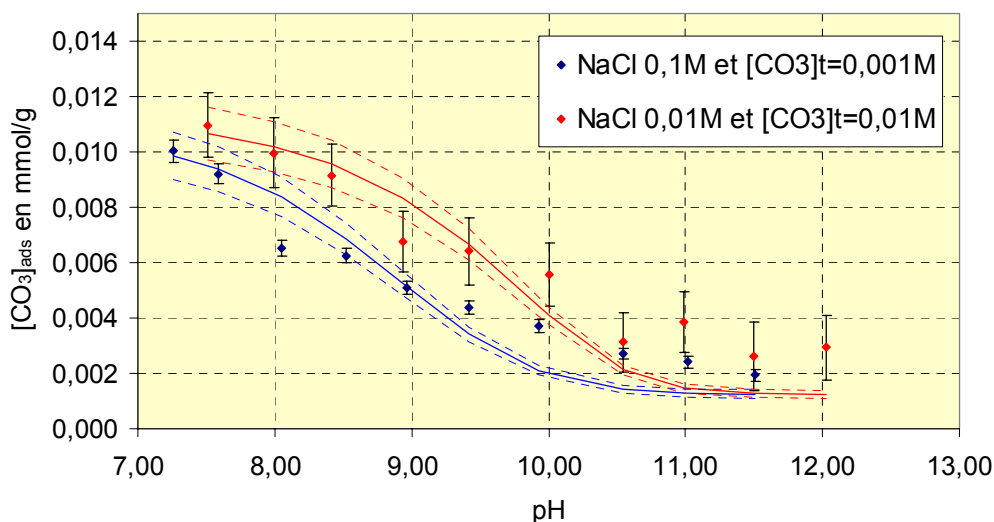


figure III-12 : isotherme de rétention des ions carbonate sur l'alumine  $\alpha$  en considérant un site acide faible et un site amphotère ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=35\text{g/L}$ )

Cette expérience va permettre d'argumenter quant à la nature du site de faible capacité. En effet, on observe une divergence statistiquement notable de la courbe de modélisation en milieu basique.

#### Cas de deux sites sans propriété amphotère :

La modélisation obtenue semble de relativement bonne qualité. Pour cela, seules les constantes thermodynamiques mettant en jeu l'adsorption de l'espèce totalement déprotonée sur les deux sites ont été prises en compte. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III-6 : paramètres des sites de rétention de l'alumine  $\alpha$  dans le cas de deux sites base faible*

	Ce (mmol/g)	$\log K^*_{Cl}$	$\log K^*_{Na/H}$	$\log K^*_{CO_3}$
Site 1	0,0068±0,0035	8,09±0,35	-	11,35±0,53
Site 2	0,0172±0,0023	6,81±0,21	-	6,19±0,12

Cas de deux sites dont un site amphotère :

Dans le cas où l'on considère un site amphotère, la régression semble moins bonne. De plus, l'incertitude associée à la constante de rétention des ions carbonate du site de faible capacité est supérieure à la valeur de cette constante. On en conclut donc que cette réaction n'est pas indispensable à la modélisation. Par souci de simplicité, elle n'est donc pas prise en compte.

*Tableau III-7 : paramètres des sites de rétention de l'alumine  $\alpha$  dans le cas d'un site amphotère et d'un site base faible*

	Ce (mmol/g)	$\log K^*_{Cl}$	$\log K^*_{Na/H}$	$\log K^*_{CO_3}$
Site 1	0,0025±0,0001	8,56±0,73	-8,09±0,03	-
Site 2	0,0202±0,0013	7,09±0,12	-	6,71±0,21

A partir de l'étude de ces trois ligands, il nous a été possible d'appuyer certains de nos résultats sur les ions majeurs et également de conclure sur les propriétés du site de faible capacité. En conclusion, nous avons déterminé trois types de site, deux de type base faible et un de type acide faible : un résumé est présenté dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III-8 : propriétés de rétention de l'alumine  $\alpha$*

	Ce (mmol/g)	$\log K^*_{Cl}$	$\log K^*_{Na/H}$	$\log K^*_{Ac}$	$\log K^*_{Ox}$	$\log K^*_{CO_3}$
Site 1	0,0068±0,0035	8,09±0,35	-	5,71±0,55	14,69±0,22	11,35±0,53
Site 2	0,0172±0,0023	6,81±0,21	-	4,07±0,16	12,02±0,08	6,19±0,12
Site 3	0,0025±0,0001	-	8,09±0,03	-	-	-

Il nous est possible de modéliser le comportement de tous les ions considérés à l'aide des sites déterminés préalablement. Il est vrai que ce n'est en aucun cas une preuve de la réalité de notre modèle, mais cela apporte quand même un faisceau de preuves permettant d'appuyer notre théorie.

Les perspectives quant à la rétention d'anions sur l'alumine  $\alpha$  sont les suivantes. Il serait intéressant de mener une étude sur la rétention des ions phosphate. En effet, ces ligands sont connus pour avoir une grande affinité pour les oxydes minéraux. Il nous permettrait peut-être d'apporter de nouvelles preuves quant aux sites envisagés.

**Chapitre IV**  
**Rétention de l'américium (III) sur**  
**l'alumine**



Pour mesurer et interpréter les processus de rétention à l'interface, il est indispensable de lever toute ambiguïté sur la perte de matière en solution. Les conditions expérimentales doivent donc être choisies pour éviter la précipitation de phases solides. Les données de chimie en solution du cation considéré vont nous permettre de définir les conditions opératoires.

## I. Chimie en solution

### A. Concentration de carbonate en solution

Etant donné que les études menées dans le cadre de cette thèse n'ont pas pu être réalisées en atmosphère contrôlée, une incertitude persiste quant à la concentration totale en solution des ions carbonate. Mais afin de limiter cette erreur potentielle, les solutions utilisées sont préalablement décarbonatées ou fabriquées en absence de carbonate. En effet, l'acide carbonique se solubilise facilement en solution basique (figure IV-1). Les constantes thermodynamiques utilisées, reportées dans le tableau ci-après sont celles de Patterson *et al.* ([Patterson, 1982]) et Grenthe *et al.* ([Grenthe, 1992]).

Tableau IV-1 : constantes thermodynamiques acido-basiques de l'acide carbonique

Réactions	Log K° (T=25°C ; force ionique nulle)
$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	1,472±0,020
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10,337±0,003
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	6,349±0,005

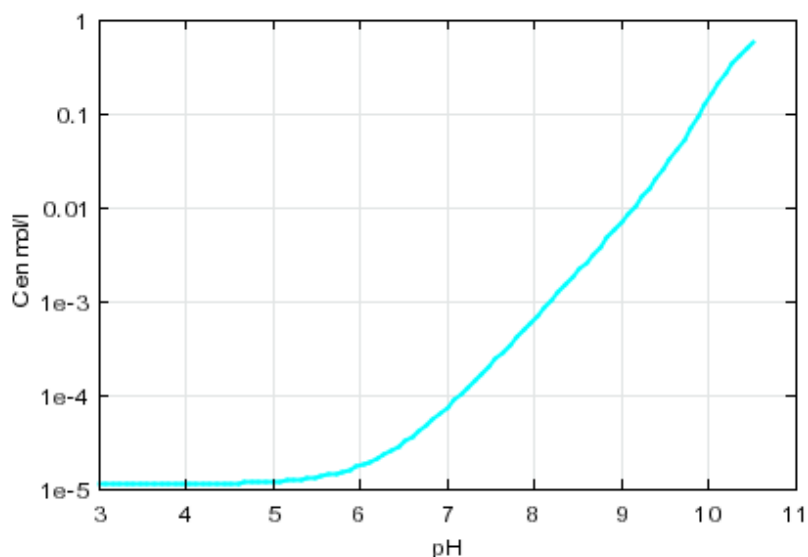


figure IV-1 : concentration totale de carbonate ( $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}}$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ )  
constantes thermodynamiques utilisées : voir tableau IV-1

Il semble donc évident, que sous pression atmosphérique, les ions carbonate peuvent devenir dès pH 7 un complexant non négligeable. Des tests en milieu basique ont donc été menés afin de déterminer la concentration totale en solution de carbonate sur la durée des expériences. Cette valeur a été contrôlée par mesure en carbone totale (détection IR) : elle est sous la limite de détection de la méthode (de l'ordre de  $10^{-5}$ M).

## B. Solubilité de l'américium (III)

Pour contrôler parfaitement la perte en solution de cation métallique, il est indispensable de se placer sous la limite de solubilité de l'élément. En effet, une précipitation éventuelle peut amener un doute quant à la nature de la perte en solution de l'américium (III). Pour cela il faut, dans un premier temps sélectionner des données thermodynamiques nous permettant de définir ces conditions quelles que soient les espèces présentes en solution.

Une analyse critique des données de la littérature a été menée par l'OCDE afin de déterminer un jeu de constantes certifiées concernant les complexes hydroxyde solubles et insolubles de l'américium (III). Nous utiliserons donc, dans la suite de ce travail, les données sélectionnées par ces auteurs et récapitulées dans le tableau suivant ([Silva, 1995]).

Tableau IV-2 : constantes thermodynamiques de complexation de l'américium (III) ([Silva, 1995])

réactions	Log K° (T=25°C ; force ionique nulle)
$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-6,400±0,700
$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-14,100±0,600
$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-25,700±0,500
$\text{Am}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AmCl}^{2+}$	1,050±0,060
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}_3^+$	7,800±0,300
$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	12,300±0,400
$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	15,200±0,600
$\text{Am}^{3+} + 1,50\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 0,50\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	16,700±1,100
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	21,200±1,400
$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3\text{H}^+$	-17,000±0,600

Il est intéressant de noter que des complexes chlorures  $\text{AmCl}_x^{3-x}$  ( $x>1$ ) existent en solution aqueuse même si leurs constantes de formation n'ont pas été retenues par l'OCDE. Néanmoins, ces complexes semblent être très faibles et de sphère externe. Il est donc difficile à mettre en évidence dans des milieux dilués et donc d'extrapoler sa constante



thermodynamique à force ionique nulle. De plus, peu ou pas de modification des spectres de l'américium (III) sont observables en milieu chlorure. Dans la suite de cette étude, on considèrera que ce complexe n'est pas suffisamment fort pour modifier significativement la spéciation en solution de l'espèce.

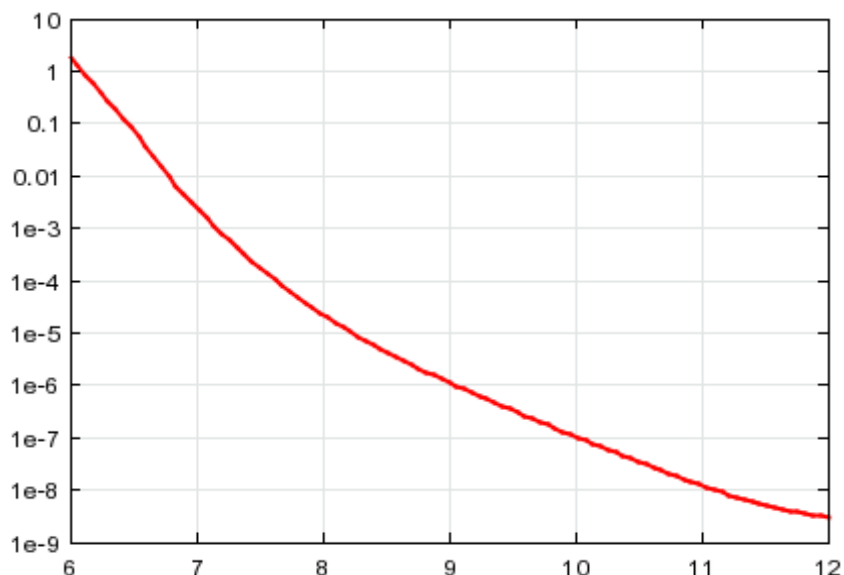


figure IV-2 : solubilité de l'américium (III) en milieu NaCl 0,1M et  $[CO_3]_t=10^{-5}M$  ( $T=22^\circ C$ )

A partir des constantes thermodynamiques certifiées par la NEA, on peut calculer la solubilité de l'américium (III) en présence de carbonate  $10^{-5}M$ , valeur maximale présente en solution, en milieu NaCl 0,1M (figure IV-2). On constate que dans nos conditions d'étude, seul l'hydroxyde d'américium amorphe est susceptible de précipiter. En effet, avec une telle concentration d'ions carbonate en solution, les solides  $Am_2(CO_3)_3$  et  $AmCO_3OH$  ne peuvent se former. On note également que nous n'avons pas considéré, dans notre étude, la précipitation de la forme cristallisée de l'hydroxyde d'américium (III). En effet, cette forme cristalline ne se forme qu'après un vieillissement du précipité amorphe. On peut donc supposer que, sur des études de deux jours, ce solide ne se formera pas.

### C. Complexation de l'américium (III) par les complexants organiques

Pour comprendre et interpréter l'influence des complexants organiques sur la rétention de l'américium (III), il est indispensable de maîtriser la chimie en solution. En effet, pour interpréter une modification d'un comportement global, la connaissance du système en solution nous permet de déduire le système liquide-solide. De plus, les constantes thermodynamiques de complexation varient en fonction du pH de la solution. Les propriétés acido-basiques ainsi que le pouvoir de complexation de ces molécules doivent donc être parfaitement connus.

## 1) Acétate

Dans le cadre de notre étude, nous avons rejeté les constantes de complexation de l'américium (III) avancées par Moskvina ([Moskvina, 1969]). En effet, il semble très difficile d'un point de vue expérimental de mettre en évidence six complexes successifs d'acétate d'américium. Et n'ayant pas pu avoir accès aux données expérimentales, nous avons préféré rejeter ces travaux.

Les constantes thermodynamiques choisies sont celles déterminées par Voden et al. ([Voden, 1969]). Elles l'ont été d'une part pour leur bonne cohérence avec d'autres ([Grenthe, 1962], [Choppin, 1970]) et d'autre part par la possibilité d'extrapolation à force ionique nulle (force ionique du milieu traité 0,1M). Les constantes rapportées dans le tableau ci-dessous sont les constantes thermodynamiques à force ionique nulle extrapolées par Davies.

Tableau IV-3 : constantes thermodynamiques de complexation à force ionique nulle et 25°C de l'américium (III) par l'acétate

équilibres	log $\beta$
$\text{Am}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}$	2,609±0,032
$\text{Am}^{3+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$	4,393±0,039
$\text{Am}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	4,994±0,040

## 2) Oxalate

Contrairement au cas de l'acétate, les auteurs ont mis en évidence l'existence d'un complexe anionique. Mais il est important de noter que, étant donné la force des complexes d'oxalate, peu d'auteurs ont déterminé les constantes thermodynamiques des trois complexes successifs. Seul Sekine ([Sekine, 1965]) a mesuré par une technique d'extraction liquide-liquide ces trois constantes dans un milieu  $\text{NaClO}_4$  1M. Les constantes obtenues sont donc difficilement extrapolables à force ionique nulle. De plus, l'interprétation des résultats obtenus par cette technique analytique est délicate de par la présence de deux phases et le risque de relargage de l'extractant en phase aqueuse pouvant engendrer une complexation parasite.

Dans le cadre de notre étude, nous avons donc retenu les constantes déterminées par Choppin et al. ([Choppin, 1996]). En effet une extrapolation à force ionique nulle a été réalisée par le modèle de Pitzer. Il nous reste tout de même à sélectionner la constante thermodynamique du complexe 1-3. Pour ce faire, nous avons comparé celle déterminée par Stary pour le complexe 1-2 à force ionique 0,1M et extrapolée à force ionique nulle par

Davies avec celle de Choppin également à force ionique nulle. On constate une bonne concordance des deux constantes ( $\log \beta_2 = 9,98$  pour Stary et  $\log \beta_2 = 10,51$ ) étant donné l'incertitude associée aux valeurs ainsi que la légère différence de température (25°C pour Choppin et 20°C pour Stary). En conclusion les constantes sélectionnées sont les suivantes :

*Tableau IV-4 : constantes thermodynamiques de complexation à force ionique nulle et 25°C de l'américium (III) par l'oxalate*

équilibres	$\log \beta$	référence
$\text{Am}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	6,56	[Choppin, 1996]
$\text{Am}^{3+} + 2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	10,51	[Choppin, 1996]
$\text{Am}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	13,06	[Stary, 1966]

Malheureusement aucune donnée de la littérature ne nous permet d'évaluer avec précision les incertitudes associées aux constantes.

### 3) Carbonate

Les constantes thermodynamiques utilisées ainsi que les incertitudes associées sont celles données pour déterminer la solubilité de l'américium (III) (tableau IV-2) ([Silva, 1995]).

## II. Rétention de l'américium (III) sur l'alumine $\alpha$

### A. En absence de complexants organiques

#### 1) Conception

A partir de la solubilité de l'américium (III), on peut définir les conditions expérimentales à utiliser pour éviter toute précipitation : la concentration en solution doit être inférieure à  $2 \cdot 10^{-9} \text{M}$ .

On peut même s'en assurer directement après l'analyse du surnageant par comptage radiochimique. En effet, l'américium (III) étant un émetteur  $\alpha$  dont l'efficacité de détection sur les compteurs à scintillation est proche de 1, l'activité du surnageant nous indique directement la concentration en solution.

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{a_{\text{spécifique}} \text{ (Bq/L)} \cdot T \text{ (s)}}{N_a \cdot \ln(2)}$$

Na : nombre d'Avogadro

T : période de l'américium 241 (432,7 ans)

Pour que la concentration en solution soit inférieure à  $2 \cdot 10^{-9} \text{M}$ , il faut donc que l'activité mesurée en solution soit significativement inférieure à 3600cpm. Dans le cas

contraire, l'origine de la perte en solution de l'américium (III) est ambiguë (précipitation et/ou rétention).

Etant donné la multiplicité envisagée des sites de rétention et la complexité de la chimie en solution de cet élément, un grand nombre de points expérimentaux traduisant le partage entre les deux phases est nécessaire afin de comprendre le comportement de ce cation. Les conditions de milieux variables (pH et concentration en sel de fond) doivent nous aider à déterminer le site concerné par la rétention.

En conclusion, des mesures de coefficient de distribution ont été menées en fonction du pH pour différentes concentrations en chlorure de sodium. En effet, bien que des mesures en milieu perchlorate de sodium eussent été plus simples à la fois pour la chimie en solution de l'américium (III) mais également pour limiter les espèces susceptibles d'être retenues à la surface du solide (pas d'espèces chlorure d'américium), une méconnaissance du comportement des ions perchlorate vis-à-vis de la surface nous a permis de rejeter cette étude. Le protocole expérimental est détaillé dans l'annexe 2.

Le calcul du coefficient de partage ainsi que l'évaluation des erreurs associées sont exposés dans l'annexe 3.

## 2) Résultats expérimentaux

Dans la figure IV-3, nous avons porté le logarithme décimal du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction du pH de la solution. Les barres d'erreur représentées correspondent à deux fois l'écart-type estimé sur la valeur du  $K_d$  (probabilité à 95%).

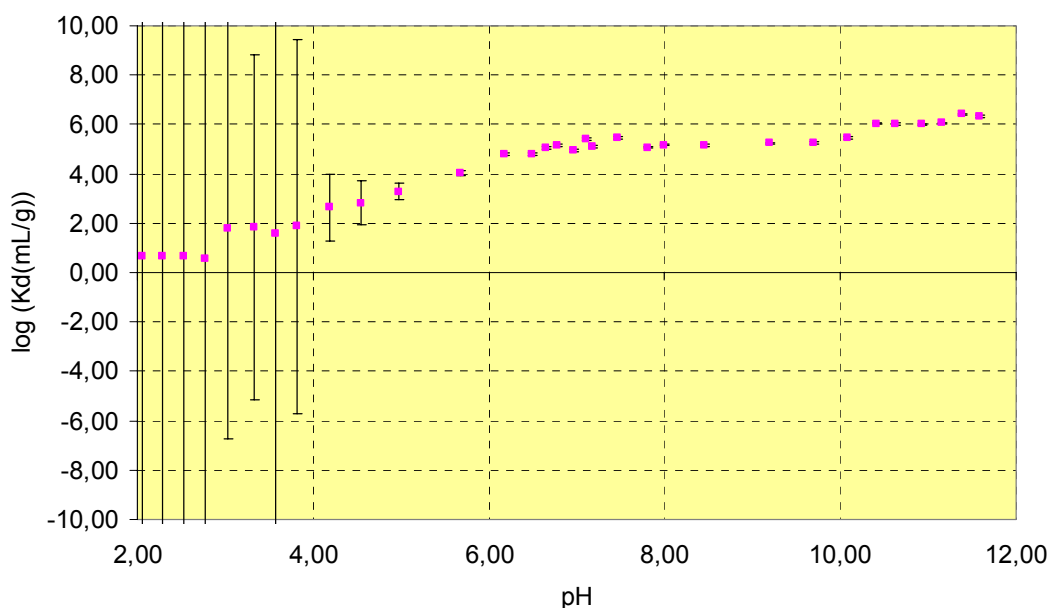


figure IV-3 : variation du coefficient de distribution  $K_d$  de l'américium (III) avec le pH de la solution ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$ )

On constate donc une augmentation de la rétention de l'américium jusqu'à pH 7. On observe alors un plateau en milieu neutre à faiblement basique et un deuxième palier à partir de pH 10. On remarque que ce palier n'est pas négligeable devant l'erreur expérimentale associée aux mesures. Par contre, l'incertitude associée aux points expérimentaux en milieu acide est très importante due à la faible rétention. Une représentation en pourcentage nous permet de mettre cela en évidence. Elle nous facilite également la comparaison de nos résultats à ceux de la littérature.

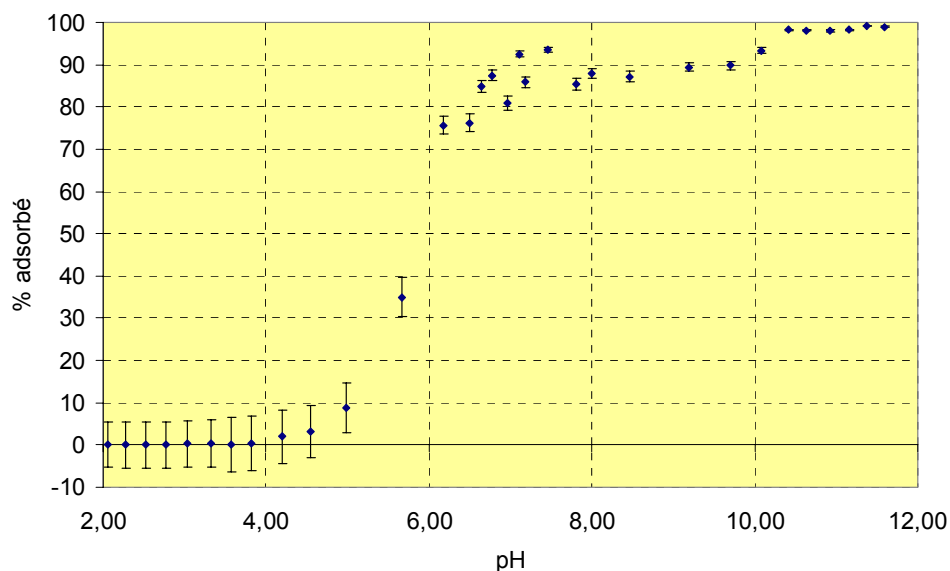


figure IV-4 : pourcentage d'américium (III) adsorbé en fonction du pH de la solution  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{NaCl}] = 0,1\text{M}$ )

On constate que le comportement de l'américium (III) est très similaire à celui observé par Righetto et al. ([Righetto, 1988]) : position et allure du front d'adsorption similaire (entre pH 5 et 7). On peut regretter que cet auteur ait étudié un faible domaine de pH, ce qui ne nous permet pas de vérifier le comportement observé en milieu basique. Par contre, les résultats de Moulin et al. ([Moulin, 1989]) ou de Tran ([Tran, 1989]) diffèrent beaucoup des nôtres malgré à première vue des conditions expérimentales identiques. Pour expliquer cette divergence, on peut noter que le point de charge nulle de l'alumine  $\alpha$  utilisée par ces deux auteurs est de 7,5 ce qui nous amène à penser que cet oxyde est carbonaté. De plus, les études menées sont réalisées à pression atmosphérique.

### 3) Modélisation

#### (a) Traitement mathématique

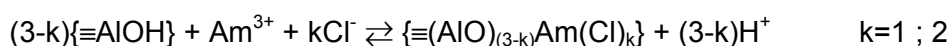
Les résultats expérimentaux étant acquis, une modélisation au moyen de la théorie des échangeurs d'ions nous permet d'appréhender le comportement de ce cation dans des conditions de pH et de force ionique plus variées.

Dans la théorie des échangeurs d'ions, seules les espèces chargées positivement sont susceptibles de s'adsorber à la surface via la formation de complexes de coordination. Les espèces neutres ne peuvent pas s'adsorber et les complexes chargés négativement peuvent s'adsorber par échange de ligands. Mais la littérature n'a jamais mis en évidence d'échange de ligands dans le cas de cations lourds de par l'encombrement stérique. En conclusion, nous envisagerons cinq espèces cationiques différentes ( $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AmCl}_2^+$  et  $\text{AmCl}_2^+$ ) dans un premier temps. Et si nous ne parvenons pas à modéliser nos résultats expérimentaux, nous considérerons dans un second temps les espèces anioniques.

Les réactions d'adsorption à la surface et les constantes thermodynamiques associées sont les suivantes :



$$K^\circ_{\text{Am}(\text{OH})_p} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(3-p)}\text{Am}(\text{OH})_p\}][\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3 f_{\text{Am}(\text{OH})_p}^3}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(3-p)} \gamma_{\text{Am}} f_{\text{AlOH}}^{(3-p)}} \quad \text{soit} \quad K^*_{\text{Am}(\text{OH})_p} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(3-p)}\text{Am}(\text{OH})_p\}][\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(3-p)} \gamma_{\text{Am}}}$$



$$K^\circ_{\text{Am}(\text{Cl})_k} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(3-k)}\text{Am}(\text{Cl})_k\}][\text{H}^+]^{(3-k)} \gamma_{\text{H}}^{(3-k)} f_{\text{Am}(\text{Cl})_k}^k}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(3-k)} [\text{Cl}^-]^k \gamma_{\text{Am}} \gamma_{\text{Cl}}^k f_{\text{AlOH}}^{k(3-k)}} \quad \text{soit} \quad K^*_{\text{Am}(\text{Cl})_k} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(3-k)}\text{Am}(\text{Cl})_k\}][\text{H}^+]^{(3-k)} \gamma_{\text{H}}^{(3-k)}}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(3-k)} [\text{Cl}^-]^k \gamma_{\text{Am}} \gamma_{\text{Cl}}^k}$$

Où :

[ ] : concentration des espèces en solution (mol/L) ou adsorbées (mmol/g)

$\gamma$  : coefficient d'activité des espèces en solution

$f$  : coefficient d'activité des espèces adsorbées

Le coefficient de distribution  $K_d$  mesuré expérimentalement (figure IV-4) traduit un comportement global de rétention. Tous les sites réactionnels envisagés et toutes les espèces fixées participent à ce coefficient de distribution : en aucun cas il est possible d'observer le comportement spécifique d'un site ou d'une espèce.

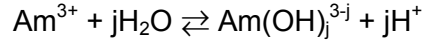
On en déduit donc :

$$K_d = \frac{C_{\text{Am}}}{C_{\text{Am}}} = \frac{\sum_{p=0}^2 [\{\equiv(\text{AlO})_{(3-p)}\text{Am}(\text{OH})_p\}] + \sum_{k=1}^2 [\{\equiv(\text{AlO})_{(3-k)}\text{Am}(\text{Cl})_k\}]}{C_{\text{Am}}}$$

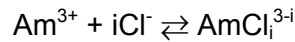
En solution, la concentration totale en amériium est :

$$C_{Am} = \sum_{j=0}^3 [Am(OH)_j] + \sum_{i=1}^2 [Am(Cl)_i] = [Am^{3+}] \left( 1 + \sum_{j=1}^3 \frac{\beta_j}{[H^+]^j} + \sum_{i=1}^2 \beta_i [Cl^-]^i \right)$$

Où  $\beta_j$  sont les constantes apparentes des équilibres d'hydrolyse :



Et  $\beta_i$  sont les constantes apparentes des réactions de complexation avec les chlorures.



En notant  $\alpha$  le terme entre crochet (coefficient de complexation [**Tremillon, 1993**]), on obtient  $C_{Am} = [Am^{3+}]\alpha$

On peut alors en déduire :

$$K_d = \frac{\gamma_{Am}}{\alpha [H^+]^3 \gamma_H^3} \left( \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* [\{ \equiv AlOH \}]^{(3-p)} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* [\{ \equiv AlOH \}]^{(3-k)} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k \right)$$

Comme l'amériium (III) fixé sur le solide est à l'état de trace, on peut le négliger dans le bilan matière des sites de surface, ce qui implique :

$Ce = [\{ \equiv AlOH \}] + [\{ \equiv AlO^- Na^+ \}]$  dans le cas où le site concerné est un site basique

$Ce = [\{ \equiv AlOH \}] + [\{ \equiv AlOH_2^+ Cl^- \}]$  dans le cas où le site concerné est un site acide

En considérant les équilibres associés et les constantes associées (voir chapitre II), on démontre finalement :

Pour les sites basiques :

$$K_d = \frac{\gamma_{Am}}{\alpha [H^+]^3 \gamma_H^3} \left( \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{H/Na} \frac{[Na^+]}{[H^+]}} \right)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{H/Na} \frac{[Na^+]}{[H^+]}} \right)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k \right)$$

Pour les sites acides :

$$K_d = \frac{\gamma_{Am}}{\alpha [H^+]^3 \gamma_H^3} \left( \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{Cl} [H^+] [Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl}} \right)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{Cl} [H^+] [Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl}} \right)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k \right)$$

Il suffit alors de mettre dans le terme de gauche toutes les grandeurs mesurées expérimentalement. Le terme de droite traduit alors les espèces adsorbées à la surface du solide.

Pour les sites basiques :

$$\frac{K_d \alpha [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} = \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{H/Na} \frac{[Na^+]}{[H^+]}} \right)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{H/Na} \frac{[Na^+]}{[H^+]}} \right)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k$$

Pour les sites acides :

$$\frac{K_d \alpha [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} = \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{Cl} [H^+] [Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl}} \right)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* \left( \frac{Ce}{1 + K_{Cl} [H^+] [Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl}} \right)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k$$

Dans ces conditions, il peut être judicieux d'effectuer un changement de variable :

$$Y = \log \left( \frac{K_d \alpha [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} \right)$$

Et

$$X = \log \left( \frac{[Na^+]}{[H^+]} \right) \text{ pour les sites basiques}$$

$$X = \log ([H^+] [Cl^-] \gamma_H \gamma_{Cl}) \text{ pour les sites acides}$$

L'ajustement de cette expression aux données expérimentales conduit à la détermination de la constante caractéristique du site concerné par la rétention et au produit de sa capacité d'échange et de la constante thermodynamique de rétention. On peut donc en déduire les caractéristiques du site concerné et celles des espèces adsorbées.

### (b) Propriétés graphiques de la fonction obtenue

#### (i) Rétention des espèces hydroxydes

$$Y = \log \left( \frac{C1}{1 + K^* 10^X} \right)^{3-p} = (3-p) \log C1 - (3-p) \log(1 + K^* 10^X) \quad \text{où } C1 \text{ est une constante}$$

$$\text{Si } K^* 10^X \ll 1 \text{ soit } X \ll -\log K \Rightarrow Y = (3-p) \log C1$$

On observe donc une asymptote horizontale.

$$\text{Si } K^* 10^X \gg 1 \text{ soit } X \gg -\log K \Rightarrow Y = (3-p) \log C1 - (3-p) \log(K^* 10^X) = \text{constante} - (3-p)X$$

On observe donc une droite de pente égale à la charge de l'espèce adsorbée.



(ii) **Rétention des complexes chlorures**

$$Y = \log\left(\left(\frac{C_2}{1+K*10^X}\right)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl} \gamma_H^k\right) = (3-k)\log C_2 - (3-k)\log(1+K*10^X) + k*\log ([H^+][Cl^-]\gamma_{Cl}\gamma_H)$$

Si  $K*10^X \ll 1$  soit  $X \ll -\log K \Rightarrow Y = (3-k)\log C_2 + \log ([H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl} \gamma_H^k)$

Si on considère la concentration en  $Na^+$  et  $Cl^-$  fixée et imposant la force ionique du milieu, on observe une droite de pente  $\pm k$  suivant la variable X choisie

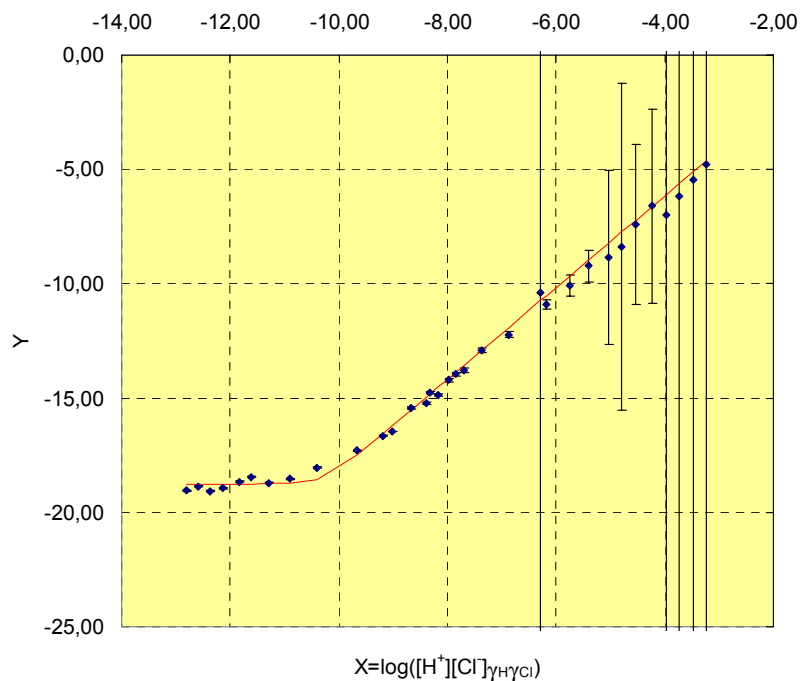
Si  $K*10^X \gg 1$  soit  $X \gg -\log K \Rightarrow Y = (3-k)\log C_1 - (3-k)\log(K*10^X) + \text{constante} - (3-k)X + k*\log ([H^+][Cl^-]\gamma_{Cl}\gamma_H)$

On se retrouve alors dans ce cas avec une pente de 3 pour les sites acides et (3-2k) pour les sites basiques.

Mais il est important de garder à l'esprit que toutes ces espèces sont susceptibles de s'adsorber à la surface du solide. Etant donné l'expression mathématique de la fonction, on ne pourra mettre en évidence que l'espèce majoritairement adsorbée suivant le domaine de pH et la concentration en sel de fond.

**4) Application de la modélisation**

Les figures suivantes représentent les résultats obtenus dans les deux systèmes de coordonnées X,Y.



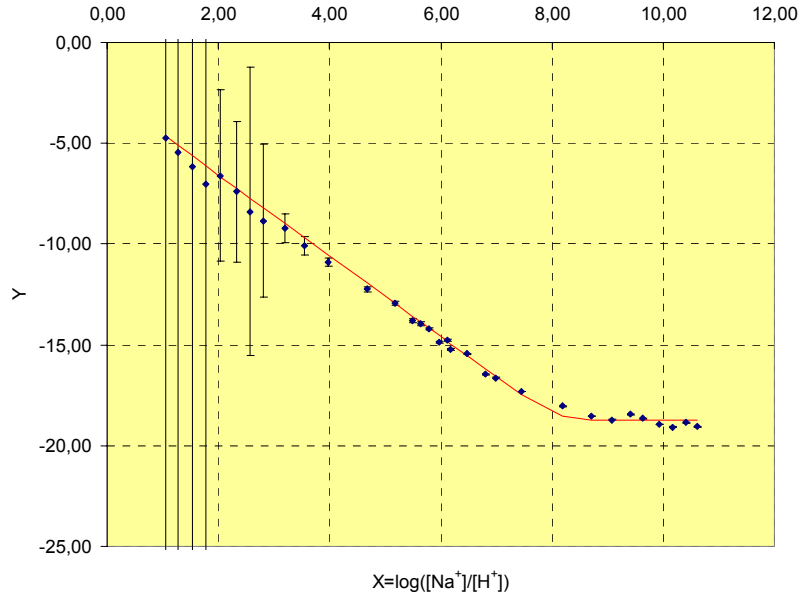


figure IV-5 : représentation en coordonnées transformées de la rétention de l'américium (III)

sur l'alumine  $\alpha$  
$$Y = \log \left( \frac{K_d \alpha [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} \right)$$

On remarque une grande similitude entre les deux graphiques. Ceci est dû au fait que quel que soit le type de site considéré dans un premier temps (acide ou basique), nous sommes obligés d'imposer des constantes de sélectivité pour les ions chlorure ou sodium très faibles. En conclusion, il semblerait que le site concerné par la rétention de ce cation trivalent à l'état de trace est un site sous forme  $\equiv\text{AlOH}$  sur l'intégralité du domaine de pH.

Etant donné cette première conclusion, nous nous trouvons dans l'incapacité de déterminer les espèces hydroxydes adsorbées sur l'alumine  $\alpha$ . En effet, dans ces conditions, le terme au dénominateur traduisant l'état du site d'adsorption est constant et égal à 1. Les deux modélisations sont par conséquent équivalentes. Par contre, il nous est possible de mettre en évidence l'adsorption du complexe chlorure  $\text{AmCl}_2^+$  sans pour autant estimer la constante de complexation. Seul le produit  $K_{\text{AmCl}_2} \cdot C_e$  est possible à atteindre.

Nous avons représenté dans la figure ci-dessous (figure IV-6), le logarithme décimal du coefficient de distribution ainsi de l'incertitude associée à la modélisation. Cette dernière est calculée en propageant l'imprécision associée à chaque paramètre intervenant dans le modèle (paramètres de régression, constantes thermodynamiques de chimie en solution).

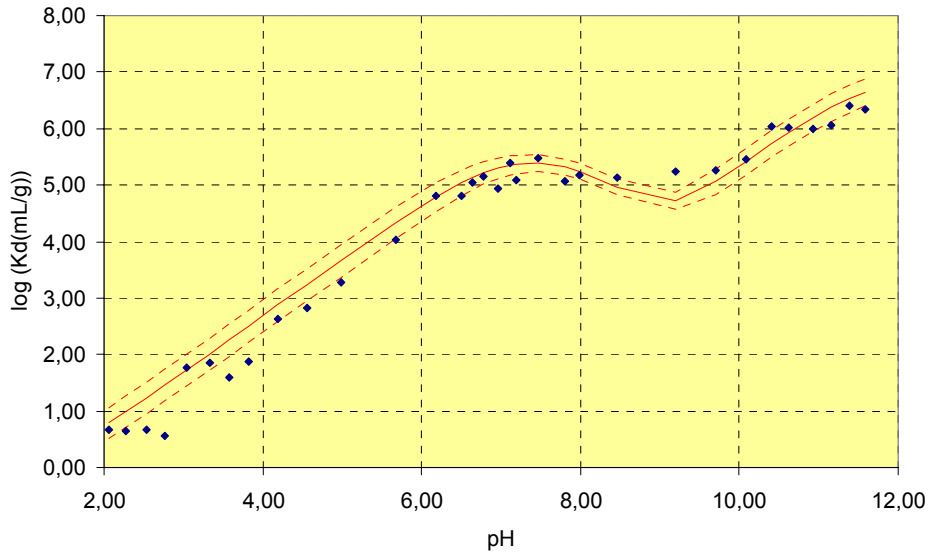


figure IV-6 : logarithme du coefficient de distribution de l'américium (III) sur l'alumine  $\alpha$  en fonction du pH ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ )

Les paramètres suivants ont donc été utilisés afin de rendre compte du comportement de l'américium (III) sur l'alumine  $\alpha$  :

$$\log\left(\sum_{p=0}^2 K_{\text{Am}(\text{OH})_p}^* (\text{Ce})^{3-p}\right) = -18,75 \pm 0,12$$

$$\log(K_{\text{Am}(\text{Cl})_2}^* \text{Ce}) = 1,83 \pm 0,07$$

Remarque : en aucun cas ces résultats signifient que l'espèce  $\text{AmCl}^{2+}$  n'est pas retenue par la surface. Les seules conclusions que nous pouvons tirer de cette étude sont que cette espèce n'est pas nécessaire pour expliquer la rétention : ce n'est donc pas l'espèce majoritairement adsorbée dans nos conditions.

Afin de confirmer les conclusions de cette étude, il serait nécessaire de remplacer le sel de fond  $\text{NaCl}$  par  $\text{NaClO}_4$ . En effet les ions perchlorate sont connus pour ne pas complexer les cations en solution. Ils nous permettraient donc d'expliquer la rétention que par les espèces hydroxydes ou l'ion « aquo ».  $\text{NaCl}$  a dû être utilisé dans cet étude du fait que nous ne connaissions pas le site concerné par la rétention. Il nous fallait donc utiliser un sel dont nous connaissions le comportement vis-à-vis du solide.

## B. Milieu complexant acétate, oxalate et carbonate

Afin de mieux interpréter l'effet du complexant sur la rétention de l'américium (III), il est indispensable de parfaitement contrôler la chimie en solution afin que seule la concentration du complexant varie. On peut alors en déduire que toute modification de la

réétention est due au ligand organique. Dans le cas qui nous intéresse, nous utilisons ces derniers comme tampon afin d'imposer le pH du milieu.

Les conditions opératoires choisies pour ces études sont telles que la perte de complexant organique occasionnée en solution par sa réétention sur le solide est négligeable devant la quantité introduite. Cette perte est de toute façon prise en compte en utilisant les données de sorption définies dans la partie précédente.

## 1) Milieu acétate

### (a) Conditions expérimentales

Les études en milieu acétate ont été réalisées à des pH proches du pKa. Les concentrations totales en acétate varient de  $10^{-3}M$  à  $1M$ . Elles ont été choisies à l'aide des constantes de complexation sélectionnées précédemment pour observer l'influence des différentes espèces présentes en solution (figure IV-7).

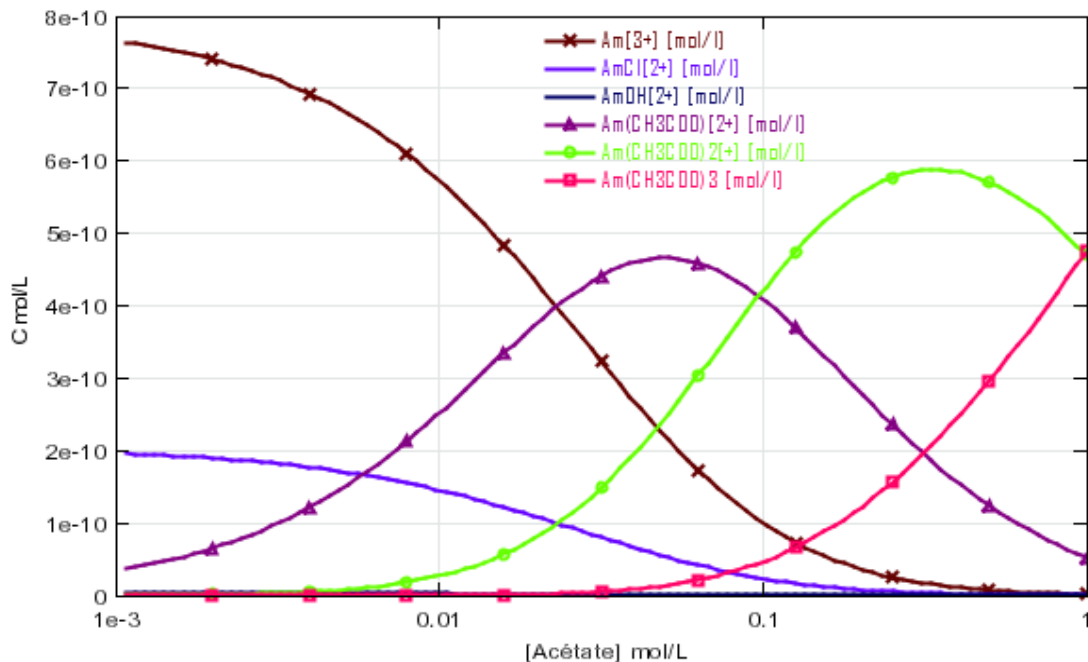


figure IV-7 : répartition des espèces de l'américium (III) en solution en présence d'acétate

( $T=22^{\circ}C$  ;  $pH=4,6$  ;  $NaCl 0,1M$  ;  $[Am]_T=10^{-9}M$ )

données thermodynamiques utilisées : tableaux IV-2 et IV-3

### (b) Résultats expérimentaux

Le logarithme du coefficient de partage des ions américium (III) est présenté dans la figure IV-8. On remarque donc que la présence d'acétate ne provoque pas de désorption du cation avant une concentration totale ajoutée de l'ordre de  $10^{-2}M$ . Etant donné le diagramme de spéciation représenté en figure IV-7, on peut s'attendre à ce que le premier complexe acétate  $Am(CH_3COO)^{2+}$  ne s'adsorbe. En effet, on constate une allure de décroissance de la

rétenion en fonction de la concentration totale en acétate similaire à celle de l'apparition de ce cation en solution. Tout de même, pour des concentrations totales supérieures à 0,1M, le coefficient de partage semble marquer une inflexion. Or ceci correspond à une concentration majoritaire en  $\text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ . On peut donc supposer que cette espèce quant à elle s'adsorbe à la surface de l'alumine.

De plus on observe une continuité dans le comportement de rétenion qui nous indique que le site concerné à la fois en présence et en absence d'acétate est le même. C'est donc un site sur lequel nous n'avons pas à gérer la compétition avec les ions présents dans la solution autre que l'américium (III).

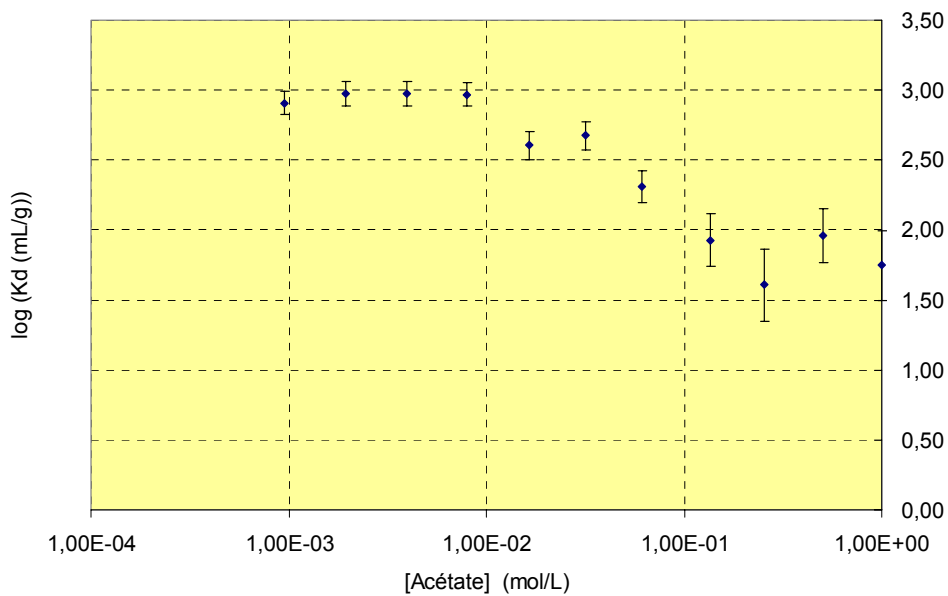
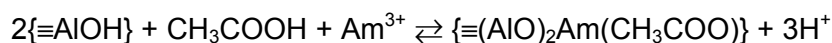


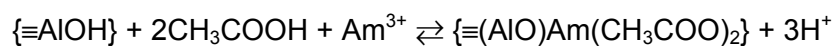
figure IV-8 : rétenion de l'américium (III) en présence d'acétate  
( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $\text{NaCl}$  0,1M ;  $\text{pH}=4,6$  ;  $\text{Am(III)}$  en trace ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=5\text{g/L}$ )

### (c) Modélisation

Si on définit les équilibres de rétenion suivants :



$$K_{\text{AmAc}} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_2\text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})\}][\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3 f_{\text{AmAc}}}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^2 [\text{CH}_3\text{COOH}] \gamma_{\text{Am}} \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 f_{\text{AlOH}}}$$



$$K_{\text{AmAc}2} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})\text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})_2\}][\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3 f_{\text{AmAc}2}}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}] [\text{CH}_3\text{COOH}]^2 \gamma_{\text{Am}} \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 f_{\text{AlOH}}}$$

$[\{X\}]$  : concentration de l'espèce X en phase solide en mmol/g

$[X]$  : concentration de l'espèce X en phase aqueuse en mol/L

$\gamma_X$  : coefficient d'activité de X en phase aqueuse

$f_X$  : coefficient d'activité de X en phase solide

On pose  $[Am]_{sol} = \alpha \cdot [Am^{3+}]$  avec  $[Am]_{sol}$  : concentration totale en solution de l'américium (III)

$$\frac{K_d \alpha_{Am} [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} = \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)_p}^* (Ce)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)_k}^* (Ce)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k + \sum_{j=1}^2 K_{AmAc_j}^* (Ce)^{3-j} [CH_3COOH]^j \gamma_{CH_3COOH}^j$$

$K_{Am(OH)_p}^*$  ( $0 \leq p \leq 2$ ) et  $K_{Am(Cl)_k}^*$  ( $1 \leq k \leq 2$ ) sont les constantes thermodynamiques définies dans le paragraphe II-A-3-a.

$$\text{On sait également que } [CH_3COOH] = \frac{[Acétate]_T [H^+]}{\alpha_{Ac} K_a}$$

On en déduit alors :

$$\frac{K_d \alpha_{Am} [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} = \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)_p}^* (Ce)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)_k}^* (Ce)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k + \sum_{j=1}^2 K_{AmAc_j}^* (Ce)^{3-j} \left( \frac{[Acétate]_T [H^+]}{\alpha_{Ac} K_a} \right)^j \gamma_{CH_3COOH}^j$$

Or comme seule la concentration d'acétate varie (pH et concentration en ions chlorure fixés), les deux premiers termes de l'addition sont constants. En conclusion, si on réalise un changement de variable judicieux, on peut mettre en évidence la valeur de j. On pose donc :

$$Y = \log \left( \frac{K_d \alpha_{Am} [H^+]^3 \gamma_H^3}{\gamma_{Am}} \right)$$

$$X = \log \left( \frac{[Acétate]_T [H^+]}{\alpha_{Ac} K_a} \right)$$

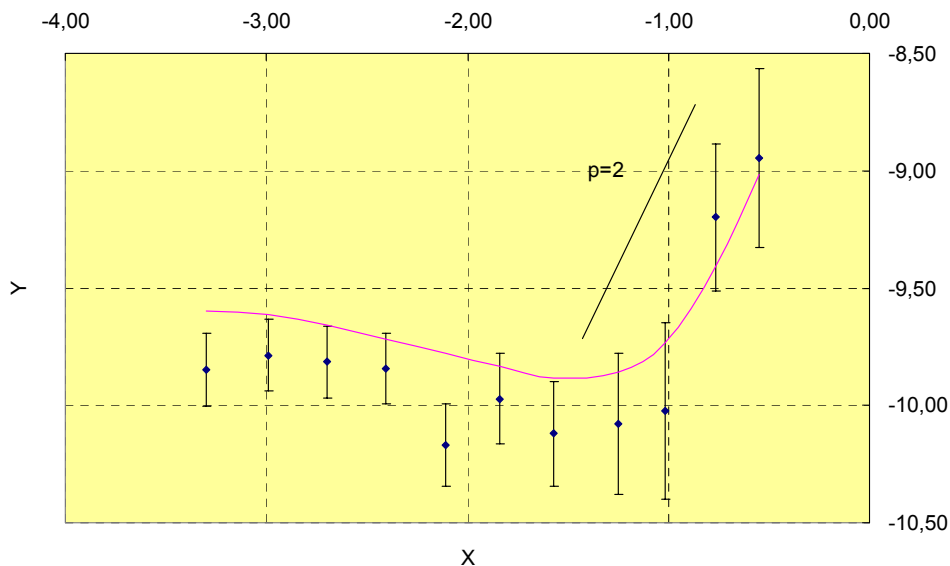


figure IV-9 : coordonnées transformées de la rétention de l'américium (III) sur l'alumine  $\alpha$  en présence d'acétate ( $T=22^\circ C$  ;  $NaCl=0,1M$  ;  $pH=4,6$  ;  $Am(III)$  trace ;  $[Al_2O_3]=5g/L$ )

On constate donc, sur la figure IV-9, à forte concentration en acétate une pente de 2 traduisant la rétention du complexe  $\text{Am}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$  sur l'alumine  $\alpha$ . Néanmoins, on constate que la sorption du premier complexe n'est quant à elle pas significative. Il serait judicieux de mener cette étude avec des concentrations en chlorure de sodium plus faibles afin d'observer le comportement du premier complexe vis-à-vis de la surface. En effet, les résultats obtenus ne nous permettent que de donner une valeur maximale de la constante envisagée si effectivement celle-ci s'adsorbe ( $\log K^*_{\text{AmAc}}\text{Ce}^2 \leq -9$ ).

A partir de ces résultats, on peut modéliser le logarithme décimal du  $K_d$  de l'américium (III) en présence d'acétate ainsi que les courbes de confiance associées (figure IV-10). On remarque une divergence entre les points expérimentaux et la courbe théorique à concentration en acétate élevée dans le cas où l'on ne considère qu'une simple complexation en solution (courbe noire).

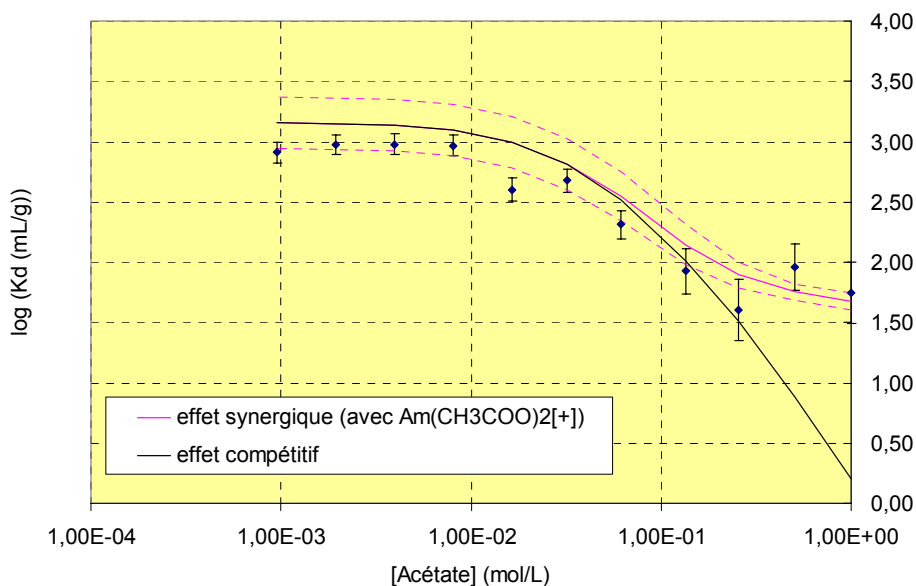


figure IV-10 : représentation du coefficient de distribution en fonction de la concentration en acétate dans le milieu ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $\text{NaCl}$  0,1M ;  $\text{pH}=4,6$  ;  $\text{Am(III)}$  en trace ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=5\text{g/L}$ )

## 2) Milieu oxalate

### (a) Conditions expérimentales

Pour le milieu oxalate, nous nous sommes placés à une valeur de pH proche du deuxième pKa. En effet, dans ces conditions, le milieu est tamponné et la rétention est suffisante pour ne pas générer des erreurs importantes sur les résultats expérimentaux. De plus, les concentrations en oxalate, tout comme pour l'acétate, ont été définies afin d'observer l'effet de chacun des complexes formés en solution (figure IV-11).

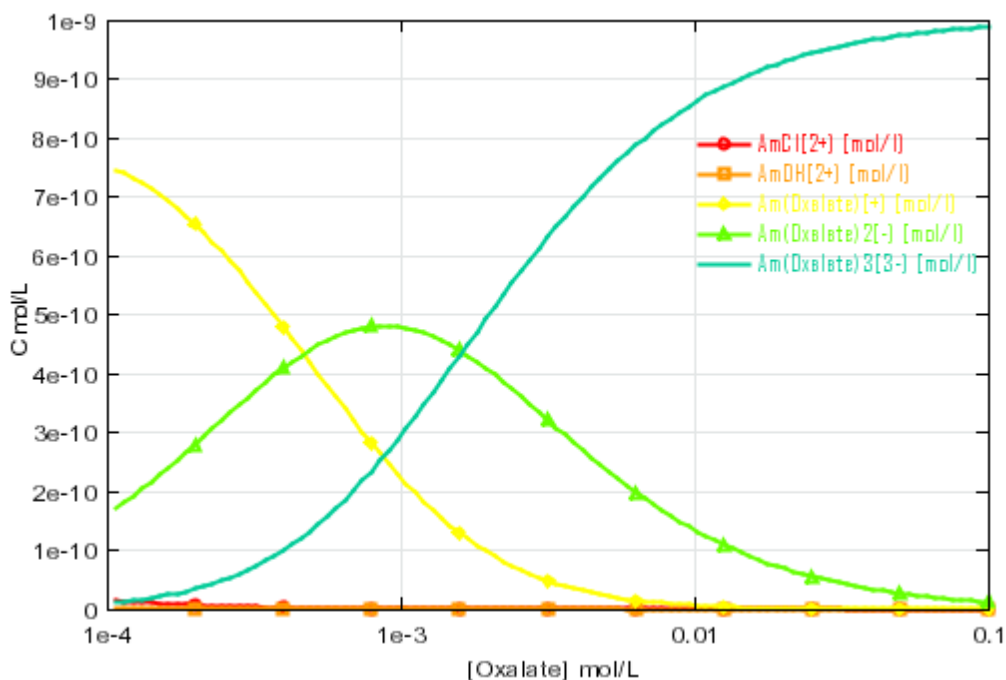


figure IV-11 : répartition des espèces de l'américium (III) en présence d'oxalate  
 (T=22°C ; pH=4,2 ; NaCl 0,1M ; [Am(III)]=10<sup>-9</sup>M)  
 données thermodynamiques utilisées : tableaux IV-2 et IV-4

Remarque : il est difficile de travailler à des concentrations totales en oxalate plus faibles. En effet, l'erreur sur la concentration devient importante et le complexant ne fait plus tampon. Et si on tente de diminuer le pH de la solution pour diminuer les constantes apparentes de complexation, la rétention de l'américium (III) sur l'alumine devient faible et l'incertitude associée aux résultats expérimentaux grande.

### (b) Résultats expérimentaux

On constate bien dans la figure IV-12 que l'oxalate a un effet synergique important vis-à-vis de l'américium (III). En effet, ce complexant provoque une augmentation de près de deux ordres de grandeur sur la valeur du coefficient de partage pour une solution de pH=4,2 et des concentrations en oxalate peu élevées. Il est donc indispensable de prendre en compte des espèces oxalate d'américium (III) adsorbées pour prévoir le comportement d'un système.

La continuité dans le comportement du cation est dans ce cas moins évident que pour l'acétate. Pour simplifier le système, on considèrera dans un premier temps que la rétention a lieu sur le même site que précédemment. On vérifiera alors si on est capable de modéliser l'ensemble du comportement.



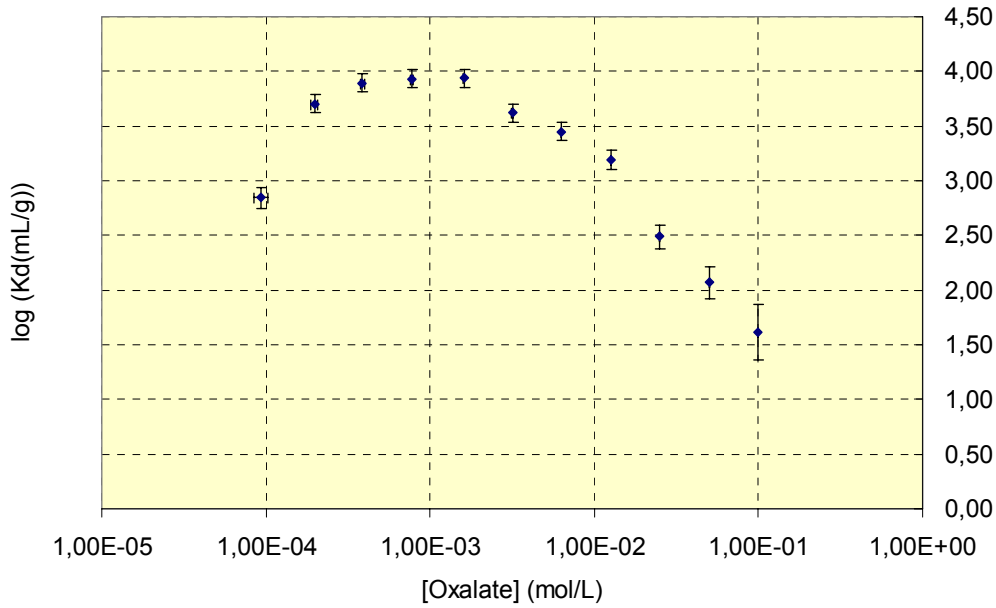
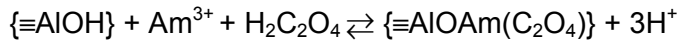


figure IV-12 : rétention de l'américium (III) en présence d'oxalate  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,2$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$  ;  $\text{Am(III)}$  en trace ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$ )

### (c) Modélisation

Contrairement au cas de l'acétate, seule une espèce est susceptible de s'adsorber en formant un complexe de coordination cationique :



$$K_{\text{AmOx}} = \frac{[\{\equiv\text{AlOAm}(\text{C}_2\text{O}_4)\}][\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3 f_{\text{AmOx}}}{[\text{Am}^{3+}][\{\equiv\text{AlOH}\}][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \gamma_{\text{Am}} \gamma_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} f_{\text{AlOH}}}$$

$\{X\}$  : concentration de l'espèce X en phase solide en mmol/g

$[X]$  : concentration de l'espèce X en phase aqueuse en mmol/L

De la même façon que pour le système Am(III)/alumine/acétate, on peut montrer :

$$K_d = \frac{\gamma_{\text{Am}}}{\alpha_{\text{Am}}[\text{H}^+]^3 \gamma_{\text{H}}^3} \left( \sum_{p=0}^2 K_{\text{Am(OH)}_p}^* (\text{Ce})^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{\text{Am(Cl)}_k}^* (\text{Ce})^{3-k} [\text{H}^+]^k [\text{Cl}^-]^k \gamma_{\text{Cl}}^k \gamma_{\text{H}}^k + K_{\text{AmOx}}^* (\text{Ce}) \left( \frac{[\text{Oxalate}]_T [\text{H}^+]^2}{\alpha_{\text{Ox}} K_{a1}^* K_{a2}^*} \right) \gamma_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right)$$

Etant donné qu'une seule espèce est susceptible d'être retenue à la surface du solide, une simple modélisation du coefficient de partage est suffisante pour déterminer les propriétés de rétention de l'américium (III) en présence d'oxalate.

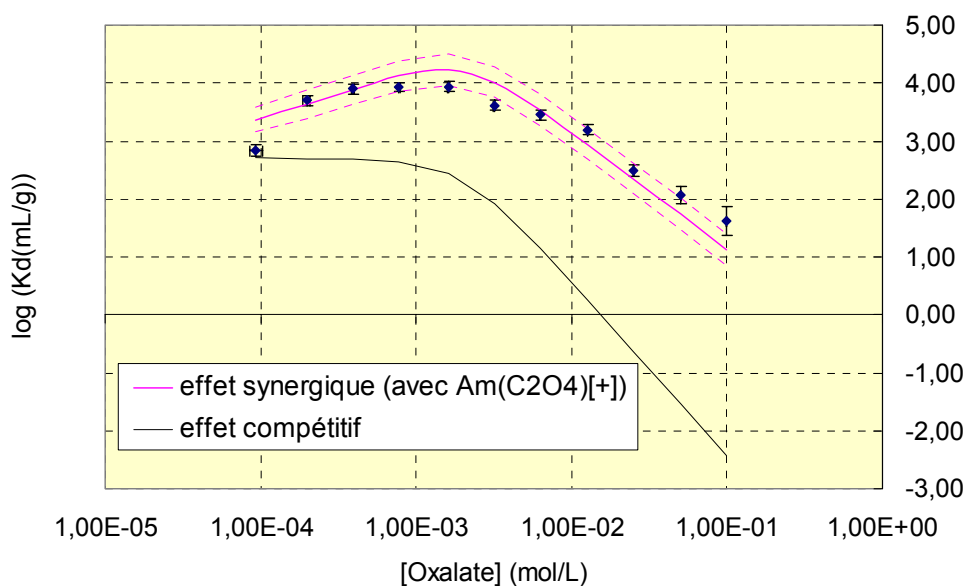


figure IV-13 : modélisation de la rétention de l'américium (III) en présence d'oxalate  
 (T=22°C ; pH=4,2 ; NaCl 0,1M ; Am(III) en trace ; [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=10g/L)

Cette fois il semble encore évident qu'il faille considérer un complexe Am(III)-oxalate pour expliquer les résultats expérimentaux. En effet, on constate qu'une simple complexation en solution envisagée (courbe noire) diminue fortement le coefficient de partage par rapport aux points expérimentaux, dès 10<sup>-3</sup>M en concentration totale d'oxalate.

### 3) Milieu carbonate

#### (a) Conditions expérimentales

Comme pour l'acide oxalique, l'acide carbonique possède deux pKa. Il va donc falloir trouver des conditions, telles que les différents complexes vont se succéder en fonction de la concentration totale en carbonate à pH fixé.

Les conditions décrites dans la figure IV-14 semblent être les plus adaptées pour voir l'effet successif des différents complexes américium (III)/carbonate.

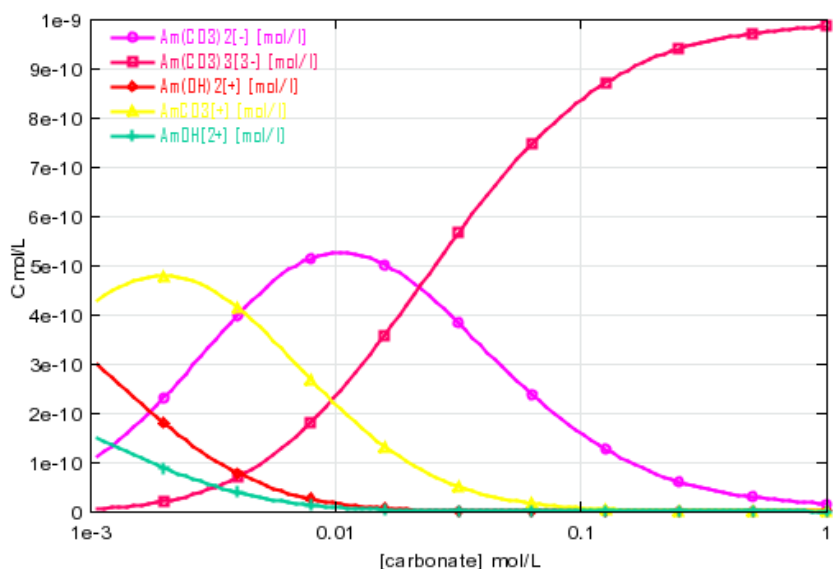


figure IV-14 : répartition des espèces de l'américium (III) en présence de carbonate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$  ;  $[\text{Am(III)}]=10^{-9}\text{M}$ ) ; données thermodynamiques utilisées : tableau IV-2

**(b) Résultats expérimentaux**

On constate que pour des concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  en carbonate totale, le coefficient de partage de l'américium (III) entre la phase aqueuse et le solide ne diminue pas de façon significative (figure IV-15). Par contre, pour des teneurs en solution plus élevées, on observe une diminution notable de ce paramètre (figure IV-15). On peut donc penser, en comparant ces résultats expérimentaux avec le diagramme de spéciation reporté ci-dessus (figure IV-14), que le complexe cationique est retenu à la surface du solide et que ceux de degré plus élevés provoquent la désorption de l'américium (III).

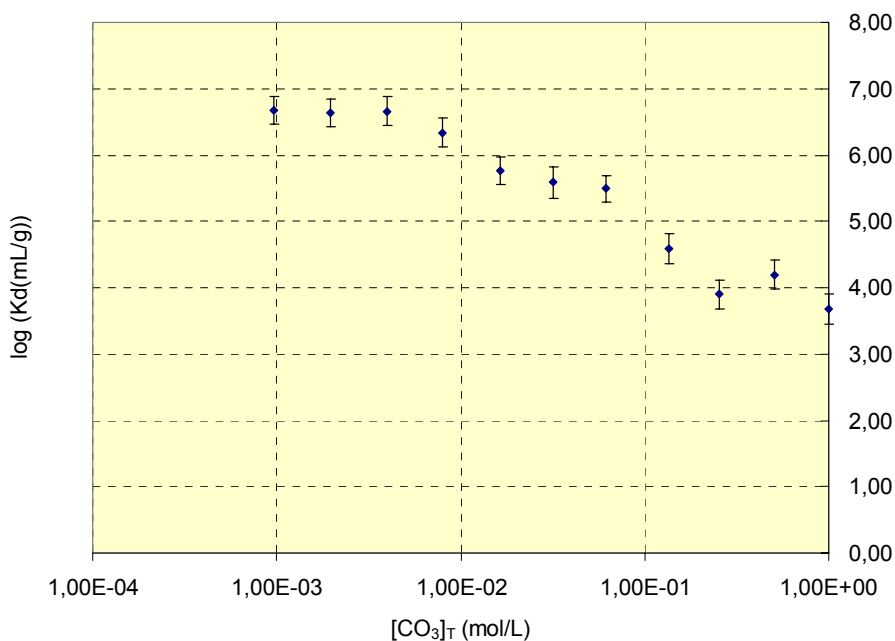
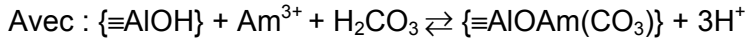


figure IV-15 : rétention de l'américium (III) en présence de carbonate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=8,33$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$  ;  $\text{Am(III)}$  en trace ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

(c) **Modélisation**

On démontre de la même façon que pour l'oxalate que :

$$K_d = \frac{\gamma_{Am}}{\alpha_{Am}[H^+]^3 \gamma_H^3} \left( \sum_{p=0}^2 K_{Am(OH)p}^* (Ce)^{3-p} + \sum_{k=1}^2 K_{Am(Cl)k}^* (Ce)^{3-k} [H^+]^k [Cl^-]^k \gamma_{Cl}^k \gamma_H^k + K_{AmCO_3}^* (Ce) \left( \frac{[Carbonate]_T [H^+]^2}{\alpha_{CO_3} K_{a1} K_{a2}} \right) \gamma_{CO_3} \right)$$



$$K_{AmCO_3} = \frac{[\{ \equiv AlOAm(CO_3) \}] [H^+]^3 \gamma_H^3 f_{AmCO_3}}{[Am^{3+}] [\{ \equiv AlOH \}] [H_2CO_3] \gamma_{Am} \gamma_{H_2CO_3} f_{AlOH}}$$

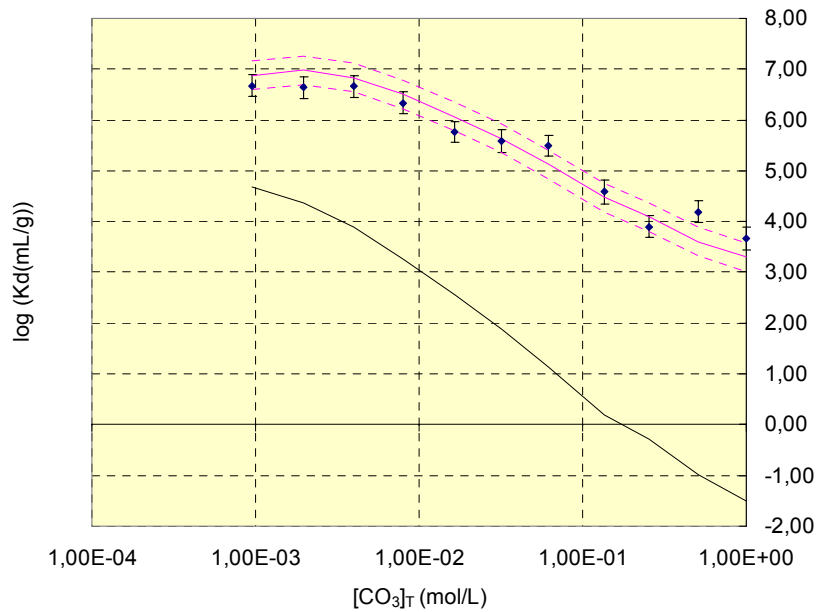


figure IV-16 : modélisation de la rétention de l'américium (III) en présence de carbonate (T=22°C ; pH=8,33 ; NaCl 0,1M ; Am(III) en trace ; [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=1g/L)

**C. Conclusion sur le comportement général de l'américium (III)**

Maintenant que le comportement de l'américium (III) a été interprété et modélisé dans différentes conditions expérimentales. Il nous est possible de faire un récapitulatif sur l'ensemble du système Am(III)/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/complexant. Le tableau ci-dessous donne les réactions envisagées ainsi que les constantes thermodynamiques de rétention associées et leur incertitude (les concentrations en solution sont exprimées en mol/L et celles adsorbées en mmol/g).

Tableau IV-5 : propriétés de rétention de l'américium (III) sur alumine  $\alpha$

Réactions	Log $K_{i,Ce}$
$\{AlOH\} + Am^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons \{(AlO)AmCl_2\} + 2H^+$	1,83±0,07
$\{AlOH\} + 2CH_3COOH + Am^{3+} \rightleftharpoons \{(AlO)Am(CH_3COO)_2\} + 3H^+$	-7,99±0,33
$\{AlOH\} + Am^{3+} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons \{AlOAm(C_2O_4)\} + 3H^+$	-0,82±0,09
$\{AlOH\} + Am^{3+} + H_2CO_3 \rightleftharpoons \{AlOAm(CO_3)\} + 3H^+$	-9,96±0,09

Les résultats thermodynamiques concernant les complexes hydroxyde de l'américium (III) ne sont pas accessibles. En effet, comme le site concerné par la rétention ne présente pas de propriétés acide-base sur le domaine de pH, il est impossible d'avoir accès à ces données. Par contre, si on est capable de déterminer ce site, on a alors accès aux constantes thermodynamiques de rétention.



**Chapitre V**  
**Rétention de l'euporium (III) sur**  
**l'alumine  $\alpha$**





Nous nous intéressons maintenant à un lanthanide trivalent, l'euporium (III). En effet, plusieurs raisons nous ont amené à choisir ce cation dans le cadre de notre étude. Tout d'abord, il est souvent utilisé comme analogue chimique de l'américium (III). Ensuite il possède des propriétés de fluorescence exploitables en spectroscopie laser à résolution temporelle. Enfin un isotope stable de ce cation nous permet de l'utiliser en spectroscopie XPS réalisée en laboratoire non équipé pour recevoir des échantillons radioactifs.

## **I. Chimie en solution**

### **A. Les complexes hydroxydes**

Contrairement à l'américium (III), l'euporium (III) n'a pas fait l'objet d'une critique des données thermodynamiques obtenues par les différents auteurs. Les constantes ne sont donc pas certifiées.

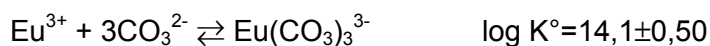
Même si les auteurs sont unanimes pour affirmer que ce cation forme des complexes mononucléaires de stœchiométrie 1:1 à 1:4 avec les ions hydroxyde, la dispersion même faible des constantes thermodynamiques provoque une répartition des espèces de l'euporium très variable en fonction du pH (même le coefficient de Ringböm  $\alpha_{Eu(H)}$ , seule valeur directement mesurable, varie de façon non négligeable). On peut même noter que Bernkopf et al. ([**Bernkopf, 1984**]) proposent des complexes hydroxydes polynucléaires,  $Eu_2(OH)_2^{4+}$  et  $Eu_3(OH)_4^{5+}$  que nous ne considérerons pas dans notre étude. En effet, ces espèces ont été avancées pour expliquer une légère divergence entre les points expérimentaux et la courbe modèle de la solubilité de  $Eu(OH)_3$ . Or cet écart est observé dans des domaines de pH proches de la neutralité (domaines où les mesures de pH sont les plus incertaines) et sur un seul composé solide. Il est très difficile de prouver l'existence de complexes polynucléaires solubles en n'étudiant la solubilité que d'un seul composé.

En conclusion, les données sélectionnées pour ce travail sont celles de Curti ([**Curti, 2000**]) et Hummel et al. ([**Hummel, 2002**]). Ces auteurs ont réalisé un travail comparable à celui de l'OCDE sur l'euporium en présence de divers complexants inorganiques. Même si son travail n'est pas complet à cause d'un certain manque de données (essentiellement sur les complexes hydroxydes), il est suffisamment critique et de bonne qualité pour que l'on sélectionne ce travail. Les données concernant notre travail sont donc rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-1 : constantes thermodynamiques de complexation de l'euporium (III)

réactions	Log K° (I=0 ; T=25°C)
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7,64±0,04
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15,10±0,20
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23,70±0,10
$\text{Eu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-36,20±0,50
$\text{Eu}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}^{2+}$	1,10±0,20
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}_2^+$	1,50±0,50
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{EuCO}_3^+$	8,10±0,20
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12,10±0,30
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+$	-14,90±0,60
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3\text{H}^+$	-17,60±0,80
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr}) \rightleftharpoons 2\text{Eu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	-35,00±0,30
$\text{EuOHCO}_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	-21,70±0,10

A ces constantes, nous avons ajouté une constante extraite de la base EQ3/6 traduisant la complexation de l'euporium (III) par trois ions carbonate. Même si la valeur n'est pas certifiée, l'existence de cette espèce n'est pas remise en cause.



L'écart-type associée à cette constante a été choisie arbitrairement de façon à être homogène avec le reste des données.

A partir de ce jeu de constantes, on peut donc définir les conditions d'étude telles qu'il n'y ait aucun risque de précipitation.

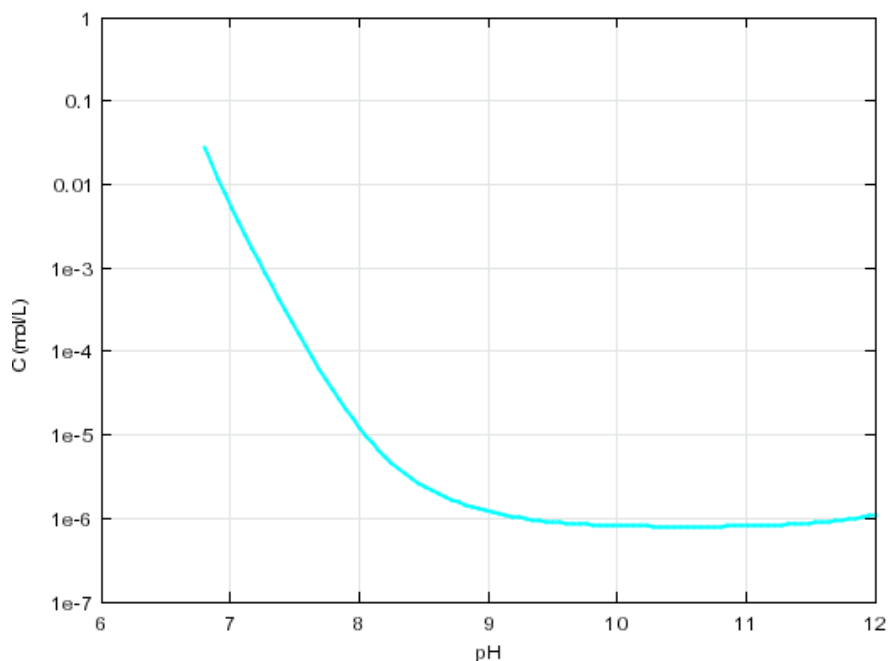


figure V-1 : solubilité de l'euporium (III) en fonction du pH de la solution  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$  ;  $[\text{CO}_3]_{\text{T}}=10^{-5}\text{M}$ )

En observant la courbe de solubilité de l'euporium (III), on constate des divergences de comportement non négligeables avec l'américium (III). On peut donc déjà se poser la question du bien fondé de l'analogie entre ces deux éléments.

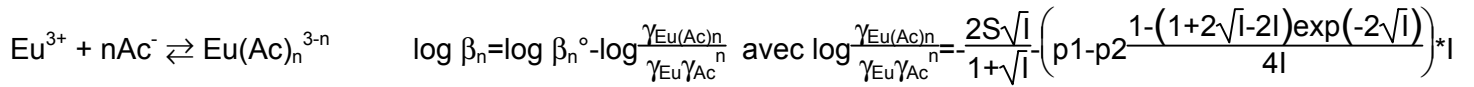
La solution de marquage utilisée pour les études est une solution d'euporium 152 (période de 13,5 années) contenant également de l'euporium naturel comme entraîneur. Pour cette raison, malgré la courte période du radionucléide, l'efficacité de comptage n'est pas celle attendue. Or la solution de marquage est issue d'un étalon à  $45\mu\text{g/mL}$  d' $\text{EuCl}_3$  pour une activité de  $6,80\text{MBq/mL}$ , soit environ  $2,3 \cdot 10^7\text{MBq/mol}$ . Par conséquent, pour une concentration de  $10^{-6}\text{M}$ , nous attendons des activités de l'ordre de  $20\text{kBq/mL}$ . Les activités introduites dans nos échantillons sont de l'ordre de 50 fois plus faibles. La précipitation de  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$  n'est donc pas envisageable.

## B. Les complexes organiques

### 1) Acétate

Les constantes de complexation de l'euporium (III) par les ions acétate ont fait l'objet de nombreuses études dans des conditions diverses. Mais si la première et la deuxième constante ont été déterminées dans diverses conditions, seules deux études ont permis de mettre en évidence le complexe 1:3 et de déterminer la constante thermodynamique associée.

En ce qui concerne les deux premières réactions de complexation, elles ont été compilées et exploitées de la même façon que les travaux de ces différents auteurs ([Busey, 1976], [Mesmer, 1989], [Patterson, 1982], [Patterson, 1984]). C'est-à-dire que nous avons défini la constante thermodynamique apparente de la façon suivante pour une température donnée :



S est le coefficient de Debye-Huckel (voir chapitre II).

p1, p2 : paramètres de régression du modèle

A partir de cette formule, nous avons pu compiler les constantes thermodynamiques retenues (tableau V-2), et ainsi déterminer les différents paramètres (log β°, p1, p2).

Tableau V-2 : constantes thermodynamiques de complexation de l'euprium (III) par l'acétate à 25°C

Force ionique	log β <sub>1</sub>	log β <sub>2</sub>	référence
NaClO <sub>4</sub> 0,5M	1,99±0,04	3,28±0,14	[Grenthe, 1962]
NaClO <sub>4</sub> 2M	1,90±0,05		[Choppin, 1970]
NaClO <sub>4</sub> 0,1M	2,13±0,05	3,64±0,12	[Martell, 1993]
NaClO <sub>4</sub> 0,1M	2,31±0,13	3,90±0,13	[Kolats, 1962]
NaClO <sub>4</sub> 1M	2,62±0,13	4,03±0,11	[Macero, 1965]
NaClO <sub>4</sub> 0,07M	1,90±0,03		[Manning, 1962]

Les résultats des deux modélisations sont présentés dans la figure suivante :

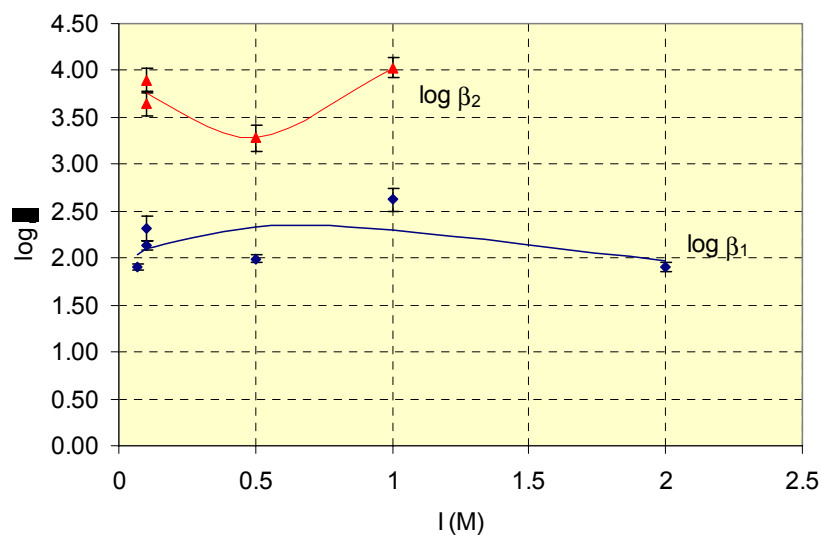


figure V-2 : modélisation des deux premières constantes de complexation de l'euprium (III) par l'acétate en milieu NaClO<sub>4</sub> (p<sub>1</sub>=0,51 et p<sub>2</sub>=2,57 pour β<sub>1</sub> ; p<sub>1</sub>=-3,30 et p<sub>2</sub>=-18,96 pour β<sub>2</sub>)

Les données bibliographiques concernant la troisième constante de complexation sont rares. Nous avons donc choisi la seule constante qui nous permettait une extrapolation à force ionique nulle par Davies. Les résultats retenus pour la suite de ce travail sont exposés ci-dessous.

$$\log \beta^{\circ}_1 = 1,75 \pm 0,31$$

$$\log \beta^{\circ}_2 = 4,32 \pm 0,31$$

$$\log \beta^{\circ}_3 = 5,50 \pm 0,31$$

Les incertitudes sur les constantes thermodynamiques correspondant aux complexes 1:2 et 1:3 ont été choisies arbitrairement égales à celles pour la première constante, étant donné notre incapacité à les déterminer expérimentalement.

## 2) Oxalate

Cette fois-ci, l'intégrale des constantes de complexation peut être traitée. En effet, les différents travaux menés par les auteurs nous donnent une variété de conditions et un nombre de jeu de données suffisant. Les données thermodynamiques sélectionnées pour cette modélisation sont présentées dans le tableau ci-dessous.

*Tableau V-3 : constantes thermodynamiques de complexation de l'euprium (III) par l'oxalate à 25°C*

Force ionique	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	Référence
NaClO <sub>4</sub> 1M	4,77±0,10	8,72±0,09	11,39±0,12	[Sekine, 1965]
NaClO <sub>4</sub> 1M	5,04±0,06	8,70±0,06	11,57±0,07	[Genthe, 1969]
NaClO <sub>4</sub> 0,5M	4,86±0,03	8,65±0,02		[Lyle, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,68M	4,89±0,02	8,70±0,03	11,20±0,05	[Cantrell, 1987]
NaClO <sub>4</sub> 0,95M	4,88±0,07	8,70±0,07		[Manning, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,1M		8,80±0,07	12,10±0,07	[Stary, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,061	5,31±0,07			[Manning, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,054	5,49±0,07			[Manning, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,052	5,43±0,07			[Manning, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,036	5,65±0,07			[Manning, 1966]
NaClO <sub>4</sub> 0,027	5,77±0,07			[Manning, 1966]

Les résultats de la modélisation sont présentés dans la figure ci-dessous :

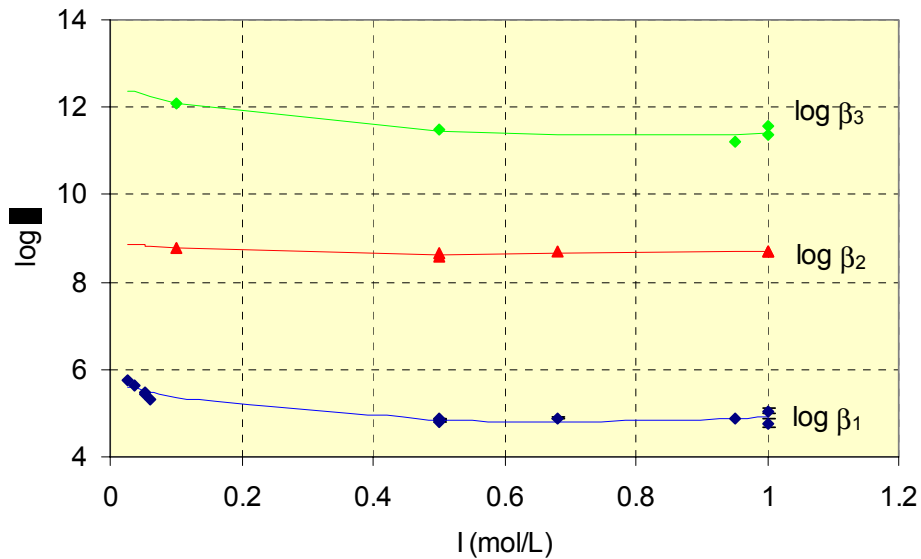


figure V-3 : modélisation des constantes de complexation de l'euprécium par l'oxalate en fonction de la force ionique ( $p_1=-1,18\pm0,38$ ,  $p_2=-11,24\pm1,86$  pour  $\beta_1$  ;  $p_1=-0,56\pm0,19$ ,  $p_2=-5,40\pm1,13$  pour  $\beta_2$  ;  $p_1=-0,91\pm0,54$ ,  $p_2=-11,45\pm3,25$  pour  $\beta_3$ )

Les résultats obtenus pour les trois constantes thermodynamiques à force ionique nulle sont les suivants :

$$\log \beta_1^\circ = 5,67 \pm 0,08$$

$$\log \beta_2^\circ = 8,82 \pm 0,09$$

$$\log \beta_3^\circ = 12,45 \pm 0,25$$

Dans la littérature, Paramonova et al. ([Paramonova, 1963]) ont également observé un complexe avec la forme monoprotonée de l'oxalate. Mais étant donné les conditions d'étude (force ionique élevée et pH très acide), on peut se demander si la divergence entre les points expérimentaux et la modélisation ne serait pas uniquement due aux difficultés à gérer les coefficients d'activité des espèces. Dans la suite de notre travail, nous ne retiendrons donc pas cette espèce. On note également que Grenthe et al. ([Grenthe, 1969]) ont mis en évidence un complexe 1:4 pour un milieu de force ionique 1M, à la fois par une technique d'extraction et de solubilité. La difficulté qui se présente à nous quant à l'utilisation de cette constante dans nos études est son extrapolation à d'autres forces ioniques. Étant donné ces problèmes et le fait que seul Grenthe et al. ont mis en évidence ce complexe, il ne sera pas retenu dans la suite de notre étude.

### 3) Carbonate

Les constantes thermodynamiques retenues pour le système europium (III)-carbonate sont celles sélectionnées par Hummel et al. ([Hummel, 2002]). En effet, il a déjà réalisé une compilation et une critique des différentes constantes déterminées par les auteurs.

## II. Etudes de rétention

L'europium étant un élément naturel, on peut mener une étude de rétention à la fois à l'état de trace (utilisation de radioisotope), mais également à des concentrations majeures afin de vérifier si le comportement est identique sur le tout le domaine de concentration.

### A. Etude en trace

#### 1) En absence de complexants organiques

##### (a) Résultats expérimentaux

Le logarithme du coefficient de partage traduisant la rétention de l'europium (III) sur l'alumine  $\alpha$  en fonction du pH, uniquement en présence du sel de fond NaCl, est représenté dans la figure V-4 ci-dessous.

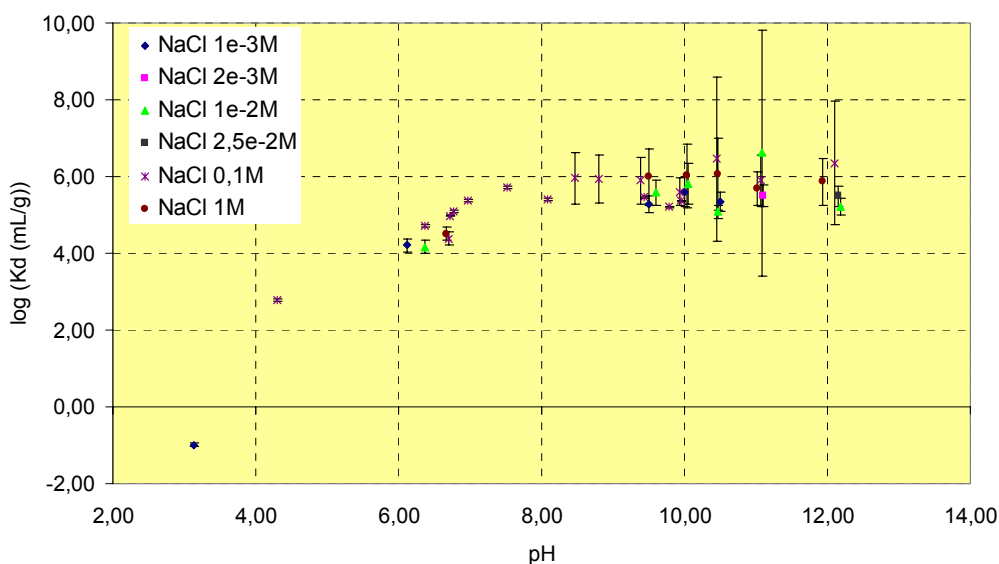


figure V-4 : logarithme du coefficient de partage en fonction du pH pour différentes forces ioniques ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  variant de 1g/L à 15g/L ; NaCl variant de  $10^{-3}$  à 1M)

On remarque dans cette étude que le partage de l'europium entre les deux phases ne semble pas varier en fonction de la concentration en chlorure de sodium dans le domaine étudié et pour un pH supérieur à 6. Ceci tenterait à confirmer les résultats obtenus sur

l'américium (III) : le site concerné par l'adsorption de ces deux cations, n'est pas un site possédant des propriétés acide-base sur le domaine de pH concerné.

Le profil d'adsorption semble très comparable à celui de l'américium (III). On peut donc s'attendre à avoir un comportement sensiblement identique, c'est-à-dire rétention des espèces hydroxyde et de  $\text{EuCl}_2^+$ . Même d'un point de vue quantitatif, la rétention des deux cations trivalents est très comparable ( $\log K_{d_{\max}} \approx 6$ ).

Si on compare nos résultats expérimentaux avec ceux présentés par Shiao et al. ([Shiao, 1981]), on remarque une grande similitude dans les résultats pour des conditions expérimentales voisines. En effet, cet auteur observe un logarithme de coefficient de partage de l'ordre de 6 en milieu neutre comparable à nos résultats. Il obtient également une pente comparable à celle observée dans ce travail en fonction du pH en milieu acide quelque soit la concentration en chlorure de sodium du milieu. En conclusion de tous ces points communs, on peut penser que l'euporium (III) s'adsorbe sur le même type de site dans le cas de notre alumine  $\alpha$  et de l'alumine chromatographique de ces auteurs.

### (b) Modélisation

Un changement de variable comparable à celui effectué dans le cas de l'américium (III) est réalisé pour l'euporium (III).

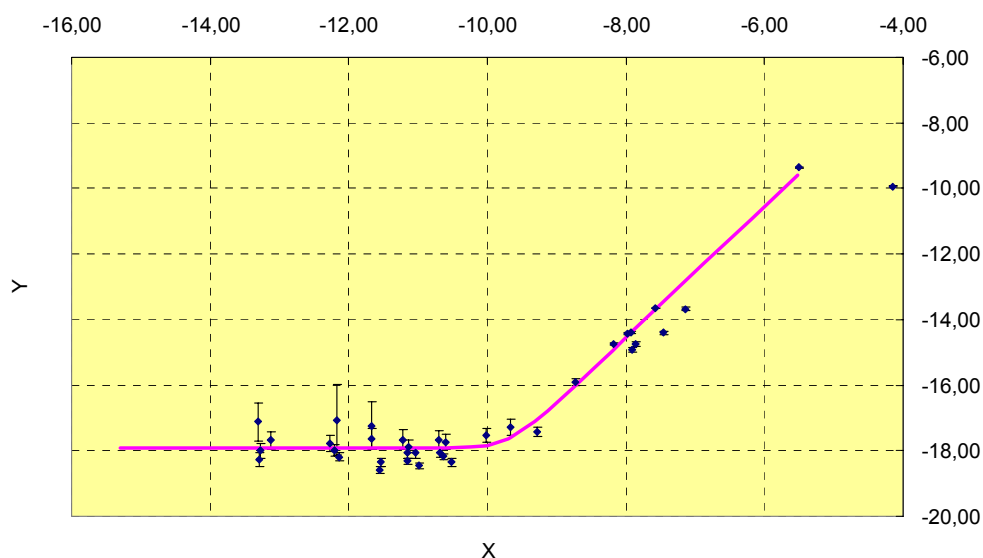


figure V-5 : représentation en coordonnées transformées de la rétention de l'euporium (III) en milieu NaCl variant de  $10^{-3}$  à 1M ( $T=22^{\circ}\text{C}$ , Eu(III) en trace)

Comme dans le cas de l'américium (III), ce changement de coordonnées nous permet de mettre en évidence la participation à la rétention du complexe  $\text{EuCl}_2^+$ . Cette représentation nous permet également de mettre en évidence l'adsorption de complexes hydroxyde sans pouvoir dire lesquels, ni donner leur constante thermodynamique de



réétention. La figure suivante représente le logarithme du coefficient de partage en fonction du pH de la solution surnageante ainsi que la modélisation associée.

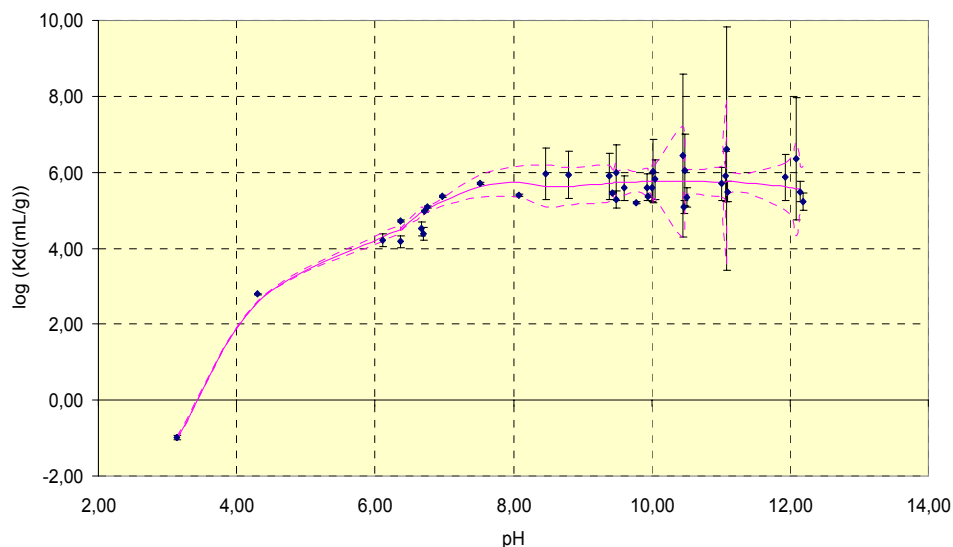


figure V-6 : coefficient de partage de l'europlum entre la solution de  $[NaCl]$  (variant de  $10^{-3}$  à  $1M$ ) et l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^{\circ}C$  ;  $Eu(III)$  en trace)

Les paramètres utilisés pour cette modélisation sont les suivants :

$$\log\left(\sum_{p=0}^2 K_{Eu(OH)_p}^* (Ce)^{3-p}\right) = -17,93 \pm 0,10$$

$$\log(K_{Eu(Cl)_2}^* Ce) = 1,44 \pm 0,14$$

Comme dans le cas de l'américium (III) , il peut sembler nécessaire de mener une étude à pH fixé en fonction de la concentration des chlorures en solution. On pourrait ainsi confirmer les propriétés de rétention du complexe  $EuCl_2^+$  mais également mettre en évidence une possible rétention de l'espèce  $EuCl^{2+}$ .

## 2) En présence de complexants organiques

Les conditions opératoires doivent être parfaitement définies afin de comprendre l'influence du complexant organique. Ainsi le pH et la concentration du sel de fond ne doivent pas varier.

### (a) Milieu acétate

#### (i) Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales doivent être choisies de façon à pouvoir observer l'influence de chacun des complexes. Pour cela, nous utilisons les constantes

thermodynamiques définies précédemment pour tracer le diagramme de spéciation de l'europlum (III) à pH fixé en fonction de la concentration totale en acétate.

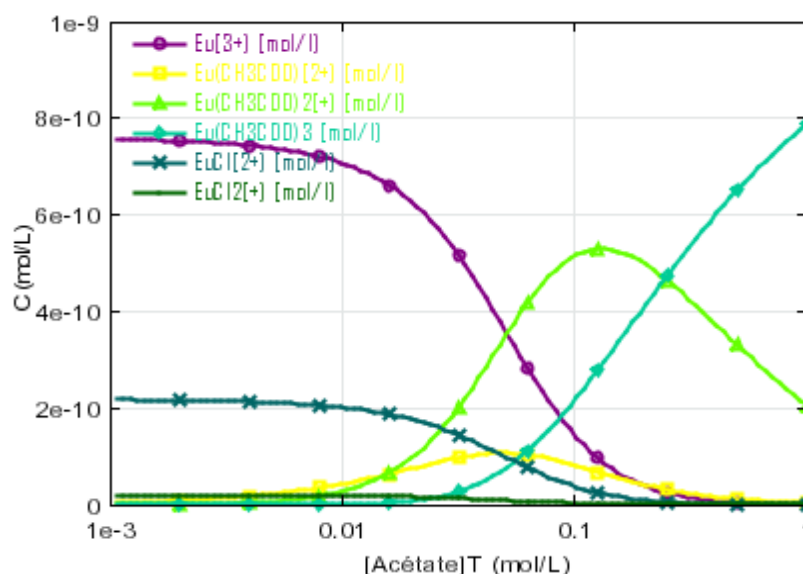


figure V-7 : diagramme de spéciation de l'europlum en fonction de la concentration totale d'acétate ( $T=22^{\circ}C$  ;  $[NaCl]=0,1M$  ;  $[Eu]_T=10^{-9}M$  ;  $pH=4,6$ )

On constate donc d'après ce diagramme, qu'on peut voir notablement l'effet du complexe  $EuAc_2^+$  dès que la concentration totale en acétate est supérieure à  $10^{-2}M$ . Par contre, on constate que, sauf si l'espèce  $EuAc_2^+$  adsorbée présente une grande affinité pour la surface, on risque de ne pas en observer l'influence. En effet, la spéciation relative de cette espèce en solution ne dépasse pas 10%.

## (ii) Résultats expérimentaux

Le coefficient de partage de l'europlum (III) entre la phase aqueuse et le solide est représenté dans la figure suivante (figure V-8). On constate une augmentation significative pour des concentrations totales en acétate supérieures à  $10^{-2}M$ . En rapprochant cette observation au diagramme de spéciation en phase aqueuse correspondant, on peut présumer que l'espèce responsable de cette augmentation est le complexe  $EuAc_2^+$  qui semble être retenu par la surface. Par contre le premier complexe ( $EuAc_2^+$ ) semble se sorber de façon moins forte sur la surface.

A cela il est important de noter que le  $K_d$  observé pour des concentrations totales en acétate de l'ordre de  $10^{-3}M$  (concentrations auxquelles la complexation est peu significative) est identique aux incertitudes prêtes à celui observé en absence d'acétate. Ceci tend à montrer que le site de fixation concerné est le même dans les deux cas.

La modélisation qui suit nous permettrait de vérifier l'importance des deux espèces adsorbées ainsi que l'incertitude liée aux paramètres de modélisation.

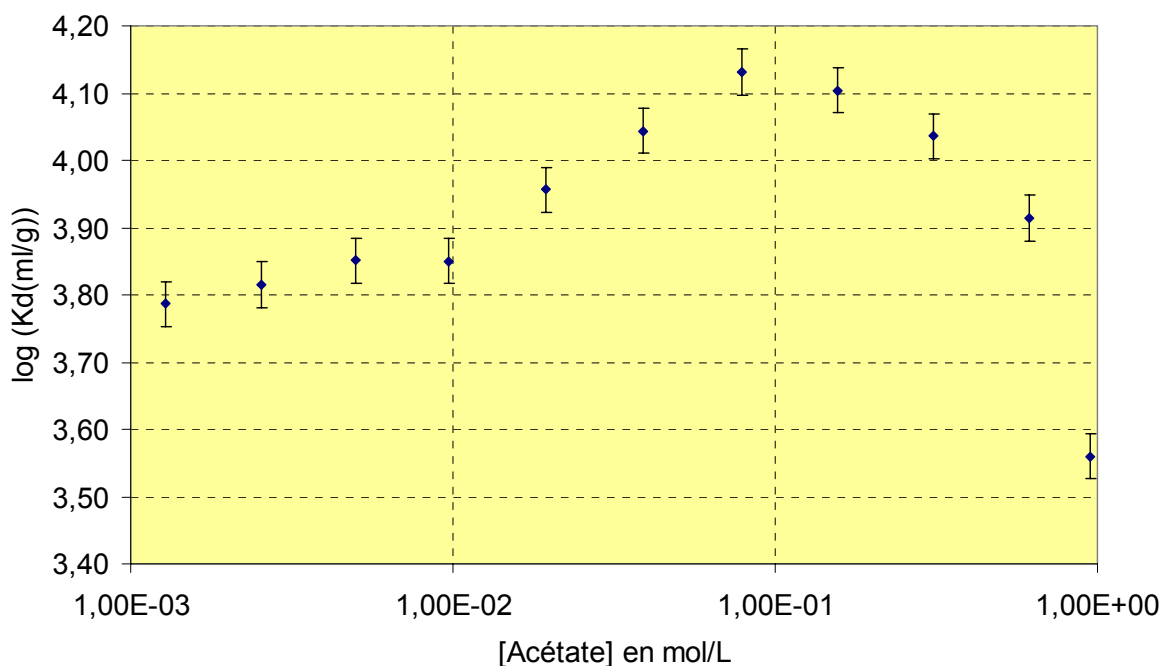


figure V-8 : représentation du coefficient de partage de l'euporium (III) en fonction de la concentration totale en acétate de la solution ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,7\pm 0,2$ )

### (iii) Modélisation

En réalisant le même changement de variable que dans le cas de l'américium (III), on aboutit à la représentation suivante. On constate donc que chacun des complexes cationiques de l'euporium est retenu à la surface du solide.

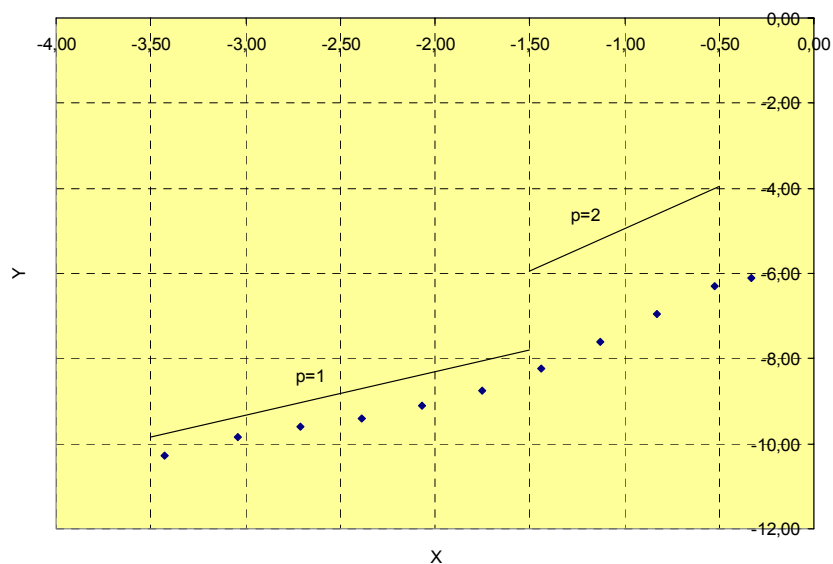


figure V-9 : coordonnées transformées X-Y de la rétention d'euporium (III) par l'alumine  $\alpha$  en présence d'acétate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,7\pm 0,2$ )

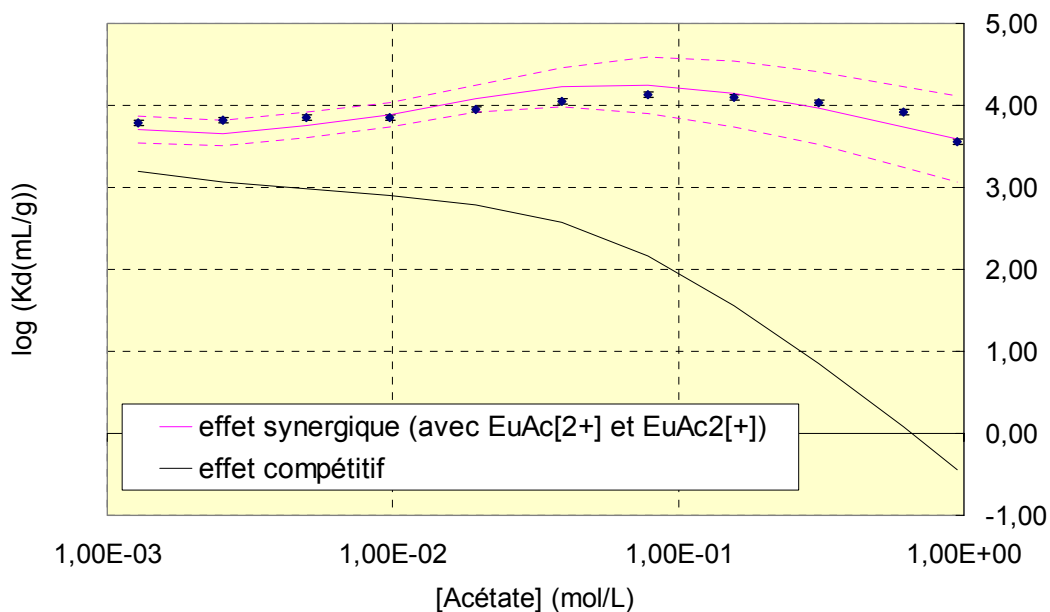


figure V-10 : modélisation du coefficient de partage de l'euprium (III) en fonction de la concentration totale en acétate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,7\pm 0,2$ )

On constate donc, d'après la figure V-10, que la modélisation des points expérimentaux diverge considérablement si on ne tient compte que de l'effet compétitif des ions acétate (courbe noire). Pour expliquer nos résultats, nous sommes tenus de considérer la rétention des deux premiers complexes d'acétate d'euprium (III) (courbe rose).

Les paramètres de la modélisation sont donc les suivants :

$$\log K_{\text{EuAc}} \cdot \text{Ce}^2 = -7,097 \pm 0,076$$

$$\log K_{\text{EuAc}_2} \cdot \text{Ce} = -5,441 \pm 0,069$$

On constate également une incertitude à forte concentration en acétate sur la modélisation qui ne semble pas due à la dispersion des points expérimentaux. En fait, ceci s'explique par les écart-types des différentes constantes thermodynamiques de complexation par l'acétate.

(b) **Milieu oxalate**

(i) **Conditions expérimentales**

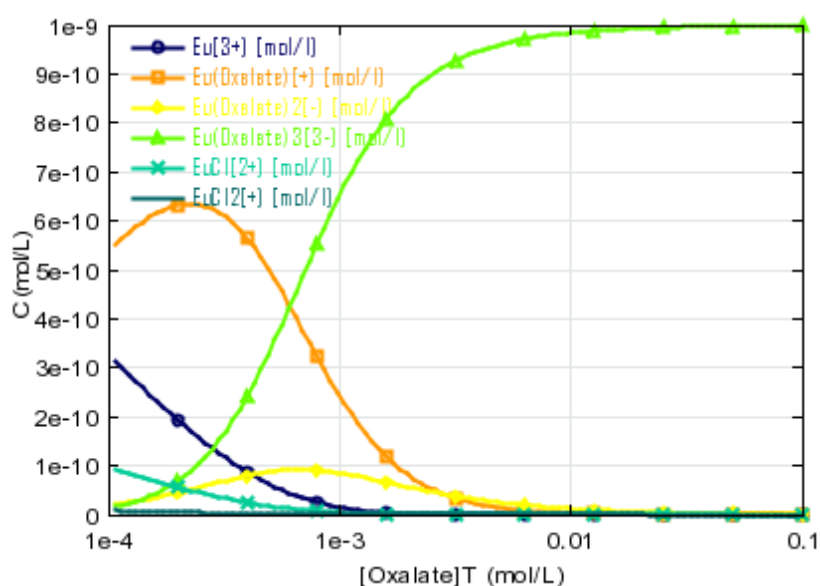


figure V-11 : diagramme de spéciation de l'euporium (III) en fonction de la concentration totale en oxalate du milieu ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $\text{pH}=4,25$ )

On constate qu'il est difficile de se placer dans des conditions où l'oxalate présent en solution n'influence pas la chimie de l'euporium. Ces conditions sont pourtant nécessaires afin de vérifier avec certitude la continuité du système. En effet, baisser la concentration en oxalate occasionne une grande incertitude sur cette même concentration. Quant à diminuer le pH de la solution, on se retrouve alors dans des conditions telles que la rétention est faible et l'incertitude associée alors grande. Nous avons donc choisi ces conditions qui nous semblaient être le meilleur compromis.

(ii) **Résultats expérimentaux**

Les résultats expérimentaux montrent une diminution du coefficient de partage dès une concentration de 10<sup>-3</sup>M d'oxalate en solution (figure V-12). Ceci est en accord avec le diagramme de spéciation présenté précédemment. En effet, l'espèce  $\text{Eu}(\text{Ox})_3^{3-}$  devient très vite majoritaire. Or cette espèce chargée négativement ne peut s'adsorber que par échange de ligands, mécanisme jamais mis en évidence dans le cas de cations dans nos études.

En fait, étant donné la valeur du coefficient de partage à 10<sup>-4</sup>M en oxalate, on peut s'attendre à ce que le premier complexe s'adsorbe à la surface du solide. En effet, à ces concentrations et ce pH, l'euporium (III) est déjà sensiblement sous forme de complexes. Par conséquent, si ces mêmes complexes ne s'adsorbent pas, on devrait observer une baisse du coefficient de partage.

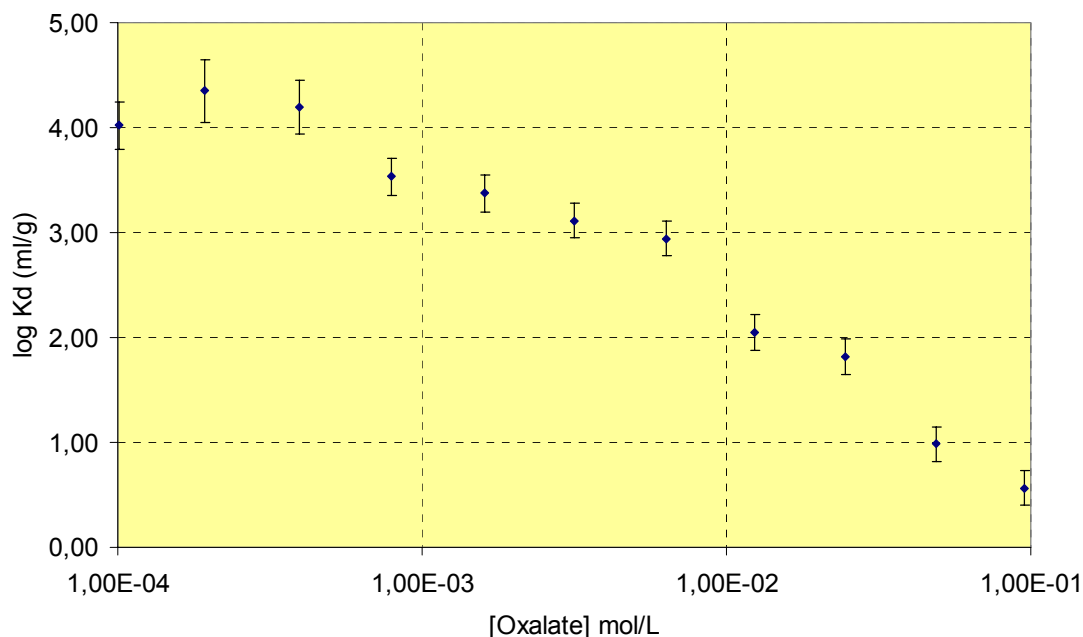


figure V-12 : coefficient de partage de l'euporium (III) en présence d'oxalate  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,25\pm 0,10$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ )

### (iii) Modélisation

Comme pour l'américium (III), une seule nouvelle espèce est susceptible de s'adsorber à la surface,  $\text{EuC}_2\text{O}_4^+$ . Par conséquent, le seul paramètre libre de la modélisation est le paramètre thermodynamique se rapportant à la rétention de cette espèce. La figure suivante représente la modélisation et l'incertitude associée à cette courbe théorique.

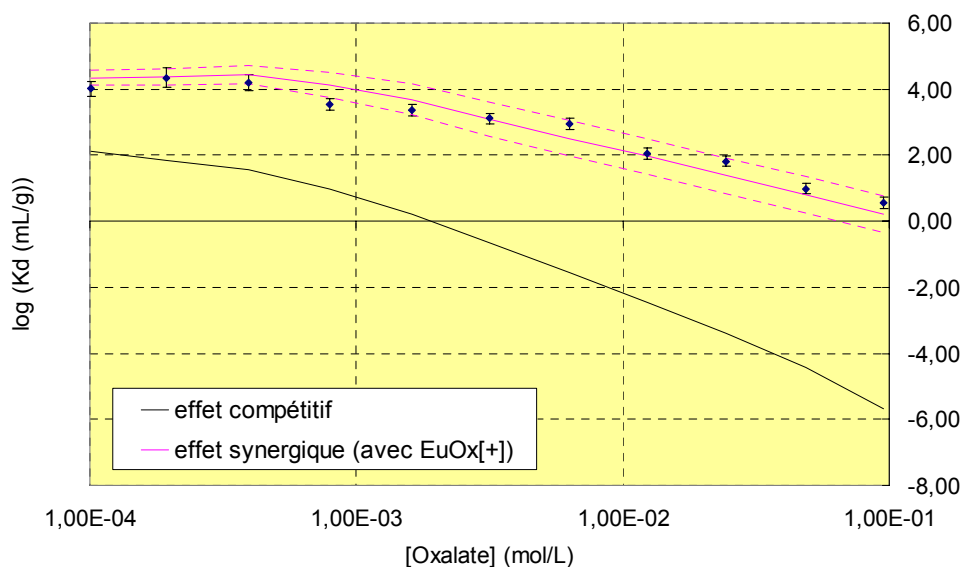


figure V-13 : modélisation de la rétention d'euporium (III) sur alumine  $\alpha$  en présence d'oxalate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,25\pm 0,10$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ )

Si l'on compare les deux modélisations, en ne considérant que la complexation en solution ou en tenant compte de la rétention d'un complexe oxalate, on constate une divergence vis-à-vis des points expérimentaux très importante dans le cas d'un effet compétitif. Pour modéliser les résultats expérimentaux, nous avons donc du considérer la rétention du premier complexe. Les paramètres utilisés sont les suivants :

$$\log K_{EuOx} \cdot Ce = 0,361 \pm 0,103$$

Une étude précédente ([Rabung, 1998]) a montré quant à elle plutôt un effet compétitif entre les ions oxalate et l'hématite en ce qui concerne les sites de rétention. Cette différence peut être due au fait que les sites de rétention du cation et du complexant organique sont différents dans le cas de notre solide.

(c) *Milieu carbonate*

(i) **Conditions expérimentales**

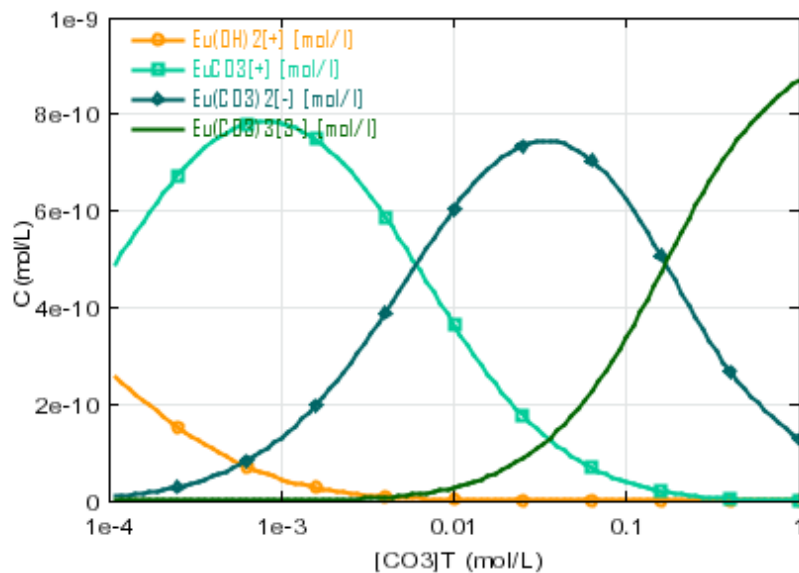


figure V-14 : diagramme de spéciation de l'eupromium (III) en présence d'ions carbonates  
(T=22°C ; pH=8,33)

On constate donc que, comme dans le cas de l'oxalate, il est très difficile de se placer dans des conditions de concentration et de pH qui permettent de négliger l'effet des ions carbonate sur la spéciation en solution de l'eupromium (III). Mais on peut noter tout de même, que si le seul complexe susceptible de s'adsorber est  $EuCO_3^+$ , le coefficient de partage doit évoluer entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$ M de carbonate en solution. De plus, si les complexes supérieurs sont retenus à la surface de l'alumine, nous n'observerons pas de décroissance du coefficient de partage.

### (ii) Résultats expérimentaux

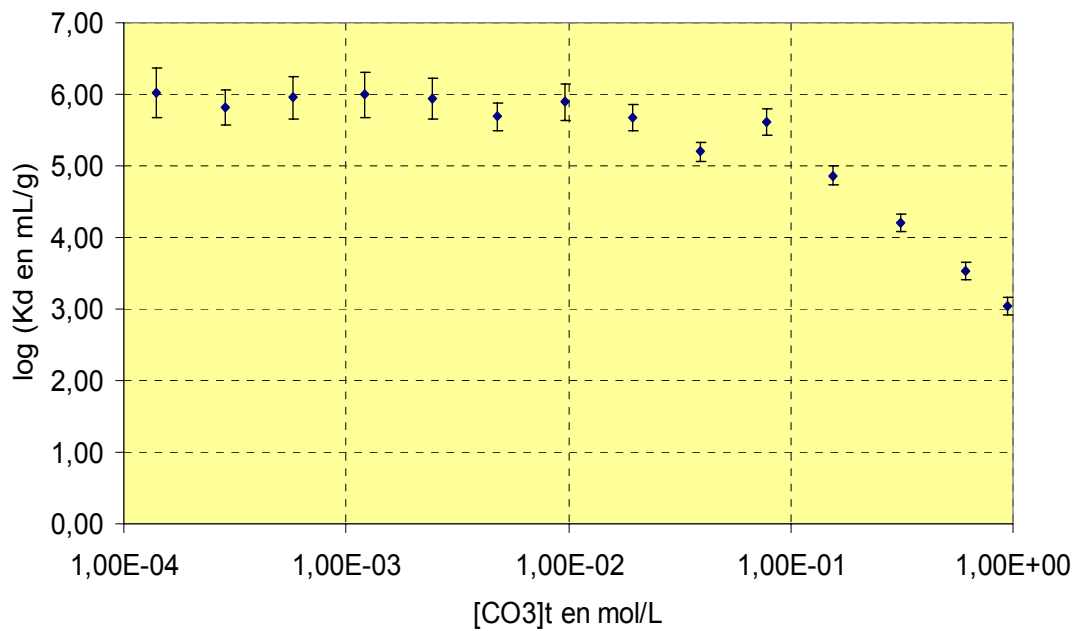


figure V-15 : coefficient de partage de l'euporium (III) en présence de carbonates  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=8,30\pm 0,10$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ )

On constate donc qu'entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}\text{M}$  en carbonate, le coefficient de partage ne diminue pas contrairement à ce que nous amenait à penser le diagramme de spéciation. Ceci ne peut s'expliquer que par la rétention du premier complexe carbonate. On peut donc en déduire les paramètres de modélisation associés à ce mécanisme.

### (iii) Modélisation

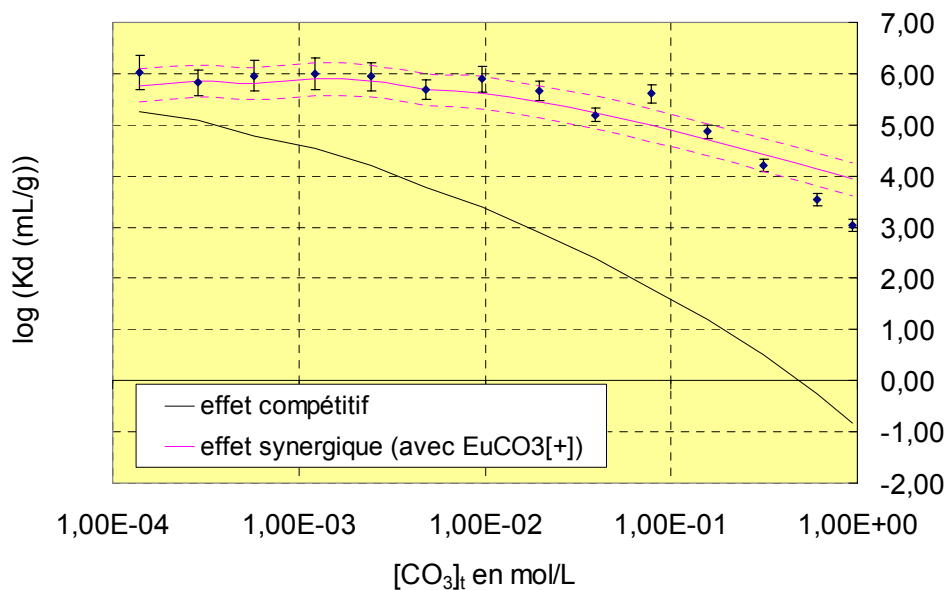


figure V-16 : modélisation de la rétention de l'euporium (III) en présence de carbonates  
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=8,30\pm 0,10$  ;  $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ )



La courbe noire représente le coefficient de partage dans le cas où l'on considère uniquement un effet de compétition entre la rétention sur le solide et la complexation en solution de l'euporium (III). La divergence évidente nous oblige donc à considérer la rétention du premier complexe carbonate. Les paramètres de régression ainsi déterminés sont les suivants :

$$\log K_{\text{EuCO}_3^* \text{Ce}} = -11,021 \pm 0,105$$

On constate une divergence entre les points expérimentaux et le modèle à concentration élevée. Ceci peut s'expliquer par l'erreur sur l'extrapolation des différentes constantes à force ionique élevée ou sur la constante elle-même. En effet, à de telles concentrations en carbonate, la force ionique du milieu est de l'ordre de la concentration de ligand en solution. Or ces extrapolations ne peuvent se faire dans ces conditions que par des modèles du type Pitzer ou SIT. Le problème rencontré est le manque d'informations sur les interactions entre les ions en milieu NaCl.

Notons qu'en aucun cas une espèce adsorbée non prise en compte peut expliquer cette divergence. En effet une nouvelle espèce aurait pour conséquence d'augmenter le coefficient de partage théorique.

## **B. Etude en concentration élevée (de l'ordre de $10^{-5}\text{M}$ )**

Le principe de dilution isotopique a été utilisé afin de tenter de déterminer les sites de rétention mises en jeu. Pour cela nous avons donc mené une étude de saturation des sites d'adsorption.

### **1) Etude de saturation**

#### **(a) Protocole expérimental**

Le principe utilisé est simple. Lorsque que l'on travaille avec un cation à l'état de trace vis-à-vis du site de rétention, ce même cation sous ses formes adsorbées n'intervient pas dans le bilan matière du site. Le coefficient de partage est alors constant. Quand on augmente la concentration en solution du cation, on augmente par l'intermédiaire de la constante thermodynamique de rétention associée à ce cation sa concentration à la surface du solide. Mais la concentration adsorbée est limitée par la capacité d'échange du site : on observe alors une chute du coefficient de partage du cation. Cette décroissance nous permet de déterminer la capacité d'échange du site concerné.

Malgré tout, il est important de noter que le domaine d'étude de la rétention de l'euporium (III) à des concentrations de l'ordre de 0,01mM est réduit du fait des risques de précipitation à des pH supérieurs à 7.

(b) **Résultats expérimentaux**

On fixe donc toutes les conditions de milieu de façon à ce que seule la concentration totale introduite en europium (III) varie. On observe alors la répartition du cation entre la phase aqueuse et la phase solide. L'évolution de la concentration adsorbée en fonction de la concentration en solution nous permet de déterminer à la fois la capacité d'échange du site concerné mais également la stœchiométrie des espèces mises en jeu.

En résolvant le système suivant, on peut démontrer que dans un représentation bilogarithmique,  $\log([Eu]_{ads}) = \log([Eu]_{sol})$ , la pente observée informe sur le paramètre stœchiométrique de AIOH, et donc l'espèce adsorbée.

$$Ce = [\{ \equiv AlOH \}] + 3[\{ \equiv (AlO)_3 Eu \}] + 2[\{ \equiv (AlO)_2 EuOH \}] + [\{ \equiv AlO Eu(OH)_2 \}] + [\{ \equiv AlO EuCl_2 \}]$$

$$[Eu]_{ads} = [\{ \equiv (AlO)_3 Eu \}] + [\{ \equiv (AlO)_2 EuOH \}] + [\{ \equiv AlO Eu(OH)_2 \}] + [\{ \equiv AlO EuCl_2 \}]$$

$$K_{Eu(OH)_n} = \frac{[\{ \equiv (AlO)_n Eu(OH)_{3-n} \}][H^+]^3}{[Eu^{3+}][\{ \equiv AlOH \}]^n}$$

$$K_{EuCl_2} = \frac{[\{ \equiv AlO EuCl_2 \}][H^+]}{[Eu^{3+}][\{ \equiv AlOH \}][Cl^-]^2}$$

On constate donc sur la figure V-17 une pente expérimentale de 1, traduisant la formation de l'espèce adsorbée à la surface  $\equiv AlO Eu(OH)_2$ . En effet étant donné le pH de la solution et la concentration en NaCl de la solution, l'espèce  $\equiv AlO EuCl_2$  ne peut justifier l'allure de la courbe. De même, un seul palier expérimental témoigne d'un seul type de site concerné par la rétention de l'europium (III). On peut donc modéliser les résultats expérimentaux afin de déterminer les paramètres  $\log K_{Eu(OH)_2}$  et la capacité d'échange Ce du site concerné.

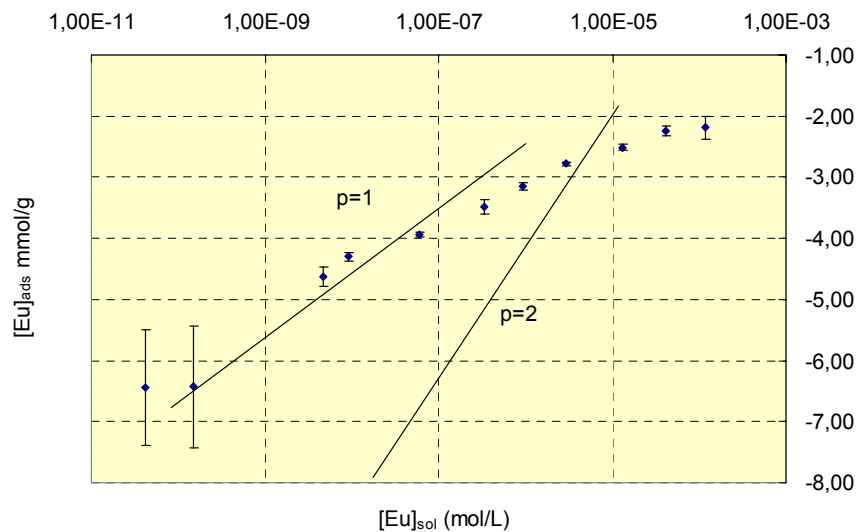


figure V-17 : étude de saturation de l'alumine  $\alpha$  par l'europium (III) ( $pH=7$  ;  $[NaCl]=0,1M$ )

(c) **modélisation expérimentale**

En considérant les deux espèces monodentates envisagées, on peut déduire une formule analytique traduisant la rétention de l'euprium (III) sur l'alumine  $\alpha$ .

$$[\text{Eu}]_{\text{ads}} = \left( K_{\text{Eu(OH)}_2} \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} + K_{\text{EuCl}_2} \frac{[\text{Eu}^{3+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}^+]} \right) \frac{\text{Ce}}{\left( 1 + K_{\text{Eu(OH)}_2} \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} + K_{\text{EuCl}_2} \frac{[\text{Eu}^{3+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}^+]} \right)}$$

La concentration en europium (III) dans la solution est calculée par le principe de dilution isotopique. Quant aux constantes thermodynamiques, elles ne sont pas directement définies comme paramètres de la résolution numérique. En effet, les études en trace nous ont permises de définir les produits  $\log K_i^* \text{Ce}$ . La seule inconnue de ce système est donc la capacité d'échange du site considéré.

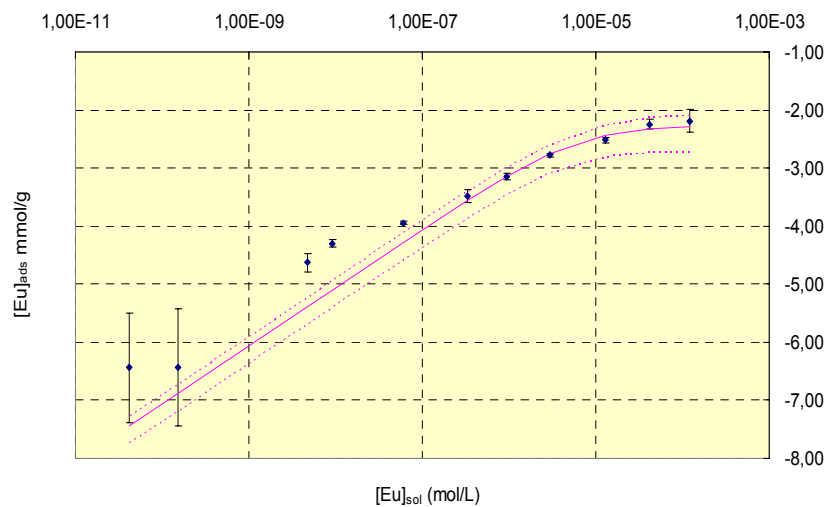


figure V-18 : modélisation de l'étude de saturation en europium (III) (pH=7 ; [NaCl]=0,1M)

Une fois la capacité d'échange déterminée, nous pouvons donc en déduire toutes les constantes thermodynamiques de tous les systèmes préalablement étudiés. Les paramètres de rétention de l'euprium (III) sont donc rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-4 : constantes thermodynamiques utilisées pour la modélisation de la rétention de Eu(III) sur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (capacité d'échange :  $\text{Ce}=0,0066\pm0,0003$ )

réactions	Log K (T=22°C)
$\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \{\text{AlOEu(OH)}_2\} + 3\text{H}^+$	-15,75±0,11
$\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \{\text{AlOEuCl}_2\} + \text{H}^+$	3,62±0,14
$2\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + \text{HAc} \rightleftharpoons \{(\text{AlO})_2\text{EuAc}\} + 3\text{H}^+$	-2,74±0,08
$\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \{\text{AlOEuAc}_2\} + 3\text{H}^+$	-3,26±0,07
$\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \{\text{AlOEuOx}\} + 3\text{H}^+$	2,54±0,10
$\{\text{AlOH}\} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \{\text{AlOEuCO}_3\} + 3\text{H}^+$	-8,84±0,11

## 2) Systèmes europium (III) en majeur

Maintenant que toutes les données thermodynamiques ont été acquises, nous avons voulu vérifier qu'elles nous permettent bien de prédire le comportement de l'euporium (III) en présence d'alumine  $\alpha$  et de complexants organiques à ces concentrations en europorium (III). Pour cela, nous avons donc vérifié que nous pouvions expliquer les résultats expérimentaux de rétention observés dans des conditions de concentration en lanthanide très différentes de celles des traces.

Cette démarche n'est menée que pour le système binaire et les deux systèmes ternaires Eu(III)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Acétate et oxalate. En effet le troisième système ternaire se heurte à des problèmes de précipitation (Eu(OH)<sub>3</sub>(cr), EuOHCO<sub>3</sub>) qui peuvent engendrer des incertitudes sur la perte de matière en solution. Et si nous souhaitons travailler à des pH plus acides pour éviter la précipitation, nous ne sommes pas en mesure de contrôler la concentration totale en carbonate. Les différents résultats sont présentés en annexe 5.

Nous constatons donc une bonne corrélation entre les mesures effectuées à l'état de trace et celle à des concentrations en europorium (III) plus élevées ( $[Eu]_t = 10^{-5}M$ ). Ceci confirme donc le système thermodynamique déterminée dans les études en trace. A partir de ce jeu de données, nous pouvons donc anticiper le comportement de ce cation en présence d'acétate, d'oxalate et de carbonate quelles que soient les concentrations des différents composés.

### C. Comparaison de comportement entre les deux trivalents

L'américium (III) et l'euporium (III) sont très souvent considérés comme des analogues chimiques. On peut se demander dans le cas de la rétention sur alumine si cette analogie est justifiée. En effet, lorsque l'on compare la solubilité de ces cations (figure IV-2 et V-1), on note des différences significatives.

Si dans un premier temps, nous ne nous intéressons qu'à l'allure des isothermes de rétention, nous pouvons constater qu'en effet les comportements de ces deux cations sont très similaires. En absence de complexants organiques, on observe une augmentation du coefficient de partage jusqu'à pH 7, où son logarithme décimal marque un palier à 6 jusqu'en milieu basique. Dans le cas des systèmes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cation/oxalate et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cation/carbonate, l'allure est également très semblable. Par contre, le comportement de ces deux cations en présence d'acétate est sensiblement différent. En effet, alors que dans le cas de l'euporium le coefficient de partage reste constant sur le domaine de concentration en acétate, on observe un front de désorption pour des concentrations en

acétate comprises entre  $10^{-2}$ M et 1M. Il reste donc à vérifier si les différences qualitatives observées dans les systèmes traités peuvent s'expliquer par la différence de chimie en solution de ces deux cations.

Si dans le cadre de notre étude nous considérons, étant donné la charge respective des deux cations et négligeant leur différence de rayon ionique, qu'ils sont retenus sur le même type de sites, nous pouvons donc directement comparer les constantes thermodynamiques des différents systèmes.

*Tableau V-5 : comparatif des données thermodynamiques de l'euporium (III) et l'américium (III)*

réactions	M=Am	M=Eu
$\{AlOH\}+M^{3+}+2H_2O \rightleftharpoons \{AlOM(OH)_2\}+3H^+$	-16,57±0,12	-15,75±0,11
$\{AlOH\}+M^{3+}+2Cl^- \rightleftharpoons \{AlOMCl_2\}+H^+$	4,02±0,07	3,62±0,14
$2\{AlOH\}+M^{3+}+HAc \rightleftharpoons \{(AlO)_2MAc\}+3H^+$	-	-2,74±0,08
$\{AlOH\}+M^{3+}+2HAc \rightleftharpoons \{AlOMAc_2\}+3H^+$	-5,76±0,07	-3,26±0,07
$\{AlOH\}+M^{3+}+2H_2Ox \rightleftharpoons \{AlOMOX\}+3H^+$	1,36±0,09	2,54±0,10
$\{AlOH\}+M^{3+}+2H_2CO_3 \rightleftharpoons \{AlOMCO_3\}+3H^+$	-7,78±0,09	-8,84±0,11

En comparant les données thermodynamiques des deux cations, on peut observer une grande similitude de comportement vis-à-vis de la surface d'alumine  $\alpha$  dans la plupart des systèmes traités. On peut toutefois noter une différence dans le cas du système ternaire cation trivalent/alumine  $\alpha$ /acétate. En effet, aussi bien au niveau des réactions thermodynamiques que des constantes mises en jeu, les résultats diffèrent.

En conclusion comme dans le cas de la chimie en solution, ces résultats montrent une fois de plus qu'il faut traiter les analogies avec beaucoup de précautions : des cations peuvent être considérés comme analogue au regard d'un système particulier mais en aucun cas, il ne faut faire une généralité de cette approximation.

### **III. Etude spectroscopique**

Maintenant que les données thermodynamiques de rétention de l'euporium (III) sur l'alumine  $\alpha$  sont acquises, nous sommes en mesure de dimensionner nos études spectroscopiques. Le but est d'acquérir la signature spectrale des différentes espèces adsorbées afin de confirmer les résultats thermodynamiques tout en évitant toute ambiguïté sur le signal mesuré. Pour cela, il faut donc être dans des conditions expérimentales telles

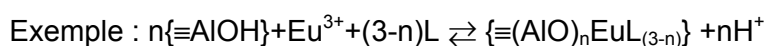
qu'aucun précipité n'est susceptible de se former. Cette obligation peut limiter les domaines d'étude étant donné les limites de détection des différentes méthodes spectroscopiques.

## A. Dimensionnement des études

Afin de dimensionner les études, nous utilisons le code de calcul JCHESS ([Van der Lee, 2000]). Mais étant donné les unités de certaines constantes thermodynamiques mesurées, nous sommes obligés d'effectuer quelques modifications. En effet, nous sommes contraints de traiter les espèces adsorbées comme des espèces en solution. En effet, la théorie des échangeurs d'ions n'est à ce jour pas intégrée dans ce code de calcul. Les espèces globalement neutres de type  $(\equiv\text{AlO})_n\text{M}(\text{OH})_p(\text{CO}_3)_i(\text{CH}_3\text{COO})_j(\text{C}_2\text{O}_4)_k$  sont donc traitées comme des espèces en solution. Ceci ne pose aucun problème en première approximation étant donné qu'aucun terme électrostatique n'intervient dans l'écriture de la constante. Il est tout de même important de noter qu'a priori le calcul du coefficient d'activité d'une espèce adsorbée n'est pas le même que celui d'une espèce en solution : une approximation intervient donc de ce point de vue. Nous pouvons donc discerner deux cas :

1) si le mécanisme d'adsorption est du type monodentate, aucune modification n'est nécessaire pour la constante thermodynamique. Celle-ci est adimensionnelle,

2) si le mécanisme d'adsorption est polydentate, il est indispensable que toutes les concentrations des espèces soient exprimées en mol/L. Par conséquent, nous devons corriger la constante thermodynamique de la concentration de solide en solution exprimée en g/mL.



$$\text{Log } K_{\text{chess}} = \text{log}K_{\text{mesurée}} - 3n + n \cdot \text{log}(\text{Cs en g/L})$$

A ce point important concernant les constantes thermodynamiques, il est indispensable également de noter que la concentration des espèces de surface doit être multipliée par la concentration de solide en g/mL afin de conserver l'homogénéité du système.

### 1) Système binaire $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Europium (III)

A l'aide des constantes thermodynamiques déterminées précédemment, on peut définir les conditions opératoires les plus judicieuses pour observer la signature spectrale de l'euporium (III) adsorbé. La solubilité de ce cation nous amène à travailler à des concentrations totales inférieures à  $10^{-6}\text{M}$ . Mais à cette contrainte, il faut également ajouter la limite de détection intrinsèque de la technique (spectroscopie laser à résolution temporelle ou spectroscopie XPS).

Les conditions opératoires ont donc été choisies telles que la concentration totale introduite en cation soit de  $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . En ce qui concerne la force ionique du milieu, elle est imposée à  $0,1 \text{M}$  en  $\text{NaClO}_4$  afin de pouvoir directement comparer les résultats entre eux. En effet, les travaux de Rustenholtz et al. ([Rustenholtz, 2001]), Bouby et al. ([Bouby, 1999]), Billard et al. ([Billard, 2001]) semblent montrer que la force ionique du milieu peut influencer les données spectrales mesurées en spectroscopie laser à résolution temporelle.

En conclusion, on peut donc tracer le diagramme de spéciation des espèces de l'euporium en fonction du pH de la solution en présence d'alumine  $\alpha$  (figure V-19).

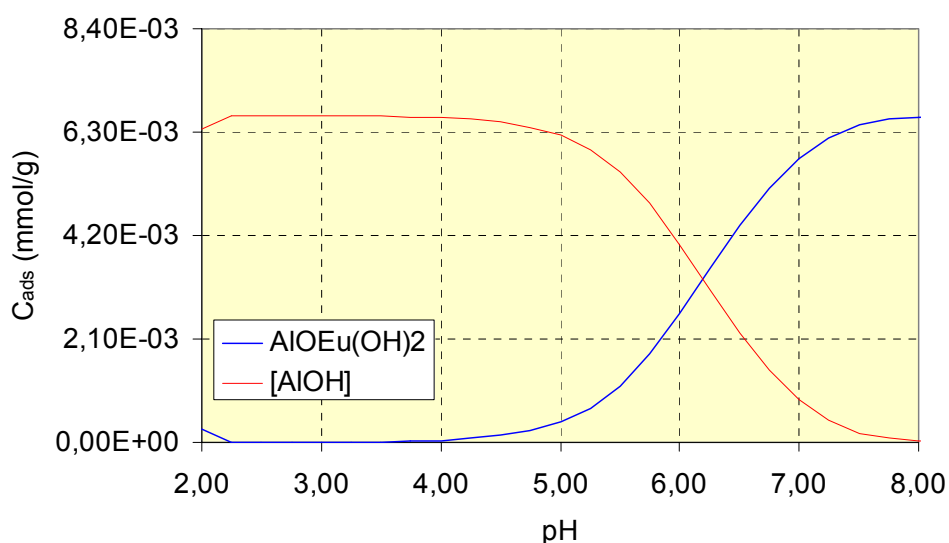


Figure V-19 : diagramme de spéciation de l'euporium (III) en présence d'alumine  $\alpha$   
 ( $[\text{NaClO}_4]=0,1 \text{M}$  ;  $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1 \text{g/L}$ )

En augmentant le pH, on doit donc observer une augmentation du signal dû à l'espèce  $\text{AIOEu}(\text{OH})_2$ . Il est donc aisé de vérifier la corrélation entre les résultats thermodynamiques et spectroscopiques en vérifiant le nombre d'espèces différentes mis en jeu et la position du front d'adsorption.

Les complexes chlorés adsorbés ne seront pas observés dans le cadre de cette étude pour des raisons techniques. En effet, les ions chlorure sont des inhibiteurs de fluorescence. De plus, étant donné les domaines où ces espèces sont significatives (pH acide), elles ne présentent qu'un intérêt limité (milieu très différent des milieux naturels) et sont difficiles à observer (forte concentration en ions chlorure nécessaire).

## 2) Système ternaire $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Euporium (III)/Acétate

On procède, dans le cas de ce système ternaire, comme dans le cas précédent. Mais cette fois, pour visualiser l'effet des acétates sur la rétention du cation, nous imposons le pH

de la solution dans le but de faire varier uniquement la concentration en acétate. Ainsi en nous plaçant à pH 7, nous obtenons la répartition d'espèces suivantes (figure V-20).

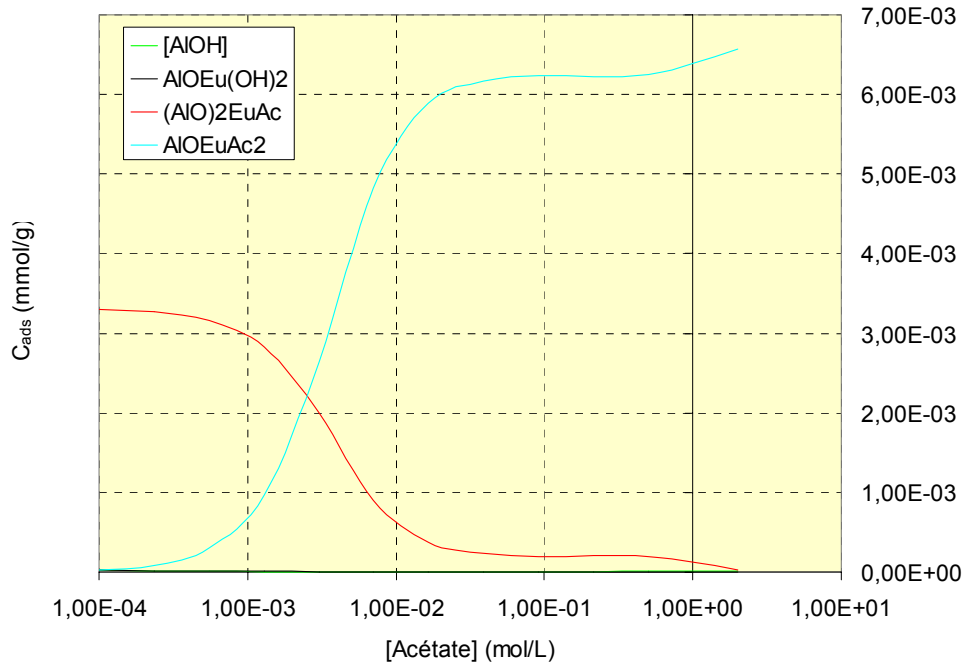


Figure V-20 : diagramme de spéciation de l'euprémium (III) en présence d'alumine  $\alpha$  et d'acétate ( $[NaClO_4]=0,01M$  ;  $T=22^\circ C$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $pH=7$ )

On constate donc une forte prédominance de l'espèce  $\equiv(AlO)_2EuAc$ , puis l'apparition de la deuxième espèce à des concentrations en acétate plus élevées. Etant donné ce diagramme, il semble nécessaire que la signature spectrale de cette deuxième espèce soit très différente de la première au vue du pourcentage de chacune des espèces. Dans le cas contraire, on risque de ne pouvoir différencier les deux espèces.

### 3) Système ternaire $\alpha-Al_2O_3$ / Europium (III)/Oxalate

Enfin pour ce deuxième et dernier système ternaire étudié, les conditions expérimentales sont très proches de celles du cas précédent. Seul le domaine de concentration en oxalate varie. On a donc choisi des conditions expérimentales judicieuses pour observer l'espèce adsorbée  $\equiv AlOEuC_2O_4$ .



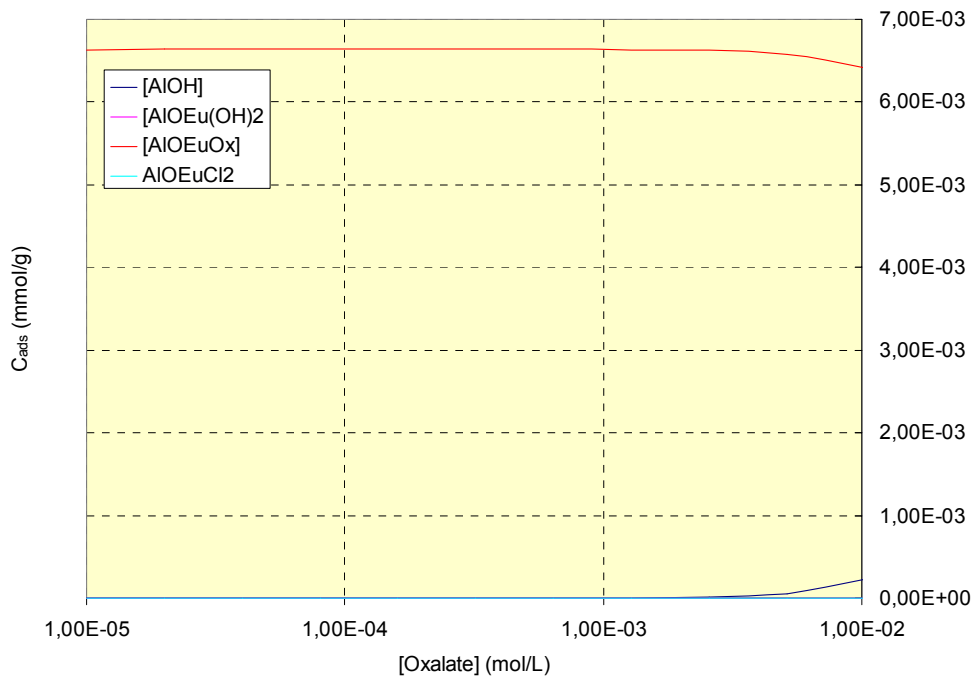


figure V-21 : diagramme de spéciation de l'euprécium (III) en présence d'alumine  $\alpha$  et d'oxalate ( $[NaClO_4]=0,01M$  ;  $T=22^\circ C$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $pH=7$ )

## B. Approche SLRT

La spectroscopie laser à résolution temporelle est une technique de fluorescence qui présente l'avantage d'apporter un paramètre de discrimination supplémentaire, le temps de vie traduisant la décroissance exponentielle de la fluorescence. Le principe de la technique est expliquée par Reiller ([Reiller, 1993]).

### 1) Sensibilité de la technique à l'environnement du cation

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier si l'environnement atomique de l'euprécium (III) pouvait influencer la réponse spectroscopique de la méthode. Nous avons donc analysé une diversité de solides témoins afin d'en observer les propriétés spectroscopiques. Le spectre de fluorescence ainsi que le temps de vie de chaque solide ont donc été mesurés. Les résultats sont donc rassemblés ci-après.

#### (a) Propriétés spectroscopiques des solides témoins

Les solides témoins sont des solides commerciaux, excepté pour l'hydroxyde d'euprécium (III) :  $Eu_2(SO_4)_3$ ,  $Eu(NO_3)_3$ ,  $Eu_2(CO_3)_3$ ,  $Eu_2(C_2O_4)_3$ ,  $Eu(CH_3COO)_3$ ,  $Eu(\text{Acétylacétate})_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Eu(OH)_3$ . Pour chacun de ces solides, les spectres ont été

enregistrés et les temps de vie mesurés : les résultats sont rassemblés dans la figure et le tableau ci-dessous.

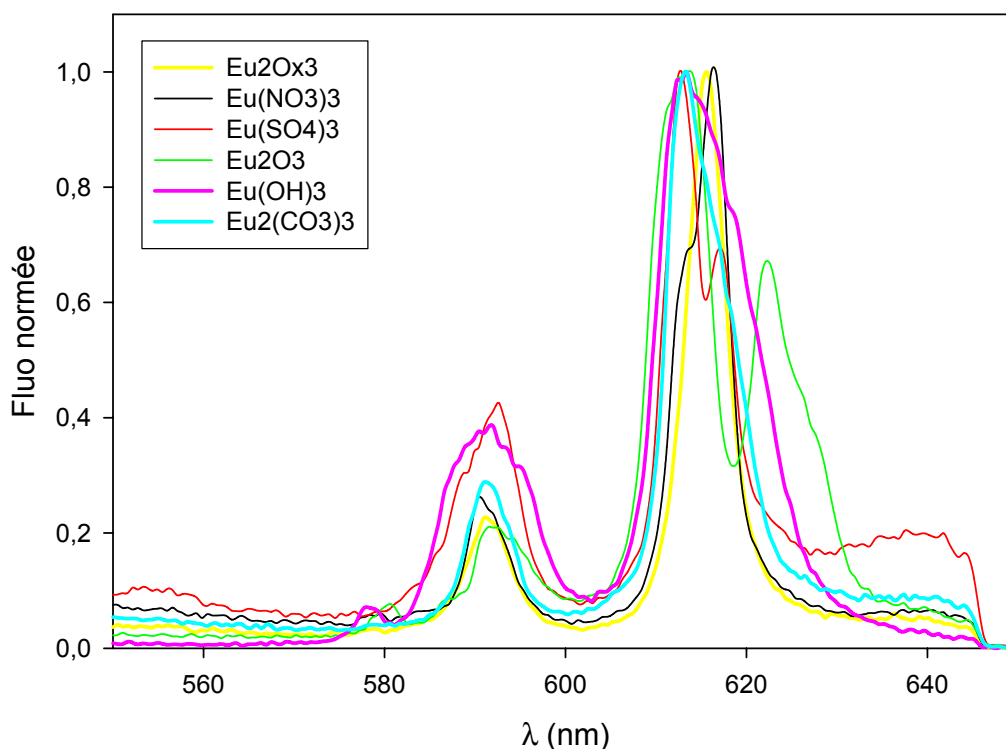


figure V-22 : spectres de fluorescence des solides témoins de l'euporium (III)

L'acquisition des spectres de  $\text{Eu}(\text{Acétylacétonate})_3$  et  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ainsi que les temps de vie associés n'ont pas pu être possibles ( $\text{Eu}(\text{Acétylacétonate})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ). En effet une dégradation notable de ces deux solides a lieu sous laser. Il aurait donc été nécessaire de travailler avec une énergie de laser plus faible.

Néanmoins, en ce qui concerne les solides analysés, on note une différence significative des allures de spectres. En effet, que ce soit la position du pic correspondant à la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  autour de 615nm, transition hypersensible de l'euporium, ou l'apparition d'un pic à 580nm correspondant à la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , ou encore la largeur des pics à mi hauteur, l'allure du spectre est modifiée suivant la nature du ligand. On constate également des dédoublements de pics de la raie à 613nm traduits par une asymétrie plus ou moins marquée du pic. Ceci est due à des levées de dégénérescence occasionnées par la présence des différents ligands.

A ces caractéristiques spectrales, on peut ajouter les mesures de temps de vie des différents solides pour nous permettre de distinguer les différentes espèces. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-6 : récapitulatif des propriétés de fluorescence des différents solides témoins  
(temps de vie et caractéristiques spectrales)

solide	Temps de vie ( $\mu\text{s}$ )	Maxima			Rapport des pics $\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$
		$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	$150 \pm 10$	616 ; 613	590		$4,4 \pm 0,2$
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	$240 \pm 10$	613	591		$3,8 \pm 0,2$
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	$200 \pm 10$	617 ; 613	593		$2,6 \pm 0,2$
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$210 \pm 10$	616	591		$4,4 \pm 0,2$
$\text{Eu}_2\text{O}_3$		622 ; 612	592	581	$4,4 \pm 0,2$
$\text{Eu}(\text{OH})_3$		613	592	578	$2,6 \pm 0,2$

A partir de toutes ces acquisitions expérimentales, on voit donc qu'il est relativement aisé de différencier les différents solides traités. On note toutefois que la mesure des temps de vie des oxydes et des hydroxydes d'euprium (III) solide n'a pas été reproductible. Une hypothèse est présentée ci-après.

**(b) Cas particulier des oxydes et hydroxydes d'euprium (III)**

Etant donné le matériel mis à notre disposition, nous nous sommes heurtés à des problèmes de reproductibilité dans la mesure du temps de vie sur ces deux composés. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation d'un laser YAG d'une énergie très élevée (10mJ). Dans de telles conditions, on peut penser que localement on modifie sous laser l'état d'hydratation des solides : la mesure du temps de vie évolue donc en permanence.

Etant donné ces résultats préliminaires, nous avons cherché à mesurer le temps de vie de l'hydroxyde d'euprium (III) en suspension en solution. Ainsi nous travaillons dans des conditions d'hydratation moyennes constantes :  $\tau = 160 \pm 10 \mu\text{s}$ . Au vu des différents résultats, plus on tend vers l'oxyde, plus le dédoublement de la raie à 615nm est évident, mais plus le temps de vie tend à s'effondrer. En effet dans le cas de l'oxyde, les résultats des mesures de décroissance de fluorescence conduisent à des temps de vie de l'ordre de  $50 \mu\text{s} \pm 25 \mu\text{s}$  et  $60 \pm 20 \mu\text{s}$  pour l'hydroxyde d'euprium (III) « sec ».

**2) Conditions spectroscopiques**

Même si les conditions expérimentales thermodynamiques sont définies, nous sommes obligés de nous soumettre aux contraintes spectroscopiques. Ces conditions doivent être choisies de façon à optimiser le signal des espèces adsorbées par rapport aux

espèces en solution. La première partie de l'étude à donc consister à choisir les paramètres techniques adéquats (longueur d'onde d'excitation, concentration de solide et d'euporium (III)) pour optimiser le signal mesuré. En effet, dans le cadre de l'acquisition, il faut tenir compte de la fluorescence du solide ainsi que des effets de préfiltres (absorption d'une partie de l'énergie laser) et de post-filtres (absorption d'une partie de l'énergie de fluorescence) dus à l'alumine  $\alpha$ .

Nous avons dans un premier temps étudié la fluorescence du solide, seul, à deux longueurs d'onde d'excitation. Les fluorescences respectives ont été normalisées à celles de l'euporium libre en solution. De plus dans ces conditions, nous avons mesuré la fluorescence du cation en solution (non adsorbée) afin d'en mesurer l'impact. Il apparaît que quelle que soit la concentration utilisée, l'effet de post-filtre dû au solide empêche de mesurer la fluorescence de l'euporium en solution. Il apparaît donc que seul l'espèce adsorbée à la surface de l'alumine  $\alpha$  est mesurable dans ces conditions.

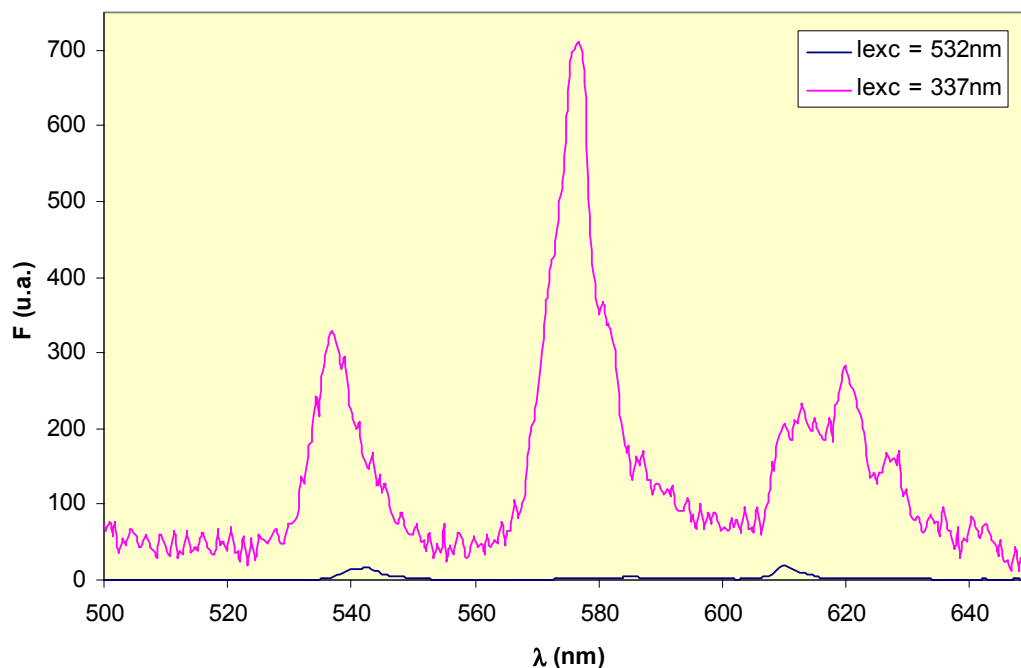


figure V-23 : fluorescence de l'alumine  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation

En conclusion les conditions spectroscopiques retenues sont une concentration d'alumine en suspension de l'ordre de 1g/L, et une longueur d'onde d'excitation de 532nm.

### 3) Résultats expérimentaux

#### (a) Système alumine $\alpha$ / europium

##### (i) Titrage acido-basique de la suspension

Nous réalisons un titrage acide-base d'une suspension d'alumine à 1g/L en présence d'europium (III) à  $10^{-5}M$  et de  $NaClO_4$  0,004M. L'évolution de la fluorescence en fonction du pH de la solution est représentée ci-dessous.

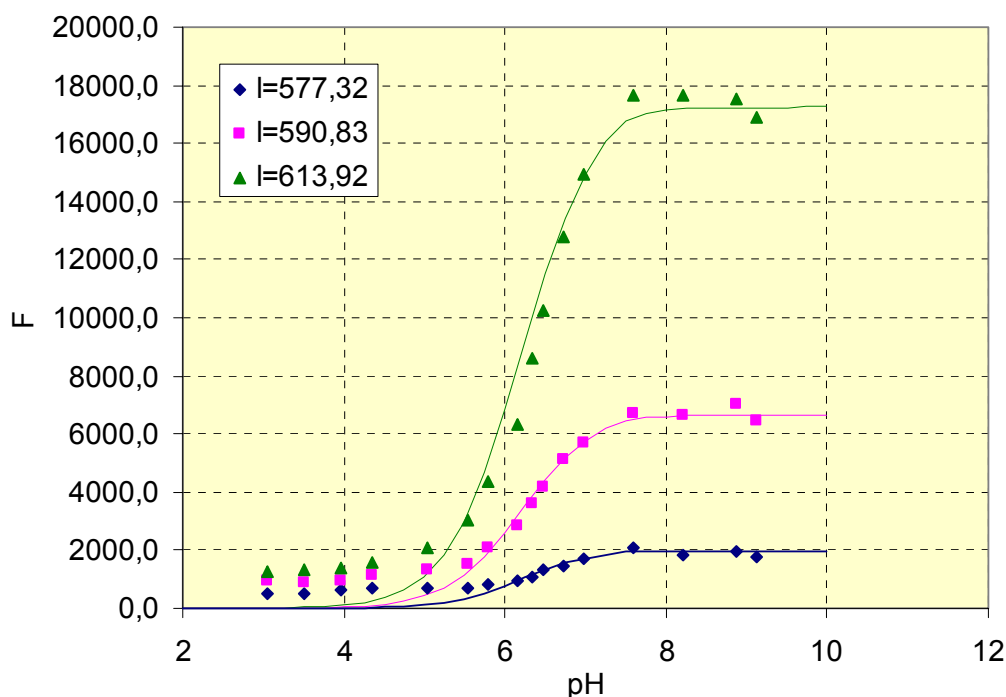


figure V-24 : titrage acido-basique d'une suspension d'alumine en présence d'europium (III)  
– résultats expérimentaux et prévision thermodynamique (trait plein)  
( $T=24^{\circ}C$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $[Eu(III)]=10^{-5}M$  ;  $[NaClO_4]=0,004M$ )

On constate donc une très bonne adéquation entre la concentration de l'espèce  $\equiv AlOEu(OH)_2$  corrigé d'un facteur multiplicatif et la fluorescence mesurée (figure V-24). On peut donc en déduire que le signal enregistré est celui de la seule espèce susceptible de s'adsorber. Il paraît évident d'en acquérir les propriétés spectrales.

On peut supposer que la divergence observée à faible pH est due au signal de fluorescence du solide. En effet si on suit le rapport des pics observés à 614nm et 591 nm (annexe 6), on constate jusqu'à pH 4,5 un rapport correspondant au solide seul en suspension. Au-delà de ce pH, la fluorescence de l'espèce adsorbée devient prépondérante vis-à-vis de celle du solide et ce rapport augmente jusqu'à un palier 2,5 caractéristique de  $\equiv AlOEu(OH)_2$ .

Pour déterminer les propriétés spectrales de cette espèce nous nous plaçons donc à pH 7.

(ii) Propriétés spectrales de l'espèce observée

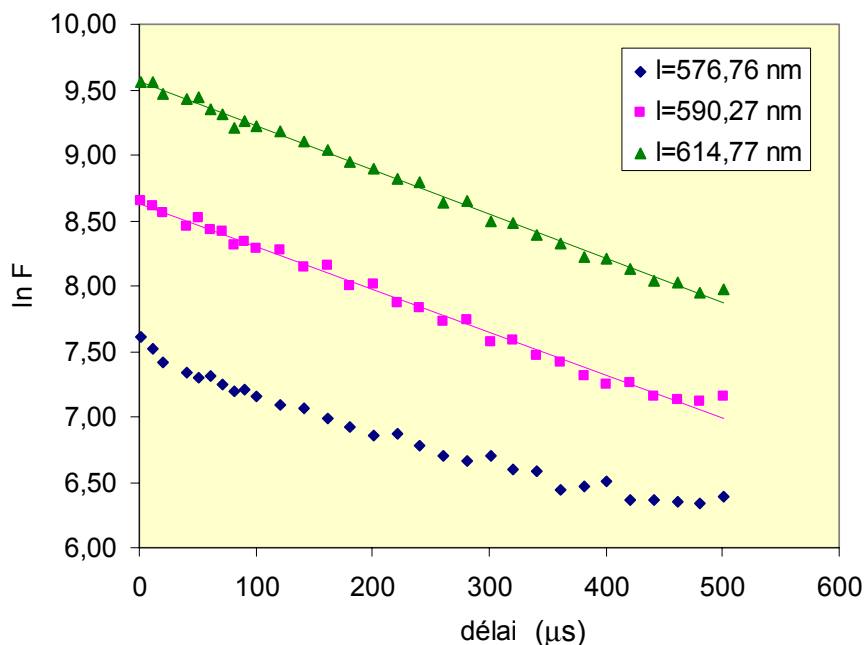


figure V-25 : linéarisation de la décroissance exponentielle de la fluorescence de l'eupromium (III) adsorbée. ( $T=24^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Eu(III)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,004\text{M}$ )

Le temps de vie ainsi déterminé est de  $300\pm 10\mu\text{s}$ . Ce temps de vie est caractéristique d'une espèce, mais peut également servir à évaluer le nombre de molécules d'eau présentes dans la première sphère d'hydratation. En effet, Kimura et al. ([Kimura, 1996]) ont montré dans une étude sur Cm(III) et Eu(III) que le temps de vie est directement lié au nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation, et cela quel que soit le complexant du cation. Si on extrapole cette approche aux espèces inter-faciales, nous pouvons donc en déduire un nombre de molécules d'eau moyen.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,07k_{\text{obs}} - 0,62 \text{ soit dans notre cas } n_{\text{H}_2\text{O}} = 2,95\pm 0,5$$

Par contre, nous ne sommes pas capables par cette méthode de déterminer le nombre de molécules d'eau qui sont parties lors du processus d'adsorption de l'espèce aqueuse  $\text{Eu(OH)}_2^+$ , et ceci pour deux raisons distinctes. La première est purement mécanistique : nous ne pouvons savoir si le complexe hydroxyde est adsorbé ou si il s'agit du complexe aquo qui est ensuite hydrolysé. La deuxième est due au temps de vie des complexes hydroxydes : les temps de vie mesurés sont de l'ordre de  $50\mu\text{s}$  ([Plancque,

**2001]** ce qui amène à supposer un effet inhibiteur plus important du ligand OH<sup>-</sup> vis-à-vis de H<sub>2</sub>O. On ne peut donc déterminer l'état d'hydratation des complexes hydroxydes en solution.

Le spectre obtenu pour un pH de l'ordre de 7 est présenté dans la figure V-26

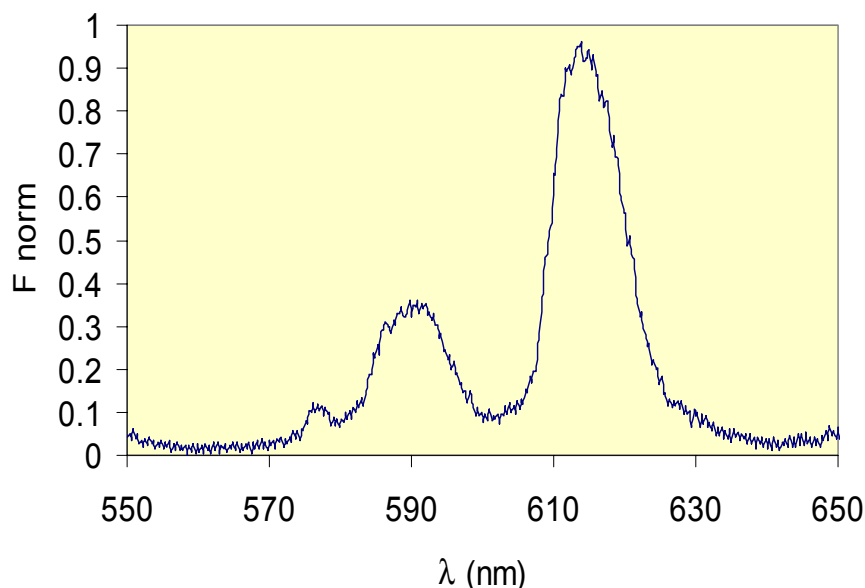


figure V-26 : fluorescence normalisée de l'espèce  $\equiv\text{AlOEu}(\text{OH})_2$  ( $T=24^\circ\text{C}$  ;  
 $[\text{NaClO}_4]=0,004\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Eu}]_t=10^{-5}\text{M}$ )

Le pic observé à 630nm est probablement dû au solide en suspension, on observe que la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  n'est pas symétrique. On peut tout de même noter un rapport de 2,8 entre les transitions  $^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ , rapport caractéristique de l'espèce fluorescente.

**(b) Système alumine  $\alpha$  / europium / oxalate**

**(i) Titrage complexométrique de la suspension**

Afin d'observer l'influence sur le système de la présence d'oxalate, nous réalisons un titrage à chimie contrôlée de la suspension d'alumine. En effet, seule la concentration totale en oxalate introduite varie au cours de l'expérience. L'évolution du maximum de fluorescence de chaque pic est représentée en annexe 6 (figure annexe 6-2).

On constate que la fluorescence suit l'évolution attendue de la concentration en  $\equiv\text{AlOEuOx}$  (figure V-21). Ceci tenterait à prouver que la fluorescence observée est bien celle de l'espèce attendue. Nous pouvons donc acquérir le temps de vie et le spectre de l'espèce en question.

## (ii) Propriétés spectrales de $\equiv\text{AlOEuOx}$

Le temps de vie a été mesuré à différentes concentrations totales introduites en oxalate afin de vérifier si l'espèce fluorescente est bien la même tout au long du dosage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-7 : temps de vie de fluorescence de l'espèce  $\equiv\text{AlOEuOx}$

Concentration d'oxalate (mol/L)	Temps de vie ( $\mu\text{s}$ )
$1,3 \cdot 10^{-5}$	$320 \pm 11$
$2 \cdot 10^{-4}$	$315 \pm 10$
$9,8 \cdot 10^{-4}$	$325 \pm 9$
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$321 \pm 11$

En conclusion, on semble obtenir un temps de vie ( $320 \pm 10 \mu\text{s}$ ) légèrement supérieur à celui obtenu dans le cas du système binaire. Mais étant donné l'incertitude associée aux grandeurs expérimentales, il est difficile de différencier ces deux espèces par leur temps de vie.

On remarque que si on considère la formule reliant le temps de vie de l'espèce à son nombre d'hydratation comme valide à l'interface, le nombre de molécules d'eau obtenues dans ce cas est de  $2,77 \pm 0,5$ .

Nous devons donc vérifier si nous pouvons discriminer ces deux espèces par leur spectre respectif.

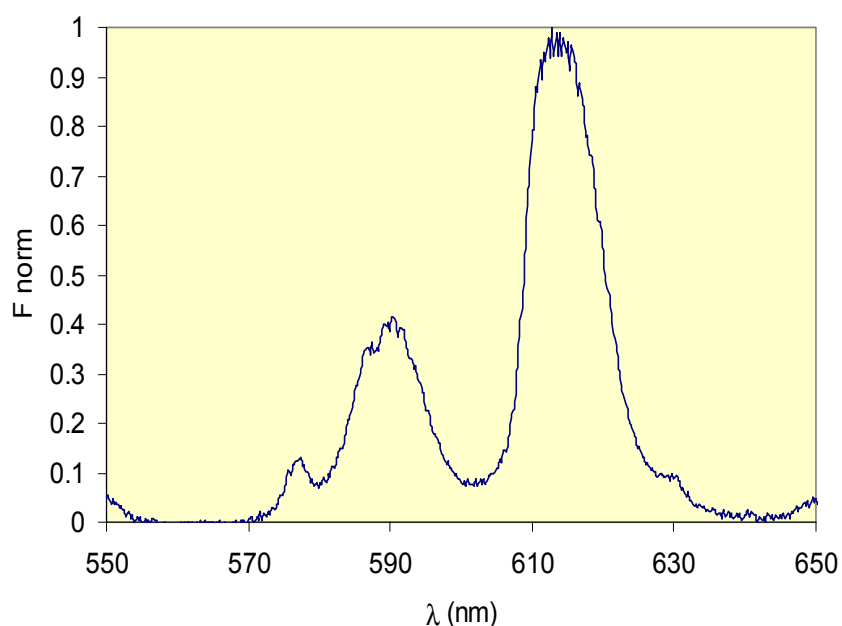


figure V-27 : spectre de fluorescence de  $\equiv\text{AlOEuOx}$   
( $T=24^\circ\text{C}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,004\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Eu}]_i=10^{-5}\text{M}$ )



En réalisant une comparaison directe des deux spectres, on constate une diminution de l'intensité relative de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . En effet le rapport des pics  $^7F_2/^7F_1$  passe de  $2,8 \pm 0,1$  pour l'espèce  $\equiv \text{AlO}(\text{OH})_2$  à  $2,4 \pm 0,1$  pour  $\equiv \text{AlO}(\text{OH})$ . En conclusion, même si aucun déplacement en longueur d'ondes des maxima n'est observé, il nous est possible de discriminer ces deux espèces.

De plus si on observe de plus près l'allure des spectres, on constate pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  une dégénérescence du niveau excité qui conduit à un dédoublement du pic de fluorescence.

En conclusion, toutes ces observations (allure du spectre et temps de vie) nous permettent au moyen de la SLRT de discriminer les espèces adsorbées à la surface de l'alumine  $\alpha$ .

**(c)      *Système alumine  $\alpha$  / europium / acétate***

**(i)            Titrage complexométrique de la suspension**

Comme dans le cas de l'oxalate, l'effet de l'acétate sur la rétention de l'europium (III) est analysé par un simple titrage complexométrique. La plage de concentration d'acétate explorée est  $10^{-4}\text{M}$  -  $2\text{M}$  à pH 6,38. On peut ainsi potentiellement voir la signature spectrale des deux complexes d'acétate adsorbés. La fluorescence aux différentes longueurs d'onde en fonction de la concentration d'acétate totale introduite est présentée en annexe 6.

En comparant les résultats expérimentaux avec les prédictions effectuées, on constate une bonne adéquation. En effet, la fluorescence observée en début de titrage correspond au premier complexe. Rapidement le second complexe apparaît. A forte concentration en acétate totale, on constate une divergence entre la modélisation et les points expérimentaux sur la fluorescence de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Cette dernière étant la transition hypersensible de l'europium (III), on peut penser que si des effets de force ionique ont lieu, ils seront plus significatifs sur cette transition. Or vu les concentrations en acétate en solution pour ces points expérimentaux divergents, il faut admettre que la force ionique du milieu n'est plus contrôlée.

A partir de là, comme dans les cas précédents, on peut déterminer les propriétés spectrales des différentes espèces adsorbées : nous nous placerons donc à  $10^{-4}\text{M}$  en acétate pour  $\equiv (\text{AlO})_2\text{EuAc}$  et à  $10^{-1}\text{M}$  pour  $\equiv \text{AlO}(\text{OH})\text{EuAc}_2$ .

## (ii) Propriétés spectrales de $(AlO)_2EuAc$

En nous plaçant à une concentration totale en acétate entre  $10^{-4}M$  et  $10^{-3}M$ , nous pouvons déterminer le temps de vie de cette espèce. Les résultats expérimentaux nous donnent  $235 \pm 10 \mu s$ , ce qui correspond à  $3,93 \pm 0,5$  molécules d'eau d'hydratation. Cette grandeur caractéristique de l'espèce est sensiblement différente de celles observées pour les autres systèmes : on peut donc l'utiliser pour les discriminer. D'après le nombre de molécules d'eau déterminé, on constate donc que le complexe acétate d'euporium (III) adsorbé est l'espèce la plus hydratée rencontrée dans nos différents systèmes.

Même si le temps de vie nous permet de différencier cette espèce des autres, nous pouvons également regarder si son spectre le permet également.

Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (figure V-28).

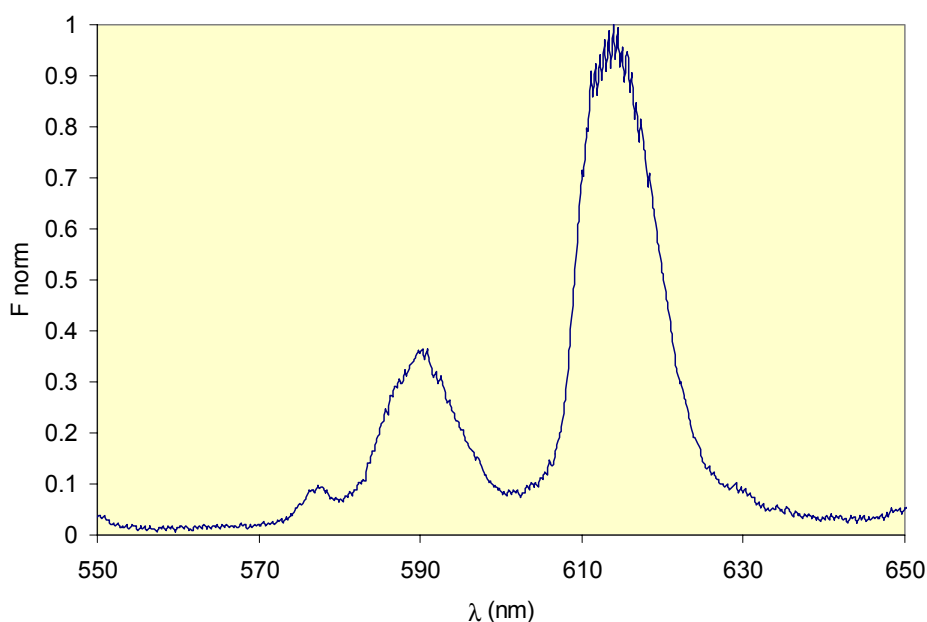


figure V-28 : spectre de fluorescence de  $\equiv(AlO)_2EuAc$

Si nous comparons uniquement le rapport des pics et la longueur d'onde des maxima, nous constatons que nous sommes incapables de différencier les espèces  $\equiv(AlO)_2EuAc$  et  $\equiv AlO Eu(OH)_2$ . En effet, les maxima observés (577 ; 591 ; 615) ne présentent pas de déplacements bathochrome (augmentation de  $\lambda$ ) ou hypsochrome (diminution de  $\lambda$ ) significatifs. Et en ce qui concerne le rapport des pics, nous obtenons dans les deux cas un rapport de  $2,8 \pm 0,2$ .

Par contre, si nous nous intéressons à la forme des pics, on note une différence des spectres. En effet, le pic correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  s'affine légèrement (la largeur à mi-hauteur passe de 12 nm à 10 nm).

Donc que ce soit par l'intermédiaire de la forme du spectre ou plus sûrement par le temps de vie, nous sommes en mesure de distinguer l'espèce  $\equiv(\text{AlO})_2\text{EuAc}$  de celles rencontrées précédemment. Il semble donc que nous ayons mis en évidence, de façon spectroscopique, une nouvelle espèce adsorbée à la surface du solide.

### (iii) Propriétés spectrales de $\text{AlOEuAc}_2$

Contrairement aux espèces rencontrées précédemment, il nous est très difficile d'isoler cette dernière de façon thermodynamique en conservant une force ionique de 0,01M. En effet, pour observer seule cette espèce, nous sommes obligés de travailler à des concentrations en acétate élevées. La force ionique du milieu est alors difficilement contrôlable et peut agir sur la spectroscopie de l'espèce ([Billard, 2001], [Bouby, 1999], [Rustenholtz, 2001]). Néanmoins les résultats obtenus sont présentés ci-après.

Comme précédemment, nous avons mesuré la décroissance exponentielle de la fluorescence afin de déterminer le temps de vie de l'espèce  $\equiv\text{AlOEuAc}_2$ . Le temps de vie obtenu est de  $330 \pm 10 \mu\text{s}$ . On constate donc un temps de vie sensiblement plus grand que toutes les espèces préalablement observées ce qui semblerait traduire un état d'hydratation plus faible, de l'ordre de  $2,62 \pm 0,5$ . Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique engendré par la présence des deux complexants acétate. Mais il est important de garder à l'esprit que toutes ces considérations sont envisageables à condition que la formule proposée par Kimura soit applicable dans le cas de la rétention sur solide.

Nous souhaitons donc vérifier si la discrimination entre les espèces n'est pas évidente par le spectre lui-même. Nous avons donc enregistré le spectre de l'espèce dans les mêmes conditions que la décroissance temporelle de la fluorescence : le résultat est présenté dans la figure ci-dessous (figure V-29).

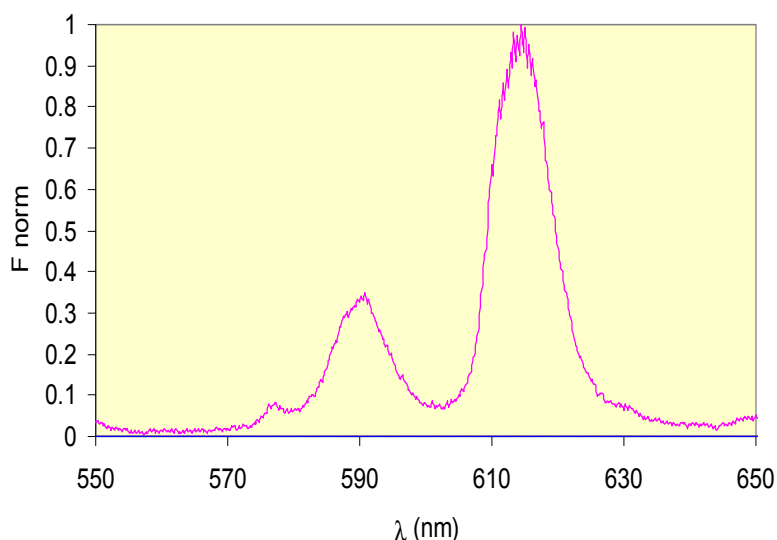


figure V-29 : spectre de fluorescence de  $\equiv\text{AlOEuAc}_2$

Par une simple observation directe, il semble difficile de discriminer les deux complexes acétate adsorbés. En effet, le rapport d'intensité entre les pics à 614nm et 591nm passent d'environ 2,8 à 2,9. Par conséquent seul le temps de vie semble nous permettre de discriminer les deux espèces acétate adsorbées.

En conclusion, on peut remarquer que cette espèce est facilement discernable des précédentes au moyen de son temps de vie.

#### **(d) Conclusion sur les résultats de SLRT**

A partir des différents systèmes étudiés, nous avons pu observer une bonne concordance entre les résultats thermodynamiques et spectroscopiques. De plus, il nous est possible de différencier toutes les espèces adsorbées à la surface de l'alumine  $\alpha$  que ce soit au moyen du temps de vie ou du spectre de l'espèce.

En conclusion, il semble que la spectroscopie laser à résolution temporelle soit un bon moyen complémentaire d'étudier la rétention d'espèce à la surface de matériaux. Il est tout de même important de faire remarquer que cette méthode ne s'applique qu'aux cations possédant des propriétés de fluorescence et aux solides « blancs ».

### **C. Approche XPS**

La spectroscopie XPS est une méthode d'analyse de surface qui permet d'avoir des informations provenant d'une épaisseur maximale de quelques nanomètres sous la surface d'un échantillon. Au moyen d'une source de rayons X (diamètre de l'ordre du nm), un électron de cœur du solide est éjecté à partir des orbitales atomiques. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est alors mesurée pour en déterminer son énergie de liaison dans l'orbitale considérée par simple conservation de l'énergie totale. Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome sondé mais également de son environnement chimique (degré d'oxydation, nature des liaisons chimiques,...).

Il est tout de même important de noter que les spectres XPS ne sont pas directement exploitables. En effet, cette éjection d'électron crée à la surface du solide des charges positives (« effet de charge »). Dans le cas d'un échantillon électriquement isolant, ces charges ne s'écoulent pas de la surface et ralentissent alors les photoélectrons : les énergies de liaison sont alors déplacées vers des valeurs plus élevées. Elles doivent être corrigées de cet effet de charge. La méthode utilisée dans nos travaux est l'utilisation du carbone de contamination (signal  $C_{1s}$  à 284,6eV) pour corriger toutes les énergies de liaison. Ce pic est présent sur tous les échantillons mis préalablement au contact de l'atmosphère. Les spectres XPS présentés dans la suite de ce travail seront toujours corrigés de cet effet de charge.

Par souci d'honnêteté et pour éviter toute erreur de subjectivité, les spectres seront présentés bruts (aucune correction de bruit de fond ne sera effectuée)

### **1) Sensibilité de la technique à l'environnement du cation**

Comme dans le cas de la SLRT, nous avons cherché à vérifier qu'une modification de l'environnement chimique du cation entraînait une variation de l'énergie de liaison des pics photoélectrons de l'élément. Pour cela nous avons donc analysé les mêmes solides témoins que précédemment et enregistré les spectres associés. Il semblerait que, contrairement à la SLRT, nous pouvons expliquer la variation des résultats observés en terme d'environnement chimique comme présenté ci-après.

## XPS study of Eu(III) coordination compounds: core levels binding energies in solid oxocompounds $\text{Eu}_m\text{X}_x\text{O}_y$ in function of heteroatom X

MERCIER F.<sup>(1)\*</sup>, BION L.<sup>(2)</sup>, THROMAT N.<sup>(3)</sup>, ALLIOT C.<sup>(2)</sup>, and TOULHOAT P.<sup>(1,2)</sup>

(1) UMR 8587 «Analyse et Environnement» (CEA/CNRS/Université d'Evry Val-d'Essonne) Centre d'Etudes de Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(2) CEA/DCC/DESD/SESD Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

(3) CEA/DSM/DRECAM/SPCSI Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

### Abstract

Literature concerning XPS of europium compounds is relatively sparse and particularly restricted to metallic compounds ( $\text{EuM}_5$ , in whose M is a transition metal) or to simple oxides, with a particular interest to understanding of physical phenomenon in the beginning of “shake-down” and “shake-up” satellites evidenced on core-level regions of the lanthanoid, but without research of information concerning absolute binding energies (BE).

This paper presents a XPS binding energy data basis for europium(III) compounds in whose the chemical environment of the cation varies: simple oxide  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , association of Eu(III) with organic ligands (oxalate, acetylacetonate) or with inorganic ligands (sulfate, nitrate, carbonate) to form a mixed oxide. The values of core-level BE ( $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{Eu}_{3d}$  and  $\text{Eu}_{4d}$ ) and the characteristics of shake-down satellites of  $\text{Eu}_{3d}$  are reported and an explanation of their evolution in terms of ionicity/covalency changes is proposed supporting by numerous results available in the literature on Group A mixed oxides and zeolites. In a greater extent, these data will find applications concerning the determination of Eu(III) species sorbed onto minerals in presence of various ligands in the frame of retention studies carried out in our laboratory and relative to the future conception of nuclear waste storage.

### Key-words

XPS, europium(III), binding energy, chemical environment, ionicity, covalency, “shake-down” satellite.

### Introduction

The understanding of chemistry of trivalent f-block elements is very important in future nuclear waste management. Indeed, isotopes of lanthanides are fission products of uranium-235 and trivalent actinides (mainly Am and Cm isotopes) are activation products of uranium-238. Moreover, lanthanides are studied as non-radioactive analogues of trivalent actinides such as Am and Cm.

In order to understand the chemical comportment of these elements in geological context for future nuclear waste storage, it is necessary to understand their interaction mechanisms with natural solids such as oxides or clays.

*\*corresponding author. Tél.: +33-1-69-08-32-31; fax: +33-1-69-08-32-42; e-mail: florence.mercier@cea.fr*

This chemical retention (partition of the metallic element between aqueous solution and mineral surface) is a key phenomenon allowing future conception of nuclear waste storage.

The final aim of our study is to determine interaction mechanisms between an aqueous Eu(III) and an alumina surface (chosen to represent complicated clayey minerals), in presence of an inorganic or organic complexing agent. Our approach is based on the coupling of spectroscopic methods as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infra-Red spectrometry (FTIR), Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), and thermodynamic data with the use of sorption models (ion-exchangers theory, surface complexation).

The most XPS studies concerning oxocompounds are numerous in the literature but especially imply Group A or transition metals oxides and corresponding data are reported in [1]. On the contrary, very few XPS studies of lanthanoides compounds are reported and data concerning Eu(III) compounds are particularly sparse. For lanthanoides, XPS studies have been specially focused on the research of the origin of “shake-down” and “shake-up” satellites in 3d and 4d core-level regions. Indeed, when lanthanoid ions compounds are analyzed by XPS, unoccupied 4f-subshells are lowered in energy by the potential of the photohole (Coulomb interaction of the created photohole with the electronic system) and become occupied by a conduction electron, so leading to an increase of the 4f-subshells occupation and an apparent change of the initial valence of the lanthanoid cation [2-6]. With increasing atomic number and thereby increasing 4f occupation, the probability of this mechanism decreases and approaches zero in Sm systems [7]. In europium compounds however, due to the energetic degeneracy of the  $4f^6 5d^1$  and  $4f^7 5d^0$  configurations, both configurations are observed in the final-state, independently on the initial-state valence [5].

This physical phenomenon must be comprised as an apparent change of the initial valence and has been observed for different rare-earth systems: Gd core levels in GdF<sub>3</sub> [8], core levels of La oxocompounds [9] and in some binary and mixed oxides of La and Ce [9]. Some authors [11-14] applied XPS to the investigation of a wide series of metal oxides, including numerous elements and some rare-earth ions: CeO<sub>2</sub>, TbO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

For europium ions, Eu<sub>3d</sub> core-level XPS spectra of EuAg<sub>5</sub>, EuPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and EuCu<sub>5</sub> compounds in whose europium is exclusively divalent from Mössbauer spectroscopy experiments and magnetic susceptibility measurements [2-6] are reported to show two peaks corresponding to a rearrangement of 4f-subshells electronic occupation after photoionization. One peak corresponds to the initial divalent 5d<sup>0</sup>4f<sup>7</sup> configuration of Eu(II) (main peak) and the other peak at about 6.5-8.0 eV higher BE is attributed to the 5d<sup>1</sup>4f<sup>6</sup> configuration corresponding to an excited state of Eu(II) but which the 4f rearrangement results to an apparent “Eu(III) configuration” (apparition on XPS spectrum of a satellite with an intensity of about 15% of the main peak and so-called shake-up satellite) [3-5]. In addition to shake-up process observed for Eu(II) compounds, shake-down reverse process evidenced for Eu(III) compounds induces the presence of a satellite at lower BE than the photoelectron peak in 3d and 4d regions of europium. Some authors [10] have considered that the satellite structure encountered in the case of lanthanoid ions having a partly occupied 4f-subshell must take into account not only electrostatic coupling effects (between the core hole and the 4f electrons) but also coexcitations of the charge-transfer type, principally from O<sub>2p</sub> to metal 4f transitions. Whatever the physical origin of these satellites, their presence raise severe questions in connection with the investigation of mixed-valent materials by deep core-level spectroscopy and it is impossible to estimate to any reasonable amount the degree of valence mixing. Intensities of photoelectron peaks corresponding to Eu(II) and Eu(III) compared to those of their satellites vary and the probability for shake-up and shake-down processes seem



to be strongly correlated with the chemical environment of europium ion [15]. So, Laubschat *et al.* [4] have showed from XPS spectra of the  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  core-level regions in Eu(III) compounds ( $\text{EuRh}_5$ ,  $\text{EuNi}_5$ ,  $\text{EuPt}_5$  and  $\text{EuPd}_5$ ) that the contribution of the divalent final-state component Eu(II) increases if one proceeds in the period of the Periodic Table with respect to the compound component and decreases if one descends within the group. This effect is present to a lesser extent in the  $\text{Eu}_{4d}$  regions as well. Unfortunately, these data are the ones concerning the influence of Eu(III) chemical environment on satellite intensity.

In all publications concerning satellite formation, although much attention has been devoted to energy separations between the satellite and main photoelectron peaks, there has been little consideration of absolute binding energies. In a systematic study of six hundred compounds containing 77 elements [16], Jorgensen and Berthou measured absolute binding energies of the inner and outer shells of rare earth elements and ligands in various rare earth compounds. They corrected charge-up shifts for non-conducting materials by using the  $\text{C}_{1s}$  peak from mounting tape. However, use of this calibration method is unsatisfactory.

Therefore, BE values given by Jorgensen and Berthou may involve some uncertainty. On the other hand, Uwamino *et al.* [17] have studied a variety of rare-earth compounds (oxides, sulfates and oxalates) by XPS. However, BE values reported by these authors suffer from an energy calibration problem of XPS spectra: use of a thin gold layer deposited on each surface and calibration of all the photoelectron peaks BE relatively to that of  $\text{Au}_{4f7/2}$  at 83.30 eV, so neglecting the insulating character of analysed surfaces and assuming an homogeneous layer onto sample surface. Therefore, the BE values given may involve some uncertainty since this standardization method does not take into account the BE shift due to the insulating character of the sample.

In our paper, Eu(III) compounds that may be representative of chemical species sorbed onto an alumina surface in presence of a complexing agent, have been selected for XPS analysis:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{acetylacetonate})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . The BE values of core level photoelectron peaks of oxygen ( $\text{O}_{1s}$ ), europium ( $\text{Eu}_{3d}$ ,  $\text{Eu}_{4d}$ ) in function of the nature of Eu(III) compound, are given by using contamination carbon signal at 284.6 eV for energy calibration, then discussed. Moreover, the characteristics of “shake-down” satellites of  $\text{Eu}_{3d_{5/2}}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  are presented in terms of intensity relative to the parent photoelectron peak and of BE positions. In our knowledge, this coupling of information from main photoelectron peaks and satellites has been not considered in the literature. The values of core-level BE and the characteristics of shake-down satellites of  $\text{Eu}_{3d}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  are reported and explanation of BE evolution in terms of ionicity/covalency changes is proposed supporting by numerous results available in the literature on Group A mixed oxides [1].

## **Experimental procedure**

### Samples

Commercial products from Aldrich® are chosen as standard samples containing europium in oxidation state (III):  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.999% purity),  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (Eu(III) oxalate hydrate of 99.9% purity),  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  (Eu(III) acetylacetonate hydrate of 99.9% purity),  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$  (Eu(III) carbonate hydrate of 99.9% purity),  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  (Eu(III) sulfate hydrate of 99.9%) and  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (Eu(III) nitrate hydrate of 99.99% purity). Powders are pressed to pellets to give circular disks ~ 0.5 mm thick and 10 mm in diameter then placed in a cupboard at 50°C for one day. All these Eu(III) compounds do not constitute an exhaustive list but they are the single available commercial products.

## X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Experiments have been carried out using a VG Escalab MKII spectrometer with an unmonochromated  $\text{AlK}_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) radiation. The source characteristics have been of 10 kV and of 5 mA with the analysis chamber pressure lower than  $10^{-8} \text{ Pa}$ . The photoelectrons issued from the ionization of target atoms have been selected in kinetic energy by passing through an analyzer and the collected signal has been notably amplified by five Channeltron detectors, which permits to lower detection limits from 1 to 0.1 atomic per cent. The probed depth by XPS depending on the core-level considered can increase up to 5 nm.

BE standardization of the spectrometer has been achieved by analyzing a silver sample freshly abraded to locate the well-known energy positions of the  $\text{Ag}_{3d_{3/2}}$  and  $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$  transitions at 374.30 and 368.30 eV respectively.

BE positions of  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{Eu}_{3d_{5/2}}$  (the more intense of the two photoelectron peaks  $\text{Eu}_{3d}$ ),  $\text{Eu}_{4d}$  photoelectron peaks have been followed in function of the nature of the Eu(III) compound. Although the  $\text{Eu}_{4d}$  signal is less intense than the  $\text{Eu}_{3d}$  one, the interest to exploit the two photoelectron peaks of europium is due to their great difference in BE, which permits to obtain informations concerning depth heterogeneities of samples. Moreover, the intensities and BE positions of “shake-down” satellites of  $\text{Eu}_{3d_{5/2}}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  are given and related to the chemical environment of Eu(III). The accuracy of the measured BE values is  $\pm 0.2 \text{ eV}$ .

As charge effects are unavoidable in the XPS study of our insulating samples, the BE of the  $\text{C}_{1s}$  level from contamination of saturated hydrocarbons at 284.60 eV has been used as internal reference to calibrate every spectrum.

## Results and discussion

The influence of the chemical environment of Eu(III) on BE values of core-level photoelectron peaks ( $O_{1s}$ ,  $Eu_{3d5/2}$  and  $Eu_{4d}$ ) and on “shake-down” satellites of  $Eu_{3d5/2}$  and  $Eu_{4d}$  will be reported and discussed in the following section.

### *Information obtained from core level photoelectron peak of oxygen: $O_{1s}$*

Numerous XPS data reported in the literature on mixed oxides suffer from a lack of information concerning  $O_{1s}$  results. So, the references [18, 19] report M and/or X core-level photoelectron peaks BE in a large variety of oxocompounds of  $M_mX_xO_y$  formulas (M is a metallic cation and X represents an heteroatom as C, N, S, Si, P, As...with M the most electropositive atom), but no  $O_{1s}$  values. To our knowledge, the only studies in whose detailed  $O_{1s}$  data and interpretation exist for series of different oxocompounds are those of Barr studies concerning silicas, zeolites, clays, aluminas and aluminates [20-22].

Our measured BE values of  $O_{1s}$  signal in function of the nature of Eu(III) compound are reported in Table 1 and the corresponding XPS regions (524-538 eV) are displayed on Figure 1.

From Figure 1, it appears that the shape of  $O_{1s}$  signal is quite different for  $Eu_2O_3$  than for the other compounds of Eu(III): for  $Eu_2O_3$ , the signal consists in an intense peak at high BE (531.10 eV) and a shoulder at lower BE (528.95 eV), whereas for the other compounds, it corresponds to a single peak located at a BE value different according to Eu(III) compound and varying from 531.15 eV for  $Eu_2(C_2O_4)_3$  to 533.50 eV for  $Eu(NO_3)_3$ .

Our results are in agreement with those of Barr [20-23] on zeolites. Indeed, this author has evidenced that the mixing of  $xSiO_2$  and  $yNaAlO_2$  to form various zeolites implies significant changes in  $O_{1s}$  signal (shape and BE) to consistently track the x/y ratio, suggesting

that the Si-O and Al-O bonds are altered (in terms of ionicity/covalency considerations) in zeolites relatively to simple oxides SiO<sub>2</sub> and NaAlO<sub>2</sub>. This author has shown that this alteration is such that one (rather singular) type of oxygen results (argument based on the production of a single peak with a relatively narrow line width) whereas two peaks are observed for the two simple oxides SiO<sub>2</sub> and NaAlO<sub>2</sub>.

For Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the peak located at high BE may be attributed to water adsorbed during the formation of the sample pellet (adsorbed OH) since Burroughs *et al.* [10] found that similar peaks of high binding energy in the O<sub>1s</sub> spectra of rare-earth oxides disappeared on heating samples at 1000°C for 1h in vacuum. In the same manner, Hammond *et al.* [24] have shown that the CdO oxide presents two peaks in the O<sub>1s</sub> signal (530.7 and 528.6 eV) and has attributed the peak at higher BE to Cd(OH)<sub>2</sub>, since when the same surface is treated at 300°C for 1h, this peak has totally disappeared whereas the lower BE peak subsists.

Moreover, from Table 1 and according to Figure 1, it appears that the nature of Eu(III) compound influences BE of O<sub>1s</sub> photoelectron peak (difference between the simple oxide Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and complex oxides) and BE evolution increases as follows:



Some trends can be evidenced from this evolution. It appears that O<sub>1s</sub> BE value is lower in the case of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than for complex oxides of Eu(III) and depends also on the nature of the mixed oxide of Eu(III). These evolutions can be explained in terms of covalency/ionicity changes of bonds in whose oxygen is implied. So, Barr [20-22] has evidenced on various zeolites (results of mixing of x SiO<sub>2</sub> units with y NaAlO<sub>2</sub> units) that O<sub>1s</sub>

BE value increases from NaAlO<sub>2</sub> (the most ionic compound, with O<sub>1s</sub> = 529.85 eV) to SiO<sub>2</sub> (the most covalent compound, with O<sub>1s</sub> = 532.65 eV). Values of O<sub>1s</sub> BE increase between these two extreme values for various zeolites with the x to y ratio, the O<sub>1s</sub> BE shift indicating the pattern of evolving covalency/ionicity in the lattice of zeolite, such as an increasing degree of covalency introduced in the system. From a general manner, it can be deduced that in an oxocompound M<sub>m</sub>X<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, BE shifts are observed relatively to the simple oxides M<sub>a</sub>O<sub>b</sub> and X<sub>c</sub>O<sub>d</sub>, suggesting that both the M-O and X-O bonds are altered from those in the corresponding simple oxides and this can be explained in terms of changes of ionicity/covalency of chemical bonds in whose the oxygen atom is implied. So, BE values of O<sub>1s</sub> are shifted to values greater in M<sub>m</sub>X<sub>x</sub>O<sub>y</sub> than in M<sub>a</sub>O<sub>b</sub>. In the same way, Shoen [25] gave a BE of 529.2 eV in Ag<sub>2</sub>O, whereas Hammond [26] found a value of 530.6 eV in Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

These statements can be perfectly applied to Eu(III) compounds. On one hand, as located at the left of C, N, O and S in the Periodic Table, Eu is considered as a more electropositive atom. By analogy with Barr studies described precedently in the text [20-22], Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is considered as the more “ionic compound”. So, a certain degree of covalency is introduced in the system to form mixed oxides of Eu(III) (oxalate, acetylacetonate, carbonate, sulfate and nitrate), which explains the higher O<sub>1s</sub> BE values for the latter than for Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

On the other hand, if we compare the respective electronegativities of C, N and S according to Pauling scale [27], they increase in the following order: C-S (2.5) < N (3.07) < O (3.5), suggesting that the N-O is more covalent than C-O and S-O and the degree of covalency introduced in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to form the mixed oxide is the highest in the case of Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. This explains the greater O<sub>1s</sub> BE value observed for Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> than for the other mixed oxides of Eu(III). From the same manner, the lightly highest electronegativity of S compared to that of C allows to explain the greatest O<sub>1s</sub> BE value for Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The O<sub>1s</sub> BE value is difficult to use to discern oxalate from acetylacetonate (531.15 and 531.20 eV respectively).

The exploitation of  $O_{1s}$  photoelectron peak will permit: (1) to discriminate  $Eu_2O_3$  from the other compounds implying Eu(III) from the shape of the signal; (2) to evidence the nature of the complexing agent (carbonate, organic ligand, sulfate or nitrate) of Eu(III), except if oxalate and acetylacetonate are simultaneously present; (3) from considerations based on ionicity/covalency changes of implied bonds as those applied in this study, to foresee BE values of other Eu(III) compounds susceptible to be present onto alumina surface.

*Information obtained from core-level photoelectron peaks of europium:  $Eu_{3d}$  and  $Eu_{4d}$*

$Eu_{3d5/2}$  BE values versus the nature of the Eu(III) compound are given in Table 2 and corresponding XPS regions (1120-1145 eV) are displayed on Figure 2. In the same way,  $Eu_{4d}$  BE values are reported in Table 3 and associated XPS regions (115-150 eV) are showed on Figure 3.

As largely reported in the literature for all lanthanoides with a non completely occupied 4f-subshell,  $Eu_{3d}$  and  $Eu_{4d}$  regions of all Eu(III) compounds exhibit splittings into two signals separated from 7 to 10 eV, in agreement with core-level XPS regions of europium reported in the literature for oxides or Eu-transition metal compounds and attributed to the main photoelectron peak of Eu(III) (highest BE) and its shake-down satellite (corresponding to an apparent change in the 4f-subshell occupation number similar to Eu(II) and located at a weaker BE than the main photoelectron peak) [2-6]. The exploitation of these satellites for the determination of Eu(III) chemical environment will be discussed in the further paragraph.

Results reported in Table 2 and showed on Figure 2 indicate an evolution of  $Eu_{3d5/2}$  BE in function of Eu(III) compound with an increase of BE value from 1133.90 eV for  $Eu_2(C_2O_4)_3$  to 1136.35 eV for  $Eu(NO_3)_3$ , according to following sequency:



From the same manner, from Table 3 and Figure 3, the nature of the Eu(III) compound has an influence on the BE value of  $\text{Eu}_{4d}$  since it varies from 134.20 eV for  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  to 137.65 eV for  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  according to the same order than that observed for  $\text{Eu}_{3d5/2}$ . This same tendency of BE evolution between  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  indicates that no surface modification of samples has occurred during the analysis of Eu(III) compounds.

The  $\text{Eu}_{3d5/2}$  BE values are difficult to discern for  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , but the simultaneous exploitation of  $\text{Eu}_{4d}$  region permit the discrimination between these two compounds. This is exactly the same configuration concerning  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ .

The only data available in the literature for  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  are those of Schneider *et al.* [5] with values of 1134.20 eV and 135 eV for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  peaks. These values are different from ours because of the lack of energy calibration of their XPS spectra. Concerning mixed oxides of Eu(III), the results obtained by Uwamino *et al.* [17] (1136.2 eV for  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  and 1137.7 eV for  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ) are very different from ours since these authors have used a thin gold layer onto samples to calibrate in BE their XPS spectra.

This BE evolution of core-level peaks of europium can be explained from numerous data concerning core-level shifts observed for the metallic elements in Group A and transition metals mixed oxides [1, 28-33]. These results have allowed to determine that if we form an oxocompound  $\text{M}_m\text{X}_x\text{O}_y$  (where M is a more electropositive atom than X) from a simple oxide  $\text{M}_a\text{O}_b$ , the relatively covalent X-O unit interjected into ionic M-O-M-type bonding will tend to pull electrons away from M, thus making the M-O bond more ionic and implying an increase of core-levels BE of M.

If we consider that Eu is “M” (the most electropositive among the elements considered because located at their left in the Periodic Table) and that X corresponds to C (in oxalate,



acetylacetonate and carbonate), to N (in nitrate) or S (in sulfate), our results are in agreement with those obtained on Group A and transition metals oxides since the  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  BE values are greater in the case of mixed oxides of Eu(III) than for the simple oxide  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

From the same manner, by comparison of C, N and S electronegativities, the N-O bond is more covalent than C-O and S-O, so the interjection of N-O bond in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  to form  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  tends to increase the ionicity of the Eu-O bond, implying the highest BE values for  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  compared to the other Eu(III) compound. The C-O bond is the less covalent from all the considered bonds, which explains the weakest BE values of oxalate, acetylacetonate and carbonate.

The use of europium core-level photoelectron peaks will permit: (1) to discriminate different Eu(III) species if  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  are simultaneously exploited; (2) as for  $\text{O}_{1s}$ , from considerations based on ionicity/covalency changes of implied bonds as those applied in this study, to foresee BE values of other Eu(III) compounds susceptible to be present onto alumina surface.

#### *Information obtained from shake-down satellites of $\text{Eu}_{3d}$ and $\text{Eu}_{4d}$ regions*

From figures 2 and 3 respectively displaying  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  regions, it appears that the intensity of the shake-down satellite notably varies according to Eu(III) compound. Shake-down satellite to parent photoelectron peak ratio has been calculated for each Eu(III) compound for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  regions and results are reported in Table 4. Evolution of these ratios is the same for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  and XPS regions of Eu(III) oxalate are quite different from the other compounds of Eu(III). Indeed, these ratios are largely higher for Eu(III) oxalate (value of 1 against a maximum value of 0.27 for other compounds for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and value of 1.43 against 0.29 for  $\text{Eu}_{4d}$ ). Our results are in agreement with those reported in [17]

on Eu(II) compounds that reveal a shake-down satellite to parent peak ratio for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  much higher in the case of oxalate than for sulfate and oxide.

Moreover, the ratios are notably greater in the case of carbonate, oxalate, acetylacetonate and oxide than for nitrate or sulfate. However, our results can not be compared to those issued from literature since the only data about satellites exploitation for chemical environment determination are those of Laubschat *et al.* [4] that concern Eu-transition metals compounds of  $\text{EuM}_5$  type, so very different from our Eu(III) oxocompounds.

The exploitation of shake-down satellites of  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  such as its intensity relatively to the parent photoelectron peak will permit to discriminate Eu(III) oxalate from the other compounds. Although oxide, carbonate, and acetylacetonate display a more intense satellite than for sulfate and nitrate, it is difficult to explain this trends because of information lack available in literature on shake-down satellites application to chemical environment determination.

## **Conclusion**

From our knowledge, this study is the first constituting a XPS BE data basis with a coherent binding energy calibration for Eu(III) compounds differing by the chemical environment of Eu(III). The characteristics (signal shape, intensity, BE) of core-level photoelectron peaks O1s,  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  then of shake-down satellites of these two latters have been reported and exploited. The results indicate that the coupling of all these informations is necessary to discriminate Eu(III) oxocompounds.

For each of core-level peaks, all BE evolutions have been explained by ionicity/covalency changes of implied bonds from electronegativity differences of atoms. Our results are in perfect agreement with numerous data of literature concerning Group A and

transition metals oxides and zeolites. Although our list of Eu(III) compounds is not exhaustive, a good comprehension of observed trends in BE evolution is sufficient to transpose these results to other Eu(III) species and to foresee their BE values.

This binding energies data basis will be applied to a ternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Eu(III)}/\text{organic complexing agent}$  (for example a hydroxycarboxylic acid as oxalate issued from cellulose degradation) to identify chemical species of Eu(III) sorbed onto alumina surface (Eu(III)-oxalate complex? Eu(III)/Al(III) mixed oxide? Eu(III)hydroxide? Eu(III)-carbonate complex? Other species implying Eu(III)?).

## References

- [1] Barr T.L., Journal of Vacuum Science and Technology, A9(3) (1991)1793.
- [2] Sampathkumaran E.V., Perscheid B. and Kaindl G., Solid State Communications, 51 (1984)701.
- [3] VanSteenwijk F.J., Lefever H.T., Thiel R.C. and Buschow K.H.J., Physica B & C, 79B (1975)604.
- [4] Laubschat C., Perscheid B. and Schneider W.D., Physical Review B, 28(8) (1983)4342.
- [5] Schneider W.D., Laubschat C., Nowik I. and Kaindl G., Physical Review B, 24(9) (1981)5422.
- [6] Wertheim G.K., Sampathkumaran E.V., Laubschat C. and Kaindl G., Physical Review B, 31 (1985)6836.
- [7] Hillebrecht F.K. and Fuggle J.C., Physical Review B, 25 (1982) 3550.
- [8] Park K.H. and Oh S.J., Physical Review B, 48 (1993)14833.
- [9] Jorgensen C.K. and Berthou H., Chemical Physics Letters, 13(3) (1972)186.
- [10] Burroughs P., Hamnett A., Orchard A.F. and Thornton G., Journal of the Chemical Society, ? (1976)1687.
- [11] Sarma D.D. and Rao C.N.R., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20 (1980)25.
- [12] Galtayries A., Blanco G., Cifredo G.A., Finol D., Gatica J.M., Pintado J.M., Vidal H., Sporken R. and Bernal S., Surface and Interface Analysis, 27 (1999)941.
- [13] Wuilloud E., Delley B., Schneider W.D. and Baer Y., Physical Review Letters, 53 (1984)202.
- [14] Fujimori A., Physical Review B, 28 (1984)4489.
- [15] Lässer R., Fuggle J.C., Beyss M., Campagna M., Steglich F. and Hulliger F., Physica B, 102 (1980)360.
- [16] Jorgensen C.K., Berthou H., Mat. Fys. Medd., 38(15) (1972).
- [17] Uwamino Y., Ishizuka T. and Yamatera H., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 34 (1984)67.
- [18] Wagner C.D., in Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by G.E. Muilenberg (Perkin-Elmer, Eden Prarie, MN, 1979).

- [19] Briggs D. and Seah M.P., Practical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., edited by D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley, Chichester, 1990).
- [20] Barr T.L., Klinowski J., He H., Alberti K., Müller G. and Lercher J.A., Nature, 365 (1993)429.
- [21] Barr T.L. and Lishka M.A., Journal of the American Chemical Society, 108, (1986)3178.
- [22] Barr T.L., Zeolites, 10 (1990)760.
- [23] Barr T.L., in Practical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., edited by D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley, Chichester, 1990).
- [24] Hammond J.S., Gaarenstroom G.W. and Winograd N., Analytical Chemistry, 47(13) (1975)2193.
- [25] Schoen G., Acta. Chem. Scand., 27 (1973)2623.
- [26] Hammond J.S., Gaarenstroom G.W., Devries J.E. and Duckie R.A., Corrosion Science, 21 (1981)39.
- [27] Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3<sup>rd</sup> Ed. (Cornell University, Ithaca, 1960).
- [28] Wagner C.D., Gale L.H. and Raymond R.H., Analytical Chemistry, 51 (1979)466.
- [29] Wagner C.D., Passoja D.E., Hillary H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jensen W.T. and Taylor J.A., Journal of Vacuum science and Technology, 21 ( 1982)933.
- [30] Wagner C.D., Journal of Vacuum science and Technology, 15 ( 1978)518.
- [31] Wagner C.D. and Taylor J.A., Journal of electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20 (1980)83
- [32] Hoogewigs R., Fiemans L. and Vennik J., J. Microsc. Spec. Electron, 1 (1977)109
- [33] Pederson L., Journal of Electron Spectroscopy, 28 (1982)203.

## Figure captions

Table 1: BE values of O<sub>1s</sub> photoelectron peak in function of the nature of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

Table 2: BE values of Eu<sub>3d5/2</sub> photoelectron peak, of its associated shake-down satellite and ratio of their intensities in function of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

Table 3: BE values of Eu<sub>4d</sub> photoelectron peak, of its associated shake-down satellite and ratio of their intensities in function of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

Table 4: Shake-down satellite to parent photoelectron peak intensity ratios for Eu<sub>3d5/2</sub> and Eu<sub>4d</sub> peaks.

Figure 1: O<sub>1s</sub> XPS region in function of Eu(III) compound

Figure 2: Eu<sub>3d5/2</sub> XPS region in function of Eu(III) compound

Figure 3: Eu<sub>4d</sub> XPS region in function of Eu(III) compound

## Figures and tables

Nature of Eu(III) compound	BE of O <sub>1s</sub> (in eV)
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.10 / 528.95
Eu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	531.15
Eu(acac) <sub>3</sub>	531.20
Eu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	531.70
Eu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	531.90
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	533.50

Table 1: BE values of O<sub>1s</sub> photoelectron peak in function of the nature of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

Nature of Eu(III) compound	BE of $\text{Eu}_{3d5/2}$ (in eV)	BE of shake-down satellite of $\text{Eu}_{3d5/2}$ (in eV)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	1134.20	1124.60
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1133.90	1123.95
$\text{Eu}(\text{acac})_3$	1134.95	1124.90
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	1135.30	1125.15
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	1136.10	1125.65
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	1136.35	1126.00

Table 2: BE values of  $\text{Eu}_{3d5/2}$  photoelectron peak, of its associated shake-down satellite and ratio of their intensities in function of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

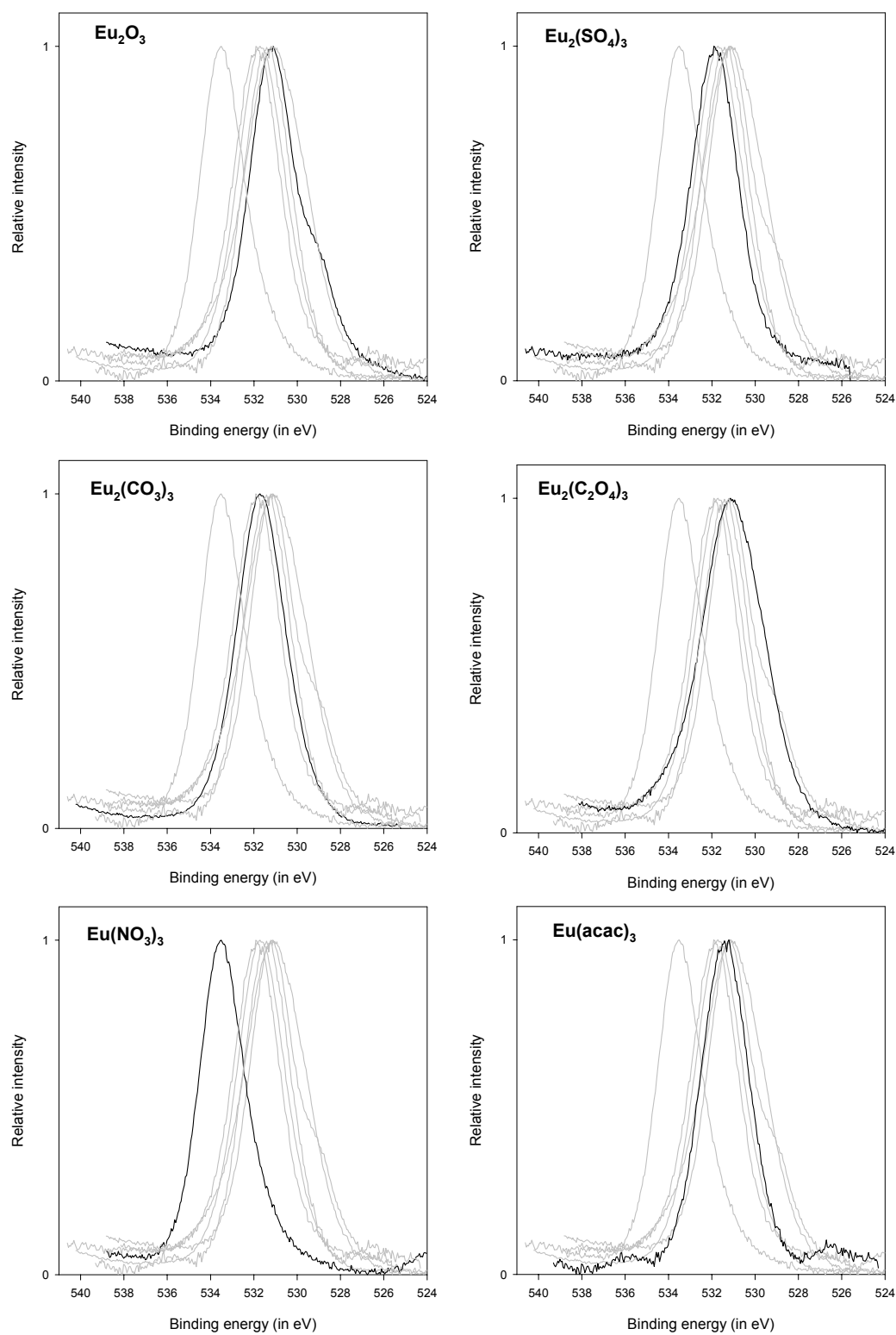
Nature of Eu(III) compound	BE of Eu <sub>4d</sub> (in eV)	BE of shake-down satellite of Eu <sub>4d</sub> (in eV)
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135.05	128.45
Eu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	134.20	127.25
Eu(acac) <sub>3</sub>	136.10	129.00
Eu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	136.50	129.10
Eu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	136.85	127.85
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137.65	127.45

Table 3: BE values of Eu<sub>4d</sub> photoelectron peak, of its associated shake-down satellite and ratio of their intensities in function of Eu(III) compound (BE values are corrected from contamination carbon at 284.6 eV).

Nature of Eu(III) compound	Satellite/parent peak $\text{Eu}_{3d5/2}$ (in intensity)	Satellite/parent peak $\text{Eu}_{4d}$ (in intensity)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0.24	0.24
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1	1.43
$\text{Eu}(\text{acac})_3$	0.23	0.29
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	0.27	0.19
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	0.16	0.13
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.13	0.11

Table 4: Shake-down satellite to parent photoelectron peak intensity ratios for  $\text{Eu}_{3d5/2}$  and  $\text{Eu}_{4d}$  peaks.





**Figure 1:** O<sub>1s</sub> XPS region in function of Eu(III) compound

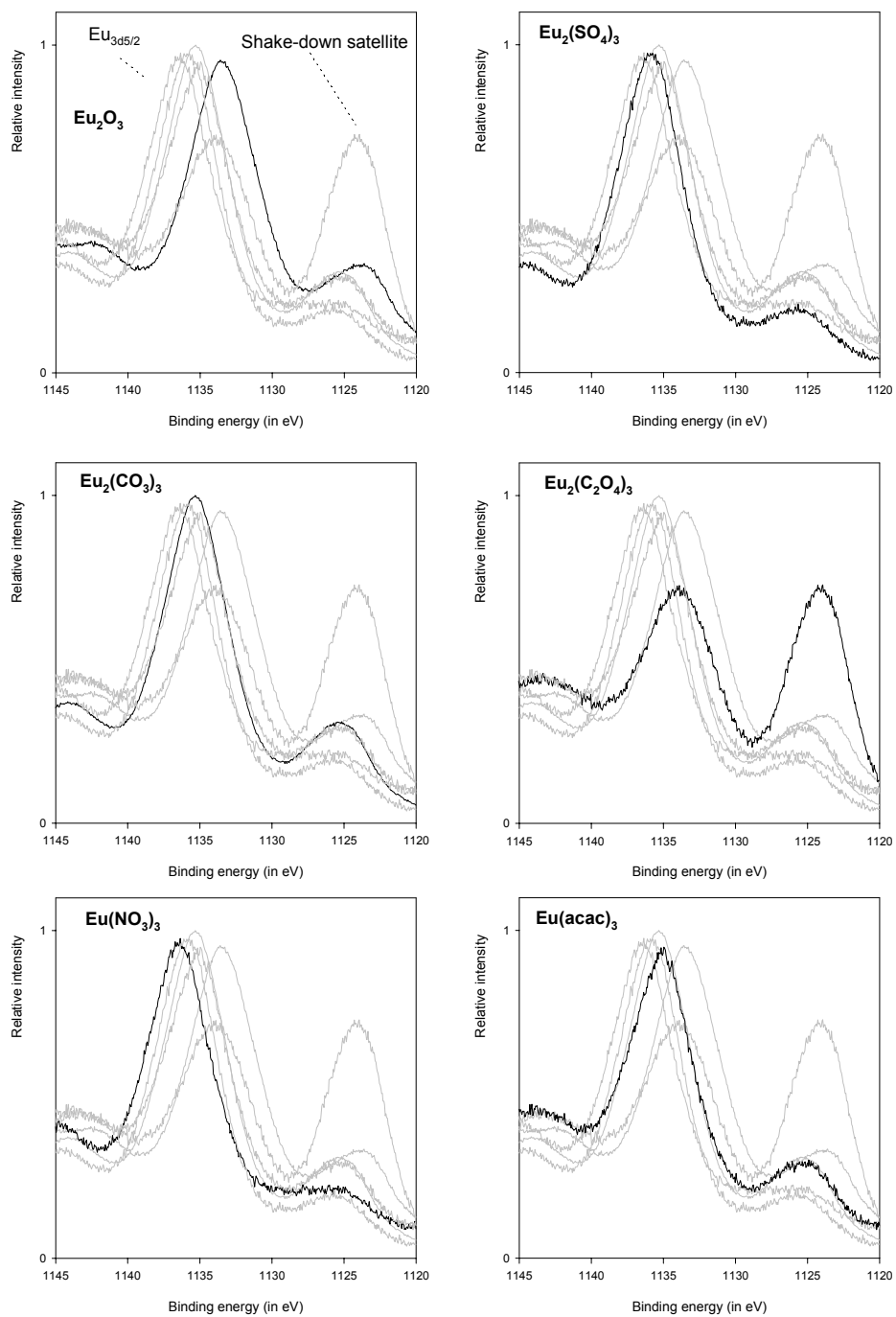


Figure 2:  $\text{Eu}_{3d_{5/2}}$  XPS region in function of Eu(III) compound

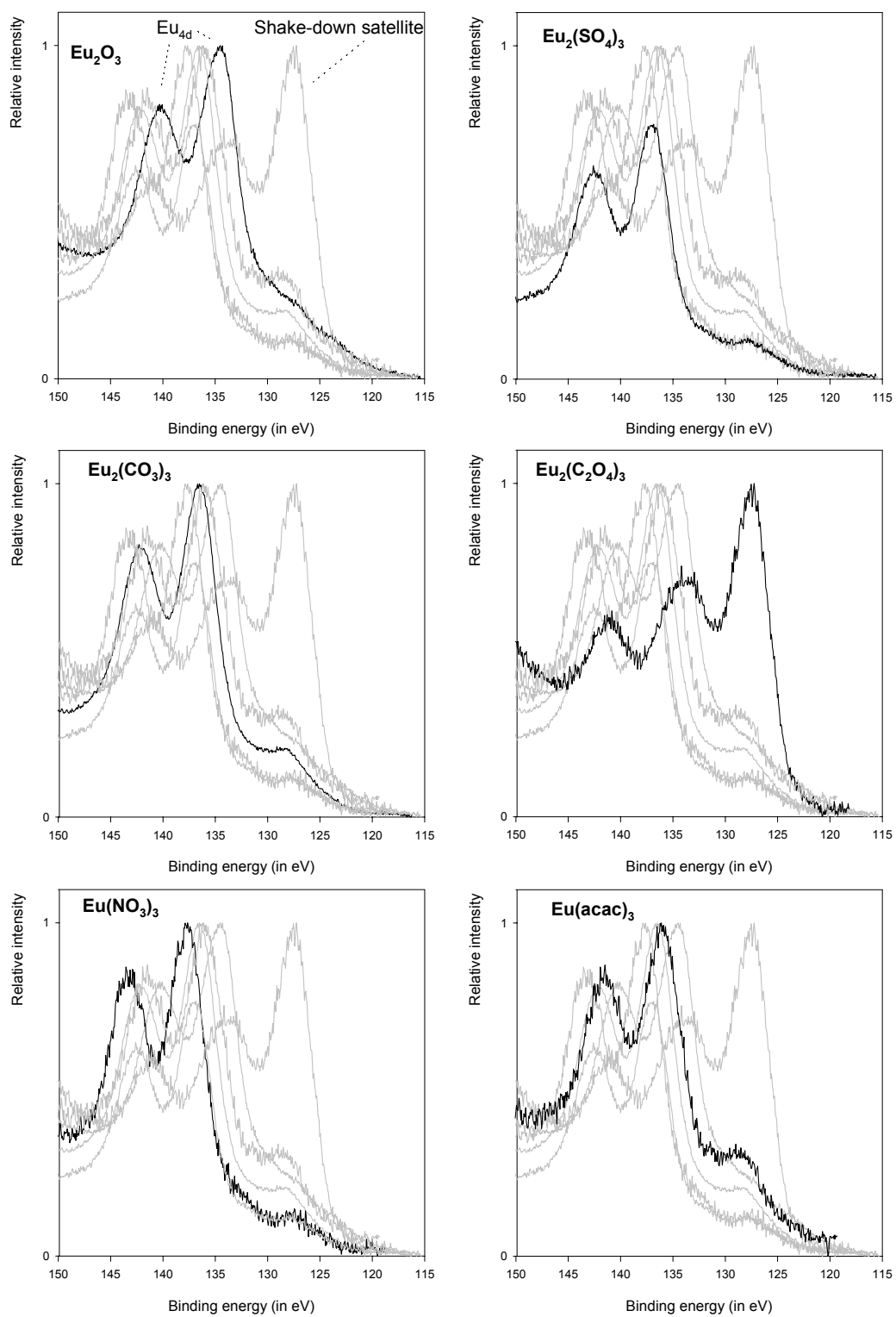


Figure 3: Eu<sub>4d</sub> XPS region in function of Eu(III) compound

## 2) Préparation des échantillons

Contrairement au cas de la SLRT où la seule contrainte était la limite de détection de la méthode, la spectroscopie XPS en apporte une deuxième, sortir le solide de la solution. En effet, cette technique ne s'applique qu'à des solides : nous devons sécher les échantillons sans provoquer la précipitation de l'euporium (III) à la surface. En conclusion, nous avons dû mettre au point un protocole pour rincer le solide sans pour autant désorber le cation présent à la surface.

Le protocole mis au point a été développé à l'aide des résultats thermodynamiques préalablement acquis. En effet, nous sommes capables d'appréhender le comportement du solide en fonction de la solution de contact. Nous avons pu ainsi montrer que si nous rinçons notre solide avec une solution d'eau distillée, nous éliminons l'excédent de sel sans pour autant provoquer de précipitation à la surface ni d'euporium (III), ni de sel de fond. Nous obtenons donc de l'euporium (III) sorbé sans modifier l'espèce présente en surface. Le protocole expérimental est rappelé dans la figure V-30.

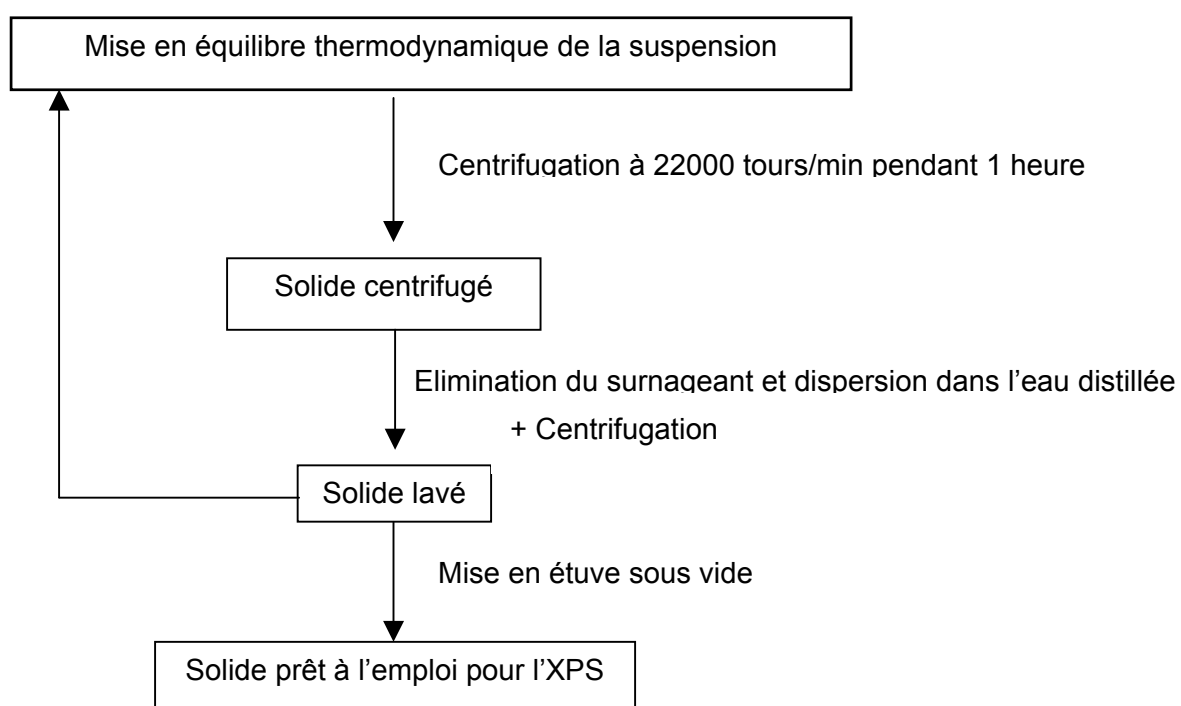


Figure V-30 : protocole de préparation des échantillons pour l'analyse XPS

A partir de ce protocole, il faut donc préparer environ 20 mg d'échantillon pour chacune des conditions expérimentales analysées. En effet, cette masse représente la quantité minimale utilisable pour préparer les échantillons à l'analyse. Le solide est alors

appliqué sur du ruban adhésif double face et placer sur un porte échantillon pour être analysé. Il est indispensable de recouvrir complètement le ruban adhésif.

L'échantillon est alors analysé à l'aide d'une source Al(K $\alpha$ ) de 1486,6eV non monochromatée dont la taille du faisceau est de l'ordre de 1mm<sup>2</sup> (Mark II VG Escalab).

### 3) Résultats expérimentaux

Etant donné la sensibilité de la technique, il ne nous est pas possible d'exploiter la signature spectrale des orbitales 4d. En effet, même si ces dernières sont plus sensibles à l'environnement chimique de l'euprium (III) puisque ce sont des orbitales de valence, la section efficace d'ionisation est beaucoup moins importante que celle des orbitales 3d. Dans le cadre de l'analyse d'espèces retenues à la surface, les spectres Eu<sub>4d</sub> sont donc peu différenciables du bruit de fond : ils ne seront par conséquent pas présentés.

#### (a) Système alumine $\alpha$ / euprium (III)

Pour des raisons techniques (accès à la spectroscopie XPS), nous n'avons pu réaliser qu'un petit nombre de points expérimentaux. Nous avons donc fixé tous les paramètres de la solution (force ionique, concentration d'euprium (III)) excepté le pH variant entre 3 et 7 (conditions sans risque de précipitation).

La spectroscopie XPS nous permet de réaliser des mesures semi-quantitatives de l'adsorption d'Eu(III) en surface de l'alumine. En effet, le rapport entre les pics Eu<sub>3d</sub> et Al<sub>2p</sub> témoigne de la présence d'euprium (III) à la surface de la matrice. En reportant donc ce rapport en fonction du pH, nous sommes capables de mettre en évidence un isotherme de rétention à un facteur multiplicateur près. Les résultats sont présentés dans la figure V-31 ci-dessous.

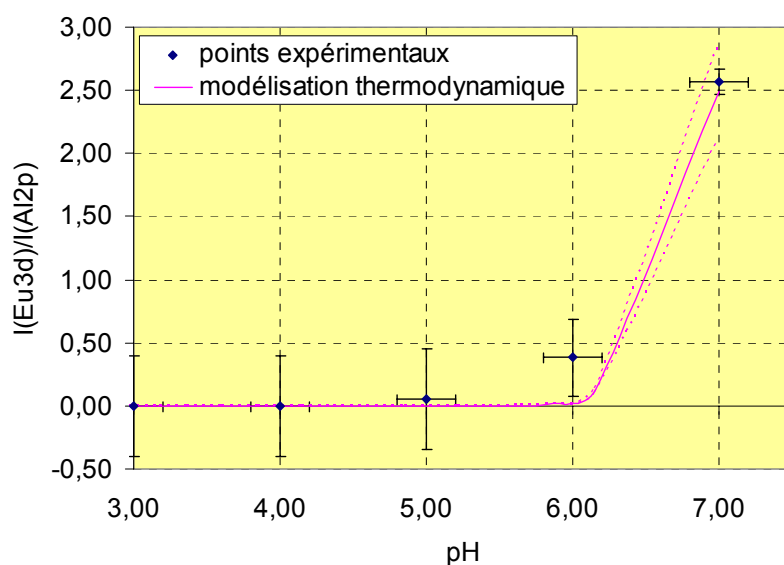


figure V-31 : rapport de l'intensité des pics Eu<sub>3d5/2</sub> et Al<sub>2p</sub> en fonction du pH de la suspension (T=25°C ; [Eu(III)]<sub>i</sub>=10<sup>-4</sup>M ; [NaClO<sub>4</sub>]=0,1M)

Etant donné l'incertitude associée au signal XPS, on constate une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et la modélisation calculée à l'aide des données thermodynamiques préalablement déterminées. On peut donc en conclure que l'espèce observée est bien l'espèce adsorbée attendue.

Afin de déterminer les propriétés spectrales de l'espèce adsorbée, nous nous plaçons donc à pH 7. En effet, le rapport signal/bruit dans ces conditions est plus favorable.

La figure V-32 ci-dessous représente le spectre de l'espèce adsorbée,  $\equiv\text{AlO}(\text{OH})_2$ , ainsi que celui de l'hydroxyde d'euprécipité,  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ .

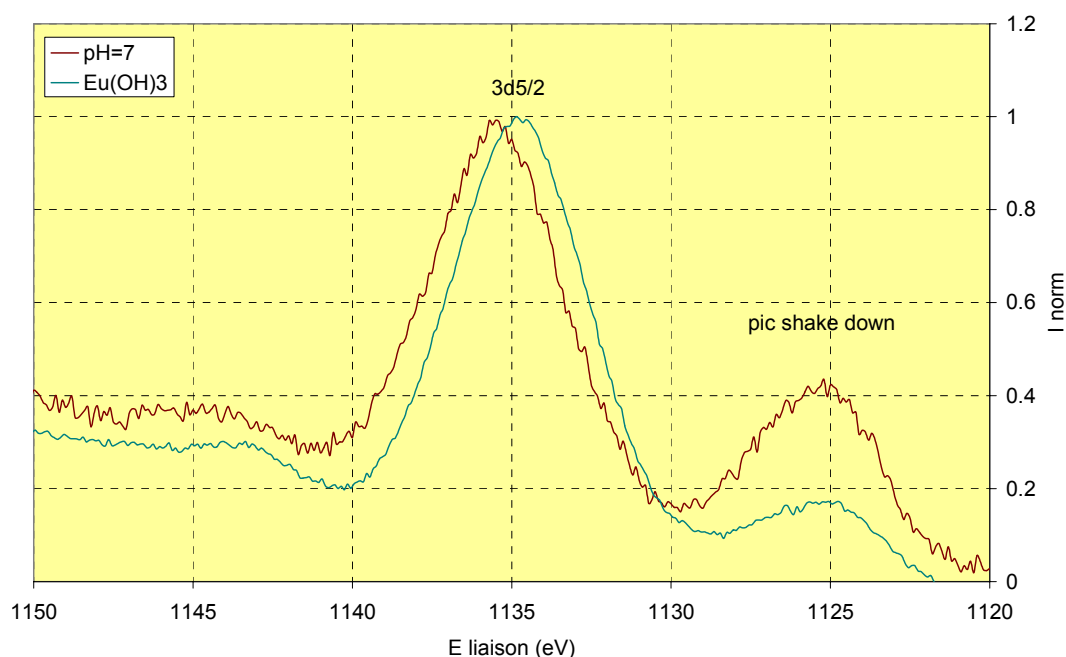


figure V-32 : spectre XPS des orbitales 3d5/2 de l'espèce adsorbée à la surface de l'alumine  $\alpha$  et du précipité  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$  ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Eu}(\text{III})]_t = 10^{-4}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

On constate une différence notable entre les deux espèces. En effet, les solides témoins analysés précédemment nous ont permis de mettre en évidence une modification du spectre XPS des orbitales 3d de l'euprécipité (III) en fonction de l'environnement chimique : l'énergie de liaison, mais également le rapport du pic shake-down sur le pic principal étaient modifiés. Dans le cas qui nous concerne, nous observons une modification significative de ces rapports, même si les longueurs d'onde restent sensiblement les mêmes (précision en énergie de l'appareillage de l'ordre de 0,2 eV) : le rapport entre le pic shake-down et le pic principal est de  $0,14\pm 0,05$  pour l'hydroxyde précipité et de  $0,40\pm 0,01$  pour l'espèce adsorbée. Cette observation nous conforte dans le fait que nous observons bien une espèce adsorbée et non un précipité de surface.

Si nous comparons nos énergies de liaison avec celles obtenues par Kowal ([Kowal, 2002]), nous constatons une différence significative de l'ordre de 1eV (1134,3±0,3eV pour cet auteur et 1135,4±0,3eV pour ce travail). Cette différence peut simplement être due au solide considéré. En effet, nous avons travaillé sur une alumine  $\alpha$ , alors que cet auteur s'est intéressé à l'alumine  $\gamma$ . Si cette différence s'explique par un processus d'adsorption significativement différent, il est intéressant de se poser la question sur la pertinence des aluminés comme approche des argiles. En effet, quel oxyde utilisé ? On peut malgré tout s'étonner de ne pas observer dans les spectres de cet auteur la présence du satellite de shake-down. Il ne nous a pas été possible d'expliquer ce fait.

(b) **Système alumine  $\alpha$  / europium (III) / oxalate**

Contrairement au cas de la spectroscopie laser à résolution temporelle, nous ne sommes pas en mesure de réaliser un titrage complexométrique du système (protocole expérimentale trop lourd). Nous avons donc choisi de définir au moyen des données thermodynamiques obtenues les conditions nécessaires à l'observation de la nouvelle espèce adsorbée tout en évitant la précipitation du solide  $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  :  $[\text{Eu}]_t=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Oxalate}]_t=10^{-4}\text{M}$  ;  $\text{pH}=7$ .

On constate sur la figure V-33 que le bruit sur le signal est relativement important. Mais on peut tout de même exploiter l'allure générale du spectre.

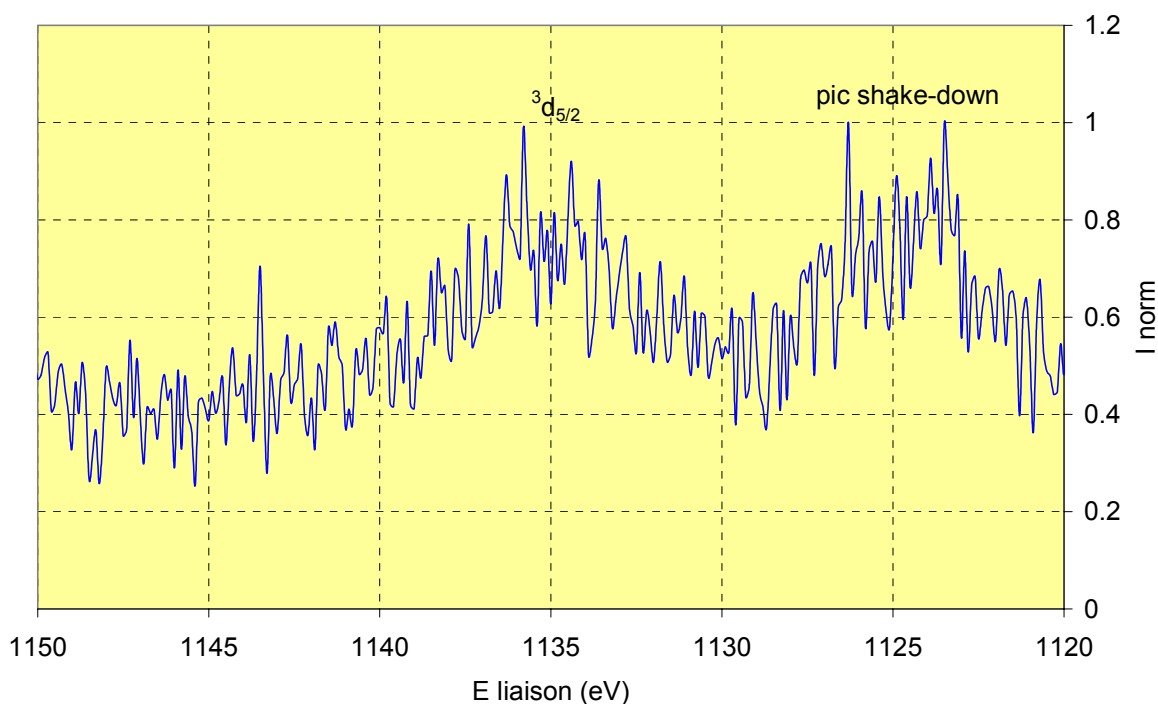


figure V-33 : spectre des orbitales  $3d_{5/2}$  de l'euprômium (III) adsorbé en présence d'oxalate ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Eu(III)}]_t = 10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Oxalate}]_t=10^{-4}\text{M}$ )

On peut tout même noter un rapport entre le pic principal et le pic shake-down de l'ordre de  $1,2 \pm 0,3$ . Or d'après les solides témoins étudiés en introduction de ce travail, ce rapport est caractéristique d'une espèce oxalate d'euprimum (III). On peut donc affirmer que nous sommes bien en présence de l'espèce attendue.

(c) **Système alumine  $\alpha$  / europium (III) / acétate**

Tout comme dans le cas précédent, nous avons défini des conditions opératoires pour observer les deux espèces adsorbées mises en évidence ( $\equiv(\text{AlO})_2\text{EuAc}$  et  $\equiv\text{AlOEuAc}_2$ ) dans l'étude thermodynamique et l'étude de spectroscopie laser à résolution temporelle. Les conditions retenues sont données dans la figure V-34. La faible concentration totale en acétate nous permet de mettre en évidence l'espèce  $\equiv(\text{AlO})_2\text{EuAc}$  alors que l'autre condition nous permet d'observer la signature spectrale de la deuxième espèce.

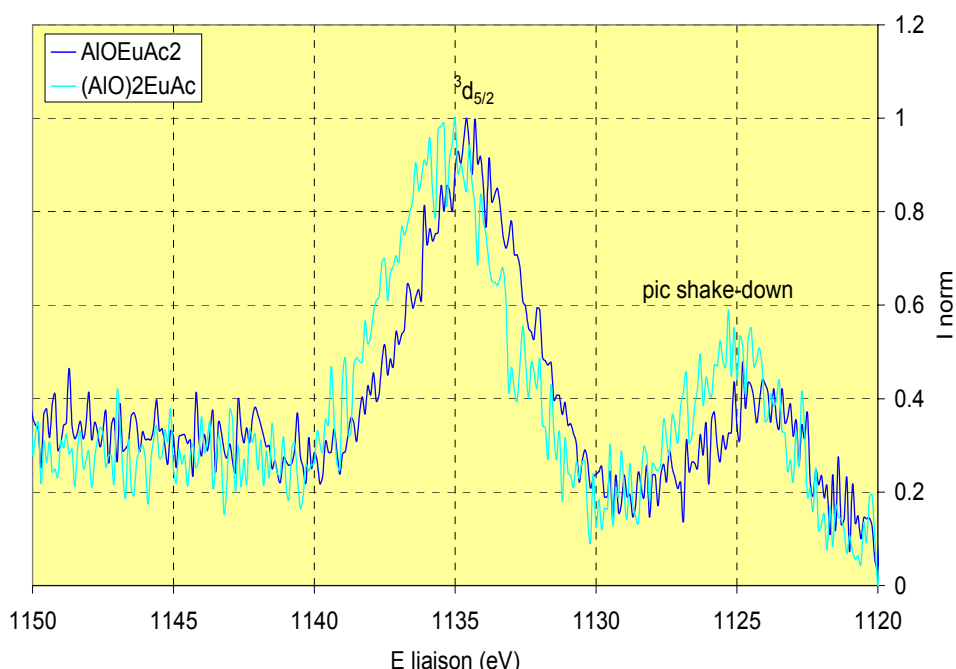


figure V-34 : spectre des orbitales  $3d_{5/2}$  de l'euprimum (III) adsorbé en présence d'acétate ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Eu(III)}]_t = 10^{-4}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Acétate}]_t$  variable)

Nous constatons donc a priori une légère différence de spectres pour les deux espèces. En effet, aussi bien l'énergie de liaison qui semble se déplacer d'environ 1 eV que le rapport du pic shake-down sur le pic photoélectron qui passe de  $0,57 \pm 0,10$  à  $0,35 \pm 0,10$  semblent varier. Ces résultats tendraient à conforter ceux obtenus dans l'étude thermodynamique et en SLRT. En effet, il semblerait qu'il existe bien deux espèces distinctes susceptibles d'être retenues à la surface du solide. Malheureusement il n'est pas possible de comparer ce rapport à celui obtenu dans le cas d'un solide acétate



d'euporium (III). En effet cet échantillon se modifie sous le bombardement de photons, ce qui nous empêche d'affirmer que le signal enregistré est bien celui du solide analysé.

**(d) Récapitulatif des propriétés spectrales des différentes espèces mises en évidence**

Etant donné l'incertitude associée aux résultats expérimentaux compte tenu du rapport signal/bruit de fond, il est difficile de pointer avec exactitude l'énergie de liaison des espèces analysées. En effet, l'erreur théorique impliquée par le montage expérimental (0,2eV) est grandement sous-estimée vis-à-vis de l'erreur expérimentale réelle, de l'ordre de 0,6eV calculée par la propagation des différentes erreurs (erreur sur l'énergie, difficulté à pointer le maximum de l'énergie de liaison). La figure ci-dessous représente la superposition de toutes les espèces adsorbées déterminées. Il semble évident dans ce cas que l'énergie de liaison n'est pas un facteur déterminant pour discriminer les différentes espèces.

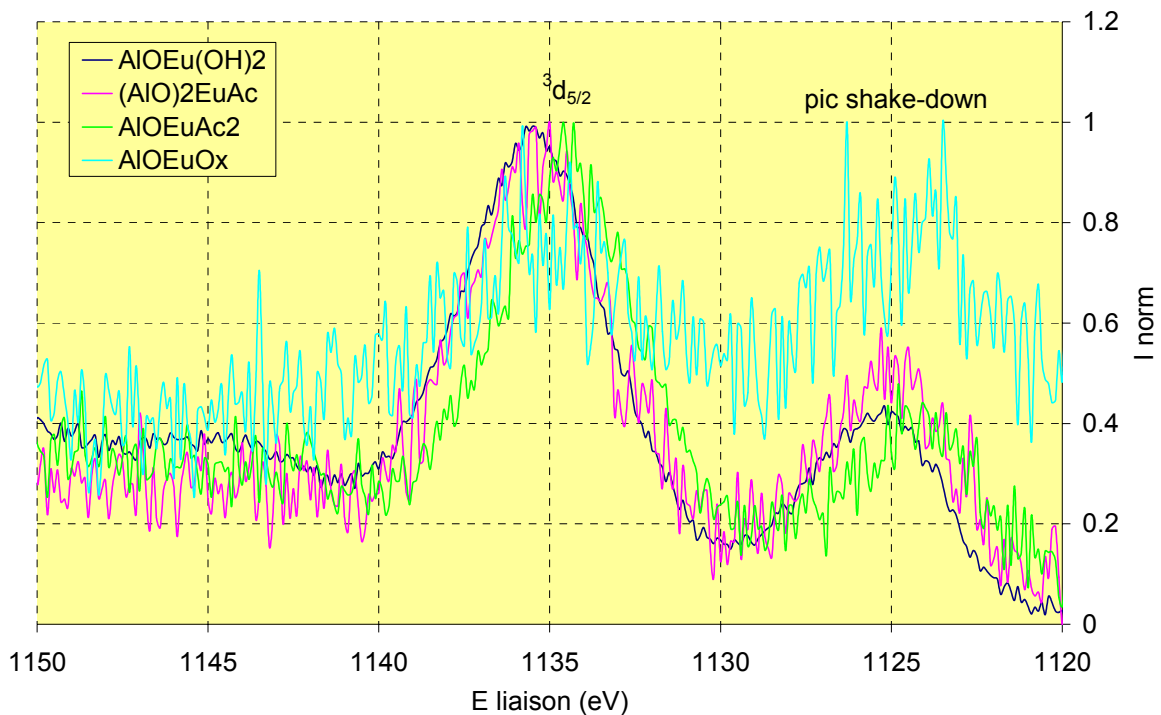


figure V-35 : superposition des différents spectres des espèces adsorbées de l'euporium (III)

Par contre les rapports des satellites de shake-down au pic principal, déterminés précédemment sont toujours des informations potentiellement exploitables puisque nous avons montré dans l'étude des solides que ce rapport est fonction de l'environnement de l'euporium (III). Il semble en fait que le pic shake-down, peu exploité dans la littérature, soit riche en information quant à l'environnement de l'euporium. Un récapitulatif est présenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-8 : rapport des satellites de shake-down aux pics principaux en fonction de l'espèce considérée

Espèce	$\equiv\text{AlO}(\text{OH})_2$	$\equiv\text{AlO}(\text{C}_2\text{O}_4)$	$\equiv(\text{AlO})_2\text{EuCH}_3\text{COO}$	$\equiv\text{AlO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Satellite/ $\text{Eu}_{3d5/2}$	0,40±0,01	1,2±0,30	0,57±0,10	0,35±0,10
$E_{\text{Eu}3d5/2}$ (eV)	1135,4±0,3	1134,9±0,6	1135,2±0,4	1134,4±0,4
Largeur à mi-hauteur (eV)	4,3±0,3	6±0,6	4,6±0,4	3,6±0,4

En conclusion on constate qu'il est relativement aisé de distinguer les différentes espèces rencontrées en fonction de leur rapport pic photoélectron/shake-down à l'exception tout de même de l'espèce hydroxyde et de l'espèce diacétate. Il aurait été judicieux de multiplier le nombre de scans afin d'augmenter la statistique associée et de réduire les incertitudes. En effet, étant donné la quantité d'euprium (III) adsorbée, il nous est impossible d'exploiter aussi bien les spectres de l'oxygène, du carbone ou de l'aluminium. Les modifications possibles occasionnées par la présence de ces espèces ne sont pas significatives.

#### IV. Conclusion générale sur l'euprium (III)

L'étude thermodynamique nous a permis de définir, à l'aide du modèle de la théorie des échangeurs d'ions un jeu de constantes complet et homogène nous permettant d'appréhender le comportement de l'euprium (III) en présence d'alumine  $\alpha$  dans différentes conditions de milieu.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence les différentes espèces adsorbées en fonction du système considéré :  $\equiv\text{AlO}(\text{OH})_2$ ,  $\equiv(\text{AlO})_2\text{EuCl}$  et  $\equiv\text{AlO}(\text{OH})_2$  dans le cas d'un système binaire ;  $\equiv\text{AlO}(\text{Ac})_2$ ,  $\equiv(\text{AlO})_2\text{EuAc}$ ,  $\equiv\text{AlO}(\text{OH})_2$  et  $\equiv\text{AlO}(\text{CO}_3)$  dans le cas des différents systèmes ternaires.

Les études spectroscopiques quant à elles nous ont permis de confirmer les résultats thermodynamiques obtenus, mais également d'acquiescer la signature spectrale des espèces de l'euprium (III) adsorbées dans les différentes techniques. En effet, les rapports de pics entre les transitions  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  et  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  en SLRT et les rapports entre les pics des orbitales 3d et de leur satellite respectif en spectroscopie XPS sont sensibles à l'environnement chimique de l'euprium (III). Nous avons ainsi pu constater qu'il nous est possible de définir l'espèce d'euprium (III) adsorbée en fonction de sa signature spectrale.

On peut tout de même regretter de ne pas avoir pu étudier la spectroscopie du système ternaire  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Eu(III)}/\text{Carbonate}$ . Pour cela, il nous aurait fallu contrôler la

concentration en carbonate d'une solution en milieu proche de la neutralité. Par conséquent cette étude est envisageable en atmosphère contrôlée. Alors que la spectroscopie SLRT ne pose pas de gros problèmes dans de telles conditions, l'étude en spectroscopie XPS semble beaucoup plus délicate.



**Chapitre VI**  
**Rétention de l'uranium (VI) sur**  
**l'alumine  $\alpha$**



Nous nous sommes intéressés dans ce dernier chapitre à un actinide hexavalent. L'uranium (VI) est un cation représentatif et souvent étudié dans la problématique des déchets nucléaires. De plus, il possède l'avantage d'être un émetteur  $\alpha$  possédant une activité spécifique relativement faible à l'état naturel.

## I. Chimie en solution

### A. Complexes hydroxydes

Tout comme l'américium (III), l'uranium (VI) a fait l'objet d'une étude critique complète, mais pas exhaustive, de sa chimie en solution en présence de complexants inorganiques par la NEA. Nous utiliserons donc, dans le cadre de notre étude, les données thermodynamiques sélectionnées par ces auteurs.

En ce qui concerne les constantes de précipitation, nous avons retenu celles qui nous semblaient les plus probables dans le cadre d'une étude en laboratoire (5 jours maximum). Il est à noter également que nous avons retenu plutôt la valeur donnée par Choppin et al. ([Choppin, 1991]) et citée par la NEA pour la constante thermodynamique du complexe  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . En effet, la valeur mentionnée par la NEA n'est qu'une valeur limite. Toutes les données sont donc rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau VI-1 : constantes thermodynamiques associées à la chimie en solution de l'uranium (VI) à force ionique nulle et 25°C

Equilibres chimiques	log K°
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5,2±0,3
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-12,0
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-19,2±0,4
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-33±2
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2,7±1,0
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5,62±0,04
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11,9±0,3
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15,55±0,12
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-31±2
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21,9±1,0
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0,17±0,02

$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}_2$	$-1,10 \pm 0,04$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3$	$9,68 \pm 0,04$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$16,94 \pm 0,12$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$21,60 \pm 0,05$
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	$54 \pm 1$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$5,000 \pm 0,006$

A partir de ces constantes, on peut définir les conditions expérimentales de notre étude de rétention. Il faut en effet éviter encore une fois toute forme de précipitation.

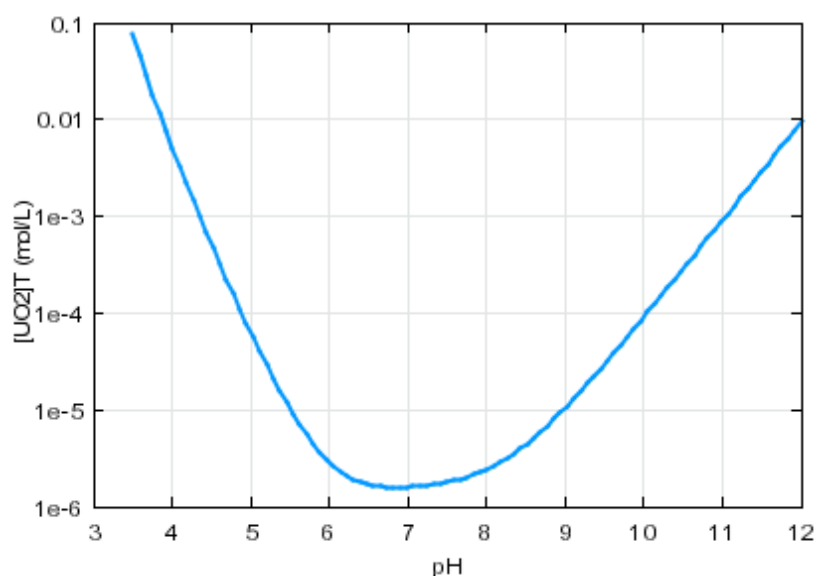


figure VI-1 : solubilité de l'uranium (VI) en milieu NaCl 0,1M (T=22°C)

Il est donc indispensable de travailler à des concentrations totales en solution inférieures à  $10^{-6}\text{M}$ . Mais en plus de cette obligation, on décidera de travailler à des concentrations inférieures à  $10^{-8}\text{M}$ . En effet en travaillant dans ces conditions, on s'affranchit également des complexes polynucléaires en solution. On limite ainsi la possibilité à ces espèces de s'adsorber. L'exploitation des résultats expérimentaux est alors plus aisée.

## B. Complexes organiques

Pour déterminer les constantes thermodynamiques de complexation de l'uranium (VI) par l'acétate et l'oxalate, on fait subir aux données bibliographiques le même traitement que dans le cas de l'euprémium (III). En effet, les constantes récupérées sont mesurées dans des conditions de force ionique variée.



## 1) Acétate

Les deux premières constantes ont été déterminées dans des conditions variées allant de force ionique 5M à force ionique 0M (extrapolation réalisée par les auteurs de l'article). Par contre la troisième constante n'a été mesurée que par deux auteurs. Toutes ces constantes ainsi que les références bibliographiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI-2 : constantes thermodynamiques de complexation de l'uranium (VI) par l'acétate et références bibliographiques associées

Force ionique	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	références
I=5M	$1,68 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,03$		[Borkowski, 1996]
I=0,5M	$2,52 \pm 0,12$	$4,40 \pm 0,17$	$6,30 \pm 0,22$	[Paramonov, 1966]
I=0M	$3,03 \pm 0,10$	$5,57 \pm 0,10$	$7,25 \pm 0,10$	[Moskvin, 1969]
I=0,1M	$2,61 \pm 0,10$			[Martell, 1993]
I=1M	$2,44 \pm 0,10$			[Martell, 1993]

Les résultats des deux modélisations sont présentés dans le graphe suivant :

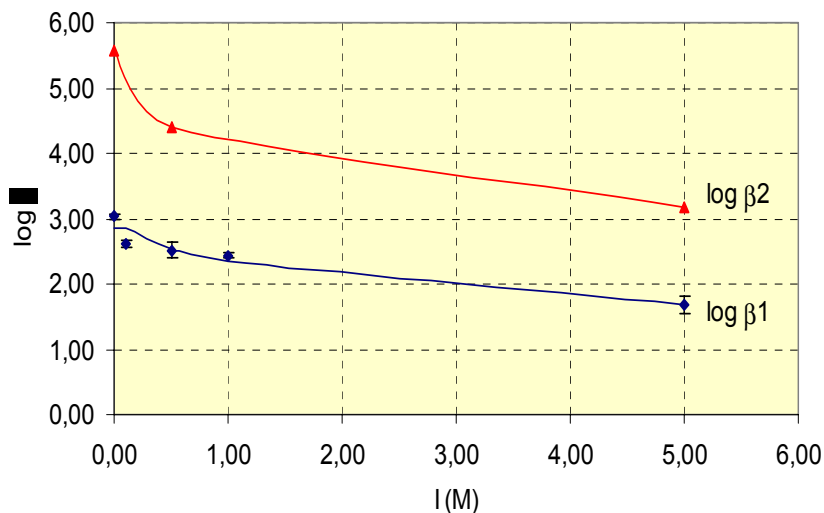


figure VI-2 : modélisation des constantes de complexation de l'uranium (VI) par l'acétate ( $p_1=0,16 \pm 0,08$  et  $p_2=-3,98 \pm 1,54$  pour  $\beta_1$  ;  $p_1=0,13$  et  $p_2=-9,31$  pour  $\beta_2$ )

A partir de ces modélisations, on peut donc en déduire les deux premières constantes de complexation de l'uranium (VI) par l'acétate ainsi que les écart-types associés. En ce qui concerne la troisième constante, le manque de données bibliographiques nous empêche de réaliser le même traitement. On décide donc d'adopter la seule constante que nous pouvons extrapoler dans les milieux traités dans cette étude, c'est-à-dire celle de Moskvin.

$$\log \beta_1 = 2,86 \pm 0,18$$

$$\log \beta_2 = 5,57 \pm 0,20$$

$$\log \beta_3 = 7,25 \pm 0,20$$

Les incertitudes sélectionnées pour les deux dernières constantes sont choisies de façon à être homogène avec celle déterminée pour la première constante.

## 2) Oxalate

Le même traitement est également réalisé sur les constantes de complexation de l'uranium (VI) par l'oxalate. Les données bibliographiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI-3 : données bibliographiques de complexation de l'uranium (VI) par l'oxalate

Force ionique	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	Références
I=5M	5,50±0,02	10,60±0,02		[Borkowski, 1996]
I=4M	6,30±0,10			[Martell, 1993]
I=0,1M	6,36±0,10	10,59±0,10		[Havell, 1969]
I=1M	5,99±0,10	10,64±0,10	11,00±0,20	[Havell, 1969]

Nous n'avons pas retenu la constante déterminée par Stary ([**Stary, 1963**]). En effet, la force ionique du milieu est imposée par  $\text{KClO}_4$  alors que les autres études utilisent  $\text{NaClO}_4$ . Or comme le modèle développé par les auteurs est issu du modèle de Pitzer, il prend en compte les interactions entre les différents ions. Or il n'y a pas de raison de penser que les ions sodium et potassium sont équivalents. Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

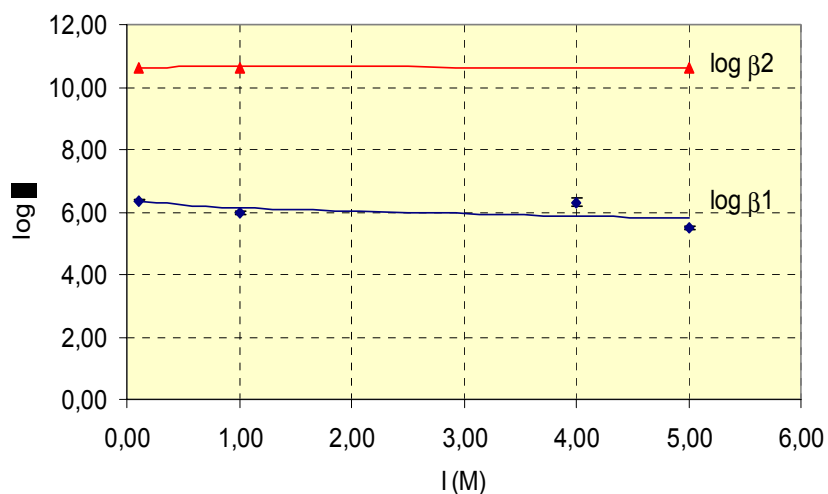


figure VI-3 : modélisation des constantes de complexation de l'uranium(VI) par l'oxalate

$$(p_1=0,11 \text{ et } p_2=-2,28 \text{ pour } \beta_1 ; p_1=0,05 \text{ et } p_2=-1,11 \text{ pour } \beta_2)$$

Les écart-types des constantes déterminées sont estimés en fonction de ceux des données bibliographiques. En effet, les données ne sont pas suffisantes pour pouvoir les estimer à partir du modèle. Nous obtenons donc les constantes thermodynamiques suivantes :

$$\log \beta^{\circ}_1 = 6,23 \pm 0,10$$

$$\log \beta^{\circ}_2 = 10,42 \pm 0,10$$

Quant à la troisième constante, son estimation est difficile du fait de la rareté des données disponibles et de la force ionique du milieu utilisé.

## II. Etudes de rétention

### A. Etude en trace

#### 1) En absence de complexants organiques

##### (a) Résultats expérimentaux

Comme dans le cas de l'euporium (III) et de l'américium (III), une étude de rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$  uniquement en présence du sel de fond NaCl a été menée afin de comprendre les réactions mises en jeu. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous (figure VI-4).

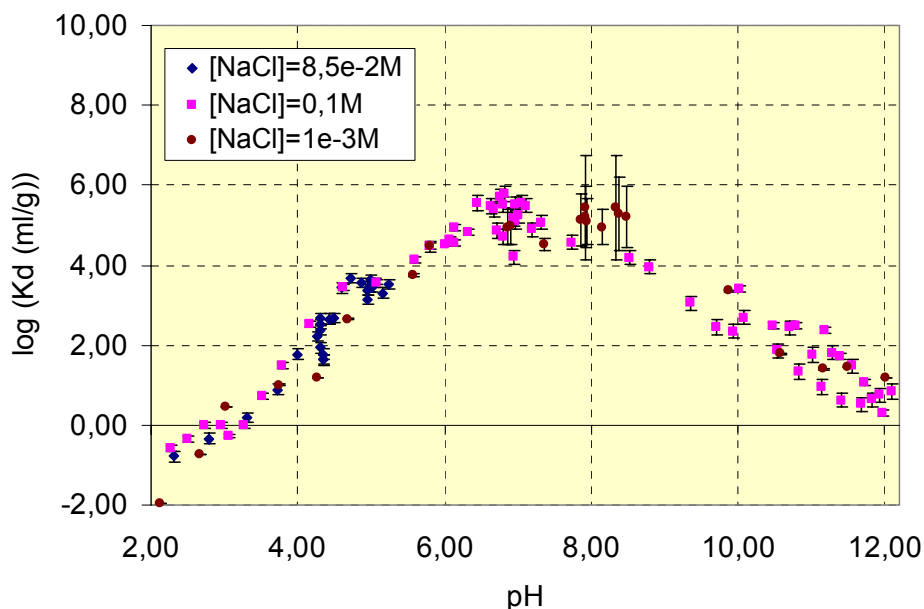


Figure VI-4 : coefficient de partage de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ; U(VI) en trace ; NaCl variable,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variable)

Comme dans le cas des deux cations précédemment étudiés, la force ionique ne semble avoir que très peu d'effets sur la rétention de l'uranium (VI). On aurait donc à faire à un site ne possédant pas de propriétés amphotères, voire même au site préalablement mis en évidence dans le cas des cations trivalents.

Par contre, on constate des différences notables quant à l'allure de l'isotherme d'adsorption. En effet, on remarque une désorption très importante de l'uranium (VI) en milieu basique. Ceci est très important d'un point de vue sûreté de stockage puisque nous pouvons avoir un relargage du cation de la surface si cette dernière est mise en contact avec une eau basique comme le serait une eau en contact avec des bétons par exemple.

Une explication de cette désorption en milieu basique peut être la présence majoritaire d'espèces neutres et surtout basiques qui ne s'adsorbent pas à la surface du solide.

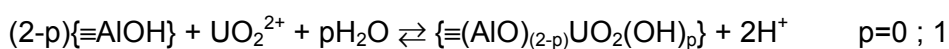
En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, on constate que ce processus de désorption a été souvent observé au-delà de pH 8 sur les oxydes minérales de PZNPC proche de 9 ([Prikryl, 1994], [Lenhart, 1999], [Waite, 1994], [Payne, 1991], [Jakobsson, 1998]). Ceci tenterait à prouver qu'il s'exerce une répulsion électrostatique à des pH supérieurs au PZNPC entre la surface du solide et les complexes anioniques d'uranium (VI) de la solution.

Si on s'intéresse aux travaux de Jakobsson et al. , on constate que, comme dans notre étude, ils n'observent pas d'effets significatifs du sel de fond entre pH 4 et 12. De plus leur isotherme de rétention semble très similaire au nôtre à un facteur d'affinité près. En effet, leur alumine présente une affinité plus importante que notre alumine  $\alpha$  : maximum de rétention plus élevé et désorption décalée d'une unité vers les pH basiques.

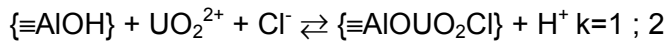
En conclusion nos résultats concordent très bien avec les travaux précédemment réalisés. Nous allons donc maintenant tenté de les modéliser au moyen de la théorie des échangeurs d'ions.

### (b) Modélisation

Pour mettre en évidence l'affinité des espèces de l'uranium (VI) pour l'alumine  $\alpha$  ainsi que les espèces concernées, un simple changement de variable comparable à celui réalisé pour les cations trivalents doit être mis en place.



$$K^{\circ}_{\text{UO}_2(\text{OH})_p} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(2-p)}\text{UO}_2(\text{OH})_p\}][\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{UO}_2(\text{OH})_p}}{[\text{UO}_2^{2+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(2-p)} \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \gamma_{\text{AlOH}}^{(2-p)}} \text{ soit } K^*_{\text{UO}_2(\text{OH})_p} = \frac{[\{\equiv(\text{AlO})_{(2-p)}\text{UO}_2(\text{OH})_p\}][\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{[\text{UO}_2^{2+}][\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(2-p)} \gamma_{\text{UO}_2}}$$



$$K^\circ_{\text{UO}_2\text{Cl}} = \frac{[\{\equiv\text{AlOUO}_2\text{Cl}\}][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}f_{\text{UO}_2\text{Cl}}}{[\text{UO}_2^{2+}][\{\equiv\text{AlOH}\}][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{UO}_2}\gamma_{\text{Cl}}f_{\text{AlOH}}} \quad \text{soit} \quad K^*_{\text{UO}_2\text{Cl}} = \frac{[\{\equiv\text{AlOUO}_2\text{Cl}\}][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}}{[\text{UO}_2^{2+}][\{\equiv\text{AlOH}\}][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{UO}_2}\gamma_{\text{Cl}}}$$

Où :

[ ] : concentration des espèces en solution (mol/L) ou adsorbées (mmol/g)

$\gamma$  : coefficient d'activité des espèces en solution

f : coefficient d'activité des espèces adsorbées

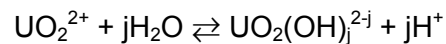
$$\text{On peut alors montrer : } K_d = \frac{[\{\equiv\text{AlO}\}_2\text{UO}_2] + [\{\equiv\text{AlOUO}_2(\text{OH})\}] + [\{\equiv\text{AlOUO}_2\text{Cl}\}]}{\alpha[\text{UO}_2^{2+}]}$$

$$= \frac{\gamma_{\text{UO}_2}}{\alpha[\text{H}^+]^2\gamma_{\text{H}}^2} \left( \sum_{p=0}^1 K^*_{\text{UO}_2(\text{OH})_p} [\{\equiv\text{AlOH}\}]^{(2-p)} + K^*_{\text{UO}_2\text{Cl}} [\{\equiv\text{AlOH}\}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{Cl}}\gamma_{\text{H}} \right)$$

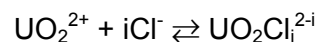
$$\text{avec } \alpha = \left( 1 + \sum_{j=1}^4 \frac{\beta_j}{[\text{H}^+]^j} + \sum_{i=1}^2 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right) \quad \text{à condition de travailler dans des conditions}$$

expérimentales où la concentration totale en uranium (VI) en solution est inférieure à  $10^{-8}\text{M}$  (pas d'espèces hydroxydes polynucléaires)

Où  $\beta_j$  sont les constantes apparentes des équilibres d'hydrolyse :



Et  $\beta_i$  sont les constantes apparentes des réactions de complexation avec les chlorures.



Et comme on a montré, par l'intermédiaire des résultats expérimentaux, que les sites concernés par la rétention d'uranium (VI) ne possédaient pas de propriétés amphotères et que nous travaillons à l'état de trace pour le cation, nous pouvons simplifier l'expression :

$$K_d = \frac{\gamma_{\text{UO}_2}}{\alpha[\text{H}^+]^2\gamma_{\text{H}}^2} \left( \sum_{p=0}^1 K^*_{\text{UO}_2(\text{OH})_p} \text{Ce}^{(2-p)} + K^*_{\text{UO}_2\text{Cl}} \text{Ce}[\text{H}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{Cl}}\gamma_{\text{H}} \right)$$

$$\text{Soit } \frac{K_d\alpha[\text{H}^+]^2\gamma_{\text{H}}^2}{\gamma_{\text{UO}_2}} = \left( \sum_{p=0}^1 K^*_{\text{UO}_2(\text{OH})_p} \text{Ce}^{(2-p)} + K^*_{\text{UO}_2\text{Cl}} \text{Ce}[\text{H}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{Cl}}\gamma_{\text{H}} \right)$$

Ce : capacité d'échange du site concerné par la rétention en mmol/g

On pose donc  $Y = \frac{K_d \alpha [H^+]^2 \gamma_H^2}{\gamma_{UO_2}}$  et  $X = \log([H^+][Cl^-] \gamma_{Cl} \gamma_H)$ . En représentant alors  $Y=f(X)$ , on peut mettre en évidence l'adsorption du complexe chlorure.

(c) *Application de la modélisation*

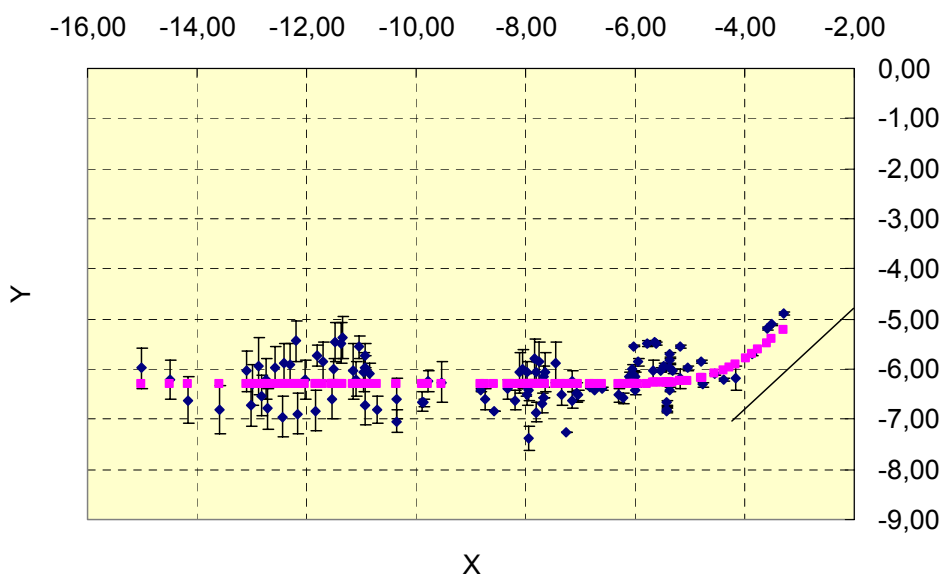


Figure VI-5 : représentation en coordonnées transformées de la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$

On constate donc que la prise en compte seule des espèces  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2(OH)^+$  ne permet pas d'expliquer la courbe de rétention. Nous sommes obligés de faire intervenir une espèce mettant en jeu un ion hydroxyde et un ion chlorure. L'espèce qui semble alors évidente est  $\equiv AlOUO_2Cl$ .

Il est tout de même important de remarquer que la prise en compte de cette espèce nous est imposée par seulement quatre points expérimentaux. Il serait donc plus judicieux dans un travail futur de vérifier cette hypothèse en multipliant les points expérimentaux dans le domaine concerné par la rétention de cette espèce.

A partir de là, nous pouvons représenter la modélisation du coefficient de partage ainsi que l'incertitude associée aux paramètres considérés (figure VI-6).

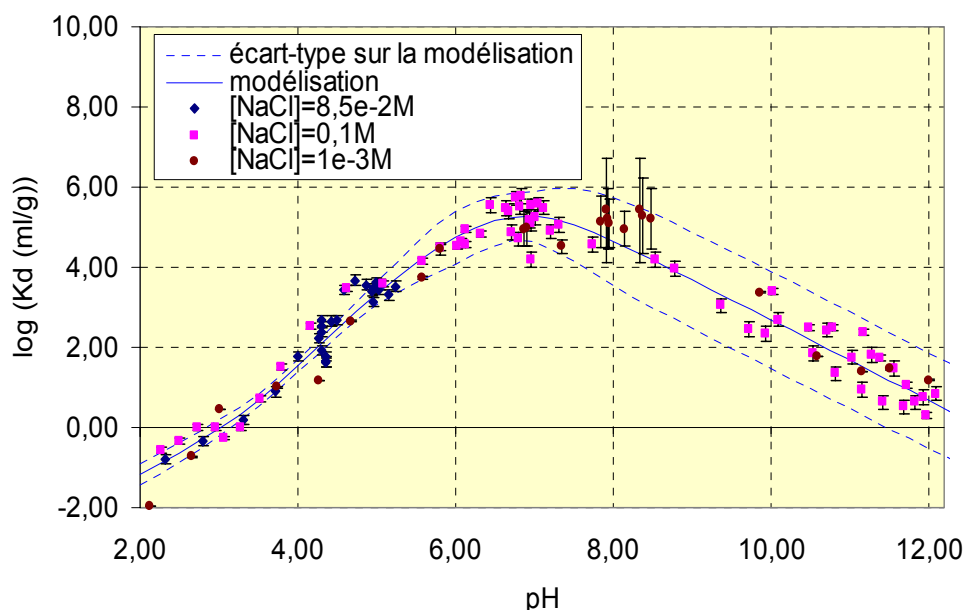


Figure VI-6 : coefficient de partage de l'uranium (VI) en présence d'alumine  $\alpha$  et modélisation associée ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{U(VI)}$  en trace ;  $\text{NaCl}$  variable,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variable)

Dans l'incertitude associée à la modélisation, on constate un écart-type relativement important pour des pH supérieurs à 8. Cette résultante semble être le fait des points expérimentaux réalisés à force ionique 0,001M à des pH proches de la neutralité. En conclusion, si on veut minimiser cette incertitude, il serait judicieux d'effectuer un grand nombre de points dans ce domaine.

Les résultats de la modélisation et l'incertitude associée sont présentés ci-après :

$$\log\left(\sum_{p=0}^1 K^*_{\text{UO}_2(\text{OH})_p(\text{Ce})} \right)^{2-p} = -6,304 \pm 0,054$$

$$\log(K^*_{\text{UO}_2\text{Cl}(\text{Ce})}) = -1,954 \pm 0,096$$

## 2) En présence de complexants organiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux systèmes ternaires. Contrairement au cas des cations trivalents, les possibilités d'adsorption de complexes présents en solution sont plus rares. En effet, comme seuls les complexes chargés positivement sont susceptibles d'être retenus à la surface du matériau, nous ne pouvons envisager que la rétention de l'espèce  $\text{UO}_2\text{Ac}$ . En effet, tous les complexes formés avec les carbonates ou les oxalates sont neutres ou chargés négativement.

En conséquent, seul l'acétate peut présenter un effet synergique vis-à-vis de la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$ . Les autres complexants organiques traités ne

peuvent que diminuer la rétention du cation. Nous n'aurons donc qu'à vérifier la prédiction faite dans les conditions expérimentales traitées.

**(a) Système uranium (VI) – Acétate**

Nous avons donc mené une étude afin de vérifier si l'espèce  $\equiv\text{AlOUO}_2\text{Ac}$  se formait. Nous avons également vérifié que des concentrations plus importantes en acétate provoquaient bien la désorption de l'uranium au profit des complexes  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$  et  $\text{UO}_2\text{Ac}_3^-$  formés en solution.

**(i) Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales sont choisies de telle façon à mettre en évidence l'influence du premier complexe d'acétate d'uranium. D'après les constantes thermodynamiques retenues, le diagramme de spéciation est représenté dans la figure ci-dessous (figure VI-7).

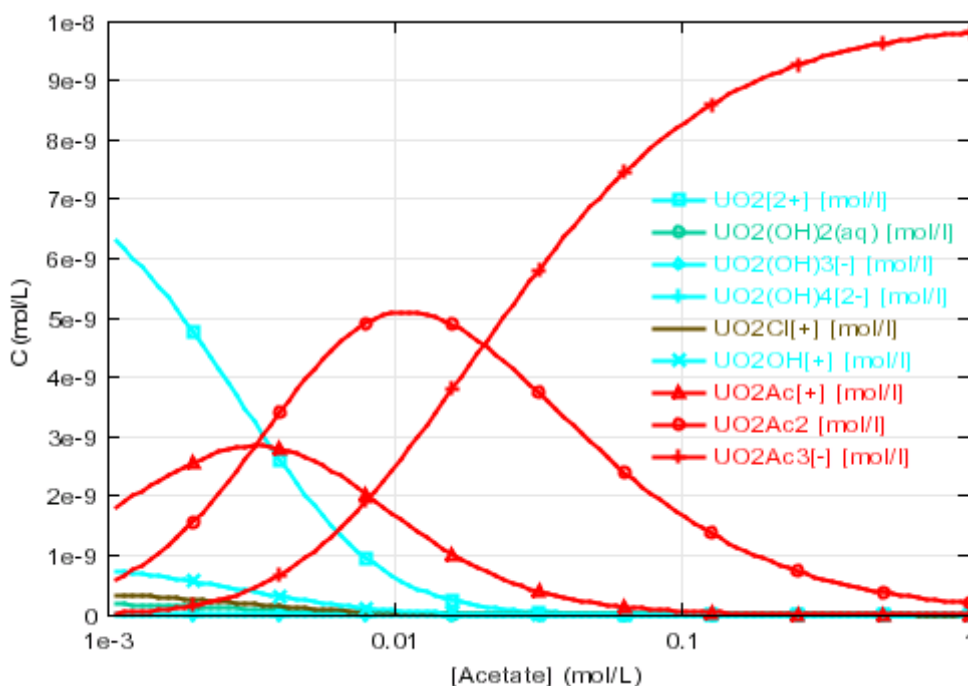


figure VI-7 : diagramme de spéciation de l'uranium (VI) en présence d'acétate  
( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{U}(\text{VI})]=10^{-8}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ )

On peut donc prévoir une désorption importante au-delà d'une concentration totale en acétate de l'ordre de 0,01M. A des concentrations plus faibles, tout dépend des propriétés de l'espèce  $\text{UO}_2\text{Ac}^+$  vis-à-vis de la surface d'alumine  $\alpha$ .



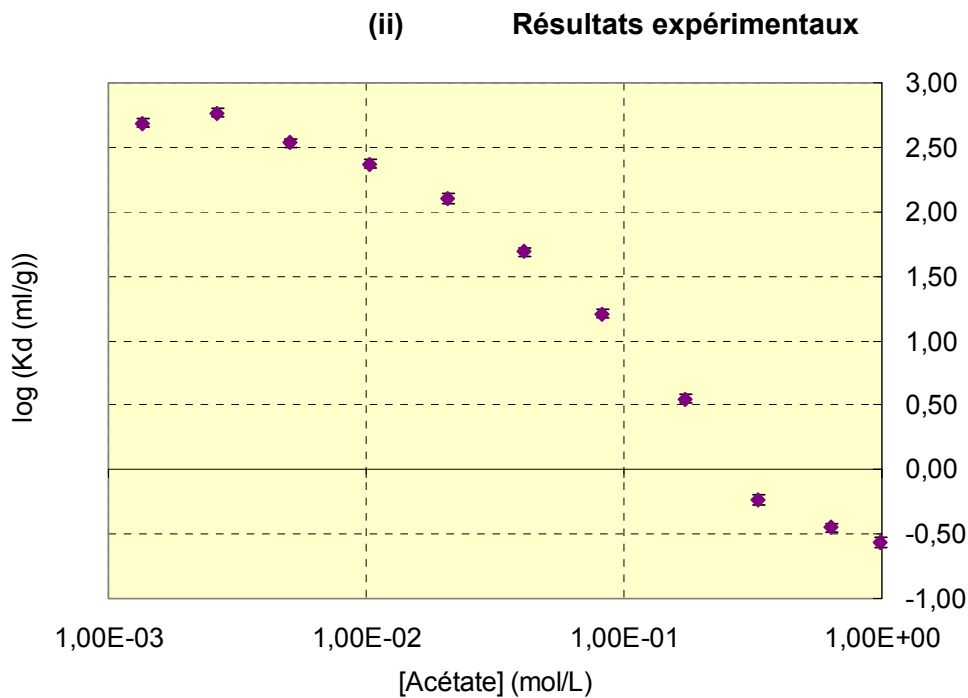


figure VI-8 : coefficient de partage de l'uranium (VI) en présence d'acétate  
 ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-8}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

Comme prévu on voit une diminution importante du coefficient de partage au-delà de 0,01M. A des concentrations plus faibles, on constate que la rétention reste stable. On peut donc penser a priori que le premier complexe s'adsorbe. On va donc tenter de vérifier cette hypothèse au moyen de la modélisation.

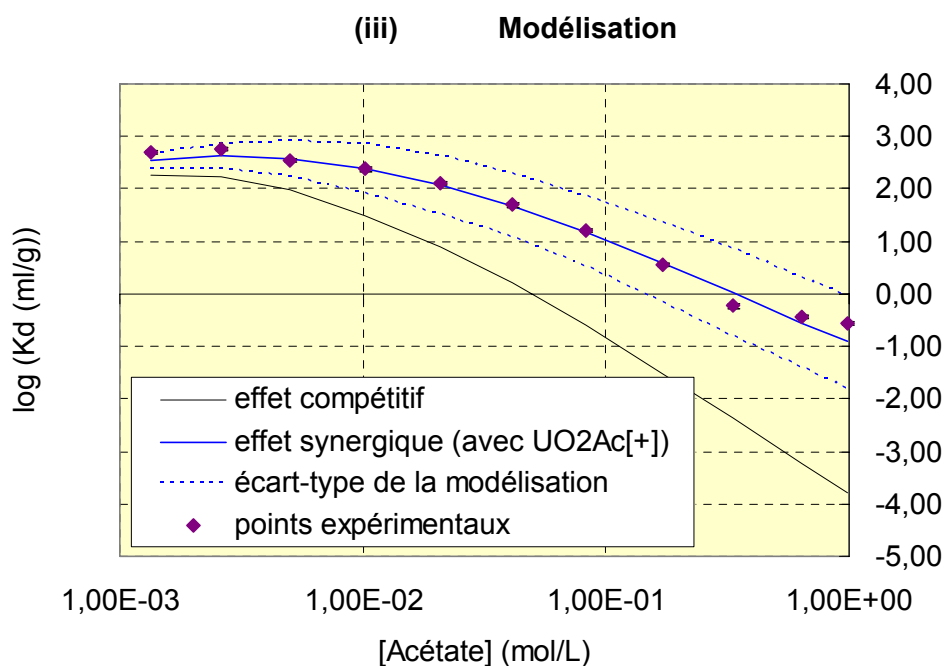


figure VI-9 : modélisation de la rétention de l'uranium (VI) en présence d'acétate  
 ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-8}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

La courbe noire représente la valeur attendue du coefficient de partage si on ne considère pas de complexe d'acétate d'uranyle adsorbé. On constate donc une divergence avec les points expérimentaux. Afin de la corriger, nous sommes forcés de considérer la formation de  $\equiv\text{AlOUO}_2\text{Ac}$ . On obtient alors la courbe bleue et les incertitudes associées :

$$\log K_{\text{UO}_2\text{Ac}^*}\text{Ce} = -3,108 \pm 0,054$$

### **(b) autres systèmes ternaires**

Comme nous l'avons signalé précédemment, que ce soit l'oxalate ou les carbonates, ces deux complexants n'ont qu'un rôle compétitif vis-à-vis de l'uranium (VI). En effet, la complexation en solution ne peut que réduire la rétention en diminuant la concentration apparente des espèces susceptibles elles de s'adsorber. En conséquence, dans le cas de ces systèmes, nous n'avons qu'à vérifier que les résultats précédents sont prédictifs.

Les résultats expérimentaux ainsi que les modélisations associées sont présentés dans l'annexe 7. Dans le cas des ions carbonate, on constate une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle. En ce qui concerne les ions oxalate, on constate un problème analytique (différence d'activité entre celle introduite et celle du surnageant trop faible). En effet, les points présents sur l'axe des abscisses correspondent à un coefficient de partage négatif, ce qui ne correspond à aucune réalité thermodynamique.

En conclusion, il faudrait refaire l'étude concernant les ions oxalate dans des conditions différentes : pH de la solution plus élevé ou rapport solide/solution beaucoup plus important. Ces conditions n'ont pas eu le temps d'être traitées dans le cadre de notre travail.

## **B. Etude en concentration de l'ordre de $10^{-4}\text{M}$**

Maintenant que nous avons obtenu un jeu de données cohérent, à l'exception de la capacité d'échange du site concerné, nous allons vérifier si nous sommes capables d'expliquer les résultats de rétention obtenus à des concentrations en uranium (VI) plus élevées.

### **1) Etude de saturation**

#### **(a) Protocole expérimental**

Même si les données de modélisation obtenues jusqu'ici nous permettent de prévoir le comportement de l'uranium (VI) à l'état de trace, elles ne nous permettent en aucune façon de prédire son comportement à des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}\text{M}$ . En effet, la capacité d'échange du site concerné est manquante.

Afin de déterminer cette dernière, nous allons donc réaliser une étude de saturation du site. Pour cela, nous utiliserons comme entraîneur  $^{238}\text{U}$  (entraîneur à période de décroissance très longue). Dans ces conditions, nous ne sommes alors limités que par la limite de solubilité.

Etant donné l'affinité de l'uranium en fonction du pH et la solubilité de ce cation, cette étude de saturation sera menée à pH 5 et une concentration totale en uranium (VI) allant jusqu'à  $10^{-4}\text{M}$ .

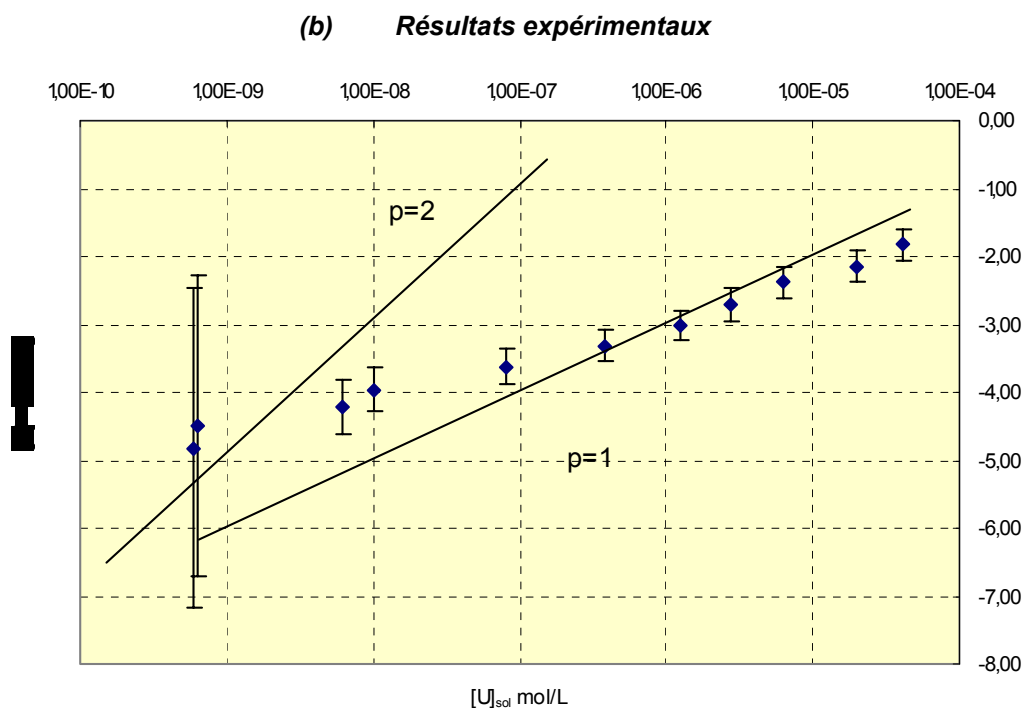


figure VI-10 : étude de saturation de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$   
( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=12,5\text{g/L}$ )

On constate donc une pente de l'ordre 1 avec l'amorce d'un palier à des concentrations en uranium (VI) élevées. On peut regretter que le palier ne soit pas plus marqué, mais des problèmes de précipitation éventuelle nous empêchent de le mettre plus évidence. Ceci traduit la rétention d'une espèce monochargée sur un seul type de site. Comme l'étude est menée en milieu  $\text{NaClO}_4$ , cette espèce ne peut être le complexe chlorure. Par conséquent, on peut supposer que l'espèce en question est le premier complexe hydroxyde  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ .

En résolvant le système formé par le principe de conservation de la matière et les constantes thermodynamiques, nous pouvons alors calculer la capacité d'échange du site tout en vérifiant l'homogénéité avec les résultats en trace. En effet, cette capacité nous permet de déduire la constante thermodynamique d'après les résultats en trace et de la vérifier par les expériences menées en majeur.

(c) **Modélisation**

Pour déterminer la capacité d'échange du site concerné par la rétention de l'uranium (VI), nous devons donc résoudre le système défini par les équations suivantes :

Capacité d'échange du site concerné : Ce (en mmol/g)

$$Ce = [\{ \equiv \text{AlOH} \}] + [\{ \equiv \text{AlOUO}_2\text{Cl} \}] + [\{ \equiv \text{AlOUO}_2(\text{OH}) \}]$$

Conservation de la matière en mol (m en kg et V en L)

$$[\text{U(VI)}] \cdot V = ([\text{UO}_2^{2+}] \alpha) \cdot V + ([\{ \equiv \text{AlOUO}_2\text{Cl} \}] + [\{ \equiv \text{AlOUO}_2(\text{OH}) \}]) \cdot m$$

Loi d'action de masse de la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine

$$K_{\text{UO}_2(\text{OH})} = \frac{[\{ \equiv \text{AlOUO}_2(\text{OH}) \}][\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}][\{ \equiv \text{AlOH} \}]}$$

$$K_{\text{UO}_2\text{Cl}} = \frac{[\{ \equiv \text{AlOUO}_2\text{Cl} \}][\text{H}^+]}{[\text{UO}_2^{2+}][\{ \equiv \text{AlOH} \}][\text{Cl}^-]}$$

On obtient alors :

$$[\text{U(VI)}]_{\text{ads}} = \left( K_{\text{UO}_2(\text{OH})} \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{UO}_2\text{Cl}} \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+]} \right) \frac{Ce}{\left( 1 + K_{\text{UO}_2(\text{OH})} \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{UO}_2\text{Cl}} \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+]} \right)}$$

En imposant alors le produit  $K_{\text{UO}_2(\text{OH})} \cdot Ce$  déterminé par l'étude en trace, on peut en déduire la capacité d'échange du site concerné (figure VI-11).

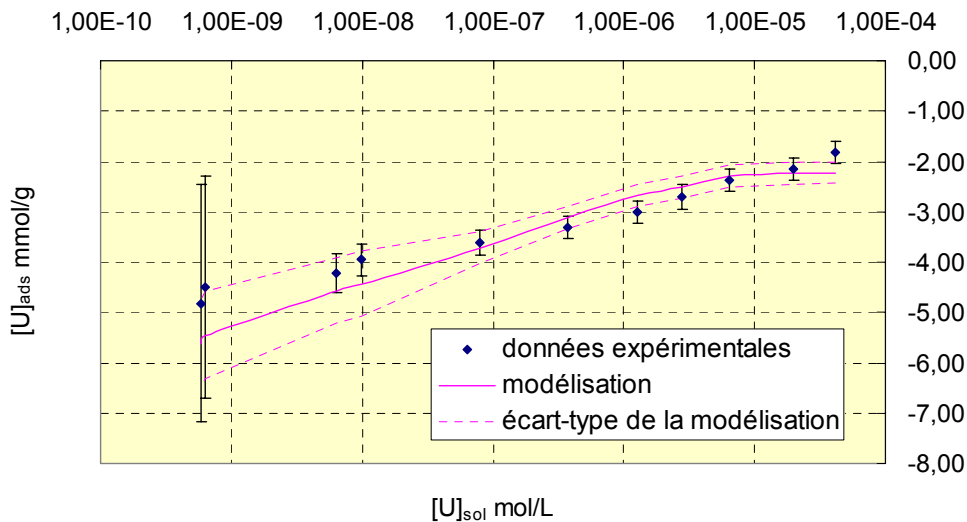


figure VI-11 : modélisation de la saturation des sites de rétention par l'uranium (VI)  
( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=12,5\text{g/L}$ )

On en déduit une capacité d'échange :  $C_e = 0,0063 \pm 0,0001$  mmol/g. Cette capacité d'échange est très voisine de celle obtenue pour l'euprécium (III). On peut donc penser que les deux sites concernés sont en fait les mêmes. Mais pour être sûr de ce fait, il aurait fallu mener une étude compétitif entre les deux cations. En effet, en analysant l'impact de ces cations l'un sur l'autre, nous aurions pu en déduire si nous étions face à un phénomène compétitif ou pas.

## 2) Systèmes uranium (VI) en majeur

Maintenant que nous avons déterminé la capacité d'échange du site concerné, nous sommes capables d'en déduire toutes les constantes thermodynamiques de rétention de l'uranium (VI) sur cette alumine  $\alpha$ . Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

*Tableau VI-4 : constantes thermodynamiques apparentes de rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$  ( $C_e = 0,0063 \pm 0,0001$  mmol/g)*

réactions	Log K (T=22°C)
$\{AlOH\} + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \{AlOUO_2(OH)\} + 2H^+$	-4,10±0,04
$\{AlOH\} + UO_2^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons \{AlOUO_2Cl\} + H^+$	0,25±0,10
$\{AlOH\} + UO_2^{2+} + HAc \rightleftharpoons \{AlOUO_2Ac\} + 2H^+$	-0,90±0,05

A partir de toutes ces constantes, nous sommes en mesure d'anticiper le comportement de l'uranium (VI) dans différentes conditions. Nous avons donc voulu vérifier ce fait en étudiant les systèmes ternaires acétate et oxalate à des concentrations en uranium (VI) de l'ordre de  $10^{-5}$ M. Le système ternaire carbonate nous est difficile d'accès à de telles concentrations de par la limite de solubilité et les problèmes à contrôler la concentration totale en ligand en milieu acide.

Les différents résultats sont présentés en annexe 7. On constate une bonne adéquation entre les modèles et les résultats expérimentaux. Nous pouvons donc conclure de toutes ces études thermodynamiques que nous obtenons, en ce qui concerne la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$ , un jeu de données cohérent nous permettant d'anticiper le comportement de ce cation.

### III. Approche spectroscopique

Maintenant que nous possédons un jeu de constantes susceptible de modéliser la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$ , nous sommes en mesure de dimensionner des études afin de déterminer les propriétés spectrales de nos composés adsorbés.

Remarque : comme les systèmes oxalate et carbonate ne présentent qu'un effet compétitif et que par conséquent aucun complexe avec l'uranium (VI) n'est adsorbé à la surface du solide, ces dits systèmes ne seront pas traités dans le cadre de l'étude spectroscopique.

#### A. Dimensionnement des études

Comme pour l'euprécium (III), nos données sont entrées dans le code de calcul JCHESS ([Van der Lee, 2000]). L'avantage, dans le cas de l'uranium (VI), est qu'il ne présente que des mécanismes d'adsorption de type monodentate : aucune modification n'est nécessaire sur la valeur des constantes introduites. Tout de même, il est important de noter que la correction de force ionique est effectuée sur les espèces adsorbées par la formule de Davies. En effet, il ne nous est pas possible d'exercer une correction d'activité sur certaines espèces et pas sur d'autres. En conséquence, une légère erreur est engendrée quant à la spéciation des différentes espèces.

##### 1) Système binaire $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /U(VI)

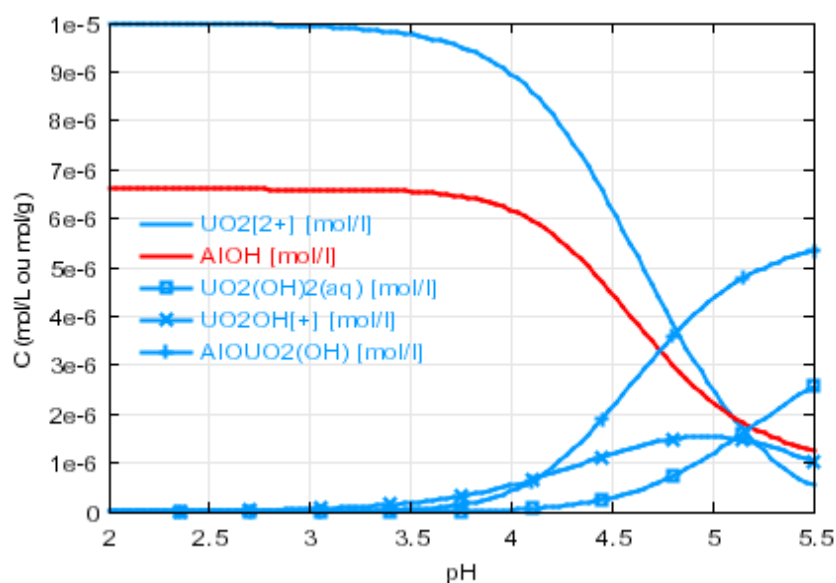


figure VI-12 : spéciation des espèces de l'uranium (VI) dans le cas du système binaire  
( $T=25^\circ\text{C}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

Nous constatons donc que contrairement au cas de l'euporium (III), il est difficile d'obtenir en solution la seule espèce adsorbée. En conséquence, il nous faudra s'assurer dans le cas des techniques in situ comme la SLRT, que la fluorescence des espèces en solution n'interfère pas celle des espèces adsorbées.

Pour pouvoir observer correctement cette espèce, il est nécessaire soit d'augmenter la concentration du solide, soit de diminuer la concentration totale d'uranium (VI). Mais dans ces cas-là, nous risquons d'être confrontés à des problèmes de limite de détection.

## 2) Système ternaire $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) / acétate

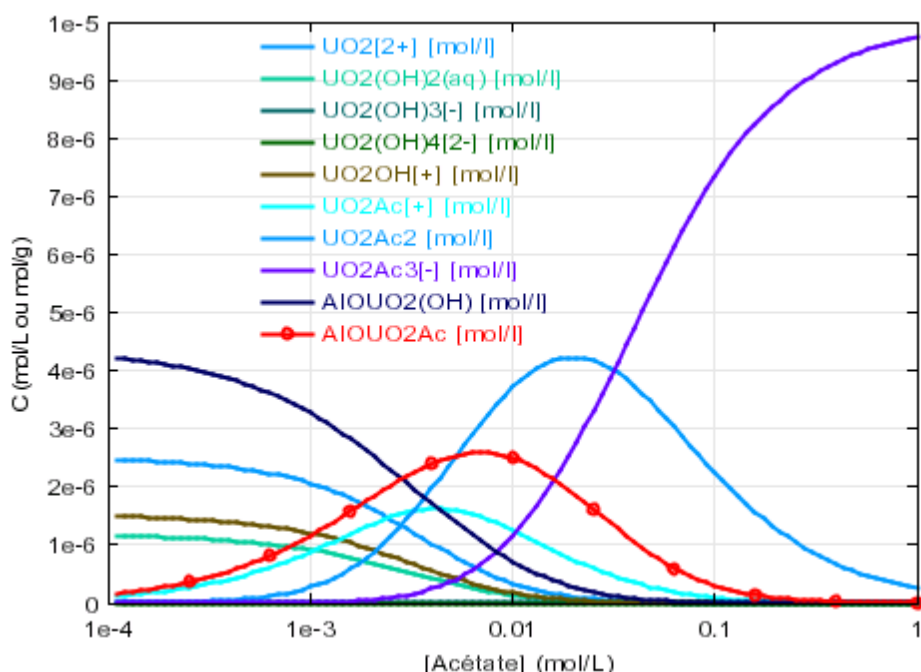


figure VI-13 : spéciation des espèces de l'uranium (VI) dans le cas du système binaire ( $T=25^\circ\text{C}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $\text{pH}=5$ )

Cette fois, les conditions pour observer l'espèce  $\text{AlOUO}_2\text{Ac}$  sont encore plus difficiles que dans le cas du système binaire. En effet, quel que soit le pH et le rapport solide/solution choisi, nous ne parvenons pas à mettre en évidence des conditions expérimentales nous permettant d'observer directement l'espèce adsorbée.

Par conséquent la seule solution pour observer cette espèce est que son signal spectrale soit très significativement différent des espèces en solution. Si cette condition n'est pas remplie, nous serons contraints de n'envisager cette étude que ex-situ.

## B. Approche SLRT

Une étude approfondie sur la rétention de l'uranium (VI) n'a pas été en mesure d'être menée. En effet, les manques de temps et de moyen nous ont limité dans l'acquisition des

données expérimentales. Cependant, nous avons pu passer des suspensions d'alumine  $\alpha$  et d'uranium (VI) sur des appareils différant par la longueur d'onde d'excitation du laser (337nm et 266nm). Les deux études concluent aux mêmes résultats : la fluorescence des espèces en solution n'est pas négligeable.

Par conséquent, pour acquérir aussi bien les spectres de fluorescence des espèces adsorbées que leur temps de vie, nous nous sommes heurtés à différentes possibilités :

- les temps de vie ou les spectres de fluorescence sont très différents et nous sommes alors capables de discriminer les espèces.
- Nous nous plaçons dans des conditions thermodynamiques où seules les espèces adsorbées sont présentes ( $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $[U(VI)]=10^{-6}M$ ). Dans ces conditions, il faut vérifier si nous pouvons observer un signal confortable. Mais il semble évident qu'il sera difficile d'observer le complexe acétate adsorbé.
- Nous travaillons sur des solides séchés en prenant garde de contrôler parfaitement la sortie du milieu et avec l'incertitude de savoir si la sortie de la solution peut modifier l'espèce adsorbée (déshydratation)

## **C. Approche XPS**

### **1) Sensibilité de la technique à l'environnement du cation**

Comme pour l'euporium, nous avons cherché à savoir si la signature spectrale de l'uranium était sensible à l'environnement chimique de ce dernier. Nous avons donc analysé une série de solides témoins d'uranium (IV) et d'uranium (VI) :  $UO_2$ ,  $UO_2(NO_3)_2$ ,  $UO_2(CH_3COO)_2$ ,  $U_3O_8$  et  $UO_2(OH)_2$ . Ces solides sont collés sur un ruban adhésif double face puis analysés au moyen du même spectrophotomètre XPS que dans le cas de l'euporium (III).  $UO_2$  et  $U_3O_8$  ont été analysés afin de mettre en évidence les modifications spectrales occasionnées par la présence d'uranium (IV) dans le solide. Les différentes énergies de liaison sont rapportées en annexe 9.

Les positions des énergies de liaison de  $U_{4f7/2}$  sont suivies en fonction de la nature du composé d'uranium. La position de  $U_{4f}$  témoigne de l'environnement chimique du cation.

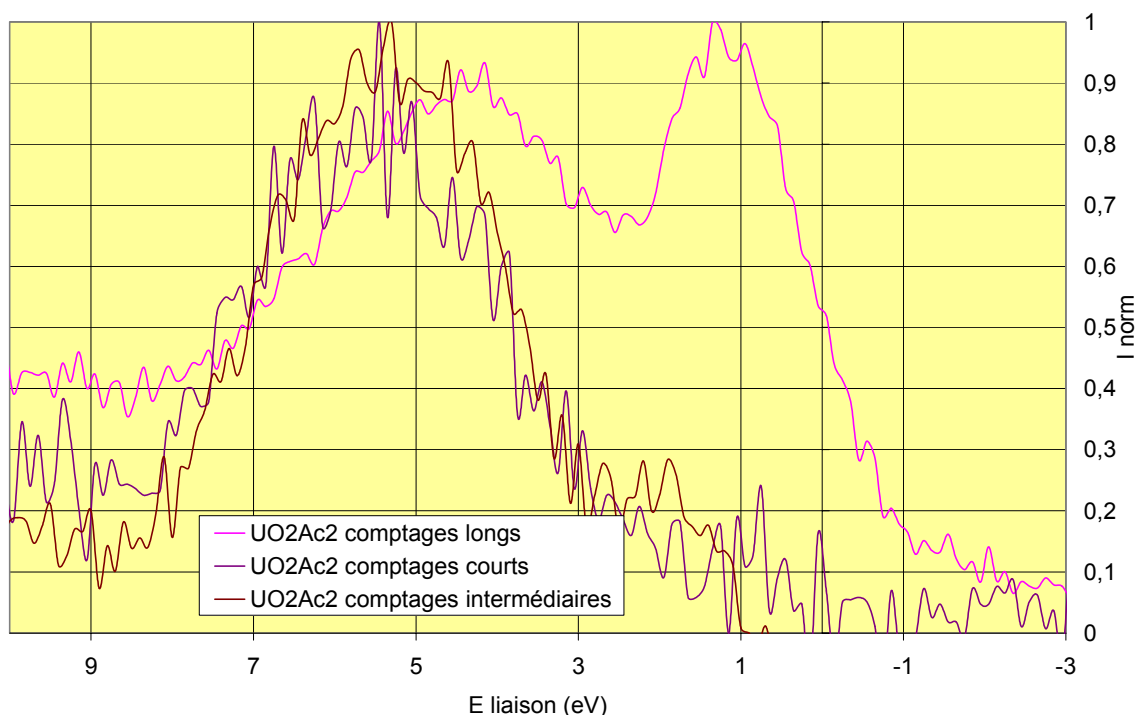
Une fois encore, l'énergie de liaison du carbone de contamination, dont la valeur théorique est de 284,60, est utilisée comme référence interne afin de calibrer les spectres. Pour tous les solides, nous avons exploité la zone des orbitales  $U_{4f}$  et  $O_{1s}$ . L'intensité de la



bande de valence nous permet en effet de vérifier l'état d'oxydation de notre solide. On constate, en effet, un dédoublement du pic signalant la présence d'uranium (IV) dans l'échantillon (référence). Les orbitales U4f et O1s sont exploitées afin de noter une modification possible occasionnée par la présence de groupements plus ou moins électropositifs.

**(a) Cas particulier de l'acétate d'uranyle**

Lors de l'analyse de l'acétate d'uranyle, nous avons observé un comportement inattendu en ce qui concerne la bande de valence (figure VI-14). En effet, en fonction du temps d'analyse de l'échantillon, on observe l'apparition d'un pic autour d'un électronvolt traduisant la présence dans notre solide d'uranium (IV) ([Guilbert, 2000]). Or, comme dans le cas de comptages courts, ce pic n'est pas observé, on suppose que l'uranium (VI) est réduit en uranium (IV) dans la chambre d'analyse.



*figure VI-14 : spectre XPS de la bande de valence de l'acétate d'uranyle pour différents temps de comptage*

On constate également, sur le spectre des orbitales 4f de l'uranium, une translation vers les énergies les plus faibles en fonction du temps d'analyse (figure VI-15), traduisant une évolution de U(VI) en U(IV).

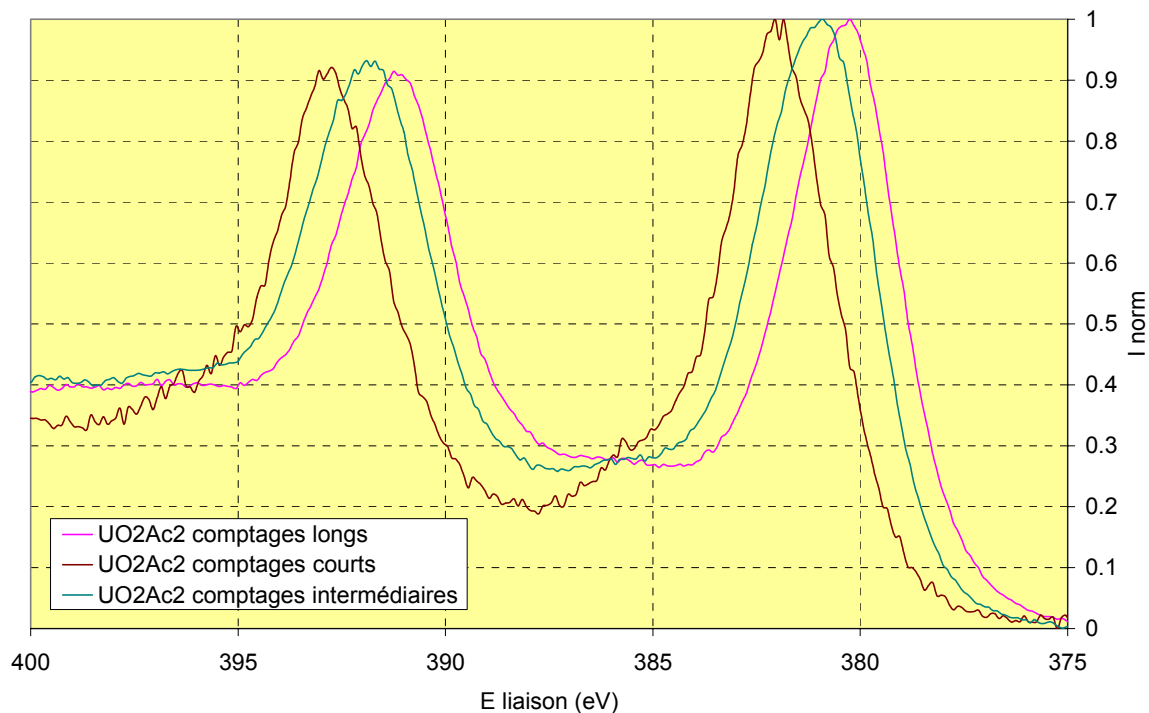


figure VI-15 : spectres XPS des orbitales 4f de l'acétate d'uranyle pour différents temps de comptage

En fait on peut supposer une réaction d'oxydo-réduction en chambre d'analyse sous l'irradiation de photons. L'uranium (VI) est réduit en uranium (IV) alors que l'acétate est oxydé pour former du dioxyde de carbone.

Par conséquent, nous ne pouvons considérer pour ce solide que les spectres obtenus dans le cas de comptages courts. En effet, ce sont les seuls où la réaction d'oxydo-réduction semble négligeable.

**(b) Exploitation des énergies de liaison des orbitales  $O_{1s}$**

Nous avons montré dans le cas des solides témoins de l'euporium (III), que les énergies de liaison des orbitales  $O_{1s}$  peuvent être modifiées en fonction des éléments environnants. Nous avons donc voulu vérifier si, dans le cas de l'uranium (VI), cela se vérifiait également. Les spectres des orbitales  $O_{1s}$  des différents solides sont représentés dans la figure ci-dessous (figure VI-16).

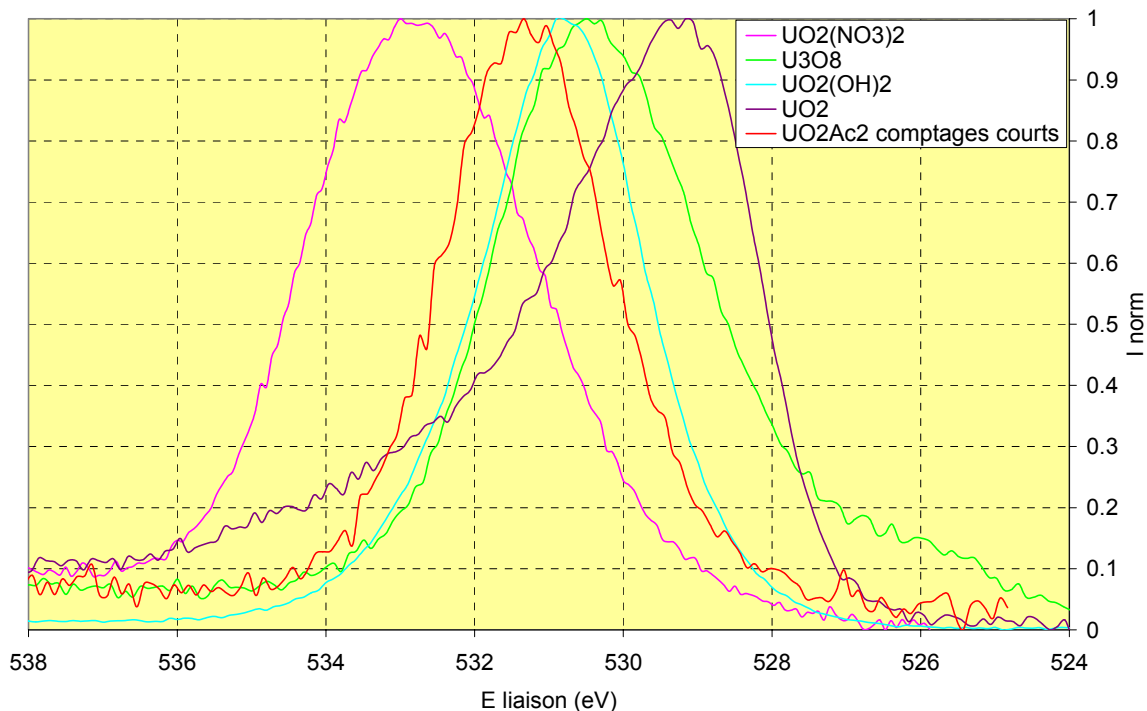


figure VI-16 : spectres XPS des orbitales  $O_{1s}$  des différents solides témoins

Nous constatons, dans le cas de  $UO_2$ , un pic dissymétrique qui tenterait à prouver que les atomes d'oxygène ne sont pas tous équivalents. Tout comme dans le cas de l'euporium (III), on peut classer les énergies de liaison dans l'ordre suivant :



On constate un ordre très similaire à celui obtenu dans le cas de l'euporium (III). Par conséquent l'explication qui en découle semble être comparable : plus l'hétéroatome (C,N) est électronégatif, plus l'énergie de liaison de  $O_{1s}$  est élevée. Toutefois on peut noter une grande similitude entre les énergies de liaison de  $U_3O_8$  et de  $UO_2(OH)_2$ . Or comme  $U_3O_8$  est un solide mixte d'uranium (IV) et (VI), on aurait pu s'attendre à un déplacement plus significatif vers les basses énergies de liaison. L'explication qui peut être invoquée est une oxydation du solide en surface au contact de l'air. On aurait alors un solide en surface proche de  $UO_3$ .

En conclusion, il semble possible de discriminer l'ensemble des solides étudiés par l'exploitation des orbitales  $O_{1s}$  à l'exception de  $UO_2(OH)_2$  et  $U_3O_8$ . Mais il faut tout de même noter que, dans le cas d'une rétention à la surface de l'alumine  $\alpha$ , les quantités d'uranium présentes sont telles que le signal de l'orbitale  $O_{1s}$  est quasiment exclusivement dû aux atomes d'oxygène de l'alumine. Par conséquent, ce signal n'est pas celui retenu préférentiellement pour discriminer des espèces adsorbées.

(c) **Exploitation des énergies de liaison des orbitales  $U_{4f}$**

Les déplacements en énergie de liaison des pics photoélectrons du cation sont souvent les plus significatifs d'une modification d'environnement chimique. Par conséquent, nous avons cherché à comprendre l'influence d'un ligand sur l'énergie de liaison des orbitales  $U_{4f}$ . Les spectres des différents solides sont représentés ci-dessous (figure VI-17). Nous avons retenu pour l'acétate d'uranyle le spectre obtenu dans le cas d'un comptage court afin d'éviter les réactions d'oxydo-réduction.

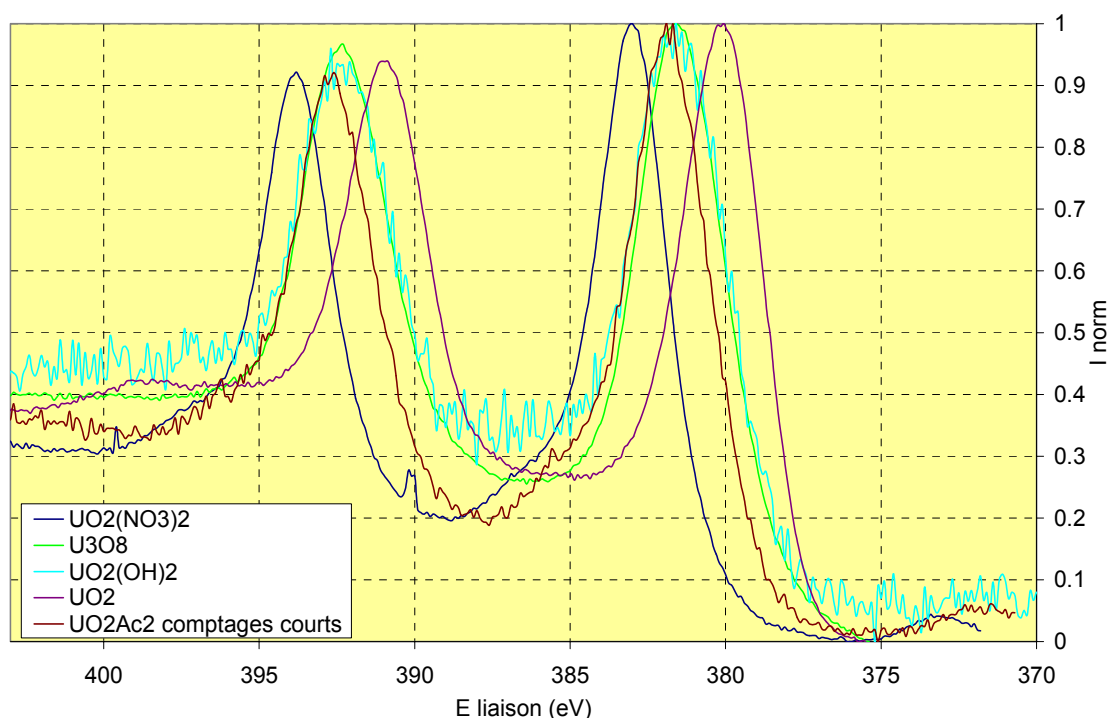


figure VI-17 : spectres XPS des orbitales  $U_{4f}$  des différents solides témoins

Comme dans le cas des orbitales  $O_{1s}$ , nous avons tenté d'expliquer l'énergie de liaison de l'orbitale  $U_{4f}$  en fonction du ligand considéré. La séquence suivante a été rapportée dans le cas présent :



Comme dans le cas de l'euprimum (III), une fois encore cet ordre peut tout à fait s'expliquer au moyen de considérations d'électropositivité : si nous écrivons nos solides sous la forme  $UO_2X_xO_y$ , plus X est électronégatif, plus la liaison U(VI)-O est ionique, et plus l'énergie de liaison associée au cation augmente.

Malheureusement si on considère l'incertitude en énergie liée à l'appareillage, il semble très difficile de discriminer l'acétate d'uranyle de l'hydroxyde d'uranyle et du solide mixte. On peut donc penser que dans le cas d'une rétention, où l'erreur sur l'énergie

augmente par manque de signal, la discrimination des différentes espèces risque d'être délicate.

Remarque : on constate que le spectre de l'oxyde mixte et de l'hydroxyde d'uranyle sont parfaitement semblables. Ceci tendrait à confirmer notre hypothèse d'oxydation du solide en surface.

**(d) Exploitation des énergies de liaison des orbitales de valence**

Etant donné qu'il ne semble pas évident de discriminer l'acétate de l'hydroxyde d'uranyle en fonction des orbitales U4f, nous avons cherché à vérifier si les orbitales de valence nous le permettaient (figure VI-18).

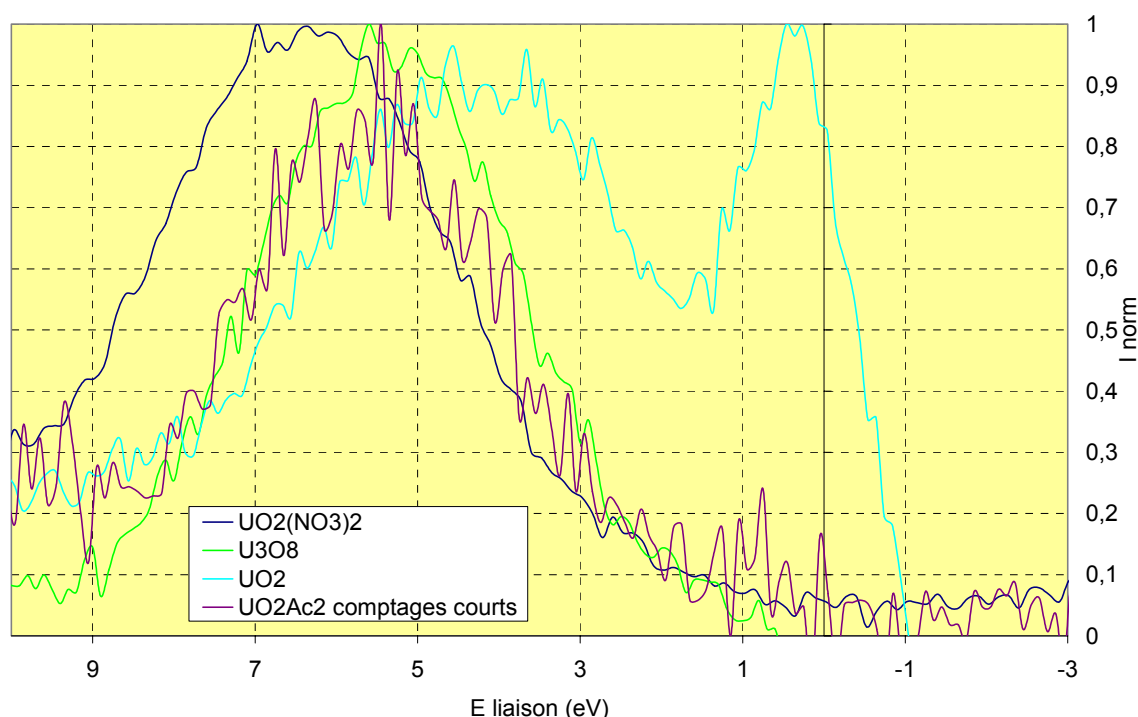


figure VI-18 : spectres XPS des orbitales U5f des différents solides témoins

Malheureusement, nous ne constatons aucune différence significative entre les spectres de l'acétate d'uranyle et de l'oxyde mixte. Il semble donc a priori difficile de discriminer les complexes acétates des complexes hydroxydes adsorbés à la surface du solide.

Toutefois nous constatons que notre hypothèse est confirmée concernant l'oxyde mixte. En effet, le spectre de la bande de valence ne traduit en aucune façon la présence d'uranium (IV) dans ce solide. Ceci peut expliquer les résultats très proches de ceux obtenus pour l'hydroxyde d'uranyle. Ce solide a en plus sûrement été déshydraté au cours de son

introduction dans la chambre d'analyse (chambre sous ultravide). Ceci semble également confirmer le fait que notre solide  $U_3O_8$  présentait un aspect noir, caractéristique de  $UO_3$ , plutôt que vert olive, caractéristique de  $U_3O_8$ .

## 2) Résultats expérimentaux

Le protocole expérimental utilisé pour préparer les échantillons est en tout point identique à celui de l'euporium (III).

Remarque : nous avons dans un premier temps rincé le solide avant analyse à l'aide de méthanol puis d'éthanol afin de faciliter son séchage. Mais au cours du passage en chambre d'analyse, comme pour l'acétate d'uranyle, nous observons une réduction de notre uranium (VI) par l'éthanol. Par conséquent, nous avons décidé de rincer nos échantillons simplement à l'eau permutée.

### (a) Système binaire $Al_2O_3 / Eu(III)$

Comme pour le système euporium (III), nous avons reporté le rapport d'intensité des pics  $U_{4f}$  de l'uranium (VI) et  $Al_{2p}$  de l'aluminium (III) en fonction du pH (figure VI-19). Ce rapport nous informe sur la quantité d'uranium (VI) adsorbé. Par conséquent, si on constate une bonne adéquation entre la modélisation et les résultats expérimentaux, on peut supposer que l'espèce observée est celle déterminée en thermodynamique.

On constate une très bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et la théorie, ce qui justifie de se placer à pH 5 pour acquérir la signature spectrale de notre espèce.

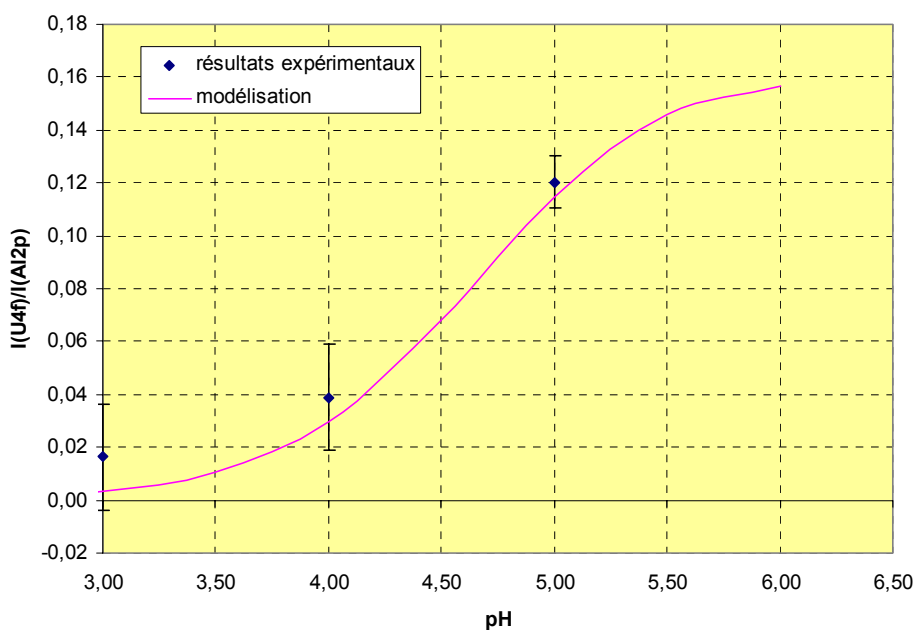


figure VI-19 : rapport d'intensité des pics de l'uranium (VI) et de l'aluminium (III) en fonction du pH de la suspension ( $[U(VI)]=10^{-4}M$  ;  $[NaClO_4]=0,1M$  ;  $T=25^{\circ}C$ )

Etant donné les résultats thermodynamiques, nous pouvons supposer que l'espèce observée est  $\equiv\text{AlOUO}_2(\text{OH})$ . Le spectre de cette espèce ainsi que celui du solide  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  sont présentés dans la figure VI-20.

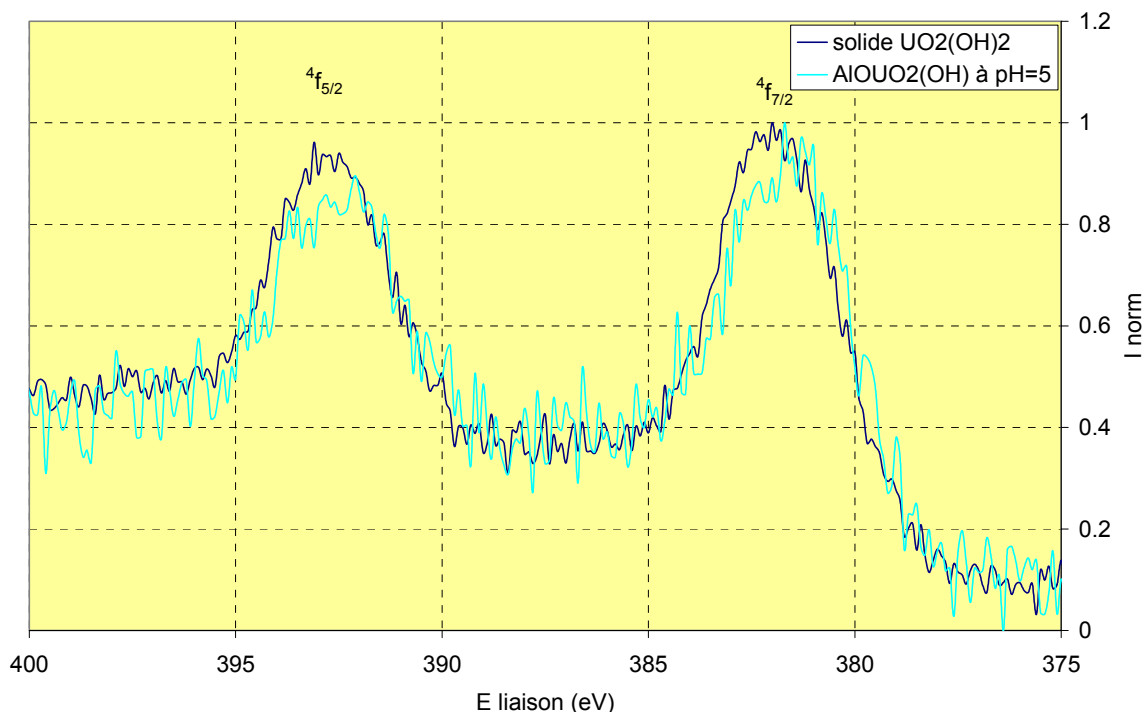


figure VI-20 : spectres XPS des orbitales 4f du précipité  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et de l'espèce adsorbée  $\equiv\text{AlOUO}_2(\text{OH})$  ( $T=25^\circ\text{C}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-4}\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$ )

On constate que la modification spectrale n'est pas forcément évidente. En effet, même si on peut observer un léger déplacement bathochrome, de l'ordre de 0,6eV, le bruit de fond présent sur le signal nous empêche de conclure avec certitude. Par contre, même si nous ne pouvons pas différencier significativement les spectres des deux espèces, nous pouvons tout de même affirmer qu'il s'agit bien d'une espèce adsorbée : les conditions thermodynamiques utilisées pour ces études empêchent toute précipitation. On peut se demander alors si la technique XPS est bien adaptée dans le cas de la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine.

Les énergies de liaison (voir annexe 9) sont très voisines de celles observées par Kowal ([Kowal, 2002]) dans le cadre de la rétention de l'uranium (VI) sur l'alumine en milieu  $\text{NaClO}_4$ . Mais étant donné le peu de sensibilité de la technique vis-à-vis de l'environnement de l'uranium (VI), il nous est difficile pour autant de conclure que ce cation s'adsorbe sur le même type de site dans ces deux études distinctes.

(b) **Système ternaire  $Al_2O_3$  /  $Eu(III)$  / Acétate**

Nous tentons maintenant de vérifier s'il nous est possible de différencier les spectres des espèces  $\equiv AlOUO_2(OH)$  et  $\equiv AlOUO_2Ac$ . Pour cela nous définissons les conditions thermodynamiques nécessaires à l'observation de cette deuxième espèce. Nous avons représenté les spectres des deux espèces sur le même graphe afin de pouvoir les comparer directement (figure VI-21).

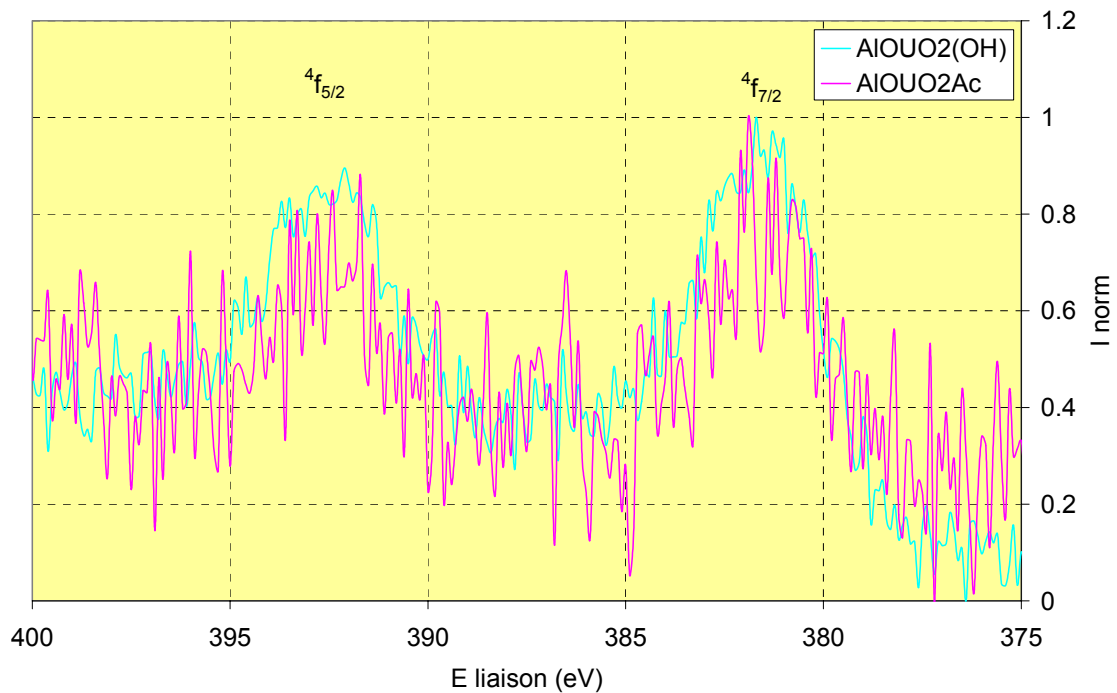


figure VI-21 : spectres XPS des orbitales 4f des espèces adsorbées  $\equiv AlOUO_2(OH)$  et  $\equiv AlOUO_2Ac$  ( $T=22^\circ C$  ;  $[NaClO_4]=0,1M$  ;  $[U(VI)]=5.10^{-5}M$  ) ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $pH=5$ )

Encore une fois, on constate qu'il est très difficile de différencier ces deux espèces au moyen de leur spectre XPS. En effet, malgré le bruit de fond présent sur les deux espèces, ces dernières semblent avoir les mêmes énergies de liaison. De plus, lorsque l'on observe le diagramme de spéciation de l'uranium (VI) en présence d'acétate (figure VI-13), il est très difficile de l'isoler de l'espèce  $\equiv AlOUO_2(OH)$ . Par conséquent, pour constater une modification spectrale significative, il est indispensable que nos deux espèces aient des spectres très différents. Or nous avons constaté dans l'étude des solides témoins que l'hydroxyde ou l'acétate d'uranium (VI) ne montraient pas des énergies de liaison du signal  $U_{4f7/2}$  très différentes. De plus, comme attendu, les spectres des orbitales  $O_{1s}$  sont inchangés quelle que soit l'espèce adsorbée.

En conclusion, la spectroscopie XPS ne semble pas, dans notre système, être une méthode de choix pour mettre en évidence et identifier les différentes espèces adsorbées.



#### **IV. Conclusion générale sur l'uranium (VI)**

L'étude thermodynamique, tout comme dans le cas de l'euporium (III) nous a permis de mettre en place un modèle (la théorie des échangeurs d'ions) ainsi qu'un jeu de constantes thermodynamiques nous permettant d'appréhender le comportement de l'uranium (VI) dans différents milieux vis-à-vis de l'alumine  $\alpha$ .

Nous avons pu mettre en évidence les espèces adsorbées de l'uranium (VI) sur l'alumine, moins nombreuses que dans le cas de l'euporium (III) :  $\equiv\text{AlOUO}_2\text{Cl}$  et  $\equiv\text{AlOUO}_2(\text{OH})$  dans le cas du système binaire et  $\equiv\text{AlOUO}_2\text{Ac}$  dans le cas du système ternaire acétate.

Par contre les résultats spectroscopiques sont décevants en comparaison de ceux obtenus sur l'euporium (III). En effet, de par la fluorescence importante des complexes hydroxydes de l'uranium (VI) en solution, il ne nous a pas été permis d'observer les espèces adsorbées en spectroscopie SLRT. La solution consisterait, comme l'a fait Mme Kowal ([Kowal, 2002]) à sortir les solides de la solution afin de n'observer que l'espèce adsorbée. Pour cela, il faudrait utiliser un montage approprié à l'étude en SLRT d'échantillons solides.

En ce qui concerne la spectroscopie XPS, même s'il nous a été possible de mettre en évidence des espèces adsorbées, la technique ne semble pas suffisamment sensible, dans le cas de nos systèmes, à l'environnement du cation pour pouvoir être exploitée : les spectres des différentes espèces obtenus ne sont pas significativement différents.



# **Conclusion générale**



## I. Cohérence cristallographique des résultats de modélisation

De tous les résultats obtenus sur les différents systèmes binaires et ternaires, il semblerait que l'alumine alpha considérée possède quatre types de sites différents. Il peut sembler judicieux de se demander si ces résultats de modélisation témoignent d'une certaine réalité cristallographique.

Si l'on considère le principe de charge formelle de Pauling ([Pauling, 1967]), on peut prévoir ainsi le nombre d'oxygène de surface non équivalents formés au cours de la synthèse du matériau en fonction de la charge du cation et de son nombre de coordination. Cette approche est à la base du modèle MUSIC de Hiemstra et al. ([Hiemstra, 1989]). Ces auteurs ont du ainsi pu définir les différents sites à la surface de la Gibbsite ainsi que les constantes de protonation associées.

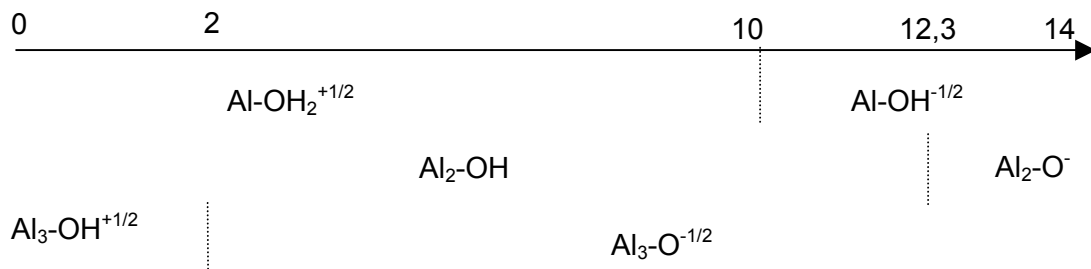
En suivant une approche similaire à ces auteurs dans le cas de notre solide, nous mettons en évidence les mêmes sites structurales. Seules les constantes de protonation sont susceptibles de varier étant donné les distances interatomiques différentes. Les résultats présentés par ces auteurs sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : les différents sites et les constantes de protonation associées de la gibbsite suivant le modèle MUSIC

Sites	Réactions	Constantes de protonation
Al-OH	$\text{Al-OH}^{-1/2} + \text{H}^+_s \rightleftharpoons \text{Al-OH}_2^{+1/2}$	10,0
Al <sub>2</sub> -O	$\text{Al}_2\text{-O}^- + \text{H}^+_s \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{-OH}$	12,3
Al <sub>2</sub> -OH	$\text{Al}_2\text{-OH} + \text{H}^+_s \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{-OH}_2^+$	-1,5
Al <sub>3</sub> -O	$\text{Al}_3\text{-O}^{-1/2} + \text{H}^+_s \rightleftharpoons \text{Al}_3\text{-OH}^{+1/2}$	2,2

Il semblerait donc que les hydr(oxydes) d'aluminium ne sont susceptibles de posséder que 3 types de sites dont un amphotère. Il est important toutefois de noter, qu'étant donné les deux constantes successives de protonation du site amphotère, il ne semble pas possible qu'il soit amphotère sur le domaine de pH aqueux.

D'après ces équilibres, nous sommes capables de représenter un diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction du pH interfacial.



Ce diagramme traduit les propriétés acido-basiques des différents sites de surface de l'alumine alpha. Si l'on compare à notre étude de rétention des ions chlorure et sodium, étude traduisant ces mêmes propriétés, on peut tenter d'associer les sites de modélisation obtenus à ceux proposés par des considérations cristallographiques.

Il faut tout de même mettre en évidence deux remarques. La première est que le pH de surface et le pH mesuré en solution au cours de nos études ne définissent pas la même chose. En effet, si le pH de surface dépend bien du pH en solution, il est également fonction des propriétés électriques de la double couche présente à l'interface. La deuxième remarque apportée est que les constantes thermodynamiques présentées ci-dessus ne sont pas directement comparables à celles déterminées dans notre étude. En conséquence, seuls des considérations qualitatives peuvent permettre cette analogie.

Compte tenu que nos études ont été menées sur le domaine de pH 2-12, le seul site qui semble ne pas posséder de propriétés acide-base sur ce domaine est Al<sub>3</sub>-O. Par conséquent, on peut penser que le site concerné par la rétention des cations métalliques lourds est celui là. En ce qui concerne les deux autres sites, ce serait a priori ceux concernés par la rétention des ions sodium et chlorure.

Pour associer les deux derniers types de sites on peut a priori penser, étant donné leurs positions respectives et leurs charges que le site Al<sub>2</sub>-OH concerne la rétention des ions sodium alors que le dernier concerne la rétention des ions chlorure.

Afin de vérifier la corrélation entre nos sites déterminés expérimentalement et les sites cristallographiques, nous pouvons mener l'étude suivante. Nous menons les mêmes études cristallographiques en utilisant un solide dont nous contrôlons parfaitement les plans cristallographiques. Ainsi en modifiant la proportion des différents plans cristallographiques, nous modifions également le rapport entre les différents types de sites cristallographiques. L'influence sur la rétention des différentes espèces peut alors nous permettre, expérimentalement, de vérifier la correspondance entre les sites cristallographiques et expérimentaux.

Mais la modélisation semble montrer la présence d'un site supplémentaire à la surface de l'alumine  $\alpha$ . Cette différence peut être due à la présence d'impuretés dans notre solide. Dans ce cas il serait logique de penser que l'impureté est le site de faible capacité. Mais on peut s'interroger également sur l'existence de ce même site. En effet, sa faible capacité d'échange devant le deuxième site ne nous a pas permis de prouver irrémédiablement son existence. Par conséquent il est judicieux de s'interroger sur la modélisation de nos différents systèmes en ne considérant qu'un seul site base faible.

Si la qualité des modélisations n'est pas véritablement remise en cause dans le cas de systèmes binaires acétate/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et oxalate// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il semblerait en être autrement pour le système carbonate/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mais il faut tout de même insister sur la difficulté à mener les études expérimentales de ce système. En effet, le contrôle de la quantité de matière totale en carbonate de l'échantillon n'est pas évident. Les résultats des modélisations des ions majeurs et du système carbonate sont présentés ci-dessous.

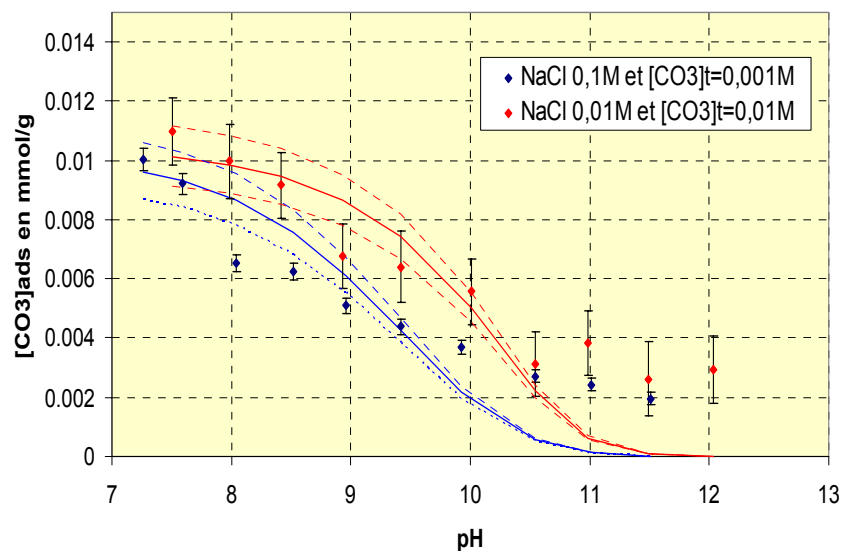


figure 1 : rétention des ions carbonate sur l'alumine  $\alpha$

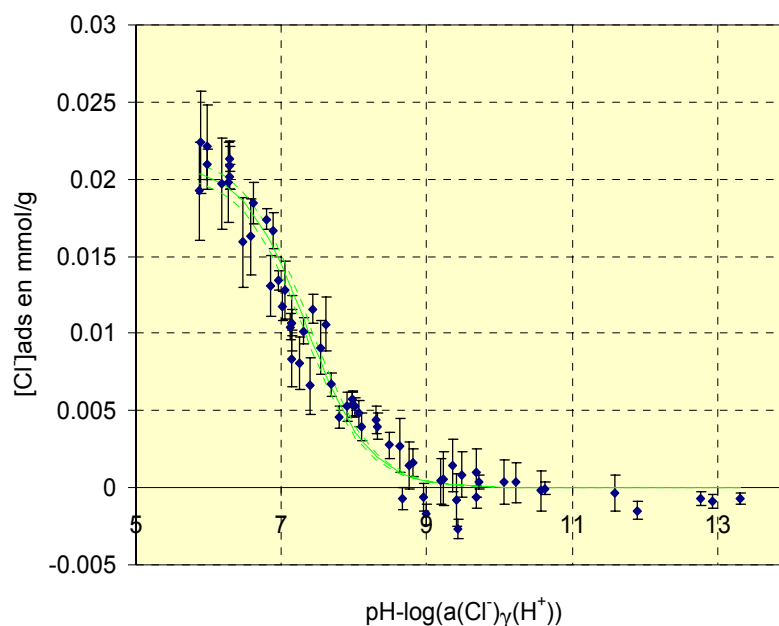


figure 2 : rétention des ions chlorure sur l'alumine  $\alpha$

Toutes les constantes obtenues pour les différents systèmes sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : constantes thermodynamiques de rétention  
(1 seul site :  $C_e = 0,0211 \pm 0,0006 \text{ mmol/g}$ )

Réactions de rétention	Constantes thermodynamiques
$\{\equiv\text{AlOH}\} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \{\equiv\text{AlOH}_2^+\text{Cl}^-\}$	$7,34 \pm 0,05$
$\{\equiv\text{AlOH}\} + \text{CH}_3\text{COOH} \Leftrightarrow \{\equiv\text{AlCH}_3\text{COO}\} + \text{H}_2\text{O}$	$4,78 \pm 0,20$
$2\{\equiv\text{AlOH}\} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow \{\equiv\text{Al}_2\text{C}_2\text{O}_4\} + 2\text{H}_2\text{O}$	$12,07 \pm 0,12$
$2\{\equiv\text{AlOH}\} + \text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \{\equiv\text{Al}_2\text{CO}_3\} + 2\text{H}_2\text{O}$	$7,23 \pm 0,72$

En conclusion, seule une analyse fine de notre solide nous permettrait de lever l'ambiguïté sur l'existence d'impureté. On peut également mener des études pour le système carbonate en cellule blindée afin de minimiser les erreurs expérimentales.

Il est tout de même important de noter, qu'étant donné que l'incertitude ne concerne en rien le site concerné par la rétention des lanthanides et actinides, aucune conséquence n'est à craindre pour le dimensionnement des études spectroscopiques.



## **II. Conclusion générale**

L'objectif de ce travail était de comprendre et de caractériser la rétention des ions américium (III), europium (III) et uranium (VI) sur l'alumine  $\alpha$  en présence de complexants organiques simples comme l'acétate, l'oxalate et les carbonates.

Dans une première phase, nous avons pu acquérir des données précises concernant les sites réactionnels à la surface du solide. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les sites réactionnels responsables des propriétés acido-basiques du solide, en particulier grâce à des études de saturation par les ions sodium et chlorure : le solide étudié présente deux sites de type base faible et un de type acide faible. Ces résultats confirment donc l'existence de sites multiples à la surface du solide.

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié que ces sites de surface suffisaient à eux seuls pour expliquer la rétention des complexants organiques sur un domaine de concentration relativement important et des conditions de milieu variables. Les complexants organiques ne s'adsorbent que par l'intermédiaire de sites de type base faible et il semblerait que l'anion mis en jeu est toujours sous sa forme totalement déprotonée : on aurait donc à faire à un mécanisme monodentate dans le cas de l'acétate et bidentate dans celui des ions oxalate et carbonate.

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à la rétention de deux cations trivalents, europium (III) et américium (III), et un actinide hexavalent, l'uranium (VI). Nous avons ainsi montré que le site réactionnel concerné par les éléments métalliques est un nouveau site ne présentant pas de propriétés acide-base, en tout cas dans le domaine d'étude (pH et force ionique) envisagé. Son existence implique donc qu'une compétition entre les complexants organiques et les ions métalliques à la surface du solide n'est pas envisageable. D'un point de vue des mécanismes de rétention, nous avons mis en évidence que seuls les complexes cationiques hydroxyde et chlorure sont susceptibles de s'adsorber.

L'étude des systèmes ternaires nous a montré que les complexes organiques cationiques présents en solution sont également retenus à la surface du minéral. Ainsi, les complexes M(III)/acétate-oxalate-carbonate sont retenus à la surface du minéral. Par contre seul le premier complexe d'acétate d'uranyle est quant à lui adsorbé. Par conséquent, ne pas tenir compte de ces réactions sous-estimerait la rétention des cations métalliques.

En conclusion nous avons été capable de définir un système homogène et cohérent afin d'appréhender le comportement des lanthanides et actinides considérés dans des conditions diverses. Nous avons ainsi pu déterminer les conditions opératoires afin d'observer les signatures spectrales des différentes espèces adsorbées à la surface de l'alumine  $\alpha$ .

Si les deux techniques spectroscopiques (spectroscopie XPS et spectroscopie SLRT) ont été concluantes dans le cas de l'euporium (III), le cas de l'uranium (VI) est plus délicat. En effet, les propriétés de fluorescence des espèces présentes en solution sont telles qu'elles masquent celles des espèces adsorbées. Par conséquent, il semble que le seul moyen d'observer ces espèces en SLRT serait de travailler sur des solides et non des suspensions. Quant à la spectroscopie XPS, le manque de signal ainsi que le peu de différence entre les énergies de liaison des espèces acétate et hydroxyde ne nous ont pas permis de discriminer les différentes espèces présentes à la surface du solide. Une solution pourrait consister à réaliser des ajouts d'uranium (VI) par palier afin de saturer les sites tout en évitant les problèmes de précipitation localisée dont la connaissance des cinétiques est indispensable pour lever toute ambiguïté. On aurait alors un signal beaucoup plus intense et par conséquent une incertitude sur les énergies plus faibles.

Par la suite, d'un point de vue thermodynamique, il peut-être nécessaire d'étendre l'études des mécanismes de rétention à l'ensemble des ions majeurs (cations et anions) contenus dans les eaux naturelles. On pourrait ainsi anticiper toutes les interactions susceptibles d'intervenir entre les sites aluminols et les eaux naturelles.

En ce qui concerne les cations métalliques, il serait judicieux de s'attarder sur les autres degrés d'oxydation de la famille des actinides et lanthanides (+IV, +V). Complexifier et diversifier les complexants organiques peut aussi permettre d'approcher à long terme le comportement des matières organiques naturelles. Il faudrait pour cela s'intéresser à des molécules, simples dans un premier temps, possédant des cycles benzéniques ou phénols.

D'un point de vue spectroscopique, mettre au point un protocole expérimental concernant l'ajout par palier de matière ou alors en régime dynamique, évitant ainsi les précipitations localisées dont les cinétiques peuvent poser des problèmes. On pourrait ainsi augmenter significativement le signal spectroscopique.

Quant aux nouvelles techniques envisagées, la spectroscopie EXAFS peut apporter des informations tout à fait intéressantes. En effet, si nos études nous ont permis de mettre en évidence des espèces adsorbées, elles ne nous renseignent en aucune manière sur le mécanisme d'adsorption à envisager. Cette technique pourrait nous aider à déterminer les proches voisins du cation métallique et ainsi peut-être déterminer le mécanisme d'un point de vue microscopique.

# **Annexes**



# Annexe 1 : Propriétés de l'alumine $\alpha$

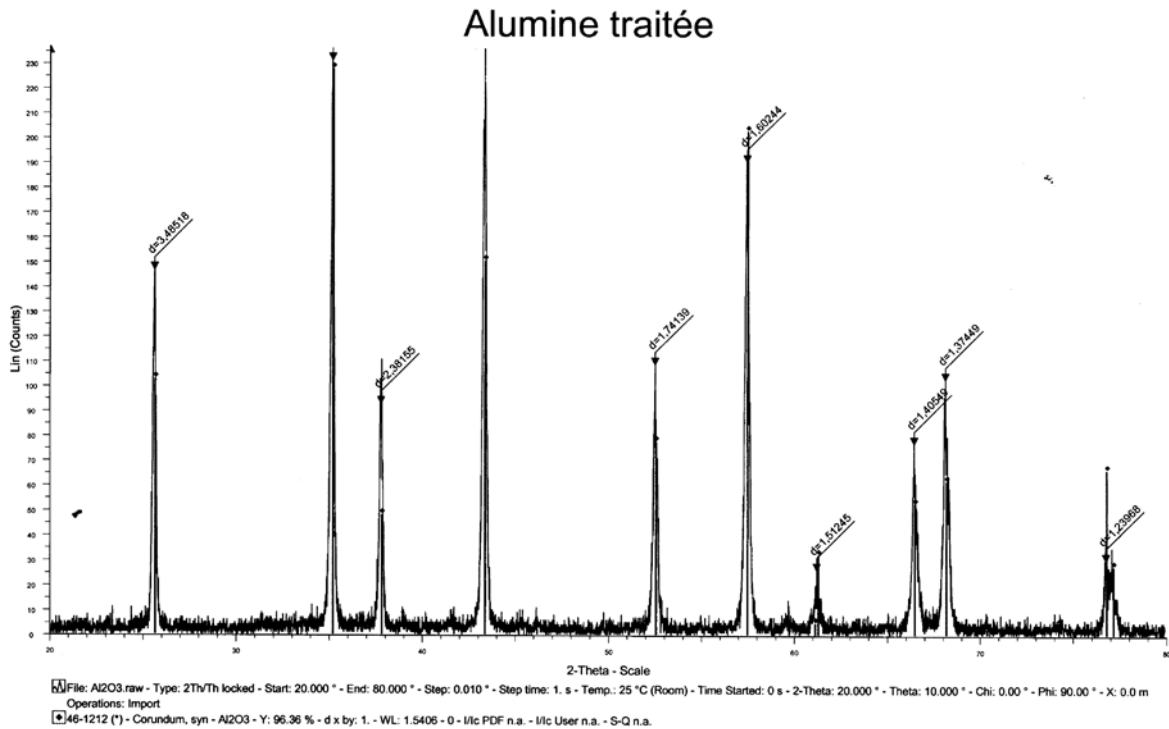


figure annexe 1-1 : spectre de diffraction X de l'alumine  $\alpha$  après traitement

Cette figure montre le spectre de diffraction X de notre alumine après traitement afin de la conditionner sous forme sodique non carbonatée. Elle fait également apparaître les raies attendues. Nous pouvons donc en conclure que la structure de notre alumine n'est en rien modifiée par le protocole de conditionnement.

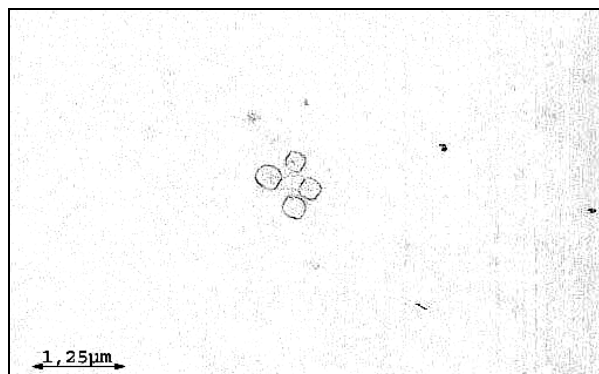


figure annexe 1-2 : image MET de l'alumine  $\alpha$

La figure annexe 1-2 nous montre la forme hexagonale irrégulière observée généralement dans le cas d'alumine.

## Mesure de point de charge nulle

Pour déterminer un point de charge nulle, on réalise plusieurs titrages acide-base dans des conditions de force ionique différentes. Le point de concours de ces courbes nous indique le point de charge nulle du solide.

Nous avons donc réalisé cette expérience avant et après le protocole de décarbonatation du solide. Le point de charge nulle avant purification doit normalement être plus faible, conséquence de la présence de carbonate à la surface du solide.

### A. Avant purification

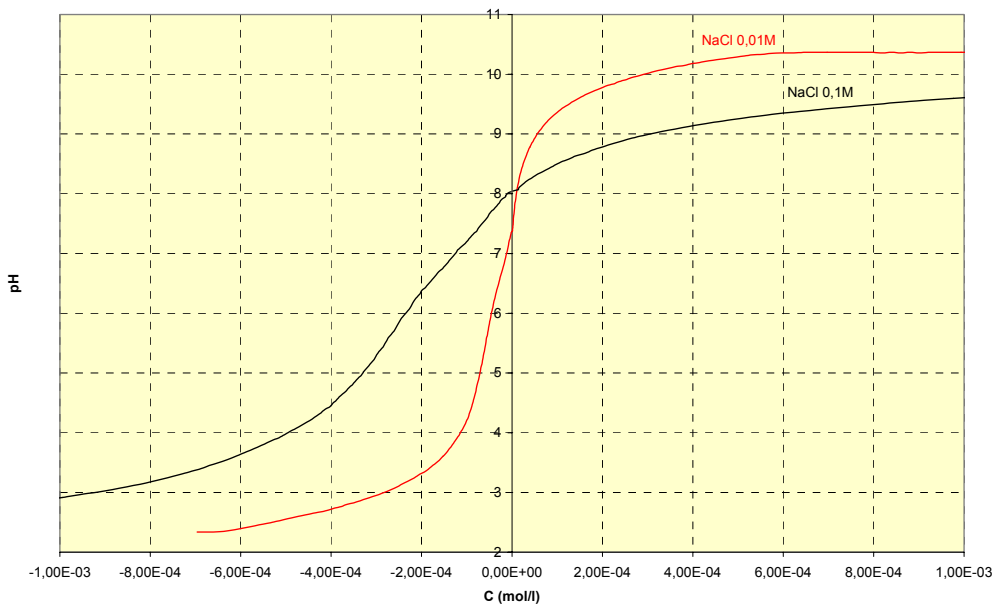


figure annexe 1-3 : détermination du point de charge nulle de l'alumine brute (avant traitement)

### B. après purification

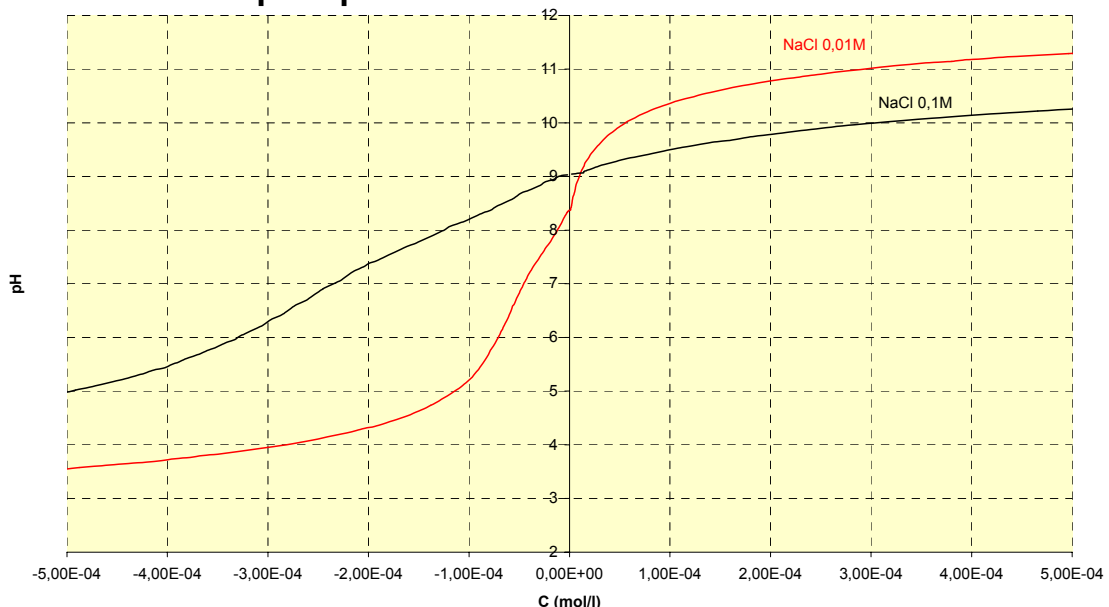


figure annexe 1-4 : détermination du point de charge nulle après purification

# Annexe 2 : Protocoles expérimentaux

## *I. Mise en équilibre en absence de radioéléments*

### **A. Hydratation du solide**

Une masse d'alumine  $\alpha$  est mise en suspension dans le milieu NaCl choisi exempt de carbonate. La concentration en sel de fond et en solide permet d'avoir une suspension homogène qui ne floccule pas dans un délai nécessaire au prélèvement. 8mL de cette suspension sont alors mis dans des tubes de 10mL. On ajuste alors le pH des différents tubes à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique et de soude toutes deux décarbonatées, de façon à avoir une répartition homogène sur le domaine de pH étudié.

Ces suspensions sont alors agitées 24 heures en TURBULA afin d'atteindre l'équilibre d'hydratation du solide. Les solutions sont alors centrifugées pour vérifier le pH obtenu. Si nécessaire, les pH sont de nouveau ajustés avant de disperser de nouveau le solide.

## *II. Rétention des ions majeurs*

### **A. Cas des ions chlorures**

On introduit alors dans les échantillons 100 $\mu$ L de solution marquée à l'aide du radioisotope  $^{36}\text{Cl}$  de période  $3.10^5$  ans, préalablement neutralisée, mais également dans un échantillon témoin afin de connaître avec précision l'activité introduite dans les tubes.

Les échantillons sont alors de nouveau mis en agitation pendant 24 heures en TURBULA afin d'atteindre l'équilibre isotopique. Après centrifugation, 1mL du surnageant est ajouté à 4mL de liquide scintillant pour déterminer l'activité résiduelle en solution par comptage en scintillation liquide. Le coefficient de distribution est alors obtenu en combinant l'activité résiduelle, l'activité totale, la masse de solide introduite et le volume de solution.

La concentration en ions chlorure de la suspension est alors déterminée par électrophorèse capillaire. Nous pouvons ainsi déterminer la concentration adsorbée à la surface du solide tout en minimisant l'erreur expérimentale.

## **B. Cas des ions sodium**

Le protocole expérimental utilisé est en tout point comparable à celui utilisé pour les ions chlorure. Le marqueur radioactif utilisé est le  $^{22}\text{Na}$  de période 2,6 ans.

### **III. Rétention de l'américium (III)**

#### **A. En absence de complexants organiques**

L'isotope 241 de l'américium (III), de période 432,2 ans, est alors ajouté à la solution. Les volumes de marquage sont de 100 $\mu\text{l}$ . Afin de connaître l'activité totale mise en jeu, le marquage est également effectué sur des tubes contenant uniquement la suspension saline.

La suspension est de nouveau agitée en TURBULA durant 24 heures afin d'établir l'équilibre entre les deux phases. Etant donné le faible volume de marqueur ajouté et son pH proche de la neutralité, l'équilibre atteint lors de la première agitation n'est quasiment pas affecté.

Après centrifugation, 1mL du surnageant est ajouté à 4mL de liquide scintillant pour déterminer l'activité résiduelle en solution par comptage en scintillation liquide. Le coefficient de distribution est alors obtenu en combinant l'activité résiduelle, l'activité totale, la masse de solide introduite et le volume de solution.

Remarque : comme dans toutes les études menées au cours de ce travail, les volumes de solution à chaque étape ont été déterminés par pesée et calculés à partir de la densité des solutions.

#### **B. En présence de complexants organiques**

A la suspension saline préparée avant l'ajout du marqueur, on ajoute une solution de complexant organique de pH et de force ionique proches de la suspension mère. On obtient ainsi une suspension de force ionique connue et de concentration de complexant souhaitée. Seulement à ce moment on ajoute alors le marqueur  $^{241}\text{Am}$  et on agite de nouveau les tubes durant 24 heures.

L'activité totale et celle du surnageant sont alors déterminées de la même façon que précédemment.

Remarque : dans le cas des ions carbonate, les études ne sont menées que pour des pH supérieurs à 7. En effet, ces conditions sont les seules nous permettant de contrôler aisément la concentration totale en ligand tout en limitant les erreurs expérimentales.



#### **IV. Rétention de l'uranium (VI)**

En ce qui concerne l'uranium (VI), le protocole expérimental est en tout point comparable à celui de l'américium (III). Le marqueur utilisé est l'uranium  $^{233}\text{U}$  (période de  $1,59 \cdot 10^5$  ans). En effet, tout comme  $^{241}\text{Am}$ , ce marqueur radioactif est un émetteur  $\alpha$ .

#### **V. Rétention de l'euporium (III)**

Contrairement aux deux précédents cations,  $^{152}\text{Eu}$  choisi comme marqueur radioactif (période de 13,5 ans) est un émetteur  $\gamma$ . Par conséquent, les rayonnements émis peuvent traverser les parois et ne sont surtout pas arrêtés par le solide en suspension. Par conséquent, plutôt que de compter un échantillon témoin pour déterminer l'activité totale introduite, nous prélevons 1 mL de suspension.

Nous évitons alors toute incertitude due aux interactions entre le cation et les parois du tube qui peuvent varier en fonction du milieu. Même si ce phénomène a été vérifié et jugé négligeable, il est préférable de s'en astreindre totalement.

# Annexe 3 : Calcul des coefficients de partage et des erreurs associées

En plus des erreurs liées à l'hétérogénéité possible des solutions et du solide, les mesures expérimentales acquises au cours des différentes études de ce travail sont toutes entachées d'une certaine erreur expérimentale liée à l'écart-type de tous les instruments utilisés (balance, pipette, compteur à scintillation liquide ou compugamma...). Ces incertitudes se propagent donc au cours d'une mesure. L'erreur qui en résulte est alors calculable.

## I. Généralités

D'après la théorie de propagation des erreurs, la variance d'une grandeur  $A$  dépendant de variables  $x_i$ , s'exprime en fonction des variances respectives des grandeurs  $x_i$  selon l'équation :

$$\sigma^2_A = \sum_i \left( \frac{\delta A}{\delta x_i} \right)^2 \sigma_i^2 + 2 \sum_i \sum_j \frac{\delta A}{\delta x_i} \frac{\delta A}{\delta x_j} \sigma_{ij}$$

avec  $\sigma_i^2$  : variance de  $x_i$

$\sigma_{ij}$  : covariance des variables  $x_i$  et  $x_j$

$\frac{\delta A}{\delta x_i}$  : dérivée partielle de  $A$  par rapport à la variable  $x_i$

Si on considère une suite de mesures indépendantes nous permettant d'obtenir notre valeur expérimentale (pesées toutes indépendantes, mesures de volume indépendantes,...), les covariances, traduisant le degré de corrélation entre ces mesures, sont nulles. Le deuxième terme de l'équation s'annule alors.

## II. Calcul du coefficient de partage

Le coefficient de partage est défini comme suit :

$$K_d = \left( \frac{A^\circ}{A} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m}$$

Avec  $A^\circ$  : activité totale mise en œuvre dans chaque échantillon (cpm)

A : activité totale de la solution surnageante (cpm)

m : masse de solide utilisée dans l'échantillon (g)

V : volume de la solution surnageante (ml)

$$\text{Avec } V = M/\rho$$

M : masse de solution surnageante

$\rho$  : masse volumique de la solution

surnageante

Les valeurs  $A^\circ$ , A, m et V sont mesurées de façon indépendante. Dans ces conditions la variance de  $K_d$  est :

$$\sigma_{K_d}^2 = \frac{1}{m^2} \left[ \left( \frac{M}{\rho A} \right)^2 \sigma_{A^\circ}^2 + \left( \frac{A^\circ M}{\rho A^2} \right)^2 \sigma_A^2 + \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{A^\circ}{A} - 1 \right)^2 \sigma_M^2 + K_d^2 \sigma_m^2 \right]$$

$$\text{et } \sigma_{\log K_d}^2 = \left( \frac{\sigma_{K_d}}{K_d} \right)^2$$

Il nous reste alors à déterminer les variances des activités totales mises en jeu.

$$A^\circ = \frac{a^\circ M^\circ}{m_c^\circ m_{\text{marquage}}^\circ} \quad \text{et} \quad A = \frac{aM}{m_c m_{\text{marquage}}}$$

Avec  $a^\circ$  : taux de comptage de  $m^\circ$  grammes de l'étalon

$M^\circ$  : masse de la solution de l'étalon

$m_c^\circ$  : masse de solution active utilisée pour les comptages de l'étalon

a : taux de comptage de m grammes de l'échantillon

M : masse de la solution de l'échantillon

$m_c$  : masse de solution active utilisée pour les comptages de l'échantillon

Suivant l'élément radioactif compté, l'étalon peut être soit un échantillon sans solide ajouté, soit un prélèvement de l'échantillon avec centrifugation. Dans ce dernier cas,  $M^\circ$  est la somme de M et m.

Les variances A et  $A^\circ$  sont calculées suivant :

$$\sigma_A^2 = \left( \frac{1}{m_c} \right)^2 [M^2 \sigma_a^2 + a^2 \sigma_M^2 + A^2 \sigma_{m_c}^2 + A^2 \sigma_{m_{\text{marquage}}}^2]$$

De plus comme un comptage radioactif suit la loi de Poisson, on sait que la variance du nombre total de coups acquis est égale à ce nombre. On peut donc démontrer que  $\sigma_a^2 = \frac{a}{t}$  où t est le temps de comptage.

# Annexe 4 : Rétention de l'euporium (III) en concentration majeure

Les constantes thermodynamiques obtenues à partir des études en trace, mais également de l'étude de saturation des sites par l'euporium (III) nous ont permis d'appréhender le comportement de ce cation en présence d'alumine  $\alpha$ . Nous avons donc cherché à expliquer les résultats expérimentaux par nos données.

## I. Système binaire alumine / Eu(III)

Au moyen d'un simple isotherme en fonction du pH de la solution, à concentrations en sel de fond et euporium (III) fixées, nous avons tenté de vérifier que les résultats expérimentaux et les modélisations concordent (figure annexe 5-1).

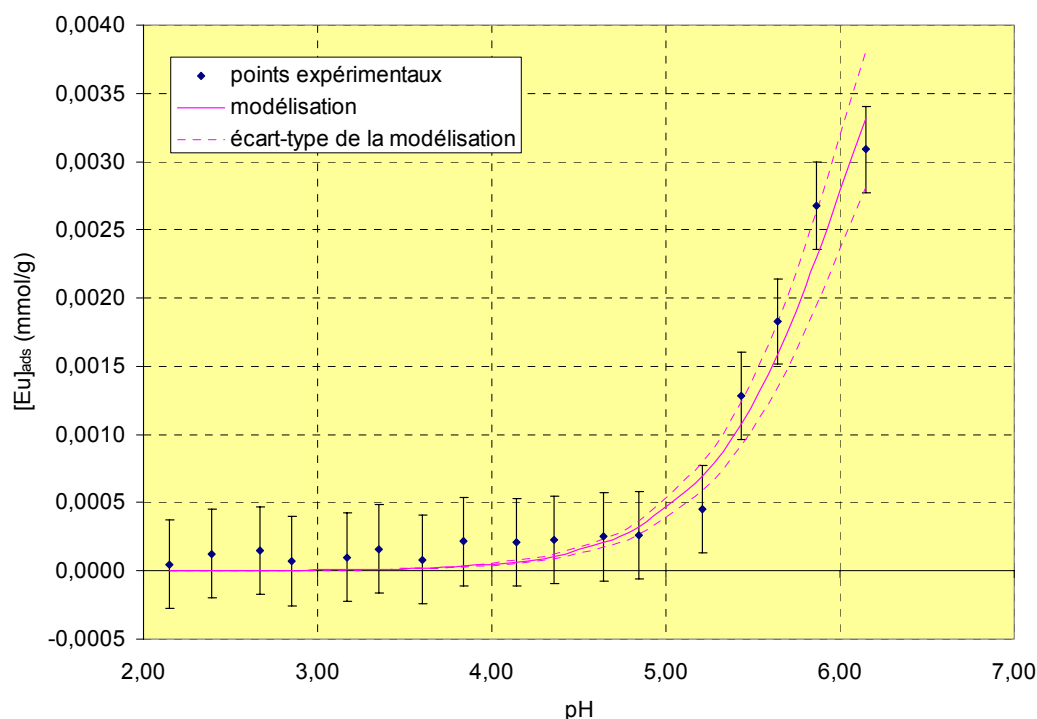


figure annexe 5-1 : rétention de l'euporium (III) sur l'alumine  $\alpha$  ( $T=22^{\circ}C$  ;  $[Eu(III)]_T=10^{-5}M$  ;  
 $[NaCl]=3 \cdot 10^{-3}M$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$ )

On constate donc une bonne adéquation entre les prévisions du modèle de la théorie des échangeurs d'ions et les résultats expérimentaux. On peut toutefois regretter de ne pas pouvoir sonder des pH plus basiques. En effet, la précipitation de l'hydroxyde d'euporium (III) nous empêche d'observer le plateau de saturation.

## II. Système ternaire alumine / europium (III) / acétate

Le même protocole a été suivi cette fois pour vérifier les constantes thermodynamiques traduisant la rétention des complexes  $\text{EuCH}_3\text{COO}^{2+}$  et  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ .

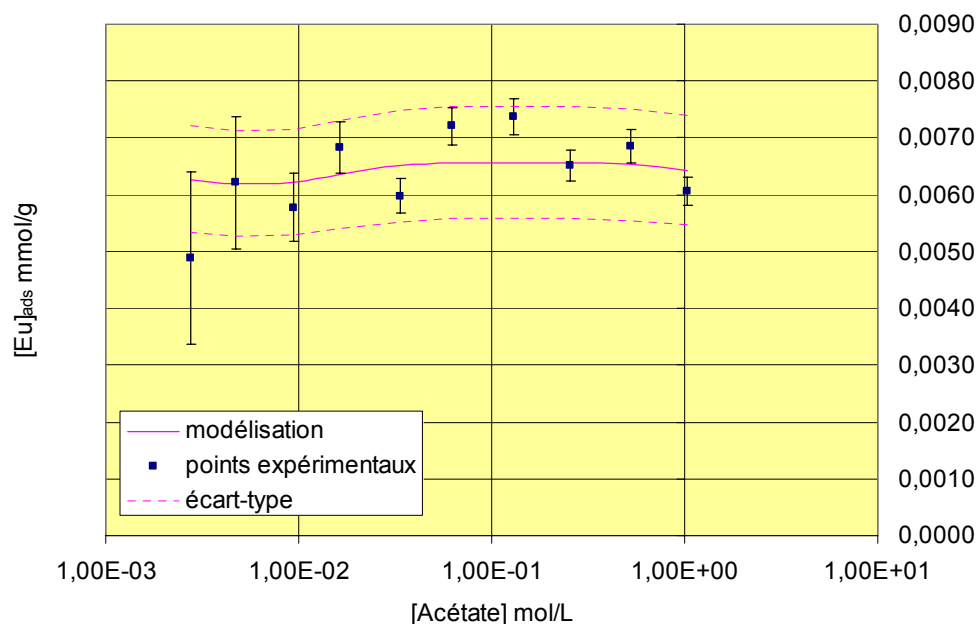


figure annexe 5-2 : rétention de l'europium (III) sur l'alumine  $\alpha$  en présence d'acétate  
( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Eu(III)}]_T=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $\text{pH}=4,8$ )

Encore une fois, dans le cadre de ce système, on constate une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats attendus. Ceci tente à prouver une bonne homogénéité du système obtenu.

## III. Système ternaire alumine/ europium (III) / oxalate

Le dernier système traité est le système ternaire oxalate. Il nous permet de vérifier la constante thermodynamique de rétention de l'espèce  $\text{EuC}_2\text{O}_4^+$ . Or d'après les résultats obtenus en trace, très rapidement, on observe une baisse de la rétention due à la compétition entre la complexation en solution et la rétention à la surface du solide. Pour ces raisons, nous avons donc changé la concentration en solide de cette étude afin de limiter les incertitudes associées aux résultats expérimentaux.

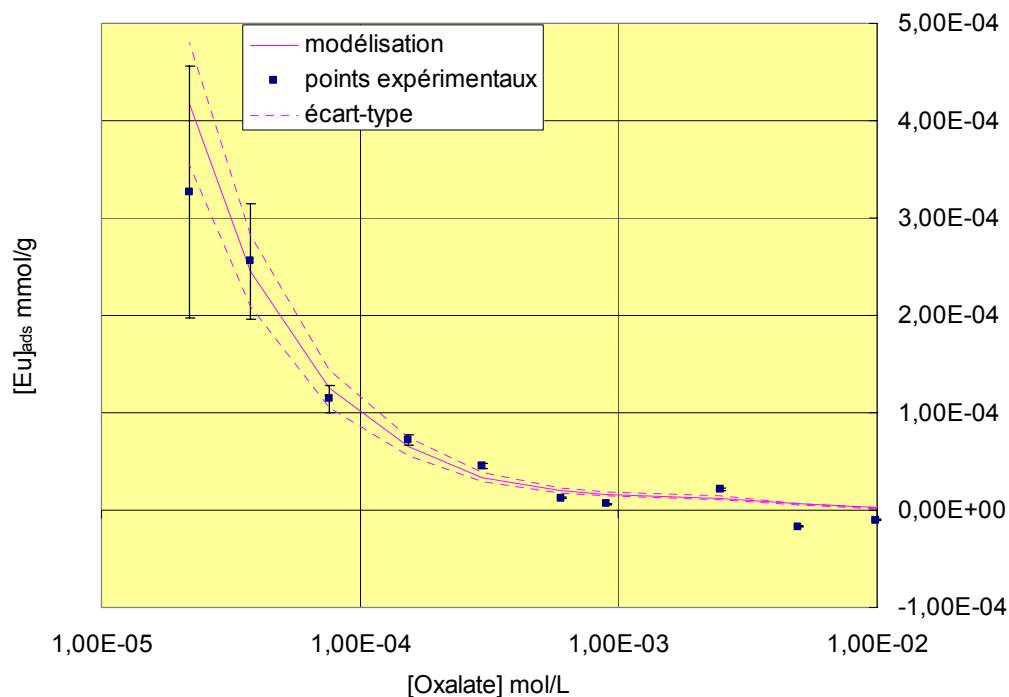


figure annexe 5-3 : rétention de l'euporium (III) sur l'alumine  $\alpha$  en présence d'oxalate  
 ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Eu(III)}]_T=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=10\text{g/L}$  ;  $\text{pH}=4,2$ )

Encore une fois, on constate une bonne adéquation entre nos résultats expérimentaux et la modélisation thermodynamique.

En conclusion de toutes ces études sur la rétention de l'euporium (III) sur l'alumine menées à des concentrations en cations de l'ordre de  $10^{-5}\text{M}$ , nous pouvons conclure que nous avons obtenu un jeu de constantes thermodynamiques qui semble homogène sur une grande plage de concentration en euporium (III) et en complexants organiques.

# Annexe 5 : Fluorescence de l'euporium (III)

Nous avons représenté dans la figure ci-dessous le rapport des intensités de fluorescence des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  en fonction du pH. On constate deux paliers. Le deuxième observé, pour des pH supérieurs à 7, correspond à la saturation du site de rétention. Il traduit donc l'allure du spectre de fluorescence de l'espèce adsorbée. Quant au premier palier, on constate qu'il ne représente aucune espèce de l'euporium (III) connue. En fait, après avoir réalisé une étude en absence d'euporium (III), nous nous sommes rendus compte que ce rapport était lié à la fluorescence de notre alumine.

## I. Système binaire $Al_2O_3$ / $Eu(III)$

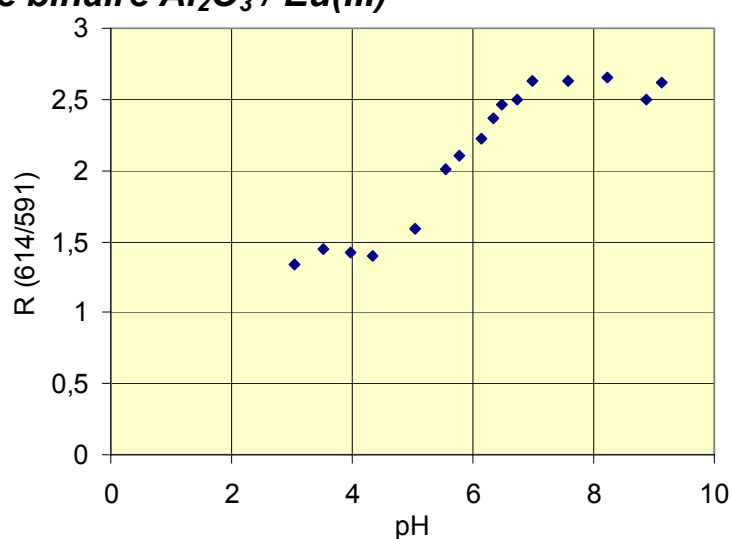


figure annexe 6-1 : rapport des pics en fonction du pH de la solution dans le cas du système ( $T=24^\circ C$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $[Eu(III)]=10^{-5}M$  ;  $[NaClO_4]=0,004M$ )

## II. Système ternaire $Al_2O_3$ / $Eu(III)$ / oxalate

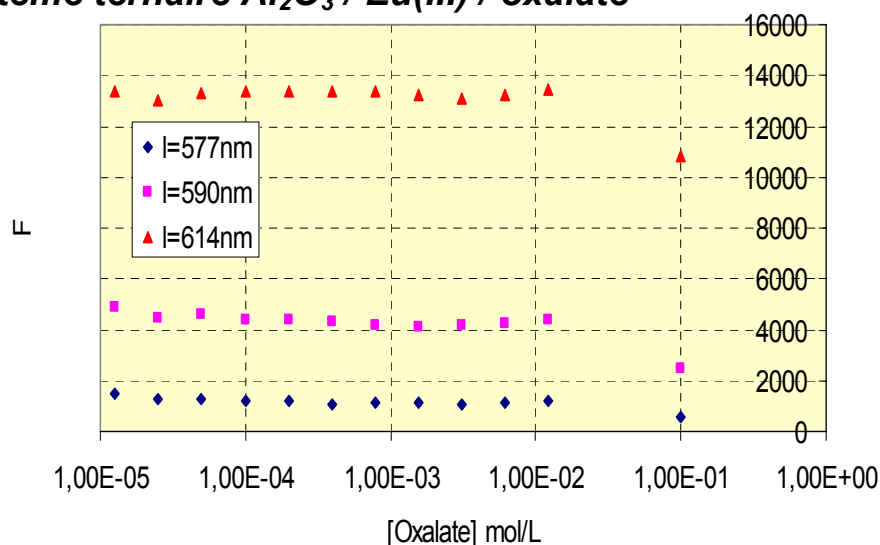


figure annexe 6-2 : fluorescence des maxima en fonction de la concentration totale en oxalate introduite ( $T=24^\circ C$  ;  $[Al_2O_3]=1g/L$  ;  $[Eu(III)]=10^{-5}M$  ;  $[NaClO_4]=0,01M$  ;  $pH=7$ )

La figure ci-dessus représente la fluorescence des différentes transitions de l'euporium (III) dans ce système ternaire. Il semblerait que chaque longueur d'onde évolue de façon très similaire au cours du titrage en oxalate. On peut donc penser que nous observons toujours la même espèce  $\equiv\text{AlOEuC}_2\text{O}_4$ .

### III. Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu(III)}$ / acétate

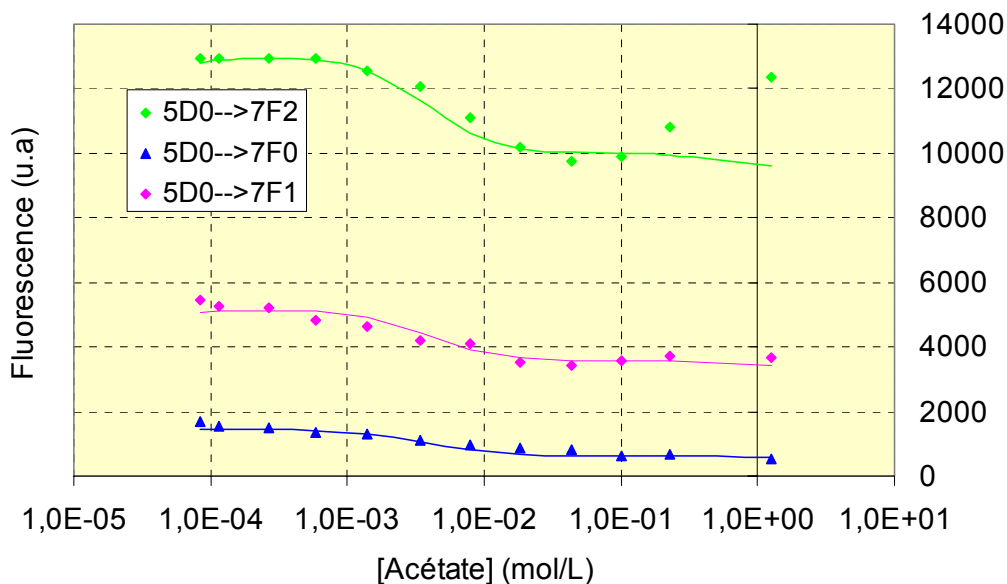


figure annexe 6-3 : fluorescence des maxima en fonction de la concentration totale en acétate introduite ( $T=24^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{Eu(III)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaClO}_4]=0,01\text{M}$  ;  $\text{pH}=6,83$ )

La figure ci-dessus, traduisant l'intensité de fluorescence de chaque transition en fonction de la concentration en acétate de la solution, nous montre a priori une première espèce dont la proportion décroît dès 0,001M au profit d'une autre espèce (rapport des pics différents) majoritaire au-delà de 0,11M. On serait donc confronté à deux espèces adsorbées en fonction de la concentration en ligand.



# Annexe 6 : Rétention de l'uranium (VI)

## I. Etude de la rétention de l'uranium (VI) en trace

### A. Système $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu(III)}$ / oxalate

La figure annexe 8-1 nous permet de vérifier l'effet compétitif de l'oxalate vis-à-vis de l'uranium (VI). La divergence entre les points expérimentaux et la modélisation au-delà de  $10^{-3}\text{M}$  s'explique aisément. En effet, la baisse d'activité n'est pas significativement différente de celle introduite, ce qui entraîne des coefficients de partage négatifs. Le dimensionnement expérimental est très difficile pour obtenir ces points étant donné qu'il faudrait travailler à des concentrations en solide supérieures au kg/L.

En conclusion, seuls les premiers points nous permettent de dire que notre modèle semble appréhender le comportement du système ternaire.

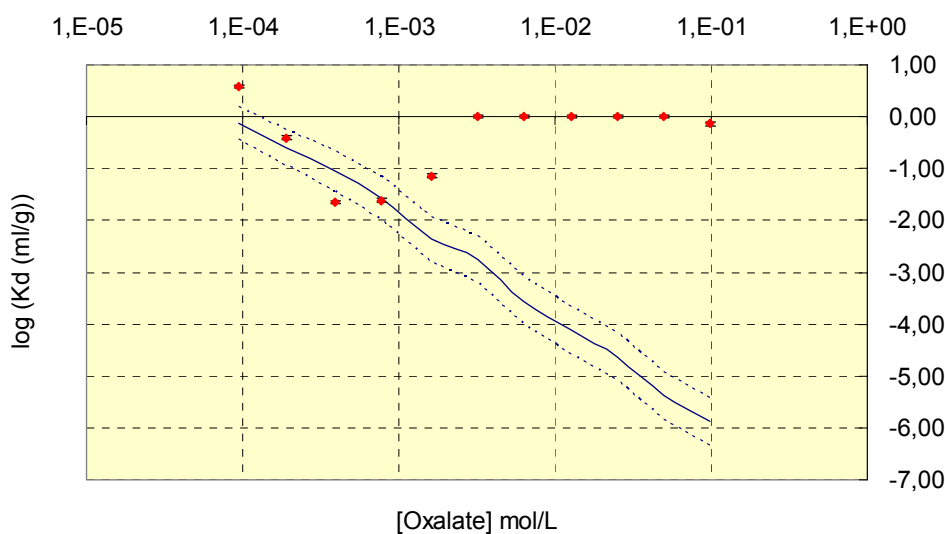


figure annexe 8-1 : rétention de l'uranium (VI) en trace en présence d'oxalate ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,2$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=100\text{g/L}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-8}\text{M}$ )

### B. Système $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Eu(III)}$ / carbonate

Tout comme pour le système ternaire précédent, nous avons voulu vérifier l'effet compétitif des ions carbonate. Cette fois, le système a pu être étudié sur l'intégralité du domaine. On constate une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et la modélisation.

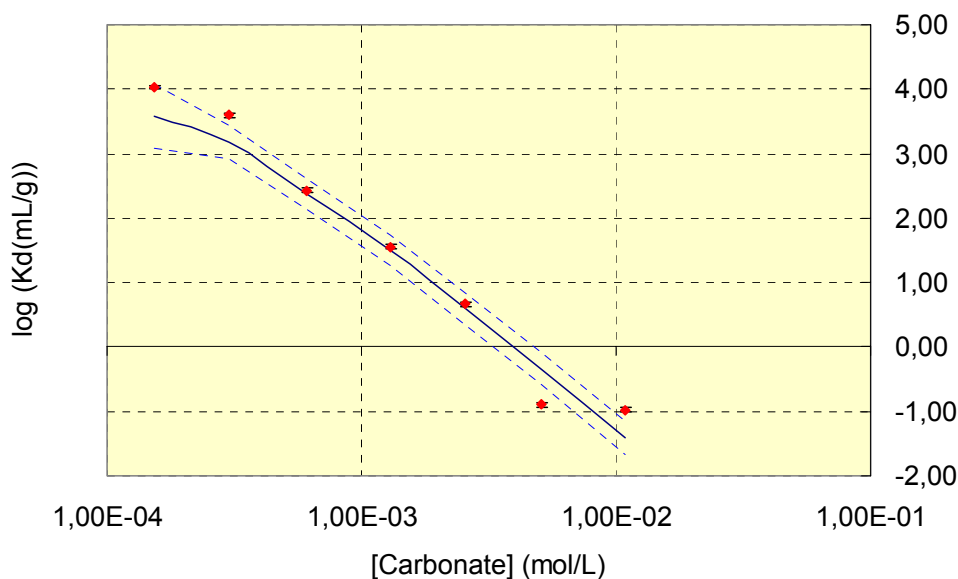


figure annexe 8-2 : rétention de l'uranium (VI) en trace en présence de carbonate ( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}=8,3$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=1\text{g/L}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-8}\text{M}$ )

## II. Etude de la rétention de l'uranium (VI) en concentration majeure (de l'ordre de $10^{-5}\text{M}$ )

Tout comme pour l'euprémium (III), nous avons cherché à vérifier si le modèle de la théorie des échangeurs d'ions était cohérent sur un grand domaine de concentration en uranium (VI). Pour cela nous avons donc mené une étude à des concentrations en uranium (VI) de l'ordre de  $10^{-5}\text{M}$ . Augmenter cette valeur aurait posé des problèmes d'interprétation quant à l'étendue du domaine d'étude due aux risques de précipitation.

### A. Système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI)

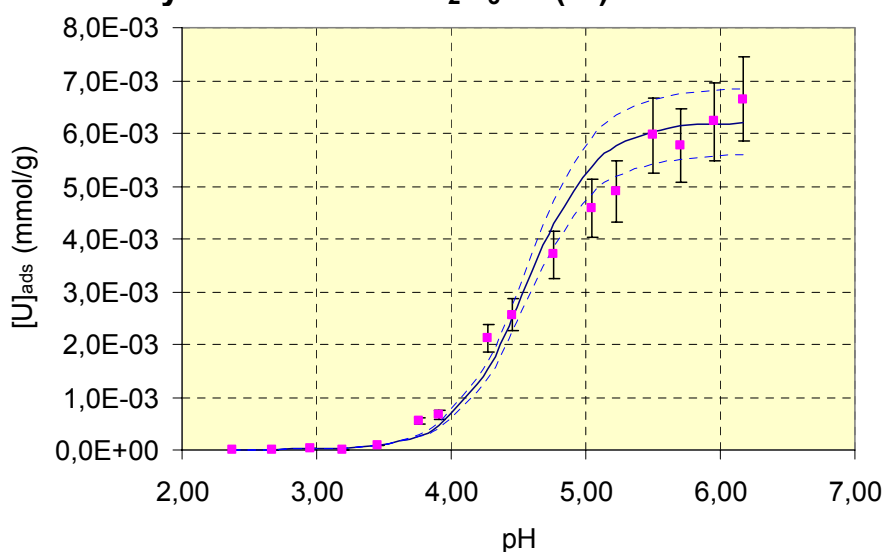


figure annexe 8-3 : rétention de l'uranium (VI) en concentration majeure sur l'alumine  $\alpha$

( $T=22^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=12,5\text{g/L}$ )

On constate une bonne corrélation entre les points expérimentaux et la modélisation. On peut tout de même regretter de n'avoir qu'une amorce de plateau de saturation des sites de rétention.

### B. Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) / Acétate

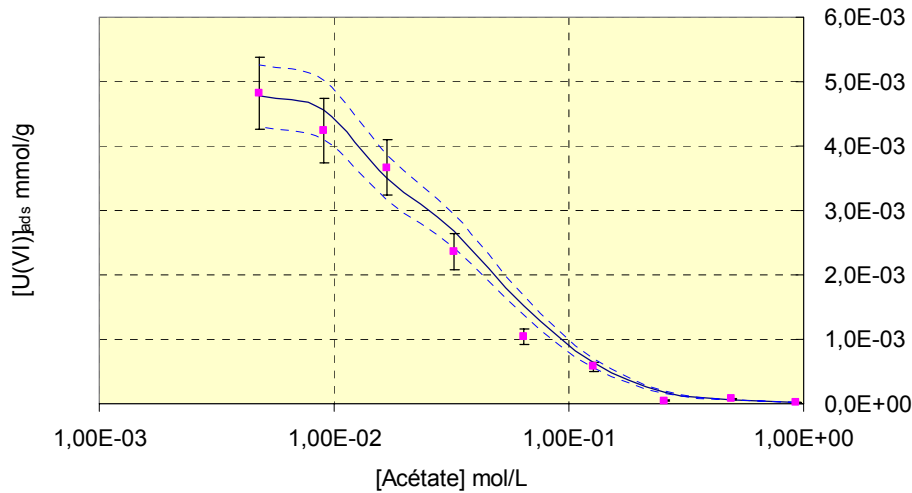


figure annexe 8-4 : rétention de l'uranium (VI) en concentration majeure sur l'alumine  $\alpha$  en présence d'acétate ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=12,5\text{g/L}$  ;  $\text{pH}=4,6$ )

### C. Système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ / U(VI) / Oxalate

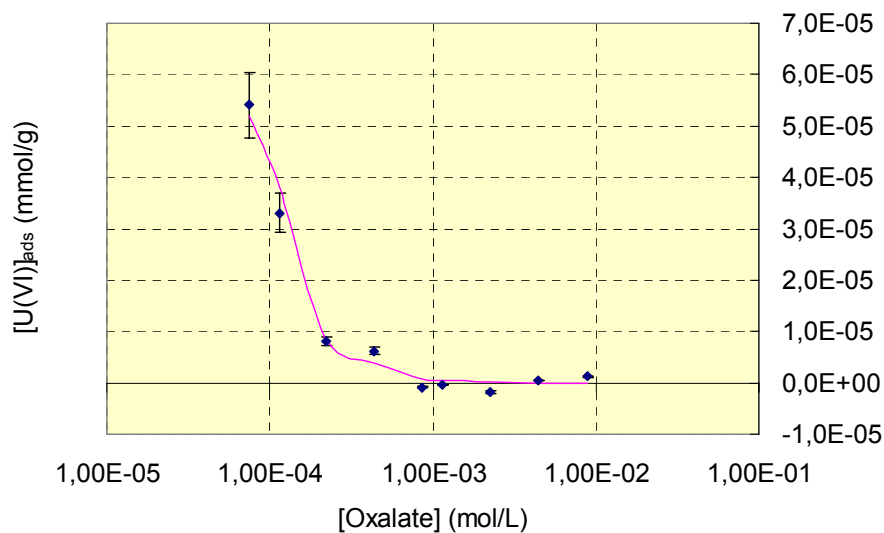


figure annexe 8-5 : rétention de l'uranium (VI) en concentration majeure sur l'alumine  $\alpha$  en présence d'oxalate ( $T=22^\circ\text{C}$  ;  $[\text{U(VI)}]=10^{-5}\text{M}$  ;  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  ;  $[\text{Al}_2\text{O}_3]=12,5\text{g/L}$  ;  $\text{pH}=4,2$ )

Tout comme le système binaire, nous constatons une bonne corrélation entre les points expérimentaux et la modélisation pour nos deux systèmes ternaires. En conclusion nous pouvons en conclure que nous avons obtenu un modèle thermodynamique complet et homogène sur l'ensemble du domaine étudié.

# Annexe 7 : Spectroscopie XPS de l'uranium

Nous avons pointé les énergies de liaison des différents solides d'uranium pour les toutes les orbitales. L'incertitude associée à ces énergies de liaison est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_{E \text{ liaison corrigée}} = \sqrt{\sigma_{E \text{ liaison estimée (C1s)}}^2 + \sigma_{E \text{ liaison estimée (i)}}^2}$$

$\sigma_{E \text{ liaison corrigée}}$  : valeur de l'écart-type associée à l'énergie de liaison corrigée de la charge

$\sigma_{E \text{ liaison estimée (i)}}$  : valeur de l'écart-type associée à l'énergie de liaison brute pour les orbitales i.  
 Cette donnée est obtenue en estimant à partir de la statistique les difficultés à déterminer précisément les valeurs des maxima d'intensité.

## I. Cas solides témoins

Les valeurs d'énergie de liaison ainsi que les incertitudes associées sont rapportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau Annexe 9-1 : valeurs des énergies de liaison des différentes orbitales pour les solides témoins

	O <sub>1s</sub> (eV)	U <sub>4f7/2</sub> (eV)	U <sub>4f5/2</sub> (eV)	Valence (eV)	
UO <sub>2</sub>	529,3±0,2	380±0,2	391±0,2	0,4±0,3	4,3±0,6
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	530,5±0,2	381,7±0,2	392,3±0,2	5,4±0,5	
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	530,7±0,2	381,7±0,3	392,3±0,3	indéterminée	
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	531,3±0,2	382,0±0,2	392,8±0,2	5,55±0,5	
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	532,7±0,2	383,0±0,2	393,8±0,2	6,35±0,5	

On constate donc étant donné les incertitudes associées, qu'il est très difficile de discriminer les oxydes des acétates d'uranyle.

## II. Cas des espèces adsorbées

Les énergies de liaison des orbitales O1s sont invariables quelle que soit l'espèce considérée. En fait, les orbitales O1s observées sont celles de l'alumine. Elles ne sont par conséquent pas représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau Annexe 9-2 : valeurs des énergies de liaison des différentes orbitales des espèces adsorbées

	U <sub>4f5/2</sub> (eV)	U <sub>4f7/2</sub> (eV)	Valence (eV)
≡AlOUO <sub>2</sub> (OH)	392,4±0,3	381,6±0,3	indéterminée
≡AlOUO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)	392,5±0,5	381,5±0,5	indéterminée

On voit bien qu'il est impossible de discriminer les deux espèces adsorbées quel que soit le signal observé. Les énergies de liaison des orbitales de valence ne sont pas déterminées en raison du manque de signal.

- Bilinski H., Horvath L., Ingri N., Sjöberg S.** (1986) – Equilibrium aluminium hydroxo-oxalate phases during initial clay formation;  $H^+$ - $Al^{3+}$ -oxalic acid- $Na^+$  system. *Geochimica and cosmochimica acta*, vol. 51, pp. 1911-1922
- Billard I., Rustenholtz A., Sémon L., Lützenkirchen K.** (2001) – Fluorescence of  $UO_2^{2+}$  in a non-complexing medium:  $HClO_4/NaClO_4$  up to 10M. *Chemical physics*. Vol. 270, pp.345-354.
- Borkowski M., Lis S., Choppin G.** (1996) – Complexation study of  $NpO_2^+$  and  $UO_2^{2+}$  ions with several organic ligands in aqueous solutions of high ionic strength. *Radiochimica acta*. Vol. 74, pp. 117-121.
- Bouby M., Billard I., Bonnenfant A., Klein G.** (1999) – Are the changes in the lifetime of the excited uranyl ion of chemical or physical nature? *Chemical Physics*. Vol. 240, pp. 353-370.
- Bourbon X.** (1994) – Etude de la mobilisation, par des complexants organiques, des radionucléides contenus dans les déchets radioactifs de faible et moyenne activité. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (VI).
- Bradbury** (2001) – Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 66, pp. 2325-2334.
- Busey R., Mesmer R.** (1976) – The ionisation of water in NaCl media to 300°C. *J. of sol. Chem.* Vol. 5, pp. 147-152.
- Caillère S., Henin S., Sautereau M.** (1982) – Minéralisation des argiles. Tomes 1 et 2, Edition Masson, Paris.
- Cantrell K., Byrne R.** (1987) – Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol 51, pp. 507-605.
- Choppin G., Chen J-F.** (1996) Complexation of Am(III) by oxalate in  $NaClO_4$  media. *Radiochimica acta*, vol. 74, pp. 105-110.
- Choppin G., Schneider J.** (1970) – The acetate complexing by trivalent actinide ions. *J. inorg. Nucl. Chem.* Vol. 32, pp. 3283-3288.
- Curti E.** (2000) – Nagra/PSI thermochemical database update: selection of data for europium. Rapport PSI. TM-44-00-04.
- Davis J., James R., Leckie J.** (1978) – Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *Environmental science and technology*. Vol. 12, pp. 1309-1315.

**De Levie R.** (2001) – How to use Excel® in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge university press.

**Degueldre C., Wernli B.** (1993) – Association behaviour of  $^{241}\text{Am}(\text{III})$  on  $\text{SiO}_2(\text{amorphous})$  and  $\text{SiO}_2(\text{quartz})$  colloids. Journal of environmental radioactivity. Vol 20, pp. 151-167.

**Del Nero M. Ben Said K., Made B., Clement A., Bontems G.** (1998) – Effect of pH and carbonate concentration in solution on the sorption of neptunium (V) by hydrargilite: application of a non-electrostatic model. Radiochimica acta. Vol. 82, pp. 239-242.

**Drot R., Simoni E., Alnot M., Ehrhardt J.** (1998) – Structural environment of uranium (VI) and europium (III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and optical spectroscopy studies. Journal of colloid and interface science. Vol. 205, pp. 410-416.

**Ferris A.P., Jepson W.B.** (1975) – The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. J. Colloid Interface Sci., vol 51, pp. 245-259.

**Gorgeon** (1994) – Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (VI).

**Grenthe I.** (1962) – On the stability of the acetate, glycolate and thioglycolate complexes of trivalent europium and americium. Acta Chem. Scand. Vol. 16, pp. 1695-1712.

**Grenthe I., Gardhammar G., Rundcrantz E.** (1969) – Thermodynamic properties of rare earth complexes. VI. Stability constants for the oxalate complexes of Ce(III), Eu(III), Tb(III), Lu(III). Acta chem. Scand. Vol 23, pp. 93-108.

**Grenthe I., Sandino M.C.A., Puigdomenech I., Rand M.H.** (1992) – Chemical thermodynamics 1: chemical thermodynamics of uranium. NEA-OECD, Ed. Elsevier, North Holland.

**Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.** (1994) – Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. Environmental science and technology. Vol. 28, pp. 38-46.

**Guilbert S.** (2000) – Comportement de l'interface  $\text{UO}_2/\text{eau}$  argileuse. Approche spectroscopique. Thèse de l'Université Paris XI, Orsay.

**Hayes K., Redden G., Ela W., Leckie J.** (1991) – Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimating using FITEQL and oxide mineral titration data. Journal of colloid and interface science. Vol. 142, pp. 448-469.

**Helferrich** (1962) Ion Exchange, Mc Graw Hill, New York.

**Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H.** (1991) Colloids Surf., 59, 7.

**Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H.** (1989) – Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. *J. of colloid interface Sci.*, vol 133, pp. 91-104.

**Hsi C., Langmuir D.** (1985) – Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxydes: application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 49, pp. 1931-1941.

**Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F., Thoenen T.** (2002) - Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publisher.

**Hunter K., Hawke D., Choo L.** (1988) – Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 52, pp. 627-636.

**Inskeep W.** (1989) – Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands. *Journal of environmental quality*. Vol. 18, pp. 379-385.

**Jokobsson A-M, Albinsson Y** (1998) – Studies of surface complexation of  $H^+$ ,  $NpO_2^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  onto  $TiO_2$  and  $H^+$ ,  $UO_2^{2+}$  onto alumina. Rapport SKB. TR-98-15.

**Jolivet J.** (1994) – De la solution à l'oxyde, Interéditions, Paris.

**Kallay N., Matijevic E.** (1985) – Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite. *Langmuir*. Vol. 1, pp. 195-201.

**Karlton E.** (1998) – Modelling  $SO_4^{2-}$  surface complexation on variable charge mineral. II. Competition between  $SO_4^{2-}$ , oxalate and fulvate. *European journal of soil science*. Vol. 49, pp. 113-120.

**Kettler R., Wesolowski D., Palmer D.** (1998) - Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175°C. *J. Chem. Eng. Data*. Vol. 43, pp. 337-350.

**Kimura T., Choppin G., Kato Y., Yoshida Z.** (1996) – Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions. *Radiochimica acta*. Vol. 72, pp. 61-64.

**Kolat R., Powell J.** (1962) – Acetate complexes of the rare earth and several transition metal ions. *Inorganic chemistry*. Vol 1, pp. 293-296.

**Kowal-Fouchard A.** (2002) – Etude des mécanismes de rétention des ions U(VI) et Eu(III) sur les argiles : influence des silicates. Thèse de l'universite Paris XI.

**Kummert R., Stumm W.** (1980) – The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . *Journal of colloid and interface science*. Vol. 75, pp. 373-385.

**Labonne-Wall N., Moulin V., Vilarem J.P.** (1997) – Retention properties of humic substances onto amorphous silica: consequences for the sorption of cations. *Radiochimica acta*. Vol. 79, pp. 37-49.

**Laflamme B., Murray J.** (1987) – Solid/solution interaction : the effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 51, pp. 243-250.

**Lenhart J., Honeyman B.** (1999) – Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 63, pp. 2891-2901.

**Liu F., He J., Colombo C., Violante A.** (1999) – Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil science*. Vol. 164, pp. 180-189.

**Lyle S., Naqvi S.** (1966) – A study of the distribution of series of positively charged europium complexes between a cation exchanger and an external aqueous phase. *J. inorg. Nucl. Chem*. Vol 28, pp. 2993-3004.

**Macero D., Herman H., Dukat A.** (1965) – Chronopotentiometric evidence for the formation of europium(III) acetate complexes. *J. Analytical chemistry*. vol. 37, pp. 675-677.

**Manning P.** (1966) – Europium oxalate ion association in water. *Canadian journal of chemistry*. Vol 44, pp. 3057-3062.

**Manning P., Monk C.** (1962) – Solvent extraction studies of ion association. Some europium complexes. *Trans. Faraday. Soc*. Vol 58, pp. 938-941.

**Martell A., Smith R.** (1993) – NIST critical stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46. Department of commerce. National institute of science and technology. Gaithersburg, Maryland.

**Mesmer R.E., Patterson C.S., Busey R.H., Holmes H.F.** (1989) – Ionization of acetic acid in NaCl(aq) media: a potentiometric study to 573K and 130 bar. *J. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 7483-7490.

**Mesuere K., Fish W.** (1992) – Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modelling of competitive adsorption. *Environmental science and technology*. Vol. 26, pp. 2365-2370.

**Moskvin A.I.** (1969) – A propos de la complexation des actinides avec les anions des acides en solution aqueuse. *Radiokhimiya*, vol. 11, pp. 458-460.

**Moulin V., Stammose D., Tran T-M.** (1989) – Chemical processes at the mineral oxide-water interface: System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-organic matter-Am(III). *Water-Rock interaction*. Miles ed.



**Nolin D.** (1997) – Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux – influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. Thèse de l'université Paris 6.

**Östhols E., Bruno J., Grenthe I.** (1994) – On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O media. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 58, pp. 613-623.

**Paramanov V., Kolycev V.** (1966) – Quelques données complémentaires sur la théorie de la méthode d'adsorption relative, illustrées par l'exemple de l'uranium hexavalent dans des solutions d'acétates et de nitrates. *Radiokhimiya*. Vol. 8, pp. 319-332.

**Paramonova V., Kereichuk A., Chizhov A.** (1963) – Use of ion exchange to study the state of a substance in solution. IX. Study of complex formation of europium with some dibasic acids. *Radiokhimiya*. Vol 5, pp. 63-73.

**Parfitt R., Farmer V., Russell J.** (1977) – Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite. *Journal of soil science*. Vol. 28, pp. 29-39.

**Patterson C., Busey R., Mesmer R.** (1984) – Second ionisation of carbonic acid in NaCl media to 250°C. *J. Solution chem.*. vol 13, pp. 647-661.

**Patterson C., Slocum G., Busey R., Mesmer R.** (1982) – Carbonate equilibria in hydrothermal systems: first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. *Geochimica and Cosmochimica acta*. Vol. 46, pp. 1653-1663.

**Pauling L.** (1967) – The nature of the electrostatic bond. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.

**Payne T., Waite T.** (1991) – Surface complexation modelling of uranium sorption data obtained by isotope exchange techniques. *Radiochimica acta*. Vol. 52/53, pp. 487-493.

**Plancque G.** (2001) – Interactions entre radionucléides et colloïdes organiques. Structure et réactivité des substances humiques – thèse de l'université d'Evry Val d'Essonne.

**Poulson S., Drever J., Stillings L.** (1997) – Aqueous Si-oxalate complexing, oxalate adsorption onto quartz, and the effect of oxalate upon quartz dissolution rates. *Chemical geology*. Vol. 140, pp. 1-7.

**Prikryl J., Pabalan R., Turner D., Leslie B.** (1994) – Uranium sorption on  $\alpha$ -alumina: effects of pH and surface-area/solution-volume ratio. *Radiochimica acta*. Vol. 66/67, pp. 291-296.

**Rabung T., Geckeis H., Kim J., Beck H.** (1998) – The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite. *Radiochimica acta*. Vol. 82, pp. 243-248.

**Reiller P.** (1993) - Utilisation des milieux dispersés pour la détermination des lanthanides et des actinides dans les eaux naturelles : application à l'uranium – Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

**Righetto L., Bidoglio G., Marcandalli B., Bellobono I.** (1988) – Surface interactions of actinides with alumina colloids. *Radiochimica acta*, vol. 44/45, pp. 73-75.

**Rundberg R.S., Albinsson Y., Vannerberg K.** (1994) – Sodium adsorption onto goethite as a function of pH and ionic strength. *Radiochim. Acta*, vol. 66/67, pp. 333-339.

**Rustenholtz A., Billard I., Duplâtre G., Lützenkirchen K., Sémon L.** (2001) – Fluorescence spectroscopy of U(VI) in the presence of perchlorate ions. *Radiochimica acta*. Vol. 89, pp. 83-89.

**Scholtz E.C., Feldkamp J.R., White J.L., Hem S.L.** (1985) – Point of zero charge of amorphous aluminium hydroxide as a function of adsorbed carbonate. *J. of pharmaceutical sciences*, vol. 74, pp. 478-481.

**Schulthess C.P., McCarthy J.F.** (1990) – Competitive adsorption of aqueous carbonic and acetic acids by an aluminium oxide. *Soil Sci. Am. J.*, vol. 54, pp. 688-694.

**Sekine T.** (1965) – Solvent extraction study of trivalent actinide and lanthanide complexes in aqueous solutions. III. Oxalate complexes of La(III), Eu(III), Lu(III), and Am(III) in 1M Na(ClO<sub>4</sub>). *Acta Chem. Scand.* Vol 19, pp. 1476-1482.

**Shiao S., Egozy Y., Meyer R.** (1981) – Adsorption of Cs(I), Sr(II), Eu(III), Co(II) and Cd(II) by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. of inorganic nuclear chemistry*. Vol. 43, pp. 3309-3315.

**Silva R.J., Bidoglio G., Rand M.H., Robouch P.B., Wanner H., Puigdomenech I.** (1995) – Chemical thermodynamics 2: chemical thermodynamics of americium. NEA-OECD, Ed. Elsevier, North Holland.

**Söhnel O., Novotny P.** (1985) – Densities of aqueous solutions of inorganic substances. Elsevier.

**Stary I.** (1966) – Etude de la formation de complexe du curium et de l'euporium par la méthode d'extraction. *Radiokhimiya*. Vol 8, pp. 509-513.

**Stumm W., Kummert R., Sigg L.** (1980) – A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide surfaces. *Croatica chemica acta*. Vol. 53, pp. 291-312.

**Stumpf T., Rabung T., Klenze R., Geckeis H., Kim J.** (2001) – Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto  $\gamma$ -alumina. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 238, pp. 219-224.

**Stumpf T., Bauer A., Coppin F., Fanghänel T., Kim J.** (2002) – Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. *Radiochimica acta*. Vol. 90, pp. 345-349.

**Tran T.-M.** (1989) – Etude de la fixation de l'américium trivalent sur un oxyde minéral en présence de matières organiques naturelles. Ingénieur C.N.A.M., Paris.

**Tremillon B.** (1965) – Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Monographie de chimie minérale, Edition Gauthier-Villiar.

**Tremillon B.** (1993) – Electrochimie en solution et réactions en solution – Tome I, Edition Masson

**Van der Lee J., De Windt L.** (2000) – Chess tutorial and cookbook. Update for version 2.5 Users Manual Nr. LHM/RD/00/13 - Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

**Van Geen A., Robertson A.P., Leckie J.O.** (1994) – Complexation of carbonate species at the goethite surface: implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochimica and Cosmochimica acta*, vol. 58, pp. 2073-2086.

**Violante A. Rao M., De Chiara A., Gianfreda L.** (1996) – Sorption of phosphate and oxalate by a synthetic aluminium hydroxysulfate complex. *European journal of soil science*. Vol. 47, pp. 241-247.

**Voden, V.G., Obukhova M.E., Pushlenkov M.F.** (1969) – Complex formation in americium with caprinohydroxamic acid. *Radiokhimiya*, vol. 11, pp. 644-650.

**Waite T., Davis J., Payne T. Waychunas G., Xu N.** (1994) – Uranium(VI)adsorption to ferrihydrite : application of a surface complexation model. *Geochimica and cosmochimica acta*. Vol. 58, pp. 5465-5478.

**Yao H., Yeh H.** (1996) – Fumarate, maleate and succinate adsorption on hydrous  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1. Comparison of the adsorption maxima and their significance. *Langmuir*. Vol. 12, pp. 2981-2988.