

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

Comportement électrochimique du cérium et du plutonium dans les milieux organiques extractants monoamides

Présentée par **Amivi Eméfa Félicité AMOUDJI**
le 23 mai 2022

Sous la direction de **Philippe MOISY**
et **Fethi BEDIQUI**

Devant le jury composé de

Céline CANNES, Chargée de Recherche CNRS, Université Paris Saclay
Virginie LAIR, Maître de conférences, Chimie ParisTech
Sophie LEGEAI, Enseignante Chercheuse, Université de Lorraine
Philippe MOISY, Directeur de Recherches, CEA Marcoule
Fethi BEDIQUI, Directeur de Recherches CNRS, Chimie ParisTech-PLS
Sylvie ARPIGNY, Ingénieure, CEA Marcoule
Serguei NIKITENKO, Directeur de Recherches CNRS

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Encadrant de thèse
Président du Jury



UNIVERSITÉ DE
MONTPELLIER

Résumé

Les monoamides sont étudiés depuis quelques années comme extractants alternatifs au TBP dans le procédé de retraitement du combustible irradié. Ces molécules possèdent une affinité modulable pour le plutonium(IV), selon la nature de leur chaîne alkyle et selon l'acidité. Comme le TBP, les monoamides, solvants immiscibles extraient de l'eau et de l'acide nitrique lorsqu'ils sont mis en contact avec ce dernier. L'acide nitrique étant un composé instable vis-à-vis de la radiolyse, les produits formés se dismutent en plusieurs composés azotés dont l'acide nitreux (HNO_2) qui par sa présence pourrait entraîner la formation du couple redox $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ susceptible de provoquer des réactions redox parasites et perturber le procédé. Il est donc important de connaître la spéciation redox des actinides (An) en particulier dans la phase organique d'extraction afin d'assurer une bonne maîtrise du procédé.

Le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) a été étudié par voltampérométrie cyclique à 25 et 40°C à une électrode de carbone vitreux dans trois N,N-dialkylamides : le DEHBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-n-butanamide), le DEHiBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-iso-butanamide) et le DEHDMBA (N,N-di-(2-éthylhexyl)-3,3-diméthyl-n-butanamide) pré-équilibrés avec l'acide nitrique (HNO_3 5M). Les résultats ont montré que le processus électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) est celui d'un couple redox quasi-rapide limité par la diffusion. Cette étude préalable sur le cérium analogue chimique non radioactif du plutonium a été réalisée dans le but d'identifier la nature du couple électrochimique Ce(IV)/Ce(III) et les difficultés liées à la réalisation de mesures électrochimiques dans ces milieux organiques très visqueux et très peu conducteurs.

Le couple redox Pu(IV)/Pu(III) a ensuite été étudié à 40°C dans le DEHBA à une électrode de carbone vitreux à différentes concentrations d'acide nitrique ($0,6 \text{ M} < [\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 3,7 \text{ M}$). Une étude préalable de la spéciation du plutonium(IV) dans la phase organique DEHBA après extraction a révélé la formation de deux types de complexes avec les ligands DEHBA et dont la prépondérance dans le milieu organique varie avec l'acidité. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont montré que la nature des complexes de plutonium dans le DEHBA peut avoir un impact sur l'électroactivité de Pu(IV) . Il a été observé aux faibles acidités en phase organique que le processus électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) est celui d'un couple quasi-rapide limité par la diffusion. Aucune réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) n'a été observée aux fortes acidités.

Cette étude a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des couples redox Ce(IV)/Ce(III) et Pu(IV)/Pu(III) tels que le potentiels redox et le coefficient de diffusion dans les milieux N,N-dialkylamides ; des données qui jusque-là, sont quasi-inexistantes dans la littérature. À l'issue de cette étude, une méthode permettant le dosage par voltampérométrie cyclique de cations métalliques en milieu organique a été élaborée.

Mots clés : cérium, plutonium, monoamides, électrochimie, voltampérométrie cyclique.

Abstract

Monoamides extractants are being studied in recent years as alternative extractants to TBP for irradiated nuclear fuels reprocessing. Their extracting strength and selectivity toward Pu(IV) can be tuned depending on the nature of their alkyl chain and the nitric acid concentration. Like TBP, monoamides can extract water and nitric acid while in contact. However, nitric acid is unstable in both aqueous and organic phases due to radiolysis, the degradation products disproportionate into several nitrogen compounds including nitrous acid (HNO₂) which by its presence can lead to the formation of the HNO₃/HNO₂ redox couple that may cause several parasitic redox reactions and affect the recycling process. Meaningful the redox speciation of actinides (An) in an organic phase is important for acute control of the recycling processes.

The electrochemical behavior of the Ce(IV)/Ce(III) couple have been studied at 25 and 40°C by cyclic voltammetry at a vitreous carbon working electrode in three N,N-dialkylamides solvents (DEHBA (N,N-di-(2-ethylhexyl)-n-butanamide), DEHiBA (N,N-di-(2-ethylhexyl)-iso-butanamide) and DEHDMBA (N,N-di-(2-ethylhexyl)-3,3-dimethylbutanamide)) pre-equilibrated with aqueous nitric acid solutions (HNO₃ 5M). Results showed that the Ce(IV)/Ce(III) redox process exhibits a well-defined reversible couple with a diffusion-controlled electrochemical behavior. This initial study on the Ce(IV)/Ce(III) couple, a "non-radioactive model" of the Pu(IV)/Pu(III) couple has been an entry to the direct electrochemical characterization of plutonium in these extractants aiming to identify the nature of the electrochemical process of the Ce(IV)/Ce(III) couple and the difficulties associated with carrying out electrochemical measurements in these viscous and low conductive media.

The Pu(IV)/Pu(III) couple has been studied at 40°C in DEHBA at a vitreous carbon working electrode at different concentrations of nitric acid ($0,6 \text{ M} < [\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 3,7 \text{ M}$). A preliminary study of the speciation of plutonium(IV) in the organic DEHBA phase after extraction showed the presence of two types of plutonium(IV) complexes with variable predominance due to the nitric acid concentration. Cyclic voltammetry measurements showed an effect of the speciation of plutonium in the organic phase on the electroactivity of the Pu(IV)/Pu(III) redox couple. At low nitric acid concentrations, the Pu(IV)/Pu(III) redox process exhibits a well-defined reversible couple with a diffusion-controlled electrochemical behavior. At higher nitric acid concentrations, no electrochemical response of the Pu(IV)/Pu(III) couple is observed.

This study enabled the determination of physic and chemical characteristics of the Ce(IV)/Ce(III) and Pu(IV)/Pu(III) redox couples in N,N-dialkylamides media as the redox potential and the diffusion coefficient that were not previously studied. This study validates the implementation of an electrochemical method for the quantification of metallic cations in organic phases.

Key words: cerium, plutonium, monoamides, electrochemistry, voltammetry cyclic.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 24 |
| Chapitre I : Étude bibliographique : généralités sur les monoamides | 29 |
| I.1. Introduction | 30 |
| I.2. Choix de monoamides pour l'étude | 31 |
| I.3. Caractéristiques physico-chimiques des N,N-dialkylamides | 32 |
| I.3.1. Structure des N,N-dialkylamides | 32 |
| I.3.2. Propriétés physico-chimiques des N,N-dialkylamides | 33 |
| I.3.2.1. Masse volumique des N,N-dialkylamides | 33 |
| I.3.2.2. Viscosité des N,N-dialkylamides..... | 33 |
| I.3.2.3. Solubilité des N,N-dialkylamides dans les diluants | 34 |
| I.3.2.4. Conductivité des N,N-dialkylamides | 34 |
| I.3.2.5. Stabilité des N,N-dialkylamides..... | 36 |
| I.4. Extraction liquide-liquide par les N,N-dialkylamides | 40 |
| I.4.1. Extraction par solvatation..... | 40 |
| I.4.2. Extraction de l'eau et l'acide nitrique par les N,N-dialkylamides | 41 |
| I.4.3. Extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par les N,N-dialkylamides | 43 |
| I.4.3.1. Effet de la structure des N,N-dialkylamides sur l'extraction d'U(VI) et de Pu(IV)..... | 43 |
| I.4.4. Extraction du cérium(IV) par les N,N-dialkylamides | 48 |
| I.5. Conclusion..... | 49 |
| Chapitre II : Partie expérimentale..... | 52 |
| II.1. Préparation des solutions..... | 53 |
| II.1.1. Réactifs chimiques, préparation des solutions et méthodes de caractérisation physiques et chimiques 53 | |
| II.1.1.1. Produits chimiques..... | 53 |
| II.1.1.2. Mesure de la masse volumique et de la densité..... | 54 |
| II.1.1.3. Mesure de la viscosité..... | 54 |
| II.1.1.4. Dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer | 54 |
| II.1.1.5. Dosage acido-basique en phase organique..... | 55 |
| II.1.1.6. Préparation et caractéristiques des solutions de monoamides pré-équilibrés avec l'eau et l'acide nitrique 5 M | 55 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| II.1.1.7. | Préparation et caractérisation des solutions de DEHBA pré-équilibré avec l'acide nitrique (0,1 M à 10 M) | 58 |
| II.1.1.8. | Préparation des solutions de cérium | 60 |
| II.1.1.9. | Préparation des solutions de plutonium..... | 61 |
| II.2. | Méthodologie | 64 |
| II.2.1. | Dispositif électrochimique..... | 64 |
| II.2.1.2. | Choix des électrodes | 65 |
| II.2.1.3. | Détails sur les mesures de voltampérométrie dans les N,N-dialkylamides | 70 |
| II.2.1.4. | Effet de l'âge des solutions sur les voltampérogrammes cycliques..... | 72 |
| II.2.2. | Étude du ferrocène dans le DEHBA | 72 |
| II.3. | Conclusion..... | 74 |

Chapitre III : Comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les milieux extractants N,N-dialkylamides

77

| | | |
|---------------|--|-----------|
| III.1. | État de l'art sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) | 78 |
| III.1.1. | Structure électronique | 78 |
| III.1.2. | Extraction du cérium par le TBP | 78 |
| III.1.3. | Caractérisation électrochimique du cérium dans le TBP..... | 79 |
| III.2. | Résultats expérimentaux..... | 81 |
| III.2.1. | Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA | 82 |
| III.2.1.1. | Détermination du potentiel redox et du coefficient de diffusion..... | 86 |
| III.2.1.2. | Influence de la température sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA | 90 |
| III.2.1.3. | Étude du cérium dans le DEHBA par voltampérométrie hydrodynamique | 93 |
| III.2.1.4. | Conclusion | 94 |
| III.2.2. | Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA | 95 |
| III.2.2.1. | Détermination du potentiel redox du couple et du coefficient de diffusion..... | 97 |
| III.2.2.2. | Influence de la température sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA..... | 100 |
| III.2.2.3. | Conclusion | 103 |
| III.2.3. | Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHDMBA | 103 |
| III.2.3.1. | Détermination du potentiel redox et du coefficient de diffusion..... | 105 |
| III.2.4. | Bilan et discussion des résultats..... | 108 |
| III.2.4.1. | Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel de pic (E_p) | 108 |

| | | |
|------------|---|-----|
| III.2.4.2. | Effet la vitesse de balayage du potentiel sur l'intensité de courant de pic (I_p)..... | 109 |
| III.2.4.3. | Effet de la concentration de cérium sur l'intensité de courant de pic (I_p)..... | 109 |
| III.2.4.4. | Effet de la résistance de l'électrolyte sur le potentiel de pic (E_p) | 109 |
| III.2.4.5. | Effet de la résistance de l'électrolyte sur l'intensité de courant et le coefficient de diffusion | 110 |
| III.2.4.6. | Effet de la température sur le potentiel et sur l'intensité de courant..... | 111 |
| III.2.4.7. | Le courant capacitif (I_c) | 111 |
| III.2.4.8. | Effet de la structure des N,N-dialkylamides | 112 |
| III.2.4.9. | Conclusion | 112 |

III.3. Dosage électrochimique et chimique du cérium dans les N,N-dialkylamides..... 114

| | | |
|------------|---|-----|
| III.3.1. | Préparation des solutions..... | 114 |
| III.3.2. | Résultats..... | 116 |
| III.3.2.1. | Dosage électrochimique du cérium extrait dans les N,N-dialkylamides..... | 116 |
| III.3.2.2. | Dosage par ICP-OES du cérium extrait dans les N,N-dialkylamides..... | 119 |
| III.3.3. | Comparaison des deux méthodes : voltampérométrie cyclique et ICP-OES..... | 119 |
| III.3.3.1. | Cas du DEHBA | 119 |

III.4. Conclusion..... 121

Chapitre IV : Étude de la spéciation du plutonium(IV) et caractérisation électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA..... 123

IV.1. Introduction 124

IV.2. État de l'art sur la caractérisation électrochimique du couple (Pu(IV)/Pu(III) en milieu acide nitrique et organique extractant..... 124

IV.3. Résultats expérimentaux..... 127

| | | |
|-----------|--|-----|
| IV.3.2. | Spéciation du plutonium dans le DEHBA pur | 129 |
| IV.3.3. | Caractérisation électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA | 133 |
| IV.3.3.1. | Étude préliminaire du couple Pu(IV)/Pu(III)..... | 133 |
| IV.3.3.2. | Étude du comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à des acidités faibles et intermédiaires : de 0,6 M à 1,83 M..... | 139 |
| IV.3.3.3. | Effet de l'acidité sur le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) | 142 |
| IV.3.3.4. | Étude du couple Pu(IV)/Pu(III) à différentes concentrations du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA à $[HNO_3]_{org} = 1,14$ M..... | 145 |
| IV.3.4. | Conclusion | 148 |

| | |
|---|------------|
| Conclusion générale | 150 |
| Bibliographie..... | 155 |
| Annexes | 164 |
| Annexe 1 : Conditions expérimentales..... | 165 |
| 1. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHBA | 165 |
| 2. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHiBA | 166 |
| 3. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHDMBA | 167 |
| Annexe 2 : Exploitation des voltampérogrammes cycliques | 168 |
| Annexe 3 : Étude du système cérium/TBP..... | 169 |
| Annexe 4 : Étude de la répétabilité et de la reproductibilité des voltampérogrammes cycliques du cérium | 171 |
| 1. Étude de la répétabilité des voltampérogrammes cycliques du cérium..... | 171 |
| 2. Étude de la reproductibilité des voltampérogrammes cycliques du cérium..... | 177 |
| a. Reproductibilité des voltampérogrammes cycliques dans le DEHiBA à 25°C..... | 177 |
| b. Reproductibilité des voltampérogrammes cycliques dans le DEHiBA à 40°C..... | 179 |
| 3. Conclusion..... | 181 |
| Annexe 5 : Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA et DEHiBA à 25°C | 183 |
| 1. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA à 25°C..... | 183 |
| 2. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA à 25°C..... | 185 |
| Annexe 6 : Caractérisation électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA sur une électrode d'or et de platine | 187 |
| Annexe 7 : Dosage du cérium dans les N,N-dialkylamides | 188 |
| 1. Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) extrait dans les N,N-dialkylamides..... | 188 |
| 2. Résultats dosage ICP-OES du cérium | 190 |
| Annexe 8 : Préparation des solutions de Pu/DEHBA/HNO₃ aux différentes concentrations de plutonium et d'acide nitrique en phase organique..... | 193 |
| Annexe 9 : Courbes de variation des potentiels et courant de pic (Pu(IV)/DEHBA) | 194 |
| Annexe 10 : Généralités des techniques électrochimiques et application au cas des milieux monoamides | 196 |
| 1. Transfert de matières..... | 196 |

| | | |
|----|---|-----|
| 2. | La chute ohmique | 196 |
| 3. | Les processus faradiques et non faradiques | 197 |
| 4. | Électrolyte support et potentiel de jonction..... | 198 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I. 1 : Structure des N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA. | 31 |
| Figure I. 2 : Formes de résonance du groupement amide [13]. | 32 |
| Figure I. 3 : Structures des N,N-dialkylamides [10]. | 36 |
| Figure I. 4 : Variation des concentrations de H ₂ O et de HNO ₃ dans le DEHBA (dilué à 0,52 M dans le TPH) en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la phase organique [20]. | 41 |
| Figure I. 5 : Extraction de l'acide nitrique en phase organique DEHBA, DEHiBA [13] et DEHDMBA [18] (dilués à 1 M dans le TPH) en fonction de la concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse. | 42 |
| Figure I. 6 : Variations des valeurs de coefficient de distribution de U(VI) et de Pu(IV) en fonction de la concentration d'acide nitrique aqueux dans (a) le DEHBA ; (b) le DEHiBA [14]. | 45 |
| Figure I. 7 : Complexes modélisés par DFT de (a) Pu(NO ₃) ₄ DEHBA 2 et (b) UO ₂ (NO ₃) ₂ DEHBA ₂ | 47 |
| Figure I. 8 : Variation du coefficient de distribution du cérium(IV) extrait dans le DEHBA (cercles noirs) et dans le DEHiBA (losanges vides) dilués à 1 M dans le dodécane en fonction de la concentration d'acide nitrique aqueux. Incertitudes ± 7% [58]. | 49 |
| Figure II. 1 : Schéma d'une cellule de titrage par coulométrie Karl Fischer. | 55 |
| Figure II. 2 : Spectres infrarouges des solutions de DEHBA pur et de DEHBA pur pré-équilibré avec l'eau et avec une solution aqueuse d'acide nitrique 5M. Spectromètre Bruker Vertex 70. | 58 |
| Figure II. 3 : Variation de l'acidité dans la phase organique DEHBA pur ([HNO ₃] _{org}) en fonction de la concentration de l'acide nitrique aqueux à l'équilibre ([HNO ₃] _{aq,eq}) ; T = 25°C. | 59 |
| Figure II. 4 : Spectres visibles du plutonium(IV) en phase aqueuse (a) avant extraction ; (b) après extraction. Trajet optique : 1 cm ([HNO ₃] _{aq} = 1,8 M et 3 M) et 0,2 cm ([HNO ₃] _{aq} = 5M). | 62 |
| Figure II. 5 : Spectres visibles de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA aux concentrations d'acide nitrique ([HNO ₃] _{org}) de 1,14 M, 1,52 M et 2,53 M) ; trajet optique = 1 cm. | 62 |
| Figure II. 6 : Schéma du dispositif expérimental. | 64 |
| Figure II. 7 : (a) Voltampérogrammes cycliques du ferrocène ([Fc] = 5,1 mM) dans l'acétonitrile en présence du tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu ₄ NBF ₄ 0,1 M) ; (b) Variation des intensités de courant de pic anodique (I _{pa}) et cathodique (I _{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (v ^{1/2}) ; (c) Variation des potentiels de pic anodique (E _{pa}) et cathodique (E _{pc}) et de la demi-somme des potentiels (E _{p/2}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. T = 25°C ; CVJ(2) ; A = 0,07 cm ² ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique R = (0,2 ± 0,02) kΩ. | 68 |

- Figure II. 8 : Voltampérogrammes cycliques du ferrocène ($[Fc]_{org} > 0,1 \text{ M}$) dans le DEHBA pré-équilibré avec l'acide nitrique 5 M ; $v = 50 \text{ mV/s}$; $T = 20^\circ\text{C}$ (bleu) ; $T = 40^\circ\text{C}$ (rouge) ; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique ($R = 4 \pm 2 \text{ k}\Omega$)..... 73
- Figure III. 1 : (a) Voltampérogramme cyclique du cérium(IV) ($[Ce(IV)]_{org} = 4,66 \text{ mM}$) extrait dans le TBP à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique ($\text{HNO}_3 \text{ 5M}$) à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,007 \text{ cm}^2$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; (b) variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; (c) variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de cérium(IV) dans le TBP [4]. 80
- Figure III. 2 : Voltampérogramme cyclique représentatif du courant résiduel et de la fenêtre électrochimique de la solution de DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) contenant l'électrolyte support $\text{Bu}_4\text{NBF}_4(0,1 \text{ M})$; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 100 \text{ mV/s}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; correction de la chute ohmique (mode dynamique)..... 82
- Figure III. 3 : Voltampérogramme cyclique de $\text{Ce(IV)/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[Ce(IV)]_{org} = 15,3 \text{ mM}$; $[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (7 \pm 1) \text{ k}\Omega$; sel de ($[(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6]$) ; (Exp 42 DEHBA)..... 83
- Figure III. 4 (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ ($[Ce(IV)]_{org} = 15,2\text{mM}$; $[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ($[(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6]$). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$. (Exp 37 DEHBA). 85
- Figure III. 5 : Variation de l'intensité du (a) courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage du potentiel ; (b) courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Solution $\text{Ce(IV)/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$; $[Ce(IV)]_{org} = 15,2 \text{ mM}$) ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$. (Exp 37 DEHBA)..... 85
- Figure III. 6 : Valeurs des moyennes des demi-sommes des potentiels ($E_{p/2m}$) des expériences ; solutions $\text{Ce/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge)..... 87
- Figure III. 7 : Valeurs de ($I_{pv}/[Ce]$) des expériences réalisées dans le $\text{Ce/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) à 40°C ; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). 88
- Figure III. 8 : Variation de l'intensité de courant de réduction ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium ($[Ce]_{org}$) en phase organique ; solutions $\text{Ce/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $T = 40^\circ\text{C}$; $v = 75\text{mV/s}$; ECS (sans allonge). Incertitude : 10%. 89
- Figure III. 9 : Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) ($[Ce(IV)]_{org} \approx 15 \text{ mM}$) dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{HNO}_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 75 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$ (Exp 42) ; $T = 40^\circ\text{C}$ (Exp 37) ; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (7 \pm 1) \text{ k}\Omega$ à 25°C et $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$ à 40°C 90

| | |
|--|-----|
| Figure III. 10 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($ I_{pc} $) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques DEHBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; T = 25°C (en vert) et T = 40°C (en rouge) ; v = 75 mV/s ; ECS (sans allonge)..... | 92 |
| Figure III. 11 : Voltampérogrammes du cérium ($[Ce(IV)]_{org} \approx [Ce(III)] \approx 15$ mM) dans le DEHBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) en régime de diffusion convective stationnaire à différentes vitesses de rotation de l'électrode ($\omega = 500$ à 3500 rpm) ; v = 10 mV/s ; T = 25°C..... | 94 |
| Figure III. 12 : (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) dans le DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[Ce(IV)]_{org} = 10,05$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme de potentiel ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (17 \pm 1)$ k Ω . (Exp 19 DEHiBA)..... | 96 |
| Figure III. 13 : Variation (a) du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage du potentiel (b) des intensités de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($ I_{pc} $) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; solution de Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[Ce(IV)]_{org} = 10,05$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 19 DEHiBA)..... | 97 |
| Figure III. 14 : Moyennes des demi-sommes de potentiels de pic ($E_{p/2m}$) ; solutions Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge)..... | 98 |
| Figure III. 15 : Valeurs de ($I_{pv}/[Ce]$) des expériences réalisées dans les solutions Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) à 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge)..... | 99 |
| Figure III. 16 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($ I_{pc} $) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; v = 75 mV/s. T = 40°C ; ECS (sans allonge). Incertitude de 10% (pointillés rouge) et de 20% (pointillés bleus)..... | 100 |
| Figure III. 17 : (a) Voltampérogrammes cycliques de solutions de Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ; ($[Ce(IV)]_{org} \approx 10$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) à v = 75 mV/s ; T = 25°C (en vert ; Exp 4) et T = 40°C (en rouge ; Exp 19) ; CVJ (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (27 \pm 2)$ k Ω à 25°C et $R_s = (17 \pm 2)$ k Ω à 40°C..... | 101 |
| Figure III. 18 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($ I_{pc} $) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques Ce/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; v = 75mV/s. T = 25°C (en vert) et T = 40°C (en rouge) ; ECS (sans allonge). Incertitude de 10% et 20%..... | 102 |
| Figure III. 19 : Tentative d'enregistrement de voltampérogramme cyclique dans la solution Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; ($[Ce(IV)]_{org} = 10,1$ mM) ; T = 25°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 1 DEHDMBA). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (40 \pm 4)$ k Ω | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figure III. 20 : (a) Voltampérogrammes cycliques de cérium(IV) dans le DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ; ([Ce(IV)] _{org} = 10,1 mM ; [HNO ₃] _{org} = 2,53 M) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E _{pa}) et cathodique (E _{pc}) et de la demi-somme des potentiels (E _{p/2}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique) R _s = (16 ± 2) kΩ ; (Exp 1 DEHDMBA). | 104 |
| Figure III. 21 : Variation des intensités de pic anodique (I _{pa}) et cathodique (I _{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (v ^{1/2}) ; Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ([Ce(IV)] _{org} = 10,1 mM ; [HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 1 DEHDMBA). | 105 |
| Figure III. 22 : Moyennes des demi-sommes de potentiels (E _{p/2m}) déterminées dans les solutions Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ([HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge). | 106 |
| Figure III. 23 : Variation de l'intensité de courant de réduction (I _{pc}) en fonction de la concentration de cérium(IV) dans les phases organiques Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ([HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; v = 75 mV/s. T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge). Incertitude : ± 10% (en rouge) et ± 20% (en bleu). | 107 |
| Figure III. 24 : Schéma de la procédure de préparation des solutions aqueuses et organiques. | 115 |
| Figure III. 25 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique DEHBA/HNO ₃ (5M) ([HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; (S1DEHBA et S2DEHBA) à l'aide des droites d'étalonnage I _{pc} = f([Ce(IV)] _{org}) tracées à 25°C (en vert) et 40°C (en rouge). | 116 |
| Figure III. 26 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ([HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; (S1DEHiBAet S2DEHiBA) à l'aide de la droite d'étalonnage I _{pc} = f([Ce(IV)] _{org}) tracée à 40°C. | 117 |
| Figure III. 27 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) ([HNO ₃] _{org} = 2,53 M) ; (S1DEHDMBAet S2DEHDMBA) à l'aide de la droite d'étalonnage I _{pc} = f([Ce(IV)] _{org}) tracée à 40°C. | 118 |
| Figure IV. 1 : Voltampérogrammes cycliques (a) du plutonium(IV) ([Pu(IV)] _{org} = 6,11 mM) à v = 100 mV/s ; (b) du plutonium(VI) ([Pu(VI)] _{org} = 5,72 mM) à v = (100 à 500) mV/s. Extraction de Pu(IV) et de Pu(VI) par le TBP à partir de solutions aqueuses d'acide nitrique (HNO ₃ 3M) ; électrode de carbone vitreux (A = 0,007 cm ²) ; électrode de référence ECS ; électrode auxiliaire de platine [5]. | 126 |
| Figure IV. 2 : Préparation des solutions Pu/DEHBA/HNO ₃ à différentes concentrations de Pu(IV) ([Pu(IV)] _{org} ≈ 5 mM) et d'acide nitrique en phase organique (0,6 M < [HNO ₃] _{org} < 1,83 M) par dilution de solution mères obtenues par extraction liquide-liquide avec des solutions DEHBA/H ₂ O, DEHBA/HNO ₃ (0,1 M) et DEHBA/HNO ₃ (10 M). | 128 |
| Figure IV. 3 : Spectres visibles de Pu(IV) (4,8 mM ≤ [Pu] _{org} ≤ 29,1 mM) dans le DEHBA/HNO ₃ à différentes concentrations d'acide nitrique en phase organique (0,6 M ≤ [HNO ₃] _{org} ≤ 3,7 M) ; trajet optique = 1 cm. | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV. 4 : Structure des complexes (a) tétranitrato $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ et (b) hexanitrato $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2$ de plutonium(IV) dans le DEHBA. Atomes de plutonium (en vert), d'oxygène (en rouge), d'azote (en bleu) et de carbone (en gris) [26]..... | 130 |
| Figure IV. 5 : Évolution de la spéciation de Pu(IV) et de la résistance dans le milieu DEHBA en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique ($0,6 \text{ M} < [\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 3,7 \text{ M}$). $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ (vert), $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2$ (rouge) et résistance (bleu). | 132 |
| Figure IV. 6 : (a) Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 29,1 \text{ mM}$) extrait dans le DEHBA/ HNO_3 (1,8 M) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$) ; (b) Variation des potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{\text{p}/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(3) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (24 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 3 Pu/DEHBA). | 134 |
| Figure IV. 7 : Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; $T = 40^\circ\text{C}$; solution Pu(IV)/DEHBA/ HNO_3 (1,8M) ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 29,1\text{mM}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$) ; CVJ(4) ($A = 0,07\text{cm}^2$) ; (Exp 3 Pu/DEHBA). | 135 |
| Figure IV. 8 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 14,5 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,52 \text{ M}$) ; $v = 500 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(4) ($A = 0,07\text{cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (15 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 30 Pu/DEHBA). | 136 |
| Figure IV. 9 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} = 14,92 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(3) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$; (Exp 33 Pu/DEHBA). | 137 |
| Figure IV. 10 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 3,7 \text{ M}$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(4) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (1,5 \pm 0,5) \text{ k}\Omega$; (Exp 33 Pu/DEHBA). | 138 |
| Figure IV. 11 : Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 (a) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,60 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 4,8 \text{ mM}$; CVJ(4) ; $R_s = (43 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 21 Pu/DEHBA) (b) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,88 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$; CVJ(3) ; $R_s = (40 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 24 Pu/DEHBA). $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique)..... | 140 |
| Figure IV. 12 : Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 (a) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,93 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$; CVJ(3) ; $R_s = (36 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 25 Pu/DEHBA) ; (b) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,10 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$; CVJ(3) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $R_s = (37 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 26 Pu/DEHBA). $T = 40^\circ\text{C}$; ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique)..... | 140 |
| Figure IV. 13 : Voltampérogrammes cycliques de (IV) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 (a) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,30 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$; CVJ(5) ; $R_s = (22 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 27 Pu/DEHBA) ; (b) $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,83 \text{ M}$; $[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$; $v = 200 \text{ mV/s}$; CVJ(3) ; $R_s = (10 \pm 2) \text{ k}\Omega$. (Exp 31 | |

Pu/DEHBA). T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique). 141

Figure IV. 14 : Évolution des valeurs de E_{p/2m} en fonction de : (a) la concentration d'acide nitrique dans la phase organique DEHBA ; (b) du logarithme de la concentration de HNO₃ dans la phase organique DEHBA/HNO₃. (0,6 M ≤ [HNO₃]_{org} ≤ 1,83M) ; 4,8 mM ≤ [Pu(IV)]_{org} ≤ 29,1 mM ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge). 143

Figure IV. 15 : Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) en fonction de la concentration du complexe tétranitrato de plutonium(IV) (4,8 mM ≤ [Pu(IV)]_{org} ≤ 29,1 mM) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ (0,6 M ≤ [HNO₃]_{org} ≤ 1,14 M) ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge). 144

Figure IV. 16 : Valeurs de la résistance moyenne mesurée dans les phases organiques et (a) des moyennes des demi-sommes de potentiel (E_{p/2m}) ; (b) de la différence de potentiel (ΔE_p) à la vitesse de balayage du potentiel (v) de 125 mV/s. Expériences réalisées dans les solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃(1,8M) ; [HNO₃]_{org} = 1,14 M ; 5mM ≤ [Pu(IV)]_{org} ≤ 29,1mM ; T = 40°C ; CVJ(4) (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge). 146

Figure IV. 17 : Variation de l'intensité de courant de pic anodique (I_{pa}) en fonction de la concentration de plutonium(IV) en phase organique DEHBA/HNO₃(1,8M) (5mM ≤ [Pu(IV)]_{org} ≤ 29,1mM) ; [HNO₃]_{org} = 1,14 M. T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; v = 125 mV/s ; ECS (sans allonge). Incertitude : 10% (en rouge) ; 20% (en bleu) et 30% (en violet). 147

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I. 1 : Masses volumiques des extractants N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA (purs) et DEHDMBA (1,26 M dans le TPH) et du TBP pur à différentes températures (25, 35 et 45°C). | 33 |
| Tableau I. 2 : Valeurs de viscosité des trois extractants N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA (purs) et DEHDMBA (1,26 M dans le TPH) et du TBP pur. | 34 |
| Tableau I. 3 : Valeurs des coefficients de distribution du nitrate d'uranyle (kdU) et du nitrate de plutonium (kdPu) et des facteurs de séparation ($FS_{(U(VI)/Pu(IV))}$) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA ; $[HNO_3]_{aq} = 3 M$; $T = 25^\circ C$ [56]. | 44 |
| Tableau I. 4 : Coefficients de distribution de U(VI) et de Pu(IV) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA à différentes concentrations d'acide nitrique aqueux. | 46 |
| Tableau II. 1 : Caractéristiques des monoamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA. | 53 |
| Tableau II. 2 : Concentrations d'eau et d'acide nitrique en phase organique, masses volumiques (à 25°C et 40°C) et viscosités des solutions de monoamides purs et pré-équilibrées avec H ₂ O et HNO ₃ (5M). | 56 |
| Tableau II. 3 : Masses volumiques et concentrations d'eau mesurées dans les solutions de monoamides à 25°C. Travaux de thèse de G. Ferru [53]. | 57 |
| Tableau II. 4 : Concentrations d'eau et d'acide nitrique dans les solutions de DEHBA pré-équilibrées avec HNO ₃ à des concentrations variables et rapport de la concentration d'acide nitrique par rapport à la concentration de DEHBA ($[HNO_3]_{org}/[DEHBA]$). | 59 |
| Tableau II. 5 : Concentrations de plutonium dans les phases aqueuses initiales ($[Pu(IV)]_{aqini, cal}$), dans les phases aqueuses à l'équilibre ($[Pu(IV)]_{aqeq, mes}$) et dans les phases organiques DEHBA ($[Pu(IV)]_{orgcal}$) aux différentes concentrations d'acide nitrique calculées et mesurées par spectrophotométrie UV-visible. | 63 |
| Tableau II. 6 : Concentrations de plutonium dans les phases aqueuses initiale et à l'équilibre et dans les phases organiques aux différentes concentrations d'acide nitrique déterminées par spectrométrie alpha. | 64 |
| Tableau II. 7 : Valeurs des intensités de courant de pic cathodique, de la surface active et du rendement d'activation calculées pour les embouts de carbone vitreux ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) à partir des valeurs de coefficient de diffusion du ferrocène issus de la littérature $D = 1,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (NBu ₄ PF ₆ 0,1 M) ; $D = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (TEAP 0,1M) ; $2,76 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (NBu ₄ PF ₆ 0,1M). | 70 |
| Tableau III. 1 : Configuration électronique et rayons ioniques du plutonium et son analogue non radioactif, le cérium [69]. | 78 |
| Tableau III. 2 : Valeurs du potentiels redox formel du couple Ce(IV)/Ce(III) et du coefficient de diffusion du cérium(IV) en milieux organique TBP et acide nitrique HNO ₃ (5M). | 81 |
| Tableau III. 3 : Valeurs de potentiel redox ($E^\circ \approx E_{p/2m}$), de coefficient de diffusion du cérium (DCediff), de résistance (R_s), de différence de potentiel (ΔE_p), de viscosité dynamique (η) et de masse | |

| | |
|---|-----|
| volumique (ρ) mesurées à 25 et 40°C dans les solutions Ce/DEHBA/HNO ₃ (5M), CVJ (A = 0,07cm ²) ; ECS (sans allonge). | 91 |
| Tableau III. 4 : Récapitulatif de valeurs de potentiel redox formel ($E_{p/2m}$) du couple Ce(IV)/Ce(III), de la pente des droites $ I_{pc} = f([Ce])$ et de coefficient de diffusion du cérium obtenues à 25°C et 40°C dans le DEHBA/HNO ₃ (5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$)..... | 95 |
| Tableau III. 5 : Valeurs des moyennes des demi-sommes de potentiels ($E_{p/2m}$), des coefficients de diffusion du cérium (DCediff), de viscosité dynamique (μ), de masse volumique (ρ) et de résistance (R_s) mesurées à 25°C et 40°C dans les solutions de Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) ($[Ce(IV)] \approx 15 mM$; $[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; CVJ (A = 0,07 cm ²) ; ECS (sans allonge). | 102 |
| Tableau III. 6 : Récapitulatif des valeurs de potentiel redox ($E^\circ \approx E_{p/2m}$) du couple Ce(IV)/Ce(III) et de coefficient de diffusion du cérium (DCe diff) obtenues à 25°C et 40°C dans le DEHiBA/HNO ₃ (5M). | 103 |
| Tableau III. 7 : Valeurs du potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) et du coefficient de diffusion du cérium dans le DEHDMBA/HNO ₃ (5M) à 40°C..... | 107 |
| Tableau III. 8 : Récapitulatif des valeurs de potentiel redox ($E_{p/2m}$), de coefficient de diffusion du cérium (DCe diff), de la résistance de l'électrolyte (R_s) et du rayon hydrodynamique (R_H) déterminées dans les N,N-dialkylamides (DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA) ; ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$). | 108 |
| Tableau III. 9 : Concentrations de cérium dans le DEHBA/HNO ₃ (5M) déterminées à partir des mesures d'intensité de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($ I_{pc} $) par voltampérométrie cyclique à 25 et 40°C. | 117 |
| Tableau III. 10 : Concentrations de cérium extrait dans le DEHiBA/HNO ₃ (5M) déterminées à partir des valeurs d'intensités de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($ I_{pc} $) mesurées par voltampérométrie cyclique à 40°C. | 118 |
| Tableau III. 11 : Concentrations de cérium dans le DEHDMBA/HNO ₃ (5M) déterminées à partir des valeurs d'intensités de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($ I_{pc} $) mesurées par voltampérométrie cyclique à 40°C. | 118 |
| Tableau III. 12 : Concentrations de cérium extrait dans les extractants DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA calculées selon les deux méthodologies (par bilan matière et par dés extraction). | 119 |
| Tableau III. 13 : Récapitulatif des concentrations de cérium mesurées dans les phases organiques DEHBA/HNO ₃ (5M) par ICP-OES et par voltampérométrie cyclique à 25 et 40°C. | 120 |
| Tableau IV. 1 : Potentiels redox des différents couples redox du plutonium à 25°C dans l'acide nitrique aqueux à différentes concentrations. | 125 |
| Tableau IV. 2 : Valeurs de potentiels redox formel des couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) et des coefficients de diffusion du plutonium en milieu organique TBP en présence de l'acide nitrique à différentes concentrations ; T = 20°C [5]. | 126 |

| | |
|---|-----|
| Tableau IV. 3 : Solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ obtenues par extraction de Pu(IV) à partir de phases aqueuses de HNO ₃ vers des phases organiques de DEHBA pré-équilibrées avec HNO ₃ à différentes concentrations. | 128 |
| Tableau IV. 4 : Proportions des complexes tétranitrato (Pu(NO ₃) ₄ (DEHBA) ₂) et hexanitrato (Pu(NO ₃) ₄ (HNO ₃) ₂ (DEHBA) ₂) de Pu(IV) et résistance de l'électrolyte (R _s ; kΩ) mesurée par le potentiostat dans le milieu organique DEHBA/HNO ₃ (5M) en fonction de la concentration d'acide nitrique ([HNO ₃]org)..... | 131 |
| Tableau IV. 5 : Récapitulatif des valeurs de concentrations de HNO ₃ et de Pu(IV) (complexes tétranitrato et hexanitrato) en phase organique, de potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) et de résistance mesurées dans le DEHBA à différentes concentrations d'acide nitrique..... | 141 |
| Tableau IV. 6 : Valeurs des concentrations globales de Pu(IV) ($5\text{mM} \leq [\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \leq 29,1 \text{ mM}$) et du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA ; ([HNO ₃]aq= 1,8 M et [HNO ₃]org= 1,14 M) et de la résistance (R _s ; Expmoyen)mesurée dans chaque solution..... | 145 |

LISTE DES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

| Terme/sigle | Définition |
|----------------------------------|---|
| A | Aire de l'électrode (cm ²) |
| Acétonitrile | ACN |
| Am | Américium |
| Bu ₄ NBF ₄ | Tétrabutylammonium tétrafluoroborate |
| Cm | Curium |
| D | Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹) |
| DEA | N,N-di(2-éthyl)hexylamine |
| DEHBA | N,N-di-(2-éthylhexyl)-n-butanamide |
| DEHiBA | N,N-di-(2-éthylhexyl)-iso-butanamide |
| DEHDMBA | N,N-di-(2-éthylhexyl)-3,3- diméthyl-n-butanamide |
| DOHA | N,N-di-(2-éthylhexyl)hexanamide |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| E | Potentiel de la solution (V) |
| E° | Potentiel standard du système électrochimique (V) |
| E ₀ | Potentiel à courant nul (V) |
| E _i | Potentiel initial (V) |
| E _{pa} | Potentiel de pic anodique (V) |
| E _{pc} | Potentiel de pic cathodique (V) |
| E _{p/2} | Demi-somme des potentiels (V) |
| ΔE _p | Différence de potentiel de pic (V) |
| ECS | Électrode au calomel saturé |
| ESI-MS | ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry |
| EXAFS | Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| F | Constante de Faraday (96485,4 C) |
| Fc | ferrocène (dicyclopentadiényle de fer) |
| Fc ⁺ | ferrocenium |
| FS _{A/B} | Facteur de séparation |
| GANEX | Grouped ActiNid EXtraction |
| HA | Acide hexanoïque |
| HDBP | Acide hydrodibutyl phosphate |
| I _p | Courant de pic |
| I _{pa} | Courant de pic anodique (A) |
| I _{pc} | Courant de pic cathodique (A) |

| | |
|----------------------------------|--|
| ICP-OES | Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry |
| $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ | Pentes des droites $ I_{pc} = f(v^{1/2})$ normalisées par la concentration de cérium en phase organique $[Ce]_{org}$ |
| J | Densité de courant (A/m^2) |
| k_d^M | Coefficient de distribution |
| KCl | Chlorure de potassium |
| MO _x | Mixed Oxide |
| Np | Neptunium |
| NaBiNO ₃ | Bismuthate de sodium |
| NBu ₄ PF ₆ | Tétrabutylammonium hexafluorophosphate |
| PUREX | Plutonium, Uranium Reduction EXtraction |
| r | Rayon de l'ion solvaté (m) |
| R | Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) |
| R_s | Résistance (Ω) |
| rpm | Rotations par minute |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| T | Température (K) |
| TBP | n-Tributyl Phosphate |
| TEAP | Tetraethylammonium perchlorate |
| TPH | Tétrapropylène hydrogéné |
| UO _x | Uranium Oxide |
| v | Vecteur de vitesse (m/s) |
| VC | Voltampérogramme cyclique |
| ρ | Masse volumique (g/cm^3) |
| η | Viscosité dynamique (Pa.s) |
| ν | Viscosité cinématique (m^2/s) |
| σ | Conductivité ($S.cm^{-1}$) |

Introduction générale

Après son séjour dans le réacteur, le combustible nucléaire irradié contient des actinides dits « majeurs » (uranium (U) et plutonium (Pu)) à environ 96% de la masse totale, 0,1% d'actinides dit « mineurs » (neptunium, américium, curium) et environ 3 à 5% de produits de fissions (PF) (lanthanides, césium, strontium, etc..) qui sont des émetteurs de rayonnement α , β et γ . Le procédé de retraitement du combustible irradié utilisé actuellement dans l'industrie nucléaire française est le procédé PUREX (Plutonium, Uranium Reduction EXtraction) mis en œuvre dans les usines de La Hague. Ce procédé consiste à dissoudre le combustible irradié dans de l'acide nitrique concentré à haute température (plus de 90°C) et à co-extraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) vis-à-vis des actinides mineurs (Np, Am et Cm) et produits de fission par une phase organique composée de l'extractant n-phosphate de tributyle (TBP) (Figure 1) dilué (à 30%, vol.) dans un solvant inerte dérivé des alcanes appelé diluant (le tétrapropylène hydrogéné TPH) [1][2][3]. Après leur co-extraction, l'uranium(VI) et le plutonium(IV) sont ensuite séparés lors de l'étape de partition U/Pu qui consiste en une dés extraction réductrice du plutonium (Figure 2). En effet, cette étape nécessite l'utilisation d'un réducteur. C'est très fréquemment l'uranium(IV) qui est injecté dans le milieu pour réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) qui se dés extrait dans une phase aqueuse acide nitrique de faible concentration. Cependant, compte tenu de l'instabilité du plutonium(III) et de sa tendance à se réoxyder en plutonium(IV) en milieu nitrique en présence de l'acide nitreux (HNO_2), un agent antinitreux, le nitrate d'hydrazinium est utilisé pour le stabiliser. En plus de cette étape de partition U/Pu, des cycles de purification complémentaires sont encore nécessaires pour une décontamination complète des flux d'uranium et de plutonium. Le comportement redox des couples redox Ce(IV)/Ce(III), Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) dans le TBP par voltampérométrie cyclique a déjà fait l'objet de quelques études antérieures [4][5] tandis que de nombreuses études ont déjà été réalisées dans les milieux aqueux acides (HNO_3 , H_2SO_4 ...) [6][7][8][9].

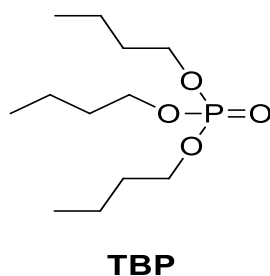


Figure 1 : Structure du TBP

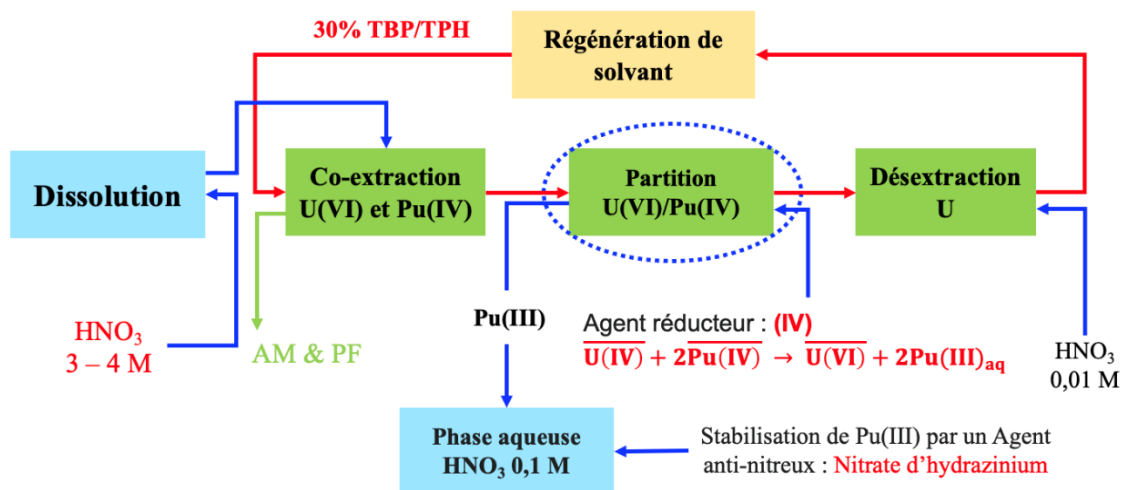


Figure 2 : Schéma du procédé PUREX

Depuis quelques années, des recherches sont menées sur de nouveaux types d'extractants présentant les mêmes avantages que le TBP et offrant une alternative prometteuse à ce dernier dans le procédé de retraitement du combustible irradié ; il s'agit des monoamides. Ces molécules ont une structure de type $R^1-CO-NR^2R^3$, avec R^1 , R^2 et R^3 , des chaînes alkyles (Figure 3) et sont composées exclusivement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) (réactifs CHON) [10][11][12][13][14].

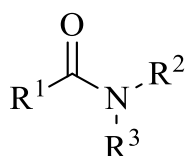


Figure 3 : Structure des monoamides

Ces extractants monoamides possèdent une sélectivité U(VI)/Pu(IV) modulable selon la concentration d'acide nitrique et selon la structure des ligands. Cela permet donc de réaliser la séparation de l'uranium et du plutonium sans la mise en œuvre d'une étape d'oxydoréduction nécessitant l'utilisation d'un réducteur et d'un agent antinitieux [12][13][15][16]. Les monoamides sont des extractants ayant une viscosité plus importante [17][18][19]. Pour leur utilisation dans le procédé de recyclage, ils sont dilués dans des diluants aliphatiques (TPH, dodécane, etc.) [12][13][17][18][20]. Toutefois, les monoamides, qui sont des solvants non miscibles à l'eau, peuvent extraire de l'eau et de l'acide nitrique grâce à leur groupement carbonyle (C=O) [15][21][22]. Or, l'acide nitrique est un composé instable vis-à-vis de la radiolyse aussi bien dans la phase aqueuse que dans la phase organique [23]. Sous l'effet des rayonnements émis dans le milieu aqueux et organique, il se décompose en plusieurs composés azotés dont l'acide nitreux (HNO_2), susceptible de perturber

le procédé en provoquant des réactions redox autocatalytiques avec les cations d'actinides présents dans le milieu [24]. Il est donc important de connaître le comportement redox des actinides extraits dans les milieux monoamides. Cela permettrait de prédire et d'éviter l'effet redox de l'acide nitreux sur les différents couples redox d'actinides présents dans les phases organiques pendant le procédé de recyclage.

De nombreuses investigations ont déjà été menées grâce à différentes techniques analytiques sur l'extraction des actinides par les monoamides [12][13][16][25], sur les interactions ligands-actinides ou la structure des complexes d'actinides en milieu monoamides [12][13][26][27] ou encore sur la stabilité des monoamides [28][29][30]. Toutefois, l'étude du comportement redox des cations d'actinides dans les monoamides par électrochimie est un domaine qui reste encore inexploré.

Par ailleurs, la connaissance de la concentration des actinides aussi bien dans les phases aqueuses qu'organiques à chaque étape du procédé permettrait une bonne maîtrise de ce dernier. Dans le cadre du procédé PUREX, la limite de charge de l'extractant TBP en uranium et plutonium est élevée ; elle est de 120 g.L⁻¹ pour l'uranium(VI) et de 40 g.L⁻¹ pour le plutonium(IV) [13]. Actuellement, ces données sur la concentration des actinides peuvent être recueillies grâce à des techniques telles que la spectroscopie alpha ou l'ICP-MS, ICP-OES [13]. Toutefois, elles peuvent être obtenues grâce à des techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, voltampérométrie hydrodynamique), qui permettent des dosages simples, rapides et efficaces sur de petits volumes d'échantillons et qui ne nécessitent pas l'utilisation d'autres réactifs chimiques. Pour mettre en place une méthode de dosage électrochimique des cations d'actinides dans les milieux organiques pendant le procédé de recyclage, il est nécessaire d'étudier le comportement électrochimique des couples redox formés par ces éléments dans les milieux du procédé en déterminant leurs différentes constantes thermodynamiques et cinétiques. Le principe de cette méthode est d'établir des droites d'étalonnage $I = f([Ce]_{org})$ (dans différents milieux monoamides) puis de déterminer la concentration des cations dans les milieux organiques de concentrations inconnues à partir de valeurs d'intensités de courant mesurées dans des solutions.

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement électrochimique du plutonium(IV) (couple Pu(IV)/Pu(III)) dans des milieux extractants monoamides de type N,N-dialkylamides en déterminant des constantes thermodynamiques (potentiel redox) et cinétiques (coefficient de diffusion) afin d'observer l'effet de la structure de ces ligands sur ces paramètres. Cette étude électrochimique est nécessaire pour la mise en place d'une méthode de quantification de l'extraction des cations métalliques dans ces milieux par des techniques électrochimiques. Trois N,N-

dialkylamides dont le pouvoir extractant vis-à-vis du plutonium(IV) varie selon leur chaîne alkylamide et selon l'acidité nitrique ont été sélectionnés pour cette étude : le DEHBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide), le DEHiBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-*iso*-butanamide) et le DEHDMBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-3,3- diméthyl-*n*-butanamide).

Une étude préalable est réalisée sur le cérium, un analogue chimique non radioactif du plutonium (couple IV/III) afin d'identifier la nature du système électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III). Les monoamides étant des extractants très visqueux [17][18] et des milieux organiques probablement moins conducteurs que le TBP [4][5], cette étude préalable sur le cérium qui ne présente pas de contraintes en termes de radiotoxicité permettra d'identifier l'ensemble des difficultés liées à la réalisation de mesures électrochimiques dans ces milieux. Au cours de cette étude préliminaire, l'effet de la structure des ligands *N,N*-dialkylamides sur le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) et sur le coefficient de diffusion du cérium est observé puis une méthode de quantification de l'extraction du cérium dans ces milieux par électrochimie est mise en place.

Ce manuscrit de thèse est compartimenté en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique de quelques propriétés physiques et chimiques des *N,N*-dialkylamides nécessaires pour cette étude notamment, la viscosité, la masse volumique, la solubilité, la stabilité (radiolytique, hydrolytique et thermique), la conductivité ainsi que les propriétés d'extraction. Ce chapitre comprend également une étude bibliographique sur l'extraction de l'eau, de l'acide nitrique, de cations d'actinides (U(VI) et Pu(IV)) et du cérium(IV) par les *N,N*-dialkylamides.
- Le second chapitre comprend la description des procédures expérimentales et des méthodes analytiques.
- Le troisième chapitre est axé sur l'étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les trois *N,N*-dialkylamides sélectionnés et le développement d'une méthode permettant de quantifier le cérium dans des solutions de *N,N*-dialkylamides à des concentrations inconnues, de l'ordre du millimolaire.
- Le quatrième chapitre présente l'étude de la spéciation du plutonium(IV) et du comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à différentes concentrations d'acide nitrique. Compte tenu du temps consacré à l'étude préliminaire du cérium dans les trois *N,N*-dialkylamides, le couple Pu(IV)/Pu(III) n'a pas pu être étudié dans les deux autres extractants (DEHiBA et DEHDMBA) et la méthode de quantification du plutonium dans le DEHBA par électrochimie n'a également pas pu être mise en place.

Chapitre I : Étude bibliographique : généralités sur les monoamides

I.1. Introduction

Depuis quelques années, les monoamides ont été proposés comme des extractants prometteurs offrant une alternative intéressante au TBP dans le procédé de retraitement du combustible irradié, pour le recyclage des actinides et d'autres métaux ayant une valeur économique ou stratégique [10][11][12][31]. Les monoamides ont une structure de type $R^1\text{-CO-NR}^2\text{R}^3$ avec R^1 , R^2 et R^3 , des chaînes alkyles. Constitués exclusivement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N), ces composés adhèrent au principe CHON et donc leur incinération peut être complète et conduire à la réduction des quantités de déchets nucléaires produits. Contrairement au TBP, les produits de dégradation des monoamides (acides carboxyliques et amines) n'interfèrent que très peu dans le procédé d'extraction et peuvent être facilement éliminés [15][29]. L'un des avantages que présentent ces composés est leur synthèse qui est simple et à moindre coût [13]. Les chaînes alkyles R^1 , R^2 et R^3 exercent une influence importante sur le pouvoir extractant des monoamides en leur conférant une sélectivité modulable vis-à-vis des cations métalliques notamment ceux de degré d'oxydation +IV et +VI [12][15][32]. La nature de ces chaînes alkyles (R^1 , R^2 et R^3) peut également influencer les propriétés physico-chimiques des monoamides telles que leur densité, leur solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques ou leur stabilité (radiolytique, hydrolytique et thermique) [30]. La présence des atomes d'oxygène et d'azote dans la structure des monoamides leur confère un caractère faiblement basique. La basicité des monoamides se classe dans l'ordre suivant par rapport à d'autres extractants neutres [13][33][34] :



Ainsi, la basicité des monoamides est plus élevée que celle des phosphates [13][34]. Cette basicité des monoamides est responsable de leur pouvoir extractant vis-à-vis des acides minéraux tels que l'acide nitrique [15][22]. Ils extraient de nombreux nitrates d'ions métalliques $M(\text{NO}_3)_n$ par solvation [34] (avec M^{n+} , les cations métalliques).

En 1960, Siddall et al. [15] ont étudié pour la première fois une classe de monoamides ayant la même stabilité et les mêmes pouvoirs extractants que le TBP, il s'agit des N,N-dialkylamides. Ces molécules possèdent une résistance vis-à-vis de l'hydrolyse et de la radiolyse comparable à celle du TBP, leurs produits de dégradation sont faciles à éliminer et impactent peu leurs propriétés d'extraction [10][35]. Les N,N-dialkylamides présentent de bons facteurs de séparation de l'U(VI) et du Pu(IV) vis-à-vis des produits de fission [36]. Selon Siddall[10], les N,N-dialkylamides ayant un encombrement stérique sont jusqu'à dix fois plus sélectifs que le TBP vis-à-vis de l'U(VI) et pourraient montrer une meilleure séparation de ce dernier vis-à-vis des produits de fission. Selon l'auteur, les N,N-dialkylamides sans encombrement stérique sont des extractants puissants et sélectifs

pour le Pu(IV) et le Np(IV). Différentes études réalisées confirment ces résultats [12][13][16][19][37].

I.2. Choix de monoamides pour l'étude

Trois N,N-dialkylamides possédant des propriétés d'extraction et une sélectivité U(VI)/Pu(IV) variable selon leur chaîne alkylamide ont été choisis pour cette étude. Il s'agit du DEHBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide), du DEHiBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-*iso*-butanamide) et du DEHDMBA (*N,N*-di-(2-éthylhexyl)-3,3-diméthyl-*n*-butanamide) (Figure I.1).

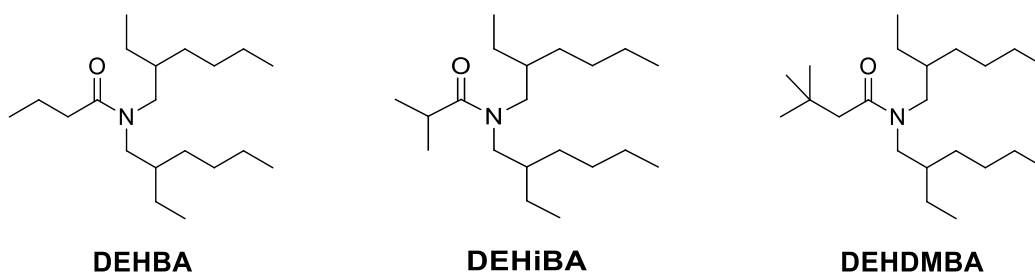


Figure I. 1 : Structure des N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA.

Ces molécules possèdent des substituants (du groupement carbonyle) avec un nombre d'atomes de carbone suffisant qui leurs confère de bonnes propriétés extractantes, une solubilité faible en phase aqueuse et forte en solution organique [30] et des produits de dégradation faciles à éliminer [13]. Le DEHBA possède une chaîne alkylamide linéaire ; cela lui permet d'extraire conjointement l'U(VI) et le Pu(IV) en milieu fortement acide sans pouvoir les séparer l'un de l'autre. Cela est dû à l'absence d'encombrement stérique au niveau du groupement carbonyle du N,N-dialkylamide [10]. Le DEHiBA quant à lui diffère du DEHBA uniquement par la présence d'un substituant méthyle en position alpha (α) du carbonyle. Cette structure lui permet d'extraire l'U(VI) avec une sélectivité très élevée vis-à-vis du Pu(IV) à des acidités aqueuses nitriques comprises entre 3 et 4 M [12][13]. Cela est dû à l'encombrement stérique occasionné par la substitution méthyle du carbone en position alpha du carbonyle de la molécule. Selon Acher [38], la faible extraction de Pu(IV) par le DEHiBA par rapport au DEHBA s'explique par une énergie libre d'extraction de Pu(IV) qui est plus élevée dans le cas du DEHiBA. Ce dernier a été retenu pour le premier cycle, le procédé GANEX (Grouped ActiNid EXtraction) dont l'objectif est de récupérer la totalité des actinides présents dans la solution de dissolution du combustible nucléaire irradié. En effet, compte tenu de sa bonne sélectivité U(VI)/Pu(IV), l'extractant DEHiBA a été choisi pour séparer sélectivement l'uranium des autres actinides en tête de procédé [39]. Le DEHDMBA présente un encombrement stérique en position beta (β) du carbonyle, ce qui lui permet d'extraire conjointement l'U(VI) et le Pu(IV) en milieu

fortement acide et de les séparer (dés extraction sélective de Pu(IV)) en milieu de plus faible acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ entre 0,1 et 0,5M). Cet extractant a été retenu pour réaliser la séparation U(IV)/Pu(IV) sans redox [18]. Ainsi, la structure de ces trois N,N-dialkylamides a une influence sur l'extraction du nitrate de Pu(IV). L'extraction de ce dernier diminue lorsque l'encombrement provoqué par la ramification est de plus en plus proche du site de complexation (carbonyle). L'extraction de Pu(IV) par ces N,N-dialkylamides suit l'ordre suivant :



I.3. Caractéristiques physico-chimiques des N,N-dialkylamides

I.3.1. Structure des N,N-dialkylamides

Les N,N-dialkylamides ont une structure $\text{R}^1\text{-CO-NR}^2\text{R}^3$ avec des chaînes alkyles R^1 , R^2 et R^3 qui doivent être suffisamment longues pour leur permettre une bonne stabilité (radiolytique, hydrolytique et thermique), d'augmenter leur solubilité dans les diluants et de limiter leur solubilisation dans les phases aqueuses [19][30]. Ces chaînes alkyles augmentent la densité électronique au niveau de l'atome d'oxygène du carbonyle (C=O) et font augmenter leur capacité de complexation pour des cations électropositifs tels que les actinides [15]. Ces molécules possèdent deux formes mésomères dues à la présence d'une double liaison au niveau de la fonction carbonyle ($\text{C}_{\text{carbonyle}}\text{-N}$) (Figure I.2) [13].

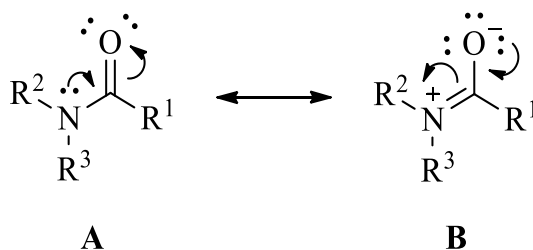


Figure I. 2 : Formes de résonance du groupement amide [13].

L'excès d'électrons sur l'atome d'oxygène est renforcé grâce à l'effet inductif donneur des groupements alkyles de l'azote (Figure I.2). Ainsi, la forme limite B est plus stable et possède un caractère donneur non-négligeable par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène [13]. Les N,N-dialkylamides à chaînes linéaires et substituées ont fait l'objet de plusieurs études en tant qu'extractants alternatifs au TBP dans les procédés de recyclage et de séparation de l'uranium et du plutonium vis-à-vis des produits de fission [10][11][12][31].

I.3.2. Propriétés physico-chimiques des N,N-dialkylamides

Les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité et la conductivité des N,N-dialkylamides purs ou dilués dans un diluant aliphatique sont décrits ci-dessous.

I.3.2.1. Masse volumique des N,N-dialkylamides

La masse volumique des N,N-dialkylamides purs est comprise entre 0,7 et 0,95 g/mL (de 20 à 31°C) [10][30] et est inférieure à celle du TBP pur (Tableau I.1.) Elle peut être modulée par l'ajout d'un diluant approprié et elle diminue lorsqu'on augmente la température [10][17][18][30]. Quelques valeurs de masse volumique des N,N-dialkylamides DEHBA et DEHiBA purs (sans diluant) [17], du DEHDMBA dilué dans le TPH (TetraPropylène Hydrogéné) [18] et du TBP pur issues de la littérature sont reportées dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1 : Masses volumiques des extractants N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA (purs) et DEHDMBA (1,26 M dans le TPH) et du TBP pur à différentes températures (25, 35 et 45°C).

| Monoamides | Masse volumique (ρ ; g/cm ³) | | | Références |
|------------------------------------|--|--------|--------|------------|
| | 25°C | 35°C | 45°C | |
| DEHBA pur | 0,8648 | 0,8577 | 0,8508 | [17] |
| DEHiBA pur | 0,8610 | 0,8541 | 0,8473 | [17] |
| DEHDMBA dilué à 1,26 M dans le TPH | 0,8052 | 0,7981 | 0,7909 | [18] |
| TBP pur | 0,9727 | - | - | [1] |

I.3.2.2. Viscosité des N,N-dialkylamides

La viscosité des N,N-dialkylamides est plus élevée que celles de l'eau ($\eta = 1$ mPa.s à 20°C) et du TBP (Tableau I.2). La grande majorité des données disponibles sur la viscosité des monoamides provient d'études réalisées avec ces extractants dilués dans des solvants aliphatiques tels que le TPH, le *n*-dodécane ou le toluène, etc. Quelques valeurs de viscosité des N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA (purs ou dilués) et du TBP pur à différentes températures sont reportées dans le Tableau I.2.

Les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA sont cinq à onze fois plus visqueux que le TBP. Leur viscosité peut être influencée par certains facteurs comme la variation de la température, l'extraction de solutés ou la structure de la molécule. En effet, la viscosité des N,N-dialkylamides diminue lorsque la température augmente (Tableau I.2) et elle augmente après extraction d'un soluté. La viscosité d'un solvant contenant un N,N-dialkylamide augmente également lorsque la concentration de ce dernier augmente dans la phase organique. Une étude réalisée par Pathak et al. [37] sur le TBP et le DEHiBA dilués dans le *n*-dodécane a montré une augmentation de

la viscosité des phases organiques lorsque la concentration des extractants augmente. La viscosité des trois N,N-dialkylamides sélectionnés pour cette étude varie dans l'ordre suivant : DEHBA < DEHiBA < DEHDMBA.

Tableau I. 2 : Valeurs de viscosité des trois extractants N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA (purs) et DEHDMBA (1,26 M dans le TPH) et du TBP pur.

| N,N-dialkylamides | Viscosité dynamique (η ; mPa.s) | | | | Viscosité cinématique * (ν ; mm ² /s) | | | Références |
|--------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|---|--------|--------|------------|
| | 20°C | 25°C | 35°C | 45°C | 25°C | 35°C | 45°C | |
| DEHBA pur | 28,6* | 22,281 | 13,932 | 9,3211 | 25,767 | 16,243 | 10,956 | [17][19]* |
| DEHiBA pur | - | 27,459 | 16,369 | 10,579 | 31,891 | 19,164 | 12,486 | [17] |
| DEHDMBA 1,26 M/TPH | - | 3,6 | 2,8 | 2,2 | 4,5 | 3,5 | 2,8 | [18] |
| DEHDMBA pur | 49,9 | - | - | - | - | - | - | [19] |
| TBP pur | 4,46 | - | - | - | - | - | - | [40] |

La viscosité cinématique de l'échantillon correspond au rapport de la viscosité dynamique sur la masse volumique du solvant ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$).

I.3.2.3. Solubilité des N,N-dialkylamides dans les diluants

La solubilité des N,N-dialkylamides ayant des chaînes alkyles suffisamment longues (au moins huit atomes de carbone) est très faible en milieux aqueux et très élevée dans les solvants organiques [13][30]. Al-Jallo et al. [30] ont étudié la solubilité d'une série de N,N-dialkylamides dans des solvants organiques tels que le n-dodécane, le mésitylène, le chloroforme et l'éthanol. Les auteurs ont observé que les N,N-dialkylamides étudiés avaient une solubilité supérieure à 3 M dans ces solvants organiques. La solubilité en phase aqueuse (dans H₂O) des N,N-dialkylamides purs a en revanche été évaluée à moins de 10⁻³ M [30]. Elle est comparable à celle du TBP pur (dans H₂O) qui est de 1,5 x10⁻³ M (soit 0,39 g/L) [41][42].

I.3.2.4. Conductivité des N,N-dialkylamides

La conductivité d'une solution électrolytique est le résultat du transport de toutes les espèces ioniques dans cette solution sous l'influence d'un champ électrique [43][44][45]. La force F (N) exercée par ce champ électrique dépend de la viscosité du milieu selon la loi de Stokes (Eq.I.1)

$$F = 6\pi\eta r\nu \quad \text{Eq.I. 1}$$

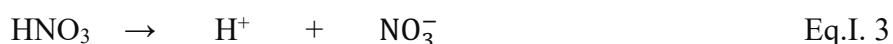
avec « η » la viscosité dynamique (Pa.s), « r » le rayon de l'ion solvaté (m) et « v » le vecteur de vitesse qui représente le mouvement de l'ion en solution. Ainsi, une forte viscosité perturbe le transport de masse, donc le transfert de charge et par conséquent, la conductivité [43]. La conductivité électrique des milieux organiques généralement plus visqueux est donc plus faible que celle des milieux aqueux dans lesquels la mobilité des ions est plus élevée. Selon la loi de Nernst-Einstein, il existe une relation entre la conductivité molaire (λ_i) et le coefficient de diffusion (D_i) [44](Eq.I.2).

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i}{RT} \quad \text{Eq.I. 2}$$

avec « z » la charge de l'ion, « F » la constante de Faraday (96485,4 C), « R » la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et « T » la température (K). En effet, lorsque la conductivité du milieu augmente, le coefficient de diffusion augmente. Grâce à cette équation, le coefficient de diffusion peut être estimé à partir des mesures de conductivité.

Il n'existe quasiment pas de données dans la littérature sur la conductivité des N,N-dialkylamides. La conductivité du N,N-diméthylacetamide ($\eta = 0,927$ mPa.s) est de 0,1 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ [43] ; elle est plus élevée que celle du TBP pur (0,016 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) [4] qui a une viscosité plus importante ($\eta = 4,46$ mPa.s). La conductivité des trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA qui sont plus visqueux devrait donc être encore plus faible que celle du TBP.

Il est toutefois, possible d'améliorer la conductivité d'un milieu organique soit par l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support (augmentation de la polarité du solvant) ou par la diminution de sa viscosité [45]. Pletcher et Valdes [46] ont utilisé l'électrolyte support tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4) pour augmenter la conductivité du milieu TBP. Bahri et al. [4][5] ont augmenté la conductivité du TBP pur (0,016 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) d'un facteur 12 (0,2 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) par l'extraction de l'eau et d'un facteur 4×10^5 (650 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) par l'extraction de l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5$ M). Ainsi, l'acide nitrique peut être utilisé comme électrolyte support dans les milieux organiques extractants. En effet, à des concentrations faibles à modérées ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} < 3$ M), la dissolution de l'acide nitrique est totale. Dans cette gamme d'acidité, la concentration d'ions nitrates (NO_3^-) libres est égale à la concentration totale d'ions nitrate dans le milieu [47]. Or, lorsque la dissolution de l'acide nitrique est totale (Eq.I.3), l'influence des interactions entre les ions en solution devient importante ; c'est pour cela que l'acide nitrique peut jouer le rôle d'électrolyte support.



La dilution des extractants dans des diluants aliphatiques entraîne généralement une baisse drastique de la conductivité. Bahri et al.[4] ont observé une diminution de la conductivité du TBP

(pré-équilibré avec HNO_3 5M) ($\sigma = 650 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) après une dilution (30% vol.) dans le dodécane ($\sigma = 20,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

I.3.2.5. Stabilité des N,N-dialkylamides

Les N,N-dialkylamides possèdent une résistance vis-à-vis de l'hydrolyse et de la radiolyse comparable à celle du TBP [19][30]. Leurs produits de dégradation qui sont généralement des acides carboxyliques et des amines n'interfèrent pas dans le procédé d'extraction. Lorsque les N,N-dialkylamides possèdent des chaînes alkyles avec au moins huit atomes de carbone, les produits de dégradation peuvent être éliminés grâce à un lavage par une solution aqueuse alcaline. Lorsque les N,N-dialkylamides possèdent moins de quatre atomes de carbone, les produits de dégradation sont suffisamment solubles dans la phase aqueuse acide ce qui permet d'éviter l'étape de lavage [35]. Afin d'éviter les perturbations liées à l'instabilité du solvant, les expériences seront limitées dans le temps et l'isotopie du plutonium sera choisie de manière à limiter la radiolyse. Des expériences avec des durées variables seront mises en place afin de vérifier l'absence de modification du milieu liée à l'instabilité de la phase organique.

a) Stabilité hydrolytique

Selon Siddall [10], la stabilité hydrolytique de certains amides disubstitués est similaire à celle du TBP mais dépend fortement de la structure de l'amide. Selon les travaux de l'auteur, les N,N-dialkylamides ayant une structure avec une double substitution du carbone en position alpha du carbonyle (Figure I.3a) présentent une stabilité hydrolytique deux fois plus importante à celle du TBP. La stabilité des N,N-dialkylamides possédant une substitution en position alpha du carbonyle (Figure I.3b) est comparable à celle du TBP et celle des N,N-dialkylamides ayant une triple substitution en position alpha (Figure I.3c) est de 1/5 fois celle du TBP.

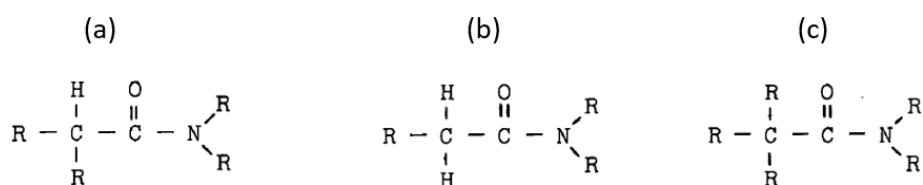


Figure I. 3 : Structures des N,N-dialkylamides [10].

Selon Gasparini et al. [33], la ramification du substituant lié au groupement carbonyle retarderait le phénomène d'hydrolyse. Cela s'observe dans le cas des N,N-dialkylamides ayant une double substitution en position alpha du groupement carbonyle (Figure I.3a) mais pas dans le cas des monoamides ayant une triple substitution (Figure I.3c).

Des études antérieures réalisées par Al-Jallo et al. [30] sur des N,N-dialkylamides (dilués à 1 M dans le mésitylène) mis en contact (à volume égal à 25°C) avec une solution aqueuse d'acide nitrique 3 M pour 30 jours ont révélé que ces N,N-dialkylamides ne se dégradent pas pendant la durée du test. Musikas et al. [31] ont montré que l'acidité de la phase aqueuse exerce une influence sur la nature des produits formés par la dégradation des monoamides. Les auteurs ont étudié l'hydrolyse du N,N-di-(2-ethylhexyl)hexanamide (DOHA) (dilué à 1 M dans le TPH) en présence d'acide nitrique (0,5 M et 4 M) à des températures variant de 100 à 115°C en évaluant la concentration de l'extractant et celle de deux produits de dégradation tels que l'acide hexanoïque (HA) et le N,N-di(2-éthyl)hexylamine (DEA). À faible acidité (HNO₃ 0,5 M), la concentration de DOHA dans la phase organique diminue légèrement jusqu'à 0,95 M mais aucune trace des produits de dégradation (HA et DEA) n'a été observée après 4 heures. En revanche, à forte acidité (HNO₃ 4 M), la concentration de DOHA diminue jusqu'à 0,95 M après une heure et les produits de dégradation HA et DEA ne sont pas formés ; puis jusqu'à 0,94 M après quatre heures l'acide hexanoïque (HA) est formé et sa concentration a été évaluée à 0,015 M.

b) Stabilité radiolytique

Des sources de rayonnement gamma et alpha présentes dans la solution contenant le combustible nucléaire irradié, peuvent contribuer à la dégradation radiolytique globale des solvants [28][29]. Ban et al. [29] ont étudié la radiolyse gamma (γ) des N,N-dialkylamides DEHiBA et DEHBA (dilués à 2 M dans le *n*-dodécane) pré-équilibré avec l'acide nitrique 5 M. Les résultats ont montré que pour une dose d'irradiation de 1040 kGy absorbée, la dégradation du DEHiBA est de 27% et celle du DEHBA de 22% avec comme principaux produits de dégradation l'acide 2-éthylhexanoïque et le bis-2-éthylhexylamine. Les autres produits de dégradation sont des alcools, des amides secondaires et des dérivés nitreux. Drader et al. [28] ont également étudié la dégradation des N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA par radiolyse alpha (α) in-situ avec le plutonium(IV) et par radiolyse gamma (γ) avec le ⁶⁰Co comme source de rayonnement externe. D'après les auteurs, la stabilité globale des N,N-dialkylamides est relativement bonne. Ni le type d'irradiation, ni la structure des N,N-dialkylamides n'impactent de façon significative la formation des produits de dégradation dans les conditions d'études. Les produits de dégradation analysés par ESI-MS (Electrospray ionisation mass spectrometry) sont des amines secondaires, des acides carboxyliques, des composés formamides, des composés carbonylés, des amides secondaires, des alcools et des nitrosamines [28]. Ces produits de dégradation sont les mêmes que ceux observés par Ban et al. [29], lors de l'étude de la radiolyse gamma (γ) des N,N-dialkylamides DEHiBA et DEHBA.

Par ailleurs, la dose de radiation a un impact sur le taux de radiolyse du N,N-dialkylamide. Des études antérieures réalisées par Al-Jallo et al. [30] ont montré une dégradation de moins de 5% et de 10% des N,N-dialkylamides dilués à 1 M dans le mesitylène pour des doses de rayonnement gamma (^{60}Co) respectives reçues de 15 et 30 millirad (Mrd). Le taux de dégradation des N,N-dialkylamides par radiolyse dépend fortement de l'acidité du milieu. Musikas et al. [31] ont montré que pour une même dose d'irradiation gamma de 50 Mrd, le taux de dégradation du DOHA est plus élevé à forte acidité (HNO_3 4M), environ 20%, qu'à faible acidité (HNO_3 0,5M), environ 5%. D'après les travaux de Drader et al. [35], le DEHiBA se dégrade lorsqu'il est irradié en présence d'une phase aqueuse et forme différentes espèces de poids moléculaires inférieurs qui sont générées par la rupture de la liaison amide C-N ou de la liaison amine C-N. En absence de phase aqueuse, des produits de dégradation de poids moléculaire élevé sont générés par des réactions d'addition de radicaux carbonés dans des conditions plus réductrices. Selon l'auteur, pour toutes les conditions d'irradiation, une espèce dérivée insaturée du DEHiBA est générée par la perte de deux atomes d'hydrogène par ce dernier.

Les N,N-dialkylamides ont une stabilité radiolytique comparable à celle du TBP. Gasparini et Grossi [33] ont réalisé une étude comparative de la stabilité radiolytique du N,N-dioctylhexanamide (DOHA) dilué à 1 M dans le mésitylène en présence de l'acide nitrique, du TBP et d'une amine tertiaire. Les résultats ont montré que pour une même dose d'irradiation (40 Mrad), le taux de dégradation est quasiment le même (< 10%) pour le TBP et le N,N-dialkylamide et nettement moins que celui de l'amine tertiaire.

c) Stabilité thermique

Les monoamides sont moins stables thermiquement que le TBP. En effet, la décomposition thermique des monoamides dépend de leur structure et intervient à 20°C jusqu'à 50°C en dessous de la température de décomposition thermique du TBP. Ils se décomposent plus rapidement et libèrent plus de chaleur que le TBP [10]. Toutefois, cette différence de stabilité des monoamides par rapport au TBP n'est pas suffisamment importante pour générer de sérieuses complications dans le procédé d'extraction. Une étude cinétique de la dégradation thermique du DEHiBA et du DEHBA par calorimétrie différentielle à balayage réalisée par Miguiditchian et al. [17] a montré que ces N,N-dialkylamides commencent à se décomposer respectivement à partir de 160°C et 250°C. Une étude de la dégradation à une température fixée à 180°C, également réalisée par les auteurs a montré qu'après 12 heures, le DEHBA et le DEHiBA perdent respectivement 3% et 9% de leur pureté. Pour une température fixée à 220°C pendant 11 heures, le DEHBA et le DEHiBA perdent respectivement 8% et 12% de pureté, ce qui est légèrement plus élevé que la perte observée à 180°C. Ainsi, le

DEHiBA se dégrade plus rapidement par thermolyse que le DEHBA. Toutefois, ces deux extractants présentent une stabilité satisfaisante vis-à-vis de la température pour une application dans le procédé de recyclage puisque l'extraction de l'uranium et du plutonium est réalisée à température ambiante. Al-Jallo et al. [30] ont aussi étudié la stabilité thermique d'une série de N,N-dialkylamides en maintenant une quantité connue de monoamide à 80°C (dans un bain thermostaté) pendant deux jours ; aucune dégradation n'a été observée. Cela montre la bonne stabilité thermique de ces composés. Dagnac et al. [50] ont étudié la dégradation par thermolyse (à environ 220°C) du DEHDMBA dans l'air ambiant, sous atmosphère d'oxygène et d'azote. Les auteurs ont observé que sous atmosphère azoté ou à l'air ambiant, la dégradation thermique du DEHDMBA se produit via une réaction bimoléculaire lente entre deux molécules de l'extractant. En revanche, sous atmosphère oxygénée, le taux de dégradation de DEHDMBA est très élevé ; il atteint 80% après une heure à 215°C. Les résultats ont montré la formation d'acides carboxyliques, d'amides, d'aldéhydes, d'alcanes, d'alcools et d'imides comme produits de dégradation. D'après les travaux de Thiollet et al. [36], l'acide hexanoïque est le seul produit de dégradation détecté lorsque le DOHA est porté à ébullition dans l'acide nitrique.

Les N,N-dialkylamides ont une stabilité globale plus ou moins comparable à celle du TBP. Toutefois, les principaux produits de dégradation des N,N-dialkylamides qui sont les acides carboxyliques et les amines sont majoritairement solubles dans l'eau et peuvent être éliminés grâce à un lavage par une solution alcaline. Ces derniers affectent moins le procédé de recyclage que les produits de dégradation du TBP, notamment le HDBP (acide dibutylphosphorique).

d) Le point éclair

Le point éclair d'un solvant est la température minimale à partir de laquelle ce solvant peut s'enflammer au contact d'une source de chaleur. Il n'existe pas de données dans la littérature sur le point éclair des N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA purs. Il a été reporté par Chareyre et al. [17] que les extractants (DEHBA et DEHiBA) semblent se dégrader à plus de 120°C avant que la température correspondant au point éclair ne soit précisément mesurée. Néanmoins, le point éclair du mélange (0,9 M DEHiBA + 0,5 M DEHBA) dilué dans le TPH a pu être estimé à une température de (67 ± 3) °C. La connaissance de ce paramètre permet de fixer les températures maximales d'analyse pour ces extractants afin d'éviter leur dégradation par thermolyse.

I.4. Extraction liquide-liquide par les N,N-dialkylamides

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation basée sur la distribution inégale de matière entre deux liquides non miscibles pour séparer les constituants d'un mélange [51]. Les solutés sont alors extraits préférentiellement de la phase contenant les solutés par la phase liquide (solvant) contenant ou pas un extractant, un diluant ou un modificateur de phase. À l'équilibre, un paramètre permet d'évaluer l'efficacité d'extraction d'un soluté (cation métallique M^{n+} , par exemple) ; il s'agit du coefficient de distribution. Ce paramètre est généralement symbolisé par la lettre D, mais dans le cadre de ce travail il sera symbolisé par le terme k_d^M pour éviter de le confondre avec le coefficient de diffusion qu'on notera D. En effet, le coefficient de distribution k_d^M qui est le rapport des concentrations du soluté dans la phase organique ($[M]_{org}$) et dans la phase aqueuse ($[M]_{aq}$) (Eq.I.4) permet d'évaluer l'affinité relative du soluté pour les deux phases [51]. L'extraction est considérée comme efficace lorsque le coefficient de distribution est supérieur à 1.

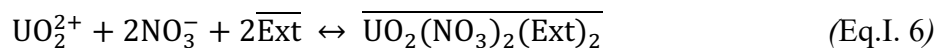
$$k_d^M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (\text{Eq.I. 4})$$

Le facteur de séparation, noté $FS_{A/B}$ (Eq.I.5), qui est le rapport des coefficients de distribution de deux espèces (par exemple les cations métalliques A et B) extraits dans les mêmes conditions est un paramètre qui permet d'évaluer la sélectivité d'un extractant vis-à-vis du cation A par rapport au cation B [51].

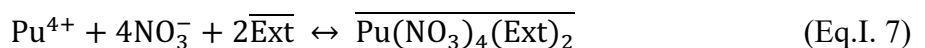
$$FS_{A/B} = \frac{k_d^A}{k_d^B} \quad (\text{Eq.I. 5})$$

I.4.1. Extraction par solvation

Ce type d'extraction est réalisé à l'aide d'extractants neutres solvatants (par exemple, le TBP ou les monoamides). Le transfert de soluté entre les deux phases est la conséquence dans ce cas d'interactions chimiques relativement fortes entre le ligand extractant et le soluté. Lors de l'extraction, les cations métalliques s'associent à des anions (par exemple NO_3^- , ClO_4^- , etc.) pour former des complexes neutres extractibles [51]. C'est le cas de l'extraction de l'uranium (U(VI)) par le TBP et par les monoamides où l'uranyle est extrait par deux molécules d'extractant avec deux anions nitrate (NO_3^-) (Eq.I.5) [32][51][52].



Le plutonium(IV) est extrait par deux molécules d'extractant et quatre anions nitrates (NO_3^-) selon le même mécanisme (Eq.I.6) [13].



Avec $\overline{\text{Ext}}$ et $\overline{\text{M}(\text{NO}_3)_x(\text{Ext})_y}$, les espèces en phase organique.

I.4.2. Extraction de l'eau et l'acide nitrique par les N,N-dialkylamides

Les N,N-dialkylamides grâce à leur groupement carbonyle (C=O) peuvent extraire de l'eau lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase aqueuse. L'extraction de l'eau se fait par la formation de liaisons hydrogène faibles entre la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Selon Siddall [21], l'affinité des monoamides pour l'eau dépend fortement du degré de l'encombrement stérique présent au niveau du carbonyle car les longues chaînes alkyles des monoamides empêchent l'accumulation des molécules d'eau au niveau du dipôle du carbonyle. Selon l'auteur, l'affinité des monoamides vis-à-vis des molécules d'eau suit la même tendance que leur capacité à extraire l'acide nitrique et les actinides. Il existe cependant une compétition entre l'extraction des molécules d'eau et d'acide nitrique. Des études antérieures réalisées par Siddall [21] puis Condamines [13][22] ont montré qu'à partir d'une certaine acidité, la concentration d'eau diminue dans la phase organique lorsque l'extraction de l'acide nitrique est de plus en plus importante. Comme exemple, dans le cas du DEHBA, l'extraction de l'eau augmente avec l'acidité de la phase aqueuse jusqu'à atteindre un maximum ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}} = 0,049 \text{ M}$ pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2,81 \text{ M}$) avant de diminuer progressivement pour ensuite augmenter aux fortes acidités (à partir de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 7,48 \text{ M}$) (Figure I.4). Cette évolution en forme de cloche montre la compétition qui existe entre l'extraction de l'eau et celle de l'acide nitrique selon la stœchiométrie des solutés extraits.

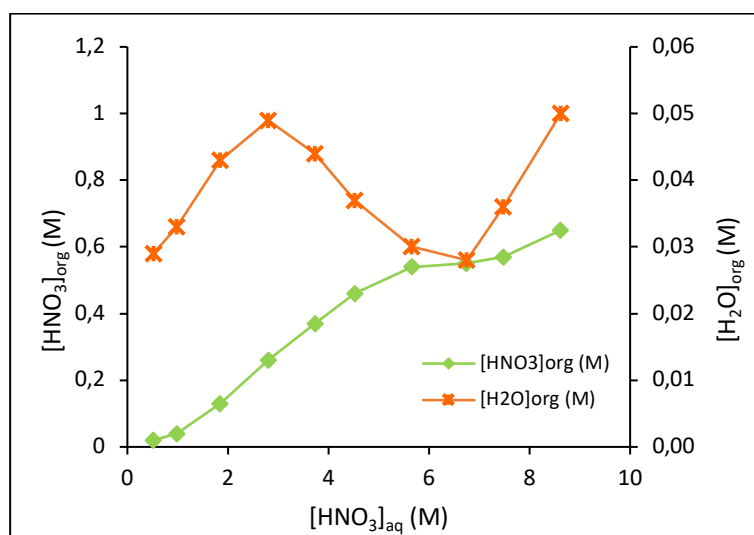


Figure I. 4 : Variation des concentrations de H₂O et de HNO₃ dans le DEHBA (dilué à 0,52 M dans le TPH) en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la phase organique [20].

La quantité d'eau extraite par les monoamides reste toutefois plus faible et inférieure à celle extraite par le TBP et d'autres composés organophosphorés. Selon Condamines [13], l'eau

n'intervient pas dans le mécanisme d'extraction des monoamides. Les travaux de Ferru [53] ont montré que le DEHDMBA extrait très peu d'eau, moins que le DEHiBA.

L'acide nitrique étant le milieu de dissolution du combustible nucléaire irradié, il est toujours présent dans les cycles d'extraction des actinides. Des études antérieures réalisées par Alcock et al. [41] ont montré que l'acide nitrique extrait dans le TBP forme des complexes de type $\overline{\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}}$ pouvant être hydratés. Les N,N-dialkylamides également peuvent extraire de l'acide nitrique [22][41]. L'interaction entre l'acide nitrique et les monoamides se fait par formation d'une liaison hydrogène entre le proton de l'acide nitrique non dissocié et l'atome d'oxygène du groupe carbonyle (C=O) du monoamide [13][15][22]. Cette interaction s'explique par une augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène du carbonyle grâce à l'effet inductif donneur des chaînes alkyles [13]. L'extraction de l'acide nitrique est influencée par la structure du monoamide. Selon Condamines [13], le DEHBA extrait 10% de plus d'acide nitrique que le DEHiBA ce qui serait probablement dû à la gêne stérique générée par le substituant isopropyle lié au carbonyle du DEHiBA (Figure I.5).

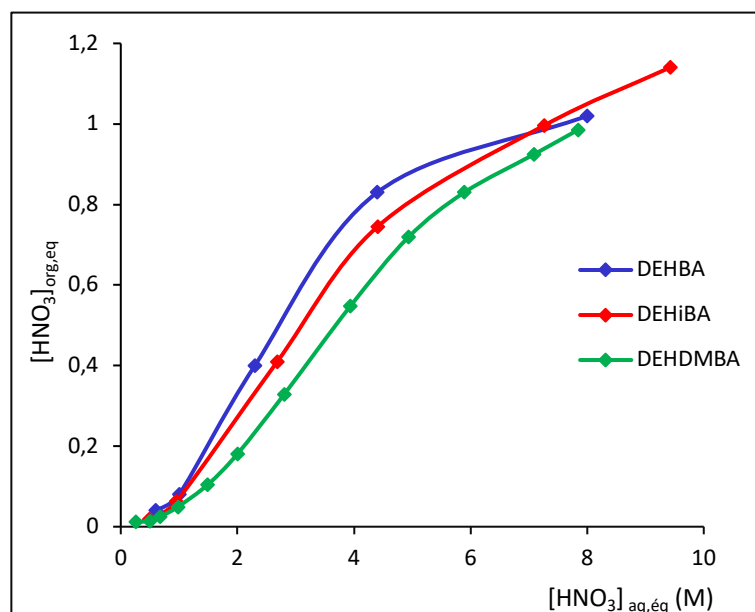


Figure I. 5 : Extraction de l'acide nitrique en phase organique DEHBA, DEHiBA [13] et DEHDMBA [18] (dilués à 1 M dans le TPH) en fonction de la concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse.

L'augmentation de la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse entraîne une augmentation de l'extraction de l'acide nitrique en phase organique pour les trois extractants (Figure I.5). Ceci devrait être encore plus importante dans le cas des monoamides purs (concentration de ligands plus élevée) car d'après les travaux de Condamines [13], l'extraction de l'acide nitrique

augmente avec la concentration du monoamide. L'auteur a proposé à partir de mesures de spectroscopie infrarouge, la formation de trois types de complexes entre les monoamides et l'acide nitrique : deux complexes monosolvates $\overline{(\text{HNO}_3) \cdot \text{Amide}}$ et $\overline{(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{Amide}}$ et un complexe disolvate $\overline{(\text{HNO}_3) \cdot (\text{Amide})_2}$. Selon l'auteur, le complexe $\overline{(\text{HNO}_3) \cdot \text{Amide}}$ est majoritaire. Le complexe $\overline{(\text{HNO}_3) \cdot (\text{Amide})_2}$ serait présent uniquement à faible acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 0,7 \text{ M}$) et le complexe $\overline{(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{Amide}}$ uniquement à forte acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 10 \text{ M}$). Pathak et al. [54] ont étudié la stœchiométrie des complexes formés par le DEHiBA et l'acide nitrique par la « méthode des pentes » qui consiste à déterminer le coefficient de distribution d'un élément en faisant varier un seul paramètre qui est la concentration du ligand, celle de l'élément ou celle des ions nitrates. D'après les résultats, l'auteur a proposé la formation d'un complexe monosolvate $\overline{(\text{HNO}_3) \cdot \text{DEHiBA}}$ (DEHiBA dilué à 1 M/n-dodécane) ; pour des acidités aqueuses ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$) variant de 1 M à 5 M.

I.4.3. Extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par les N,N-dialkylamides

Les cations métalliques ayant une affinité importante pour les molécules donneurs d'oxygène sont particulièrement très bien extraits par les N,N-dialkylamides car le groupement amide a un caractère nucléophile vis-à-vis de toute espèce déficiente en électrons (tels que les cations métalliques) [22]. Rappelons que les contre-ions présents dans les phases aqueuses neutralisent les charges des cations métalliques ce qui assure l'extraction de ces derniers vers les phases organiques sous forme de complexes neutres. L'uranium est extrait sous forme de nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) et le plutonium sous forme de nitrate de plutonium ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$).

I.4.3.1. Effet de la structure des N,N-dialkylamides sur l'extraction d'U(VI) et de Pu(IV)

La sélectivité des N,N-dialkylamides peut être modulée en changeant les substituants R^1 , R^2 et R^3 des atomes de carbone et d'azote de la fonction amide qui jouent un rôle important dans l'encombrement stérique autour du cation métallique [15]. En effet, l'ajout d'un substituant éthyle en position β de l'atome d'azote entraîne une augmentation de la sélectivité U(VI)/Pu(IV) tandis que l'ajout d'un substituant propyle à ce niveau entraîne l'effet inverse, c'est-à-dire la baisse de la sélectivité U(VI)/Pu(IV). Une dissymétrie du côté de l'atome d'azote du carbonyle entraîne une augmentation de l'extraction de Pu(IV) à forte acidité [19]. Néanmoins, l'influence de la modification des chaînes alkyles R^2 et R^3 (liées à l'atome d'azote) est plus faible que celle de la chaîne alkyle R^1 (liée au carbonyle) car l'allongement de ce dernier favorise une augmentation de la capacité d'extraction des N,N-dialkylamides en particulier pour le Pu(IV) [13]. Toutefois, la ramification de

la chaîne alkyle R¹ en position alpha du carbonyle a un effet beaucoup plus important que son allongement. En effet, il a été montré que la ramification de R¹ diminue fortement l'extraction des actinides tétravalents (+IV), mais ne diminue que modérément l'extraction des actinides hexavalents (+VI) et de l'acide nitrique en améliorant donc la sélectivité U(VI)/Pu(IV) [10][12][13][15]. Cette différence de sélectivité est un avantage dans le cadre du procédé de séparation de l'U(VI) ou d'autres actinides hexavalent vis-à-vis des autres actinides tétravalents et produits de fission. Il s'agit du cas du DEHiBA qui diffère du DEHBA par une substitution (méthyle) en position alpha du groupement carbonyle. En effet, cette substitution n'impacte pas significativement l'extraction de l'U(VI) mais entraîne une diminution d'un facteur 40 environ, l'extraction du Pu(IV) [13][55]. Une triple substitution en position beta (β) du carbonyle comme dans le cas du DEHDMBA a des effets similaires sur l'extraction du Pu(IV) ; elle est très faible à basse acidité (0,5 à 2 M) et plus importante aux acidités élevées (3 à 5 M) [15]. Rodrigues [56] a étudié l'extraction d'U(VI) et du Pu(IV) par les trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA à une concentration d'acide nitrique en phase aqueuse de [HNO₃]_{aq} = 3 M ; les données d'extraction (coefficient de distribution et facteur de séparation) sont reportés dans le Tableau I.3.

Tableau I. 3 : Valeurs des coefficients de distribution du nitrate d'uranyle (k_d^U) et du nitrate de plutonium (k_d^{Pu}) et des facteurs de séparation ($FS_{(U(VI)/Pu(IV))}$) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA ; [HNO₃]_{aq} = 3 M ; T = 25°C [56].

| DEHBA | | DEHDMBA | | DEHiBA | |
|-----------------------------|------------|-----------------------------|------------|------------------------------|------------|
| k_d^U | k_d^{Pu} | k_d^U | k_d^{Pu} | k_d^U | k_d^{Pu} |
| 4,24 | 3,10 | 3,28 | 0,78 | 1,49 | 0,07 |
| $FS_{(U(VI)/Pu(IV))} = 1,4$ | | $FS_{(U(VI)/Pu(IV))} = 4,2$ | | $FS_{(U(VI)/Pu(IV))} = 20,7$ | |

Phase aqueuse initiale : [UO₂(NO₃)₂]_{aq} = 0,2 M ; [Pu(NO₃)₄]_{aq} = 10⁻⁴ M ; [HNO₃]_{aq} = 3 M.

Phase organique : [monoamide] = 1 M/n-dodécane ; solutions pré-équilibrées.

Pour une concentration d'acide nitrique en phase aqueuse de 3 M, le DEHBA extrait conjointement U(VI) et Pu(IV). Les valeurs de coefficient de distribution (k_d^U et k_d^{Pu}) sont quasiment les mêmes tandis qu'un écart très important est noté entre les valeurs de k_d^U et k_d^{Pu} déterminés pour le DEHiBA et le DEHDMBA ayant un encombrement au niveau de leur groupement carbonyle. En effet, plus l'encombrement stérique est proche du carbonyle des N,N-dialkylamides, plus l'extraction de Pu(IV) est faible. Cela explique la faible extraction de Pu(IV) par le DEHiBA (encombrement stérique en position α) par rapport au DEHDMBA (encombrement stérique en position β) dont le carbonyle est moins encombré. L'extraction de U(VI) diminue également au fur et à mesure que l'encombrement stérique se rapproche du carbonyle ; cela explique les valeurs de k_d^U qui évoluent

dans les trois extractants dans l'ordre DEHBA < DEHDMBA < DEHiBA (Tableau I.3). Ces résultats de Rodrigues [56] montrent que le coefficient de distribution est plus important lorsque le site de complexation du N,N-dialkylamide est peu encombré.

I.4.3.2. Influence de la concentration d'acide nitrique sur l'extraction de U(VI) et de Pu(IV)

L'extraction des actinides par les N,N-dialkylamides peut être influencée par plusieurs facteurs dont l'acidité. Une étude de l'extraction de U(VI) et de Pu(IV) en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse réalisée par Prabhu et al. [14] a montré que le coefficient de distribution de ces actinides augmente globalement avec l'acidité (jusqu'à $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 7 \text{ M}$) (Figure I.6). En effet, cela s'explique par l'augmentation de la concentration en nitrates du milieu aqueux favorisant la formation des espèces $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ qui sont extraites dans la phase organique [38]. Dans le cas du DEHBA, l'extraction de U(VI) est plus importante que celle de Pu(IV) jusqu'à une acidité de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5,5 \text{ M}$ puis la tendance s'inverse (Figure I.6). Dans le cas du DEHiBA, l'extraction de U(VI) présente un maximum à une acidité de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ M}$ tandis que celle de Pu(IV) reste très faible à toutes les concentrations d'acide nitrique. Cette très faible extraction de Pu(IV) par le DEHiBA est due à la gêne stérique présente au niveau du carbonyle (en position α) de l'extractant. Selon Prabhu [14], cette faible extraction de Pu(IV) est due à la difficulté d'agencement des ligands DEHiBA, volumineux et ramifiés près du cation Pu^{4+} qui est de petite taille, bien que son potentiel ionique soit plus élevé que celui de UO_2^{2+} .

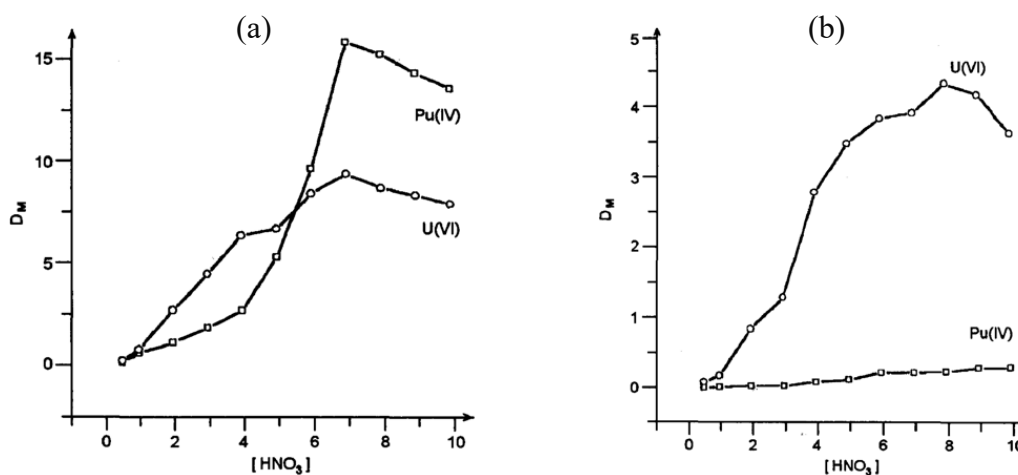


Figure I. 6 : Variations des valeurs de coefficient de distribution de U(VI) et de Pu(IV) en fonction de la concentration d'acide nitrique aqueux dans (a) le DEHBA ; (b) le DEHiBA [14].

La concentration de l'extractant exerce également une influence sur l'extraction de Pu(IV). Des études réalisées par Condamines et Musikas [12] ont montré que le coefficient de distribution de Pu(IV) augmente avec la concentration de ligand dans le cas du DEHBA et du DEHiBA.

Quelques valeurs du coefficient de distribution de Pu(IV) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA dilués dans des diluants aliphatiques sont reportées dans le Tableau I.4.

Tableau I. 4 : Coefficients de distribution de U(VI) et de Pu(IV) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA à différentes concentrations d'acide nitrique aqueux.

| [Pu(IV)] _{initial} | [U(VI)] _{initial} | [HNO ₃] _{aq} (M) | [Monoamide] | k _d ^{U(VI)} | k _d ^{Pu(IV)} | Références |
|-----------------------------|----------------------------|--|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|
| 0,0479 | 0 | 0,5 | DEHBA 0,5 M/TPH | - | 2,17 | [13] |
| 2,47 x10 ⁻⁴ M | 0 | 1,011 | DEHBA 1,011 M/TPH | - | 0,28 | [12] |
| 1,24 x10 ⁻² M | 0 | 1,011 | DEHBA 1,011 M/TPH | - | 0,35 | |
| < 3 x10 ⁻⁴ M | 0 | 1 | 1 M DEHiBA/TPH | - | 0,0025 | [13] |
| | | 3,98 | | - | 0,089 | |
| | | 5,96 | | - | 0,158 | |
| | | 7,94 | | - | 0,209 | |
| 2,5 g/l | 10 g/l | 4 | 1 M DEHiBA/TPH | 3,27 | 0,05 | [39] |
| 2,5 g/l | 60 g/l | 4 | | 1,79 | 0,03 | |
| 2,3 g/l | 120 g/l | 4 | | 0,92 | 0,019 | |
| 1 g/l | 0 | 0,5 | 1,4 M DEHDMBA/TPH | - | 0,016 | [18] |
| | | 1 | | - | 0,091 | |
| | | 3,1 | | - | 2,0 | |
| | | 5,1 | | - | 6,1 | |

I.4.3.3. Spéciation de U(VI) et de Pu(IV) dans les N,N-dialkylamides

Plusieurs études ont montré que U(VI) est extrait sous la forme $\overline{UO_2(NO_3)_2L_2}$ (\bar{L} = ligand monoamide) dans le cas des extractants DEHBA et DEHiBA [13][14]. D'après les travaux de thèse de Rodrigues [56], le Pu(IV) est extrait sous forme de complexe M:L, 1:2, par le DEHBA ($\overline{Pu(NO_3)_4(DEHBA)_2}$) et le DEHDMBA ($\overline{Pu(NO_3)_4(DEHDMBA)_2}$) et sous forme de complexes 1:3 par le DEHiBA ($\overline{Pu(NO_3)_4(DEHiBA)_3}$). Condamines et Musikas [12][13] ont également proposé la

formation du complexe $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{DEHBA}_2}$ dans le cas du DEHBA et du complexe $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHiBA})_3}$ dans le cas du DEHiBA.

La Figure I.7 montre la structure des complexes de nitrate d'uranyle et de nitrate de plutonium formés avec les ligands DEHBA.

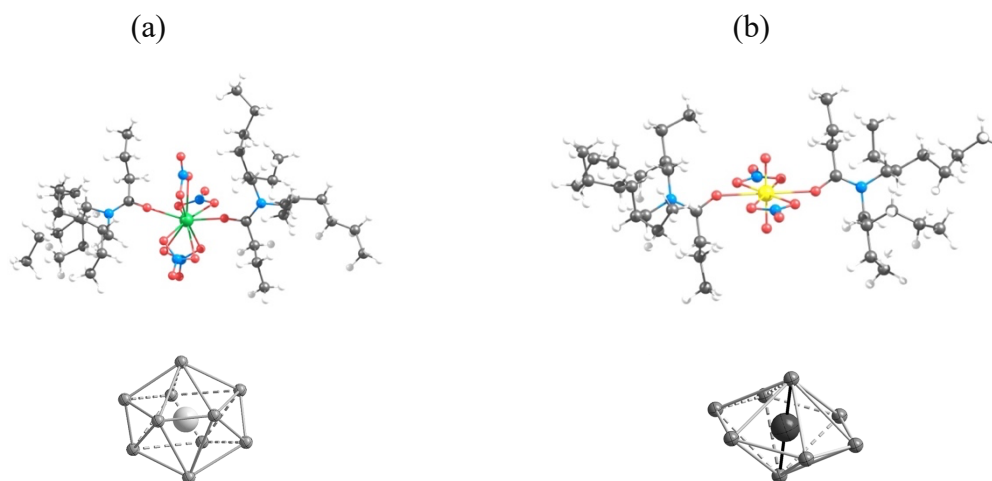


Figure I. 7 : Complexes modélisés par DFT de (a) $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{DEHBA}_2}$ et (b) $\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{DEHBA}_2}$.
Dodécaèdre et bipyramide hexagonale : Travaux de Acher et al. [57].

Acher et al. [57] ont proposé une structure pour les complexes formés par le nitrate de plutonium et le nitrate d'uranyle avec les ligands monoamides DEHBA et DEHiBA à partir d'analyses EXAFS couplées à des analyses DRX. Dans le cas du DEHBA, l'atome de plutonium est coordonné à deux atomes d'oxygène issus de deux ligands du monoamide et à huit atomes d'oxygène issus de quatre groupes de nitrates bidentés. Le cation métallique est donc dix fois coordonné et forme un dodécaèdre bicappé très déformé (Figure I.7a). Le complexe formé par le plutonium et le DEHBA est dit de « sphère interne » ($\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$), c'est-à-dire que les ligands $\overline{\text{DEHBA}}$ sont directement liés au plutonium ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$). En revanche, dans le cas du DEHiBA qui présente une chaîne alkylamide ramifiée, des analyses EXAFS couplées à des calculs théoriques DFT ont montré la formation de différents complexes de plutonium. En effet, le DEHiBA forme avec le plutonium non seulement un complexe de « sphère interne » mais aussi, un complexe dit de « sphère externe » qui est une espèce anionique formée lorsque des ligands protonés ($\overline{\text{H} \cdot \text{DEHiBA}}$) interagissent avec les ions nitrates ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) par liaisons hydrogène. Le cation uranyle (UO_2^{2+}) quant à lui est coordonné dans le plan équatorial à deux atomes d'oxygène issus de deux ligands monoamides et à deux nitrates

bidentés qui assurent la compensation de charge (Figure I.7b). Le cation uranyle est donc six fois coordonné et forme une bipyramide hexagonale déformée.

D'après les travaux de Condamines [13], U(VI) est extrait par les monoamides (DEHBA et DEHiBA) sous la forme de complexe anionique ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\text{HL}_y$) à des fortes concentrations d'acide nitrique. La spéciation de Pu(IV) varie également dans la phase organique selon l'acidité.

I.4.3.4. Effet de la concentration d'acide nitrique sur la spéciation de Pu dans les N,N-dialkylamides

La concentration d'acide nitrique exerce une influence très importante sur la spéciation de Pu(IV) dans les milieux organiques. Une étude de la spéciation de Pu(IV) dans le DEHBA en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse réalisée par Acher et al. [26] a montré que Pu(IV) est extrait dans la phase organique sous forme de deux complexes : le complexe de « sphère interne » (tétranitrato) $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$ à des acidités faibles et modérées et le complexe de « sphère externe » (hexanitrato) aux fortes acidités. En effet, le complexe tétranitrato de Pu(IV) est majoritaire à faible acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} \leq 2,8 \text{ M}$) et est progressivement remplacé par le complexe hexanitrato $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2}$ au fur et à mesure que l'acidité augmente. Aux acidités élevées ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ M}$), le complexe hexanitrato de Pu(IV) est l'espèce majoritaire dans le DEHBA. Selon les auteurs, lorsque l'acidité augmente, le ligand quitte la sphère interne de coordination pour conduire à une espèce de sphère externe (dite anionique) où un motif $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ est coordonné par deux ligands protonés (au minimum) au niveau des nitrates via des liaisons hydrogène. Condamines [13] a également fait des observations similaires dans le cadre de l'étude de l'extraction du Pu(IV) par le DEHBA et le DEHiBA.

I.4.4. Extraction du cérium(IV) par les N,N-dialkylamides

Le cérium est un analogue chimique non radioactif du plutonium parce qu'il imite les propriétés de valence et de coordination de ce dernier (*voir chapitre III.1*). Une étude de l'extraction du cérium(IV) par le DEHBA et DEHiBA (en présence de bismuthate de sodium NaBiNO_3) réalisée par McCann et al. [58] a montré une dépendance du coefficient de distribution du cérium(IV) vis-à-vis de la concentration d'acide nitrique aqueux (Figure I.8). Les auteurs ont également montré que le DEHiBA extrait très peu de cérium(IV) par rapport au DEHBA, ce qui est en cohérence avec la faible affinité du DEHiBA pour les cations métalliques tétravalents. Pour une concentration d'acide nitrique en phase aqueuse de 5 M, le coefficient de distribution du cérium(IV) est d'environ 10 dans le DEHBA et d'environ 1,7 dans le DEHiBA (Figure I.8).

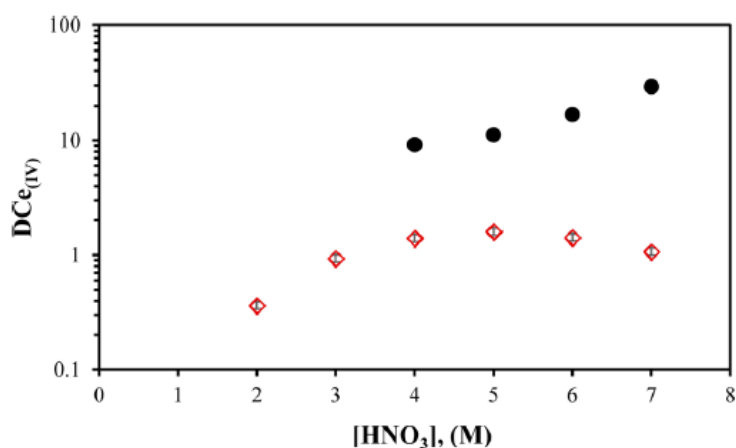


Figure I. 8 : Variation du coefficient de distribution du cérium(IV) extrait dans le DEHBA (cercles noirs) et dans le DEHiBA (losanges vides) dilués à 1 M dans le dodécane en fonction de la concentration d'acide nitrique aqueux. Incertitudes $\pm 7\%$ [58].

Law et al. [59] ont également étudié l'extraction du cérium par le DEHBA dilué à 1 M dans le *n*-dodécane (en présence d'américium et de NaBiNO_3) à une concentration en acide nitrique de 6,5 M. Les auteurs ont déterminé un coefficient de distribution du cérium(IV) de $(4,69 \pm 0,69)$ qui est inférieur à celui déterminé par McCann et al. [58] dans le DEHBA (dilué à 1 M dans le *n*-dodécane) qui est de l'ordre de 30 pour une acidité nitrique de 7 M.

I.5. Conclusion

Les N,N-dialkylamides ont été proposés comme extractants offrant une alternative au TBP dans le procédé de recyclage du combustible nucléaire irradié pour l'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV). Ils présentent une sélectivité variable vis-à-vis des cations métalliques de degré d'oxydation (+IV), notamment le Pu(IV) selon la structure de leurs chaînes alkyles ou selon la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse. L'extraction des cations métalliques tétravalents notamment le Pu(IV) par les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA a fait l'objet de plusieurs études. La grande majorité de ces études ont été réalisées avec ces extractants dilués dans des solvants aliphatiques (TPH ou *n*-dodécane). Il existe également très peu de données sur l'extraction du cérium(IV) ou du plutonium(IV) par ces N,N-dialkylamides purs et sur l'extraction de Pu(IV) en absence de U(VI) dans les milieux. Comme la capacité d'extraction des actinides par les N,N-dialkylamides dépend de la concentration des ligands, l'extraction de ces cations métalliques par ces extractants purs (non dilués) devrait être plus importante.

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement électrochimique du plutonium dans les trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA purs en observant l'influence de la

complexation du cation par ces différents ligands sur les constantes thermodynamique (potentiel redox) et cinétique (coefficient de diffusion). Cette étude est nécessaire pour mettre au point une méthode de quantification de l'extraction des cations d'actinides dans ces N,N-dialkylamides purs par voie électrochimique.

Le comportement électrochimique du cérium(IV), analogue chimique non radioactif du plutonium(IV) a été étudié en amont dans ces trois extractants et la méthode de quantification de cet élément dans ces milieux par voie électrochimique a été mise en œuvre.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Préparation des solutions

II.1.1. Réactifs chimiques, préparation des solutions et méthodes de caractérisation physiques et chimiques

II.1.1.1. Produits chimiques

Les monoamides ont été fournis par la société Pharmasynthèses. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des monoamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA.

| Monoamides | DEHBA | DEHiBA | DEHDMBA |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| | N,N-di-(2-éthylhexyl)-n-butanamide | N,N-di-(2-éthylhexyl)-iso-butanamide | N,N-di-(2-éthylhexyl)-3,3-diméthyl-n-butanamide |
| Lot | 01/14 bis 02514960001 | 01/11 02510490001 | 01/12 01514890002 |
| Masse molaire (g/mol) | 311,56 | 311,56 | 340,00 |
| [Monoamides] _{pur} (M) | 2,78 | 2,76 | 2,53 |
| Pureté (%) | 99 | 99 | 99 |

La concentration des monoamides purs ($[\text{Monoamide}]_{\text{pur}}$ en M) est calculée selon l'équation suivante :

$$[\text{Monoamide}]_{\text{pur}} = \frac{(\text{Masse volumique})_{\text{monoamide}}}{(\text{Masse molaire})_{\text{monoamide}}} \quad \text{Eq.II. 1}$$

avec $(\text{Masse volumique})_{\text{monoamide}}$ en g/dm^3 (déterminée expérimentalement, (voir II.1.1.6) et $(\text{Masse molaire})_{\text{monoamide}}$ en g/mol (calculée).

Le sel de nitrate de cérium(III) hexahydraté $[\text{Ce(III)(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich 99.999% ; $M = 434,22 \text{ g/mol}$) a été utilisé comme source de cérium(III) et le sel de nitrate d'ammonium de cérium(IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6]$ (ACS Merck 99,0% ; $M = 548,29 \text{ g/mol}$) comme source de cérium(IV) pour la préparation des solutions. Une solution mère de plutonium ($[\text{Pu}]_{\text{aq}} = 0,456 \text{ M} - 95,770\%$ de ^{239}Pu) en milieu acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$) a été utilisée pour préparer les solutions aqueuses de plutonium.

L'acide nitrique supergrade 69% (Analar Normapur VWR) a été utilisé pour la préparation des solutions aqueuses d'acide nitrique. De l'eau ultra pure (Milli-Q IQ 7000) a été utilisée pour la préparation des solutions aqueuses et pour le pré-équilibre des monoamides. Le ferrocène (Merck, Sigma Aldrich, $M = 186,04 \text{ g/mol}$), l'acétonitrile (Sigma) et le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Sigma-Aldrich ; 99% ; $M = 329,27 \text{ g/mol}$) ont été utilisés pour la préparation des solutions de

ferrocène/acétonitrile. De l'éthanol absolu (VWR) a été utilisé pour le nettoyage du matériel (cellule électrochimique, électrode auxiliaire, etc.) et des embouts de carbone vitreux après leur polissage.

II.1.1.2. Mesure de la masse volumique et de la densité

La masse volumique des solutions organiques a été mesurée à l'aide d'un densitomètre (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar) à 25 et 40°C. Le densitomètre est thermostaté à la température d'analyse désirée (25°C et 40°C) puis les solutions sont injectées lentement dans l'appareil à l'aide d'une seringue. Une caméra permet de suivre le trajet de la solution et de vérifier l'absence de bulles d'air dans l'échantillon. La mesure de la masse volumique est ensuite réalisée. Après chaque mesure, l'appareil est nettoyé et séché en injectant de l'éthanol puis séché par un flux d'air. Les valeurs de la masse volumique des solutions organiques sont reportées dans le Tableau II.2 ; elles sont comprises entre 0,86 et 0,93 g/cm³ à 25°C et entre 0,85 et 0,92 g/cm³ à 40°C.

II.1.1.3. Mesure de la viscosité

La viscosité des solutions organiques a été mesurée à 25 et 40°C à l'aide d'un viscosimètre (Rheosence, Inc μ visc). Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une seringue puis injectés dans l'appareil et la mesure est ensuite réalisée. Après chaque mesure, le viscosimètre est nettoyé en y injectant de l'éthanol, puis un flux d'air afin d'éliminer les traces d'éthanol. Les valeurs de viscosité mesurées sont reportées dans le Tableau II.2 ; elles sont comprises entre 21 et 36 mPa.s à 25°C et entre 11 et 17 mPa.s à 40°C.

II.1.1.4. Dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer

La concentration d'eau dans les solutions de monoamide/H₂O et de monoamide/HNO₃(5M) a été dosée à l'aide d'un coulomètre Karl Fischer (Metrohm 831, Karl Fisher). Cette méthode est basée sur la réaction totale entre l'eau présente dans la solution organique et le diiode (I₂) en présence d'une substance tampon qui est une base (RN) selon la réaction suivante [60] :



Le coulomètre Karl Fischer est constitué d'une cellule d'électrolyse qui permet de générer directement le diiode par voie électrochimique à l'anode lors d'une réaction d'oxydation pendant le dosage de l'eau. L'appareil est constitué de deux compartiments avec deux électrodes (anode et cathode) en platine séparées par un fritté qui permet de limiter les réactions de réduction parasites susceptibles d'avoir lieu à la cathode (Figure II.1).

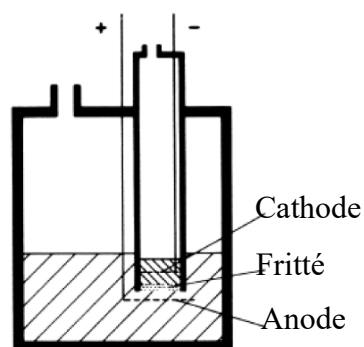


Figure II. 1 : Schéma d'une cellule de titrage par coulométrie Karl Fischer.

Après le titrage coulométrique, l'appareil indique la teneur en eau $teneur_{(H_2O)}$ (μg). La concentration d'eau ($[H_2O]_{org}$) a été calculée selon l'équation suivante :

$$[H_2O]_{org} = \frac{teneur_{(H_2O)} \times 10^{-6}}{M_{H_2O} \times V_{Monoamide}} \quad (\text{Eq.II. 3})$$

avec M_{H_2O} la masse molaire de l'eau (18,01 g/mol) et $V_{Monoamide}$ (dm^3), le volume de monoamide injecté dans la cellule Karl Fischer. Pour chaque solution de monoamide, en moyenne quatre titrages ont été effectués. Les valeurs de concentrations d'eau dosées dans les trois monoamides sont reportées dans le Tableau II.2 ; elles sont comprises entre 0,13 et 0,43 M.

II.1.1.5. Dosage acido-basique en phase organique

La concentration d'acide nitrique dans les monoamides pré-équilibrés avec les solutions aqueuses d'acide nitrique ($0,1 M < [HNO_3] < 10 M$) a été déterminée par dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0,1 M (pH-mètre Metrohm pHmeter). Ces dosages ont été réalisés après dilution d'une prise d'échantillon (100 μ L) dans une solution composée de Triton X-100 (2,5%). Le Triton ($C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10}OH$) est un tensioactif qui permet une bonne dilution des échantillons de solutions organiques en phase aqueuse. Avant le dosage, le mélange est agité pendant cinq minutes à l'aide d'un agitateur (IKA MS 3 Basic) afin de désextraire l'acide nitrique de la phase organique vers la solution aqueuse de Triton-X. Les valeurs de concentrations d'acide nitrique ($[HNO_3]_{org}$) déterminées dans les solutions de monoamide/ HNO_3 sont reportées dans le Tableau II.2 ; elles sont comprises entre 2 M et 2,53 M.

II.1.1.6. Préparation et caractéristiques des solutions de monoamides pré-équilibrés avec l'eau et l'acide nitrique 5 M

Les monoamides purs sont pré-équilibrés avec l'eau en contactant un volume égal de monoamide et d'eau dans une ampoule à décanter. Ce mélange est agité pendant 20 minutes et la phase organique est ensuite récupérée après décantation. Trois pré-équilibrages successifs à l'eau sont réalisés. Les

solutions de monoamides pré-équilibrés à l'eau sont notées monoamide/H₂O. Les solutions monoamide/H₂O sont ensuite pré-équilibrées successivement trois fois à volume égal avec une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration connue entre 0,1 M et 10 M, selon le mode opératoire précédent. Ces solutions de monoamide pré-équilibrés avec l'acide nitrique aqueux de concentration X M (X = 0,1 à 10) sont notées monoamide/HNO₃(X M). Un agitateur de type Toulemonde (AG6 Decantor Agitator, Fisher scientific) a été utilisé à une vitesse moyenne de 5 pour le pré-équilibrage des monoamides (avec H₂O et HNO₃).

Tableau II. 2 : Concentrations d'eau et d'acide nitrique en phase organique, masses volumiques (à 25°C et 40°C) et viscosités des solutions de monoamides purs et pré-équilibrées avec H₂O et HNO₃ (5M).

| [Monoamides] | Solutions | Masse volumique (g/cm ³) | | Viscosité (mPa.s) | | [H ₂ O] _{org} (M) | [HNO ₃] _{org} (M) |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------|-------------------|--------|---------------------------------------|--|
| | | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C | | |
| DEHBA 2,78 M | DEHBA | 0,8654 | 0,8549 | 21,290 | 11,045 | - | - |
| | DEHBA/H ₂ O | 0,8657 | 0,8552 | 20,863 | 10,513 | 0,30 ± 0,01 | - |
| | DEHBA/HNO ₃ (5M) | 0,9430 | 0,9311 | 59,800 | 26,800 | 0,34 ± 0,01 | 2,53 ± 0,06 |
| DEHiBA 2,76 M | DEHiBA | 0,8610 | 0,8515 | 26,285 | 12,403 | - | - |
| | DEHiBA/H ₂ O | 0,8622 | 0,8518 | 25,353 | 12,198 | 0,30 ± 0,01 | - |
| | DEHiBA/HNO ₃ (5M) | 0,9256 | 0,9143 | 45,600 | 20,800 | 0,43 ± 0,01 | 2,23 ± 0,04 |
| DEHDMBA 2,53 M | DEHDMBA | 0,8601 | 0,8496 | 36,585 | 16,658 | - | - |
| | DEHDMBA/H ₂ O | 0,8602 | 0,8498 | 35,328 | 16,525 | 0,13 ± 0,01 | - |
| | DEHDMBA/HNO ₃ (5M) | 0,9259 | 0,9139 | - | - | 0,31 ± 0,01 | 2,01 ± 0,05 |

a) Extraction de l'eau

Les valeurs de concentrations d'eau extraites (sans acide nitrique) par les trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA qui sont respectivement de 0,30 M, 0,30 M et de 0,13 M (Tableau II.2) montrent que la structure du monoamide a un impact sur l'extraction de l'eau. Le DEHDMBA extrait nettement moins d'eau que le DEHBA et le DEHiBA. Les travaux de Ferru [53] ont également montré que le DEHDMBA extrait moins d'eau que le DEHiBA et cette différence est de plus en plus marquée lorsque la concentration des extractants est importante (Tableau II.3). Les valeurs de concentrations d'eau mesurées par Ferru [53] qui sont de 0,279 M pour le DEHiBA et de 0,185 M pour le DEHDMBA (Tableau II.3) sont très proches de celles mesurées dans ce travail (0,30 M pour le DEHiBA pur et 0,13 M pour le DEHDMBA pur).

Tableau II. 3 : Masses volumiques et concentrations d'eau mesurées dans les solutions de monoamides à 25°C. Travaux de thèse de G. Ferru [53].

| Solutions | [Monoamide] _{org} (M) | Masse volumique monoamide/H ₂ O (g/cm ³) | [H ₂ O] _{org} (M) |
|-----------------------|-----------------------------------|---|--|
| DEHiBA/TPH | 2,807 | 0,8649 | 0,279 |
| DEHDMBA/TPH | 2,52 | 0,86286 | 0,185 |
| DEHDMBA/n- heptane | 2,52 | 0,8629 | 0,185 |

L'influence de la structure du N,N-dialkylamide sur l'extraction de l'eau est encore plus marquée lorsque de l'acide nitrique est co-extrait. On note dans le cas des solutions de monoamide/HNO₃(5M) que le DEHDMBA extrait légèrement moins d'eau que le DEHBA et beaucoup moins que le DEHiBA. Les concentrations d'eau mesurées dans ces solutions de monoamide/HNO₃(5M) varient dans l'ordre suivant : DEHDMBA (0,31 M) < DEHBA (0,34 M) < DEHiBA (0,43 M) (Tableau II.2). Rodrigues [56] a également observé que l'extraction de l'eau suit l'ordre suivant : DEHDMBA < DEHiBA < DEHPA (N,N-di-2-ethylhexylpropionamide) ; le DEHPA étant un N,N-dialkylamide ayant un groupement méthyle (CH₃) de moins que le DEHBA. Plusieurs auteurs ont expliqué cette baisse d'extraction de l'eau entre le DEHiBA et le DEHDMBA par le caractère lipophile des monoamides [53][56][61] et par la position de la ramification sur le groupement alkyle greffé sur le carbonyle des monoamides [53].

b) Extraction de l'acide nitrique

Les concentrations d'acide nitrique extrait par les trois N,N-dialkylamides sont comprises entre 2,53 M (DEHBA/HNO₃/(5M)) et 2,01 M (DEHDMBA/HNO₃/(5M)) et suivent l'ordre suivant : DEHDMBA < DEHiBA < DEHBA (Tableau II.2). Ces observations confirment celles de Rodrigues [56] selon lesquelles l'extraction de HNO₃ diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente ou lorsque le carbone situé en position alpha du groupement carbonyle est progressivement substitué. Selon Pathak et al. [61], ce phénomène est dû à la gêne stérique occasionnée par la substitution au niveau du groupement carbonyle.

Il faut noter que la somme des concentrations d'acide nitrique et d'eau dans les phases organiques de DEHBA, de DEHiBA et DEHDMBA respectivement de 2,87 M, 2,66 M, et 2,32 M est très proche des concentrations respectives de ligands dans ces extractants purs et qui sont de 2,78 M, 2,76 M et 2,53 M. Cela correspond à la somme des espèces $\overline{(\text{HNO}_3)}$ (monoA) et $\overline{(\text{H}_2\text{O})}$ (monoA). En effet,

ces valeurs indiquent que quasiment tous les ligands monoamides ont formé des complexes de stœchiométrie 1 : 1 avec les molécules d'eau et d'acide nitrique.

Les spectres infrarouges des solutions de DEHBA pur et de DEHBA/HNO₃(5M) sont reportés sur la Figure II.2.

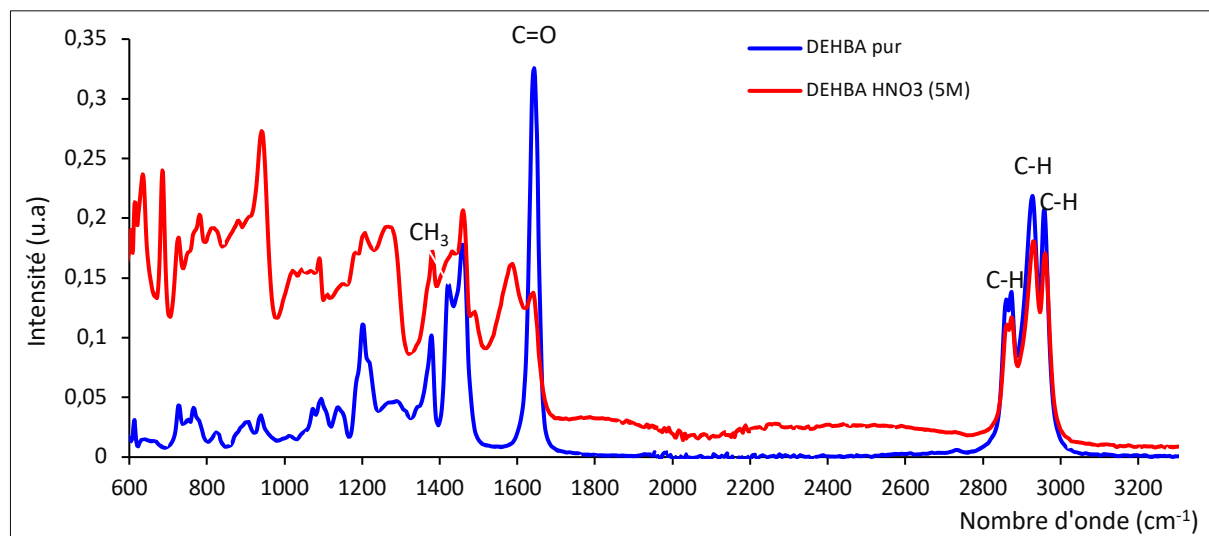


Figure II. 2 : Spectres infrarouges des solutions de DEHBA pur et de DEHBA pur pré-équilibré avec l'eau et avec une solution aqueuse d'acide nitrique 5M. Spectromètre Bruker Vertex 70.

Le spectre infrarouge du monoamide DEHBA pur (en bleu) montre la présence d'une bande à $(1650 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la vibration du groupement carbonyle (C=O) de DEHBA libre. L'intensité de cette bande diminue après extraction de l'acide nitrique au profit d'une bande qui apparaît à $(1590 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à l'interaction du groupement carbonyle (C=O) avec l'acide nitrique. Cette bande est caractéristique des complexes $\overline{(\text{HNO}_3)} (\text{DEHBA})$ et $\overline{(\text{HNO}_3)_2} (\text{DEHBA})$ [13]. On note également l'apparition d'une bande à 943 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison N-O-H de l'acide nitrique, ce qui montre que l'acide est présent dans la phase organique sous une forme moléculaire. Les bandes qui sont situées entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation des liaisons C-H des groupes CH₂ et CH₃, et ne sont donc pas modifiées.

II.1.1.7. Préparation et caractérisation des solutions de DEHBA pré-équilibré avec l'acide nitrique (0,1 M à 10 M)

Dans le cadre de l'étude du plutonium, le DEHBA a été contacté à des solutions aqueuses d'acide nitrique de différentes concentrations (variant de 0,1 M à 10 M). Le Tableau II.4 regroupe les valeurs de concentrations d'eau et d'acide nitrique extraits dans les phases organiques.

Tableau II. 4 : Concentrations d'eau et d'acide nitrique dans les solutions de DEHBA pré-équilibrées avec HNO₃ à des concentrations variables et rapport de la concentration d'acide nitrique par rapport à la concentration de DEHBA ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{DEHBA}]$).

| $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (M) | $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ (M) | $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{DEHBA}]$ | $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}$ (M) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| 0,1 | 0,07 ± 0,01 | 0,03 | / |
| 1,82 | 1,14 ± 0,04 | 0,41 | 0,12 ± 0,05 |
| 3 | 1,52 ± 0,04 | 0,55 | / |
| 5 | 2,53 ± 0,06 | 0,91 | 0,34 ± 0,01 |
| 10 | 4,34 ± 0,07 | 1,56 | / |

La variation de la concentration d'acide nitrique extrait dans le DEHBA en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse est reportée sur la Figure II.2.

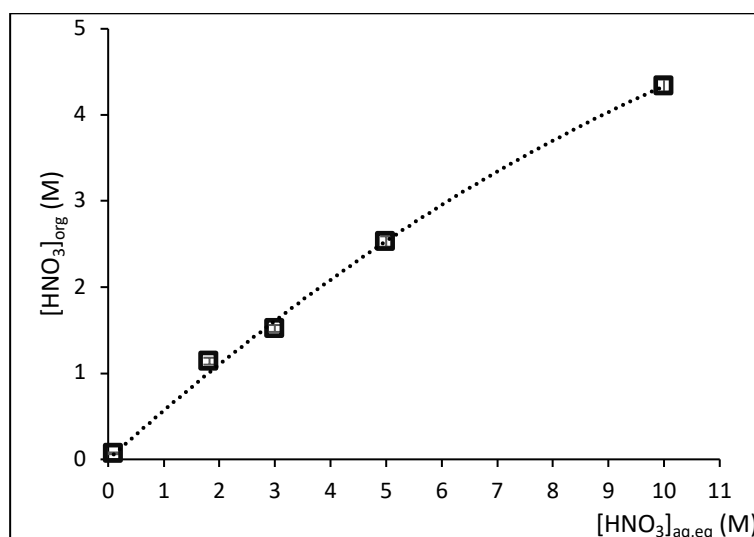


Figure II. 3 : Variation de l'acidité dans la phase organique DEHBA pur ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$) en fonction de la concentration de l'acide nitrique aqueux à l'équilibre ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq,eq}}$) ; T = 25°C.

Comme on peut l'observer sur la Figure II.3, l'acidité de la phase organique ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$) augmente avec la concentration d'acide nitrique aqueux. Cette évolution est similaire à celle observée par Miguiditchian et al. [20] sur l'extraction de HNO₃ par le DEHBA dilué à 0,52 M dans le TPH où l'acidité du milieu organique augmente avec la concentration de l'acide nitrique aqueux jusqu'à une concentration de 8 M.

II.1.1.8. Préparation des solutions de cérium

La majorité des solutions a été obtenue par dissolution d'un sel de nitrate d'ammonium de cérium(IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{IV})(\text{NO}_3)_6]$ ou de nitrate de cérium(III) hexahydraté $[\text{Ce}(\text{III})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. La dissolution a été réalisée dans la cellule électrochimique thermostatée à 25°C. Il a été observé pour le sel de cérium(IV) (pour $[\text{Ce}(\text{IV})]_{\text{org}} > 0,01 \text{ M}$), la présence d'un précipité blanc qui est probablement du nitrate d'ammonium. Le temps maximal de dissolution du sel de cérium(IV) est d'environ 4 heures. La cinétique de dissolution du sel de cérium(III) est beaucoup plus lente, de l'ordre de 12 heures. Comme il a été observé que la température augmentait la cinétique de dissolution des sels ainsi que leur solubilité, la température de dissolution a été augmentée à 40°C. Cependant, après le refroidissement de ces solutions, un précipité est observé. Néanmoins, la présence de ce précipité n'a pas d'influence sur la concentration du cérium dans les phases organiques, ni sur les résultats des mesures électrochimiques. Le temps d'agitation a donc varié de 15 minutes à plusieurs heures selon les conditions (monoamide, température, sel de cérium utilisé, etc.).

Certaines solutions ont été obtenues par extraction liquide-liquide de cérium(IV) à partir de solutions aqueuses d'acide nitrique 5 M. Pour préparer ces solutions, les phases organiques pré-équilibrées (monoamide/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$) sont contactées à une solution aqueuse de cérium(IV) ($[\text{Ce}(\text{IV})]_{\text{aq}} \approx 15 \text{ mM}$) en milieu nitrique 5M dans une ampoule à décanter et agitées pendant 20 minutes. Le mélange est ensuite centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse Biofuge Primo Heraeus pendant 5 minutes et la phase organique chargée en cérium(IV) est séparée de la phase aqueuse.

Dosage du cérium par ICP-OES

Dans le cas des solutions obtenues par extraction liquide-liquide, le partage du cérium(IV) dans les différentes phases (aqueuse et organique) a été déterminé par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Optima 8300DV Perkin Elmer (double visée : visée axiale et visée radiale). Cette technique consiste à mesurer la concentration d'un élément d'intérêt à l'état de trace ou à des concentrations élevées dans un milieu. La calibration de l'appareil et le réglage des longueurs d'onde correspondant à l'élément d'intérêt (cérium) sont réalisés en amont. L'appareil est étalonné avec des solutions aqueuses nitrique de cérium ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0,3 \text{ M}$) de concentrations respectives en cérium de 1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L et une droite d'étalonnage est déterminée. Les solutions analytiques sont diluées avec une solution aqueuse d'acide nitrique 0,3 M pour que les concentrations en cérium des échantillons à analyser soient les plus faibles possibles et comprises entre 0 et 20 mg/L. Le scandium est ajouté à chaque échantillon (à 5mg/L) en tant qu'« étalon interne » pour vérifier qu'il n'y ait pas d'effet de matrice ou de problème de nébulisation. Cet élément a été choisi car il n'interfère pas avec les autres éléments et il n'est pas présent dans le combustible

nucléaire irradié. L'appareil est doté d'une pompe qui aspire les solutions analytiques et d'un passeur d'échantillons. Les échantillons sont donc aspirés et envoyés dans un plasma constitué d'argon à haute température (entre 4000 et 6000 K) dans lequel ils sont ionisés. Les atomes des éléments d'intérêts (cérium et scandium) sont excités à l'intérieur du plasma. Le retour à l'état fondamental provoque l'émission des photons de longueurs d'onde caractéristiques de cet élément. Seules les solutions aqueuses sont analysées par ICP-OES ; les phases organiques après extraction du cérium ne sont pas dosées directement. En effet, le cérium est d'abord désextrait des phases organiques vers des phases aqueuses d'acide nitrique faiblement concentrées (0,1 M). Ces solutions aqueuses dites « phases aqueuses de désextraction » sont ensuite dosées en faisant l'hypothèse que la totalité du cérium est désextraite.

II.1.1.9. Préparation des solutions de plutonium

La préparation des solutions de plutonium au degré d'oxydation +IV a été réalisée en boîte à gants compte-tenu de sa radiotoxicité. Les solutions organiques ont été obtenues par extraction liquide-liquide du plutonium(IV) à partir de plusieurs solutions aqueuses de Pu(IV)/HNO₃ à différentes concentrations d'acide nitrique aqueux (1,8 M, 3 M et 5 M). Le protocole expérimental consiste à extraire le plutonium(IV) par contact de la phase aqueuse ($[Pu(IV)]_{aq} = 15 \text{ mM}$ ou 30 mM ; $[HNO_3]_{aq} = 1,8 \text{ M}$, 3 M ou 5 M) avec la phase organique (constituée du DEHBA pur pré-équilibré avec HNO₃ à la concentration de l'étude) dans une ampoule à décanter. Le mélange est agité manuellement pendant 20 minutes puis est laissé décanter durant 15 minutes et enfin séparé.

Mesures de spectrophotométrie UV-Visible

Des spectres visibles des solutions aqueuses avant et après extraction et des solutions organiques sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de la marque Shimadzu 3101UVPC (UV-Vis-NIR). Les spectres visibles de la solution mère de plutonium et des solutions aqueuses avant et après extraction de Pu(IV) sont reportés sur la Figure II.4. Aucune bande caractéristique du plutonium n'a été observée (en dessous du seuil de détection) sur le spectre de la solution aqueuse d'acidité 5 M après contact avec la phase organique, ce qui indique l'extraction quasi-totale de plutonium(IV) par le DEHBA (Figure II.4b).

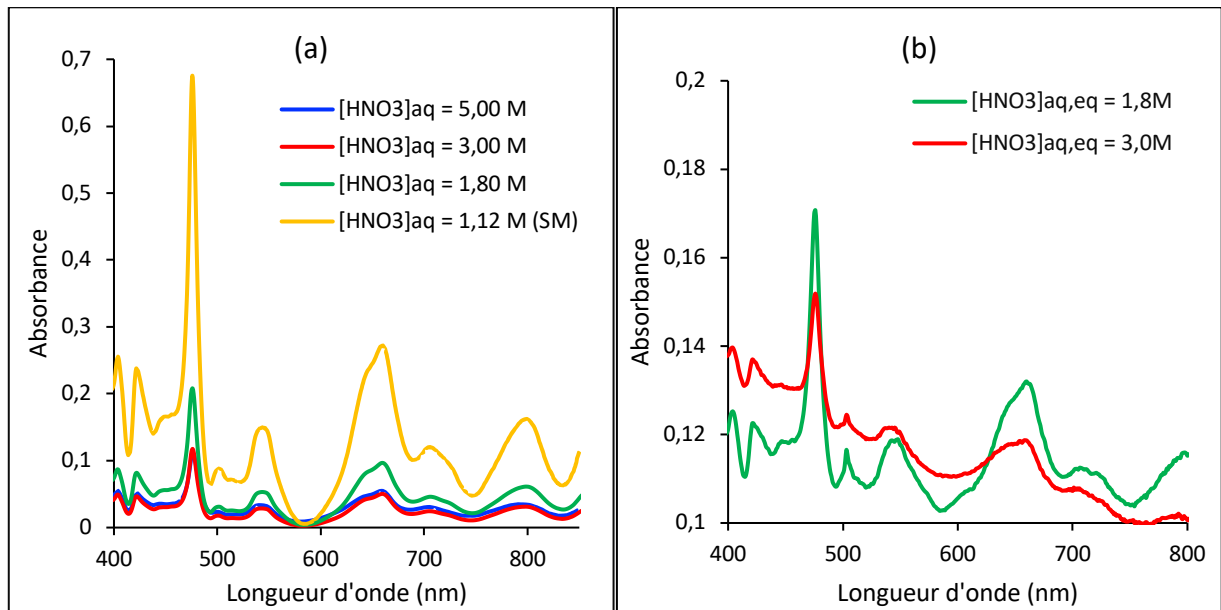


Figure II. 4 : Spectres visibles du plutonium(IV) en phase aqueuse (a) avant extraction ; (b) après extraction. Trajet optique : 1 cm ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,8 \text{ M}$ et 3 M) et $0,2 \text{ cm}$ ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$).

- Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,12 \text{ M}$, 3 M et 5 M , $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} = 15 \text{ mM}$
- Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,18 \text{ M}$, $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} = 30 \text{ mM}$
- SM = Solution Mère

Les spectres visibles de Pu(IV) dans les solutions organiques correspondant aux trois acidités aqueuses $1,8 \text{ M}$, 3 M et 5 M (soit $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$, $1,52 \text{ M}$ et $2,53 \text{ M}$) sont reportés sur la Figure II.5. La concentration de Pu(IV) extrait dans la phase organique est calculée par bilan matière entre la concentration de Pu(IV) mesurée dans les phases aqueuses initiale et à l'équilibre (Tableau II.5).

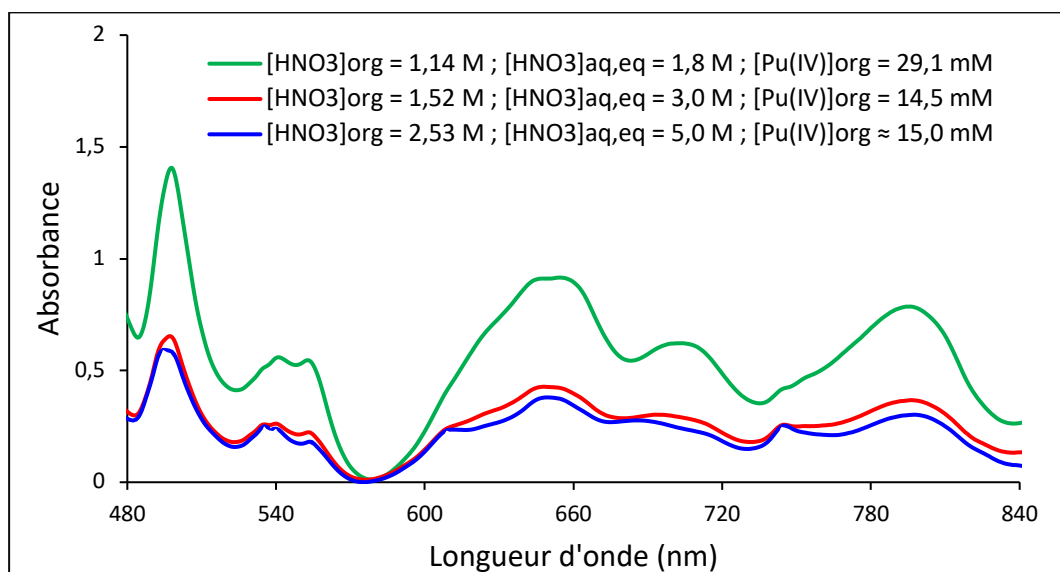


Figure II. 5 : Spectres visibles de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA aux concentrations d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$) de $1,14 \text{ M}$, $1,52 \text{ M}$ et $2,53 \text{ M}$; trajet optique = 1 cm .

Tableau II. 5 : Concentrations de plutonium dans les phases aqueuses initiales ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini,cal}}$), dans les phases aqueuses à l'équilibre ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{eq,mes}}$) et dans les phases organiques DEHBA ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}^{\text{cal}}$) aux différentes concentrations d'acide nitrique calculées et mesurées par spectrophotométrie UV-visible.

| $\frac{[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}}{[\text{HNO}_3]_{\text{org}}}$ (M) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini,cal}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini,mes}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,eq}}^{\text{mes}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}^{\text{cal}}$ (mM) |
|---|--|--|---|---|
| 1,8 / 1,14 | 30 | 30,2 | 0,9 | 29,3 |
| 3,0 / 1,52 | 15 | 15,5 | 0,45 | 14,5 |
| 5,0 / 2,53 | 15 | 15 | 0,08* | 14,92 |

- $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini,cal}}$: $[\text{Pu(IV)}]$ dans la phase aqueuse initiale calculée
- $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini,mes}}$: $[\text{Pu(IV)}]$ dans la phase aqueuse initiale mesurée
- $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,eq}}^{\text{mes}}$: $[\text{Pu(IV)}]$ dans la phase aqueuse après extraction
- $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}^{\text{cal}}$: $[\text{Pu(IV)}]$ dans la phase organique après extraction

* Concentration mesurée par spectroscopie alpha

Mesures de spectrométrie alpha

Un spectromètre compteur alpha de la marque CANBERRA a été utilisé pour les mesures. L'étalonnage en énergie de l'appareil est réalisé grâce à une source étalon (CERCA LEA) présentant trois pics (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm). Les solutions sont préparées en boîte à gant en réalisant des dilutions de sorte que l'activité soit comprise entre 1000 Bq/mL et 20000 Bq/mL. Les phases aqueuses de plutonium(IV) sont diluées dans une solution d'acide nitrique 1 M et les phases organiques de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ dans le O-xylène (Fluka Chemika). Pour chaque échantillon, 10 μL de solution sont déposés sur des disques en inox puis progressivement séchés puis calcinés au moyen de deux épi-radiateurs afin de déposer le plutonium sur les disques par évaporation. Les disques sont ensuite placés dans la chambre à vide du spectromètre puis analysés. Trois dépôts ont été réalisés pour chaque échantillon et l'activité moyenne résulte du comptage de ces trois dépôts. La solution de plutonium utilisée est multi-isotopique avec une fraction majeure de l'isotope ^{239}Pu (95,770%).

Pour confirmer les valeurs obtenues par spectrophotométrie visible, des mesures de spectrométrie alpha ont été réalisées sur toutes les solutions aqueuses nitriques avant et après extraction du plutonium(IV) et sur les solutions organiques (Tableau II.6). Les résultats des mesures de spectrophotométrie visible et de spectroscopie alpha reportés dans les Tableau II.5 et Tableau II.6 sont proches.

Tableau II. 6 : Concentrations de plutonium dans les phases aqueuses initiale et à l'équilibre et dans les phases organiques aux différentes concentrations d'acide nitrique déterminées par spectrométrie alpha.

| $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} / [\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ (M) | $\text{Pu(IV)}_{\text{aq}}^{\text{ini,mes}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{eq}}$ (mM) | $k_{(\text{Pu})}^{\text{d}}$ |
|---|--|--|---|------------------------------|
| 1,8 / 1,14 | $28,7 \pm 0,02$ | $32,4 \pm 0,01$ | $1,2 \pm 0,01$ | 27 |
| 3,0 / 1,52 | $18,4 \pm 0,02$ | $15,29 \pm 0,01$ | $0,19 \pm 0,01$ | 80,6 |
| 5,0 / 2,53 | $14,3 \pm 0,02$ | $15,09 \pm 0,01$ | $0,08 \pm 0,01$ | 178,04 |

II.2. Méthodologie

II.2.1. Dispositif électrochimique

Le comportement électrochimique du cérium a été étudié dans les trois monoamides pré-équilibrés avec l'eau et l'acide nitrique 5 M ((DEHBA/HNO₃(5M), DEHiBA/HNO₃(5M) et DEHDMBA/HNO₃(5M)) par voltampérométrie cyclique dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes thermostatée (Tacussel) (Figure II.5). Un ministat Huber Compatible control est utilisé pour imposer la température des solutions (25°C et 40°C). La chute ohmique du potentiel est compensée par le potentiostat "VoltaLab PST50" Radiometer Analytical (Figure II.6) à l'aide du logiciel "Voltmaster 4" par le « mode dynamique ». En effet, le potentiostat propose plusieurs modes de correction de la chute ohmique du potentiel ; celui permettant de la corriger directement pendant le tracé des voltampérogrammes cycliques est le « mode dynamique ». Les détails sur l'exploitation des voltampérogrammes cycliques sont reportés dans l'Annexe 2.

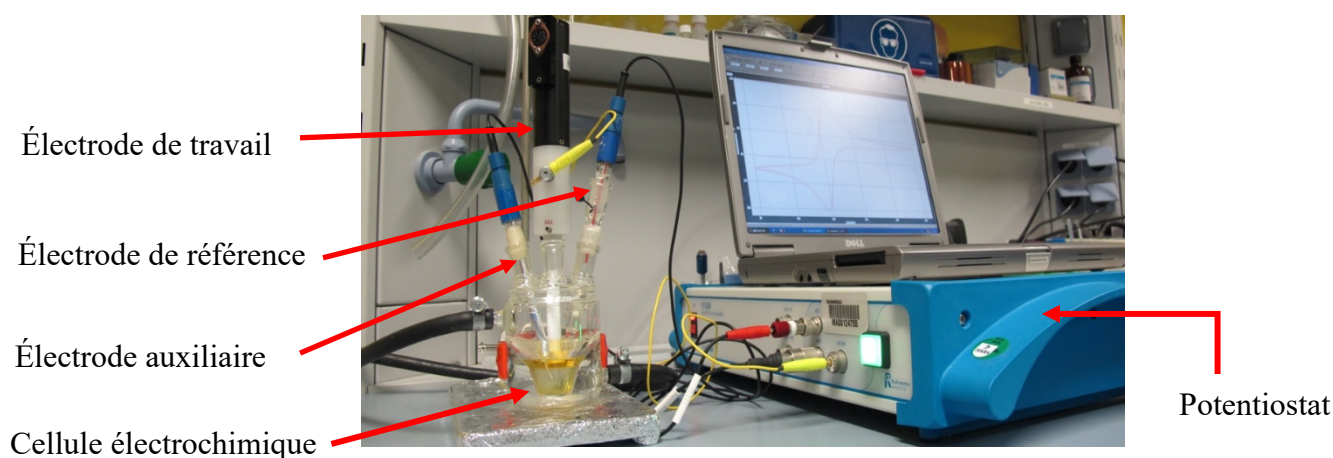


Figure II. 6 : Schéma du dispositif expérimental.

Le comportement électrochimique du plutonium est étudié dans le DEHBA à plusieurs acidités (DEHBA/HNO₃(XM)) par voltampérométrie cyclique dans une cellule électrochimique thermostatée. Toutes ces mesures sont réalisées en boîte à gants (BàG). La chute ohmique est directement compensée pendant le tracé des voltampérogrammes cycliques en « mode dynamique » par le potentiostat "VoltaLab PST50" Radiometer Analytical, à l'aide du logiciel " Voltmaster 4 ", comme dans le cas de l'étude du cérium en inactif. Le potentiostat est installé à l'extérieur de la boîte à gants. Les trois électrodes utilisées pour les mesures de voltampérométrie cyclique sont à l'intérieur de la boîte à gants et sont connectées au potentiostat (à l'extérieur) par des câbles.

II.2.1.1. Choix de l'électrolyte support

Le sel de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu₄NBF₄) a été testé comme électrolyte support dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique du cérium dans le DEHBA. Le sel a été dissout dans des solutions de Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) et dans la solution de DEHBA/HNO₃(5M) contenue dans l'allonge. Il a été observé que pour la concentration de 0,1 M, ce sel était très peu soluble dans les solutions DEHBA/HNO₃(5M) et un dépôt de précipité blanc a été observé au niveau du fritté de l'allonge. Toutefois, ce précipité n'a pas été caractérisé. Concernant la conductivité du milieu, aucune amélioration n'a été observée. En effet, la résistance du milieu mesurée par le potentiostat n'a pas varié pour certaines des expériences réalisées et elle a augmenté pour d'autres. L'utilisation du sel d'électrolyte support (Bu₄NBF₄) non soluble dans le milieu DEHBA/HNO₃ n'a donc pas contribué à l'amélioration de la conductivité du milieu. Les autres sels d'électrolyte support n'ont pas été testés dans les monoamides car ces derniers sont des milieux non dissociants.

II.2.1.2. Choix des électrodes

Une électrode « Radiometer EDI101 Rotating Disc » a été utilisée comme électrode de travail. Plusieurs embouts de carbone vitreux (CVJ) de diamètre 3 mm ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ont été utilisés. Une électrode de platine (Tacussel) constituée d'un fil de platine implantée dans une structure de verre surmontée d'un dispositif de connexion a été utilisée comme électrode auxiliaire. Enfin, une électrode au calomel saturé (ECS) a été utilisée comme électrode de référence.

a) L'électrode de référence

L'électrode de référence au calomel saturé (ECS) (Radiometer Analytical B40AC10) a été choisie sur la base de résultats précédents [4][5] en milieu organique extractant TBP. Le potentiel de référence de l'électrode ECS a régulièrement été vérifié par des solutions tampons redox (Hamilton Redox Buffer $+271 \pm 5 \text{ mV}$ et $+475 \pm 5 \text{ mV}$; Ag/AgCl, 3M KCl) avant les mesures de voltampérométrie

cyclique. Au cours de cette étude, deux configurations ont été utilisées, soit l'immersion de l'électrode de référence dans la solution, soit l'utilisation d'un pont électrolytique entre l'électrode de référence et la solution. Ce pont électrolytique a été utilisé afin de protéger la solution de cérium/monoamides/ HNO_3 (5M) de toute contamination par la solution de KCl saturé de l'électrode de référence. Il est constitué d'une allonge munie d'un fritté de verre à son extrémité et contient le milieu d'étude (monoamide/ HNO_3 (5M)). Toutefois, avec la présence de ce pont électrolytique, la résistance électrique du milieu analytique mesurée par le potentiostat est très importante, ce qui entraîne la déformation ou une faible répétabilité des voltampérogrammes cycliques enregistrés. Cette résistance électrique importante résulte de la présence de différentes jonctions liquides dans le système électrochimique. En effet, les systèmes électrochimiques comprenant des électrodes immergées dans différents électrolytes ne sont pas à l'équilibre car il existe une interface entre ces solutions appelées « jonction liquide » qui est le siège d'un processus de transport de masse conduisant à mélanger les solutés. Si les solutions ne sont pas initialement les mêmes, cette jonction liquide n'est pas à l'équilibre car des flux de masse se produisent continuellement à travers elle. C'est le cas du système composé par l'électrode de référence ECS (contenant une solution de KCl, 3 M) et les solutions de monoamide/ HNO_3 (5M). Seuls les résultats obtenus avec la première configuration, c'est-à-dire lorsque l'électrode de référence est immergée directement dans la solution analytique sont présentés dans ce travail (chapitres 3 et chapitre 4).

b) L'électrode de travail

Le carbone vitreux (CVJ, Tacussel) a été choisi comme matériau d'électrode car il présente une bonne stabilité chimique vis-à-vis des milieux agressifs [4][7][62]. Cinq embouts de carbone vitreux ont été utilisés (notés CVJ(x) ; x = 1 à 5). Le choix du carbone vitreux s'explique également par le fait que les matériaux d'électrode plus classiques tels que l'or et le platine n'ont montré aucune électroactivité (Pt) du cérium dans les monoamides/ HNO_3 (5M) ou une passivation rapide (Au) lors des études préliminaires. Dans le cas de l'étude du plutonium dans le DEHBA, aucune électroactivité du couple Pu(IV)/Pu(III) n'a été observée sur l'électrode d'or. En revanche, des pics caractéristiques de la réduction de l'acide nitrique sur une électrode d'or ont été observés. À titre d'exemple, des voltampérogrammes cycliques du cérium dans le DEHiBA/ HNO_3 (5M) et du plutonium dans le DEHBA à une électrode d'or sont reportés dans l'*Annexe 6*. Enfin, le graphite qui est connu comme un matériau rapidement corrodé dans les milieux comme le TBP pré-équilibré avec HNO_3 (5M) n'a pas été utilisé [4]. Pour ces mêmes raisons, les ultramicroélectrodes (UME) n'ont pas pu être utilisées dans les monoamides/ HNO_3 (5M) car celles qui sont disponibles commercialement sont le plus souvent sous forme de carbone graphite, d'or ou de platine.

i) Traitement de surface de l'électrode de carbone vitreux

Au cours de cette étude, il a été observé que le carbone vitreux qui est connu comme un matériau inerte et stable dans les milieux agressifs se passivait pendant des mesures électrochimiques. La passivation de la surface d'électrode se manifestait par des pics d'oxydation et de réduction très peu intenses et parfois des voltampérogrammes totalement déformés. La surface de l'électrode a donc dû être fréquemment polie à l'aide des papiers abrasifs « coarse polishing pad » et « Emery polishing paper (UF800) » (ALS Co, LTD) en réalisant des mouvements circulaires répétitifs et séchée à l'aide de l'éthanol. Quelques fois, la surface de l'électrode est polie avec une pression plus élevée exercée sur l'embout de carbone vitreux pendant les mouvements circulaires réalisés afin de renouveler considérablement la surface du carbone vitreux, il s'agit de l'abrasion.

ii) Caractérisation de l'état de surface des électrodes : étude du système ferrocène dans l'acétonitrile

Le système électrochimique du ferrocène, qui est un système de référence, (Eq. II.3) a été étudié, pour vérifier le bon fonctionnement du dispositif expérimental, pour vérifier l'électrode de référence et pour vérifier l'état de surface de l'électrode de travail en carbone vitreux.



La Figure II.7 présente des voltampérogrammes cycliques d'une solution de ferrocène (Fc^+/Fc ; 5 mM) dans l'acétonitrile (ACN) en présence d'un sel de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4 0,1 M) à une électrode de carbone vitreux ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) à plusieurs vitesses de balayage de potentiel. Comme le montre la Figure II.7a, les potentiels des pics anodiques et cathodiques ne varient que très légèrement avec la vitesse de balayage du potentiel. La différence de potentiel (ΔE_p) augmente avec la vitesse de balayage du potentiel (de $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ à $v = 50 \text{ mV/s}$ à $\Delta E_p = 110 \text{ mV}$ à $v = 250 \text{ mV/s}$). Nikos G. [63] a également observé une légère augmentation des potentiels de pics anodiques et une légère diminution des potentiels de pics cathodiques et par conséquent, une augmentation de la différence de potentiel avec la vitesse de balayage du potentiel (jusqu'à 96 mV à $v = 200 \text{ mV/s}$) dans l'acétonitrile en présence de tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6 ; 0,1M) à $T = 25^\circ\text{C}$. Concernant la demi-somme des potentiels, on observe qu'elle est constante quelle que soit la vitesse de balayage et sa valeur moyenne est de $E_{p/2m} = 0,402 \text{ V/ECS}$. Cette valeur est peu différente de celle mesurée dans le même milieu mais en présence du sel TBAPF_6 qui est de $0,415 \text{ V/Ag/AgCl (KCl sat.)}$, soit $0,370 \text{ V/ECS}$ [64]. Cette différence entre ces deux valeurs du potentiel redox du couple Fc^+/Fc est faible et de $+32 \text{ mV}$ même s'il est connu que le sel d'électrolyte peut avoir une influence sur les réactions se produisant à l'électrode [43][45].

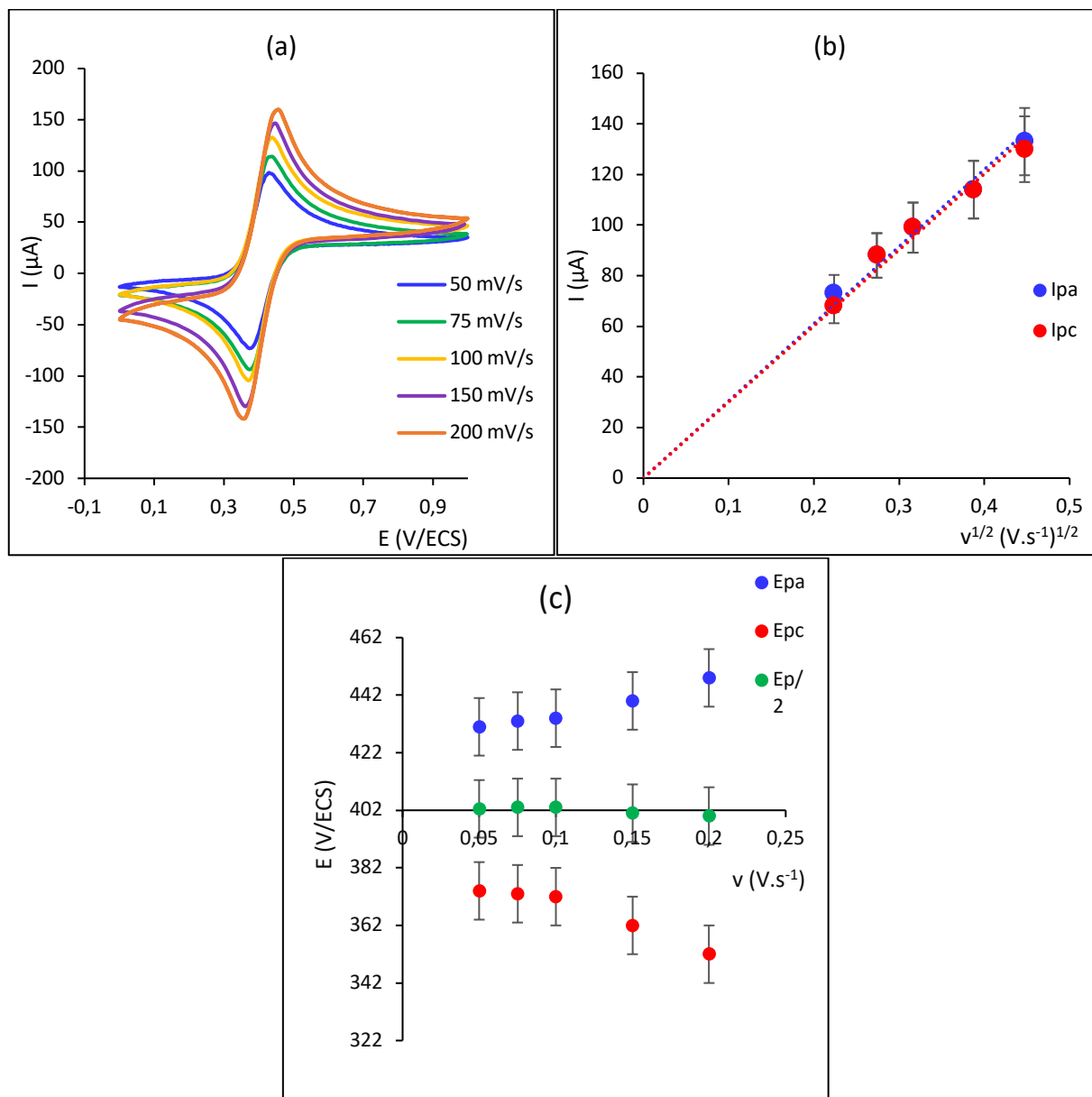


Figure II. 7 : (a) Voltampérogrammes cycliques du ferrocène ($[\text{Fc}] = 5,1 \text{ mM}$) dans l'acétonitrile en présence du tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4 $0,1 \text{ M}$) ; (b) Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) ; (c) Variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(2) ; $A = 0,07 \text{ cm}^2$; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique $R = (0,2 \pm 0,02) \text{ k}\Omega$.

Estimation de la surface active de l'électrode

Dans une seconde étape, la variation linéaire de l'intensité du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (Figure II.7b) a été utilisée pour déterminer la surface active de l'électrode de travail, et ainsi évaluer l'activation de l'électrode selon le traitement réalisé. Pour ce faire, l'équation de Randles-Sevcik (Eq.II.4) a été utilisée en considérant différentes

valeurs de coefficient de diffusion du ferrocène (5 mM) dans l'acétonitrile issus de la littérature : $D_{Fc}^{diff(1)} = 2,76 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Pt ; A = 0,02 cm² ; NBu₄PF₆ 0,1M) [63] ; $D_{Fc}^{diff(2)} = 1,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (CVJ ; A = 0,24 cm² ; NBu₄PF₆ 0,1 M) [64] et $D_{Fc}^{diff(3)} = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (CVJ ; A = 0,2 cm² ; TEAP 0,1 M) [65].

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad (\text{Eq.II. 5})$$

avec « I_p » l'intensité de pic, « F » la constante de Faraday (96485,4 C), « R » la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), « T » la température (K), « n » le nombre d'électron échangé, « A » l'aire de l'électrode (cm²), « C_O^* » la concentration de l'oxydant (mol.cm⁻³) et « v » la vitesse de balayage du potentiel (V.s⁻¹). La surface active moyenne des embouts a été estimée en faisant la moyenne de chacune des valeurs de surface active calculées. Le rendement d'activation de l'électrode a été calculé en effectuant le rapport de la surface active (calculée) et de la surface géométrique (l'aire) des embouts de carbone vitreux (Aire = 0,07cm²) (Eq.II. 6). Les résultats sont reportés dans le Tableau II.7.

$$\text{Rendement d'activation (\%)} = \frac{\text{Surface active}}{\text{Surface géométrique}} \times 100 \quad (\text{Eq.II. 6})$$

Comme le montrent les valeurs reportées dans le Tableau II.7, le rendement d'activation de la surface des embouts varie de 14% pour l'embout non poli à 85% pour les embouts polis et/ou abrasés. Ces valeurs montrent que les polissages et abrasions ne permettent pas d'éliminer totalement de façon systématique les couches passivantes présentes à la surface des électrodes. Le rendement d'activation de la surface de l'électrode par polissage ou par abrasion varie entre 66% et 85%. Ce faible rendement d'activation et sa variation selon les différents traitements pourrait justifier certaines très faibles valeurs de courant obtenues avec le cérium dans les monoamides malgré les polissages et abrasions de l'électrode. Cela peut également expliquer les valeurs de courants différentes obtenues avec une même solution de monoamide, avec des embouts CVJ différents ou avec le même embout à des jours différents ou entre deux polissages comme il sera décrit ultérieurement.

Tableau II. 7 : Valeurs des intensités de courant de pic cathodique, de la surface active et du rendement d'activation calculées pour les embouts de carbone vitreux ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) à partir des valeurs de coefficient de diffusion du ferrocène issus de la littérature $D = 1,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (NBu_4PF_6 0,1 M) ; $D = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (TEAP 0,1M) ; $2,76 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (NBu_4PF_6 0,1M).

| Embout | Traitement de surface | [Fc] (mM) | $ I_{pc} $ (v =100mV/s) | D ($\times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) littérature | Surfaces actives calculées | Surfaces actives moyenne | Rendement d'activation (%) |
|--------|---|-----------|-------------------------|---|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| CVJ(1) | Polissage | 5 | 90 | 1,40 | 0,06 | $0,05 \pm 0,01$ | 66 |
| | | | | 2,30 | 0,04 | | |
| | | | | 2,76 | 0,04 | | |
| CVJ(2) | Pas de polissage | 5,2 | 21 | 1,40 | 0,01 | $0,01 \pm 0,002$ | 14 |
| | | | | 2,30 | 0,01 | | |
| | | | | 2,76 | 0,01 | | |
| CVJ(1) | Abrasion | 5 | 110 | 1,40 | 0,07 | $0,06 \pm 0,01$ | 80 |
| | | | | 2,30 | 0,05 | | |
| | | | | 2,76 | 0,05 | | |
| CVJ(2) | Polissage 3 jours avant les mesures | 5,2 | 120 | 1,40 | 0,07 | $0,06 \pm 0,01$ | 85 |
| | | | | 2,30 | 0,06 | | |
| | | | | 2,76 | 0,05 | | |
| CVJ(1) | Abrasion, polissage (avec HNO_3 (10M)) | 6,75 | 133 | 1,40 | 0,06 | $0,05 \pm 0,01$ | 71 |
| | | | | 2,30 | 0,05 | | |
| | | | | 2,76 | 0,04 | | |
| CVJ(1) | Polissage (avec HNO_3 (10M)) | 6,75 | 147 | 1,40 | 0,07 | $0,06 \pm 0,01$ | 80 |
| | | | | 2,30 | 0,05 | | |
| | | | | 2,76 | 0,05 | | |
| CVJ(1) | Polissage | 5,1 | 99 | 1,40 | 0,06 | $0,05 \pm 0,01$ | 71 |
| | | | | 2,30 | 0,05 | | |
| | | | | 2,76 | 0,04 | | |

La surface active de l'électrode de carbone vitreux a également été estimée à partir de l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans TBP/ HNO_3 (5M) ; l'électrode de référence utilisée a aussi été vérifiée. Les résultats sont reportés dans l'Annexe 3.

II.2.1.3. Détails sur les mesures de voltampérométrie dans les N,N-dialkylamides

a) Choix de la technique électrochimique

Deux techniques expérimentales ont été utilisées dans ce travail ; il s'agit de la voltampérométrie cyclique et de la voltampérométrie hydrodynamique. La voltampérométrie cyclique est essentiellement la technique qui a permis d'obtenir des résultats exploitables dans les différents milieux étudiés comme il sera observé dans les *chapitre III* et *chapitre IV*. La voltampérométrie hydrodynamique a été également utilisée pour l'étude des couples redox Ce(IV)/Ce(III) et Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA. Comme il sera montré dans le *chapitre III*, les résultats ne sont pas

exploitables dans le cas du cérium. Cette technique n'a donc pas été utilisée pour la suite de l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les deux autres monoamides (DEHiBA et DEHDMBA) qui sont plus visqueux et plus résistifs. Dans le cas de l'étude du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA, les résultats ne sont également pas exploitables.

b) Courant résiduel et fenêtre électrochimique

Des mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans les solutions de monoamide/HNO₃ contenant ou pas l'électrolyte support (Bu₄NBF₄) afin de déterminer la fenêtre de potentiels et d'estimer le courant résiduel. Cette fenêtre électrochimique s'étend de -2 V/ECS à 3 V/ECS. Le couple redox Ce(IV)/Ce(III) peut donc y être étudié sans qu'il n'y ait une oxydation ou une réduction du solvant.

c) Potentiel d'abandon

Dans chaque solution contenant l'espèce électroactive, le potentiel d'abandon encore appelé « potentiel à courant nul » (E_0) ou encore potentiel à circuit ouvert (Open Circuit Potential, OCP) est mesuré. Ce potentiel varie selon le cation métallique présent dans le milieu (cérium ou plutonium), selon la nature du N,N-dialkylamide (DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA), selon la température (25 ou 40°C) ou selon l'acidité du milieu (dans le cas des solutions Pu(IV)/DEHBA/HNO₃). Il est compris entre 0,7 et 1,2 V/ECS pour les solutions Ce/monoamide/HNO₃(5M) et entre 0,6 et 0,9 V/ECS pour les solutions Pu(IV)/DEHBA/HNO₃.

d) Acquisition des voltampérogrammes

Pour l'acquisition des voltampérogrammes cycliques, le potentiel à courant nul (E_0) représente le potentiel initial (E_i). Selon le degré d'oxydation du cation dans le monoamide, le balayage « aller » du potentiel est vers la borne où se produit la réaction souhaitée. C'est-à-dire que le balayage « aller » du potentiel est vers la réduction de Pu(IV) et de Ce(IV) en solution ou vers l'oxydation de Ce(III). Le balayage « retour » se fait dans le sens inverse. Les voltampérogrammes cycliques sont enregistrés dans le sens suivant :

- Potentiel initial (E_i) \approx potentiel d'abandon (E_0)
- Potentiel E_1 : pour Pu(IV) et Ce(IV) \rightarrow sens de réduction ; pour Ce(III) \rightarrow sens d'oxydation
- Potentiel E_2 : pour Pu(IV) et Ce(IV) \rightarrow sens d'oxydation ; pour Ce(III) \rightarrow sens de réduction
- Potentiel final $E_3 \approx$ potentiel d'abandon (E_0)

e) Gammes des vitesses de balayage de potentiel

Les voltampérogrammes cycliques (CVs) sont enregistrés à des vitesses de balayage du potentiel comprises entre 25 et 300 mV/s. La vitesse maximale de 300 mV/s a été imposée car à ces vitesses de balayage des potentiels élevées, l'intensité du courant capacitif augmente plus rapidement et la mesure des courants faradiques devient plus difficile. Quelques voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à des vitesses de balayage de potentiel inférieures à 25 mV/s, mais dans ces cas, les intensités de courant sont faibles, le rapport signal/bruit et les incertitudes sur les mesures sont importants. Plus particulièrement dans le cas de l'étude du plutonium dans le DEHBA, certains voltampérogrammes cycliques sont enregistrés à une vitesse de balayage maximale de 500 mV/s.

f) Intensité et densité de courant

Au cours de cette étude, la rugosité de l'électrode de travail de carbone vitreux est considérée comme égale à 1 ; c'est-à-dire que la surface active de l'électrode est considérée comme son aire géométrique ($A = 0,07 \text{ cm}^2$). Ainsi, la densité de courant ($j = \frac{I}{A}$) mesurée par le potentiostat est directement considérée comme l'intensité de courant (I).

II.2.1.4. Effet de l'âge des solutions sur les voltampérogrammes cycliques

L'âge des solutions ne semble pas avoir d'effet sur les résultats expérimentaux. Des expériences réalisées avec des solutions de plus de 120 jours dans le cas du cérium et 68 jours dans le cas du plutonium ont montré des résultats similaires à ceux obtenus avec des solutions fraîches. Cela montre que les solutions utilisées sont restées stables dans le temps vis-à-vis de l'hydrolyse et de la radiolyse. Les détails sur les conditions expérimentales sont reportés dans l'*annexe 1*.

II.2.2. Étude du ferrocène dans le DEHBA

Le couple redox Fc^+/Fc a été étudié à 20 et 40°C par voltampérométrie cyclique dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ à une électrode de carbone vitreux. Comme le montre la Figure II.8, les voltampérogrammes cycliques de ferrocène sont déformés et possèdent deux pics anodiques et un pic cathodique qui semblent disparaître lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente. Il est difficile de confirmer qu'il s'agit bien d'une réaction d'oxydoréduction du couple redox Fc^+/Fc dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$. Il est également difficile de confirmer que cela est dû à une passivation de l'électrode car, la réaction d'oxydoréduction du couple Fc^+/Fc a très bien été observée dans une solution d'acétonitrile contenant $\text{Bu}_4\text{NBF}_4(0,1\text{M})$ comme électrolyte support à cette même électrode qui n'a subi aucun traitement de surface. Ainsi, la réaction d'oxydoréduction du couple Fc^+/Fc serait

observée dans l'acétonitrile mais pas dans la solution de monoamide sur électrode de carbone vitreux. Cela montre donc la complexité des milieux monoamides dans lesquels la passivation de l'électrode de carbone vitreux est fréquente, en plus d'être de très faibles conducteurs du courant électrique.

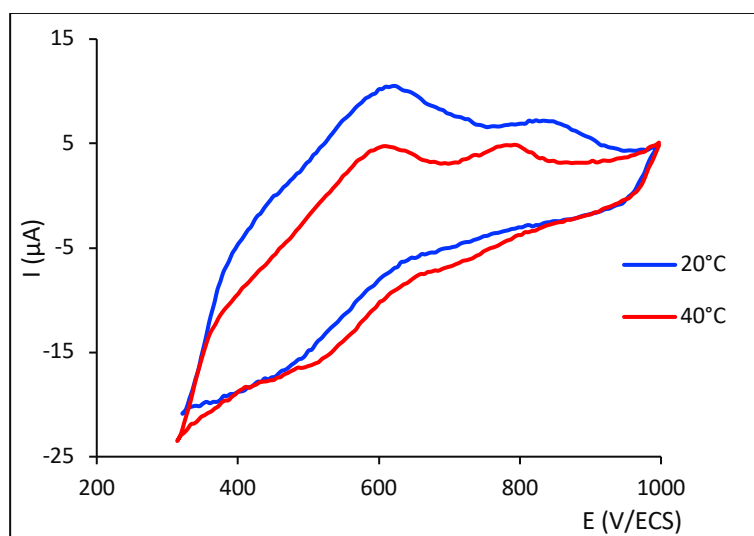


Figure II. 8 : Voltampérogrammes cycliques du ferrocène ($[\text{Fc}]_{\text{org}} > 0,1 \text{ M}$) dans le DEHBA pré-équilibré avec l'acide nitrique 5 M ; $v = 50 \text{ mV/s}$; $T = 20^\circ\text{C}$ (bleu) ; $T = 40^\circ\text{C}$ (rouge) ; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique ($R = 4 \pm 2 \text{ K}\Omega$).

Ces mêmes difficultés liées à la passivation de l'électrode de carbone vitreux ont été observées lors des études préliminaires réalisées sur le couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA. Après plusieurs traitements de surface tels que des polissages et des abrasions, des voltampérogrammes cycliques ayant des pics bien définis ont été obtenus dans le DEHBA puis dans le DEHiBA et dans le DEHDMBA comme il est détaillé dans le *Chapitre III*. L'étude du couple Fc^+/Fc dans les monoamides n'a donc plus été poursuivie. Néanmoins, l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les monoamides mettra en lumière d'autres difficultés qui sont plutôt liées à la répétabilité des voltampérogrammes cycliques et à la reproductibilité des mesures comme il est détaillé dans l'*Annexe 4*.

II.3. Conclusion

En conclusion, il faut noter que :

- Des mesures des paramètres physiques et chimiques (viscosité, masse volumique et concentrations d'eau et d'acide nitrique) ont été réalisées sur les solutions de monoamides purs, de monoamides/H₂O ou de monoamides/HNO₃(5M).
- Les mesures de concentrations d'eau et d'acide nitrique dans les solutions de monoamide/H₂O et/ou monoamide/HNO₃ ont montré que le DEHiBA et le DEHDMBA qui possèdent un encombrement stérique au niveau du carbonyle extraient moins d'eau et d'acide nitrique que le DEHBA qui possède une chaîne alkylamide linéaire. Les espèces $\overline{(HNO_3)}$ (monoA) et $\overline{(H_2O)}$ (monoA) seraient celles présentes dans les phases organiques. Il a été observé que l'extraction de l'acide nitrique dans la phase organique DEHBA augmente avec la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse.
- Les solutions de Ce/moamides/HNO₃(5M) ont été préparées soit par extraction de cérium(IV), soit par dissolution de sel de cérium (Ce(IV) ou Ce(III)) dans les monoamides.
- Les solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ ont été préparées par extraction de Pu(IV). Les mesures de spectrophotométrie visible et de spectrométrie alpha ont permis de mesurer la concentration de Pu(IV) dans les différentes phases (aqueuses et organiques). Ces solutions sont stables sur des durées plus importantes que celles des expériences.
- Les mesures de voltampérométrie cyclique sont réalisées dans une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes.
- La chute ohmique du potentiel est directement corrigée par le potentiostat par le mode « dynamique », compte tenu de la forte résistance de ces milieux monoamides.
- Les systèmes électrochimiques Fc/ACN/Bu₄NBF₄ (0,1 M) et Ce(IV)/TBP (*Annexe 3*) sont étudiés afin de vérifier le bon fonctionnement du dispositif expérimental et d'estimer la surface active de l'électrode de travail de carbone vitreux après les différents traitements (polissages et abrasions). Ces résultats ont montré que l'activation de la surface des embouts n'est pas totale malgré les polissages et abrasions, ce qui conduit à un effet sur les intensités de courant de pic.
- Le système redox Fc⁺/Fc n'a pas pu être observé dans le DEHBA/HNO₃(5M) par voltampérométrie cyclique, ce qui est probablement dû à l'état de surface de l'électrode de carbone vitreux.

Les détails sur les conditions expérimentales sont reportés en *annexe 1*, les détails sur l'exploitation des voltampérogrammes cycliques sont reportés en *annexe 2*. Les résultats de l'étude de la répétabilité des voltampérogrammes cycliques et de la reproductibilité des expériences sont reportés en *annexe 4*. L'ensemble des données recueillies permet de définir les conditions

expérimentales pour l'étude du comportement électrochimique des couples redox Ce(IV)/Ce(III) et Pu(IV)/Pu(III) dans les milieux N,N-dialkylamides.

Néanmoins, comme énoncé plus haut, le cérium, analogue non radioactif du plutonium a été étudié en amont dans les trois N,N-dialkylamides par voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie hydrodynamique afin d'avoir une indication sur l'effet de la complexation de ces différents ligands sur les paramètres thermodynamiques (potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III)) et cinétiques (coefficient de diffusion du cérium). Cette étude électrochimique représente une première étape de la démarche pour la mise au point d'une méthode pour la quantification de l'extraction du cérium dans ces milieux organiques par voie électrochimique.

Chapitre III : Comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les milieux extractants N,N-dialkylamides

III.1. État de l'art sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III)

III.1.1. Structure électronique

Le cérium ($Z = 58$) est un élément chimique de structure électronique $4f^1 5d^1 6s^2$, appartenant à la classe des lanthanides. Le cérium ainsi que le plutonium ($5f^6 7s^2$) présentent des températures de fusion faibles (795°C pour Ce et 639°C pour Pu), des structures cristallines non symétriques et plusieurs formes allotropiques. Ces deux éléments sont situés dans le tableau périodique où les électrons « f » sont en transition vers un état localisé et par conséquent, présentent des propriétés globales et des caractéristiques de changement de phase similaires. Ce comportement a été attribué à la localisation des électrons « f » des deux éléments (plutonium 5f, cérium 4f) [66][67]. Outre la similitude entre leurs configurations électroniques (4f versus 5f), les rayons ioniques du cérium et du plutonium sont proches pour les degrés d'oxydation +III et +IV (Tableau III.1). Selon Vitorge, les ions de même charge et de tailles voisines sont souvent de bons analogues chimiques [68]. Ces similitudes fondamentales font que cérium aux degrés d'oxydation +III et +IV peut imiter les propriétés de valence et de coordination du plutonium aux degrés d'oxydation +III et +IV. Pour ces raisons, les ions cérium aux degrés d'oxydation +III et +IV sont souvent utilisés comme simulants non radioactifs des ions plutonium aux degrés d'oxydation +III et +IV. Ainsi, le couple redox Ce(IV)/Ce(III) est décrit comme un bon simulant du couple Pu(IV)/Pu(III).

Tableau III. 1 : Configuration électronique et rayons ioniques du plutonium et son analogue non radioactif, le cérium [69].

| | Configuration électronique (M) | Rayon M^{3+} (nm) | Rayon M^{4+} (nm) |
|-----------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| Cérium | $4f^1 5d^1 6s^2$ | 0,101 | 0,087 |
| Plutonium | $5f^6 7s^2$ | 0,100 | 0,086 |

III.1.2. Extraction du cérium par le TBP

Comme indiqué dans les chapitres précédents, il existe très peu d'études dans la littérature sur l'extraction du cérium dans les milieux organiques extractants tels que le TBP. Quelques études ont été réalisées sur l'extraction du cérium(IV) par le TBP à partir de solutions aqueuses d'acide nitrique [4][46][52][70]. Dans ce milieu, le cérium au degré d'oxydation +IV est sous forme de complexes tétranitrato disolvate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{TBP})$) de TBP [52]. Pour rappel, Pletcher [46] et Warf [70] ont observé que l'extraction du cérium(IV) est plus importante lorsque la phase aqueuse nitrique contient un large excès d'ions nitrates. Une étude de l'extraction du cérium(IV) par le TBP réalisée par Warf [70] a également montré que le nitrate de cérium(IV) peut être réduit en milieu TBP. En effet, la

titration du cérium(IV) en phase organique par une solution de sulfate de fer (II) (avec du tris-(1,10-phenanthroline) de fer(II) comme indicateur) a montré que 45% du cérium(IV) est réduit 820 heures (soit environ 34 jours) après son extraction. Enfin, il faut préciser que quelques auteurs ont proposé d'autres formes de complexes, comme le complexe hexanitrate de cérium(IV) $H_2Ce(NO_3)_6 \cdot 2(TBP)$ selon Korpusov et al. [71] ou des dimères de cérium tétravalent trisolvates de TBP $(Ce_2O(TBP)_3(H_2O)_3(NO_3)_{3n})^{3+}$ (TBP 20%/n-dodécane) selon Antonio et al. [72].

III.1.3. Caractérisation électrochimique du cérium dans le TBP

Il existe très peu d'études sur la caractérisation électrochimique du cérium ou d'un tout autre cation métallique dans les milieux organiques extractants. Pletcher et al. [46] ont été les premiers à étudier par voltampérométrie cyclique à une électrode de carbone vitreux (Aire = 0,07 cm²), le comportement électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans le TBP ($[HNO_3]_{aq} = 2,5$ M) dilué dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂) en présence d'un électrolyte support, (Bu₄NBF₄ 0,1M). Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) déterminé dans ces conditions est de 1,14 V/ECS et le coefficient de diffusion du cérium(IV) est de $3,9 \times 10^{-10}$ m².s⁻¹ (Tableau III.2). À l'issue de ces travaux, les auteurs ont conclu que le couple Ce(IV)/Ce(III) est rapide dans le TBP/CH₂Cl₂. Selon les auteurs, la présence d'un électrolyte support comme le Bu₄NBF₄ est nécessaire pour observer des pics anodique et cathodique bien définis. Toutefois, dans ces conditions, un écart important entre les potentiels de pic, $\Delta E_p = 250$ mV, pour une vitesse de balayage du potentiel de 250 mV/s a été observé. Lorsque la vitesse de balayage du potentiel est faible (25 mV/s), la réaction de réduction du cérium(IV) devient chimiquement irréversible et cela serait dû à la perte d'un ligand TBP par le complexe de cérium(III) [46].

Plus récemment, M. Bahri et al. [4] ont étudié le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) après extraction du cérium(IV) dans le TBP pur à partir de phases aqueuses d'acide nitrique de différentes concentrations. Pour une concentration d'acide nitrique 5M et des vitesses de balayage du potentiel variant de 20 à 5000 mV/s, les auteurs ont observé une augmentation de la différence de potentiel (ΔE_p) avec la vitesse de balayage du potentiel tandis que la demi-somme de potentiel ($E_{p/2}$) est quasiment constante à 1,17 V/ECS. Un voltampérogramme cyclique du cérium(IV) ($[Ce(IV)]_{org} = 4,66$ mM), extrait dans le TBP à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5M, enregistré à la vitesse de balayage du potentiel de 100 mV/s à une électrode de carbone vitreux (A = 0,007 cm²) est reporté sur la Figure III.1a. Une variation linéaire de l'intensité de courant de réduction (I_{pc}) avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel a été observée (Figure III.1b). Il a également été observé que le rapport des intensités de courants de pic anodique et

cathodique ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) est proche de 1. Ces résultats indiquent que la réduction du cérium(IV) est contrôlée par la diffusion et que les coefficients de diffusion de Ce(IV) et Ce(III) sont identiques. Les auteurs ont estimé le coefficient de diffusion du cérium de l'ordre de $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'intensité de courant de réduction a également montré une variation linéaire avec la concentration de cérium(IV) en phase organique (Figure III.1c).

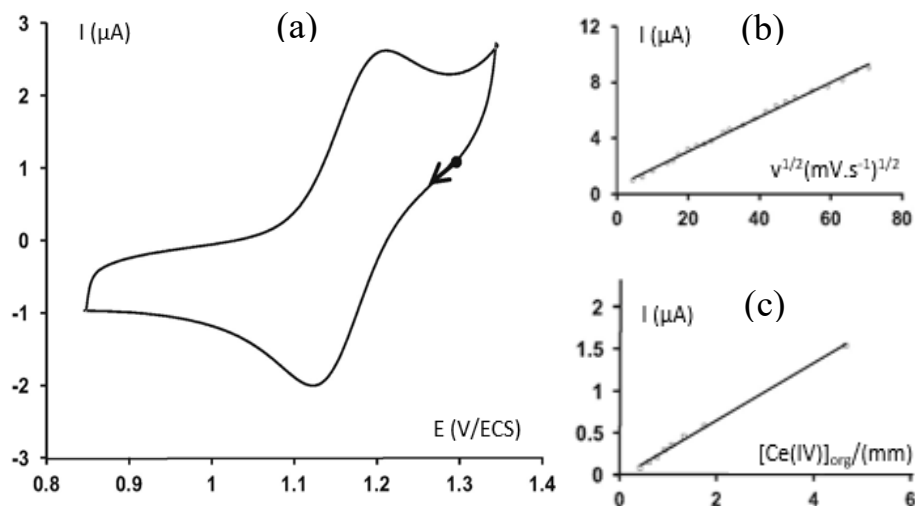


Figure III. 1 : (a) Voltampérogramme cyclique du cérium(IV) ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} = 4,66 \text{ mM}$) extrait dans le TBP à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3 5M) à une électrode ce carbone vitreux ($A = 0,007 \text{ cm}^2$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; (b) variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; (c) variation du courant de pic cathodique en fonction de la concentration de cérium(IV) dans le TBP [4].

Les auteurs ont observé un déplacement des pics de potentiel anodique et cathodique vers des potentiels plus faibles lorsque la concentration d'acide nitrique aqueux contacté au TBP augmente [4]. En effet, lorsque le rapport ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$) est inférieur à 0,5 (soit $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 2 \text{ M}$), le potentiel de demi-pic anodique évolue linéairement en fonction du logarithme de la concentration d'acide nitrique ($\log([\text{HNO}_3]_{\text{org}})$) avec une pente de 58 mV. Les auteurs ont montré que cette pente de 58 mV pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 2 \text{ M}$ correspond à l'échange d'un ion nitrate (NO_3^-) contre un électron pour la réduction du cérium(IV) dans le milieu TBP. Bahri et al. [4] ont également montré que l'extraction d'acide nitrique dans le milieu organique permet d'augmenter sa conductivité. En effet, la très faible conductivité des milieux TBP sec ($0,016 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et TBP saturé d'eau (TBPs) ($0,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ne permet pas de réaliser des mesures électrochimiques ; elle augmente de façon importante après extraction d'acide nitrique (HNO_3 5M) ($650 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les valeurs de potentiels redox du couple Ce(IV)/Ce(III) et de coefficients de diffusion du cérium en milieux TBP et HNO_3 (5M) issus de la littérature sont reportées dans le Tableau III.2.

Tableau III. 2 : Valeurs du potentiels redox formel du couple Ce(IV)/Ce(III) et du coefficient de diffusion du cérium(IV) en milieux organique TBP et acide nitrique HNO₃ (5M).

| Milieux | [HNO ₃] _{org} ^{eq} (M) | E _{1/2} (V/ECS) | D (x10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹) | Références |
|---|---|--------------------------|--|------------|
| TBP/HNO ₃ (2,5M)/CH ₂ Cl ₂ (T = 18 ± 2°C) | - | 1,14 | 3,9 | [46] |
| TBP/HNO ₃ (3M) (T = 20°C) | 1,95 | 1,20 | 0,80 | [4] |
| TBP/HNO ₃ (5M) (T = 20°C) | 2,65 | 1,17 | 0,80 | [4] |
| TBP/HNO ₃ (7M) (T = 20°C) | 3,15 | 1,14 | - | [4] |
| 80% TBP/HNO ₃ (5M)/dodécane (T = 20°C) | 2,65 | 1,15 | - | [4] |
| HNO ₃ (5M) (T = 18 ± 2°C) | - | 1,39 | 6,2 | [46] |

Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans l'acide nitrique HNO₃ (5M) (E° = 1,39 V/ECS) est plus élevé que celui du couple redox dans les milieux TBP quelle que soit l'acidité et notamment dans le TBP/HNO₃(5 M) (E° = 1,17 V/ECS). Bahri et al. [4] a expliqué la diminution du potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le TBP par rapport à l'acide nitrique par une stabilisation des complexes de nitrate de cérium par le ligand TBP.

III.2. Résultats expérimentaux

Les résultats reportés dans ce chapitre portent sur l'étude du comportement électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA pré-équilibrés avec de l'acide nitrique 5 M à deux températures (25°C et 40°C), sans utilisation d'allonge pour l'électrode de référence (ECS) et avec plusieurs électrodes de carbone vitreux d'aire identique. Deux sels de cérium, le sel de nitrate de cérium(III) hexahydraté [Ce(III)(NO₃)₃.6H₂O] et le sel de nitrate d'ammonium de cérium(IV) [(NH₄)₂Ce(IV)(NO₃)₆] sont utilisés comme source de cérium. Le potentiel redox formel du couple Ce(IV)/Ce(III) et le coefficient de diffusion du cérium sont déterminés. La répétabilité et la reproductibilité des mesures sont étudiées, ce qui permet de définir une incertitude qui sera associée aux mesures de potentiels et d'intensité de courant ; les détails sont reportés dans l'*Annexe 4*. Seuls les résultats de l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les trois N,N-dialkylamides obtenus par voltampérométrie cyclique à 40°C sont détaillés dans ce chapitre.

III.2.1. Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA

La Figure III.2 présente la courbe de variation du courant résiduel obtenue à 25°C par voltampérométrie cyclique dans la solution de DEHBA pré-équilibré avec une solution aqueuse d'acide nitrique 5 M contenant l'électrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1M) sans l'espèce électroactive, le cérium. Comme le montre cette figure, la fenêtre électrochimique de la solution DEHBA/ HNO_3 (5M)/ Bu_4NBF_4 (0,1M) s'étend de -1,8 V/ECS à 3 V/ECS. Le couple redox Ce(IV)/Ce(III) pourra être étudié sur cet intervalle de potentiel sans qu'il n'y ait une oxydation ou une réduction du solvant. Cette figure montre également que l'intensité de courant est plus importante lorsqu'on se rapproche du mur de potentiel anodique du solvant. Entre 1 et 2 V/ECS, on peut noter la présence d'un pic assez large qui est sans doute dû à des impuretés présentes dans la solution.

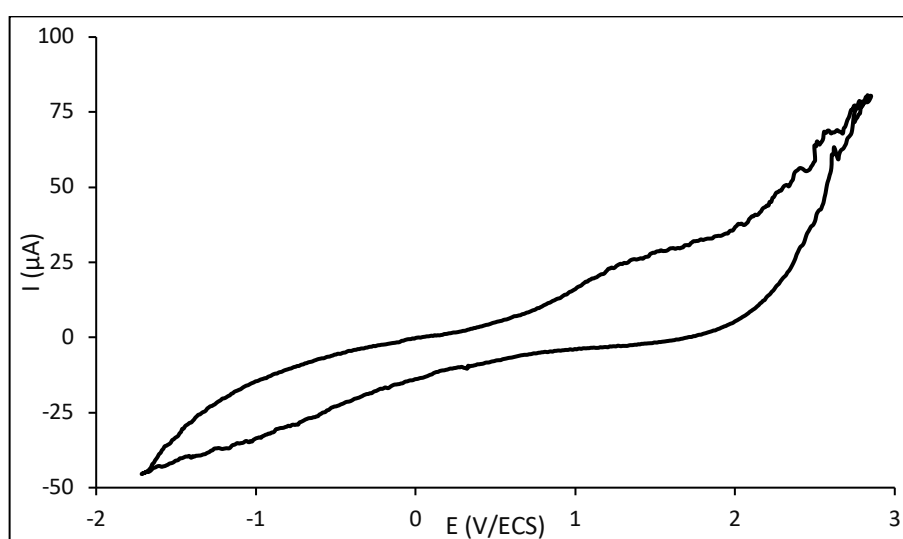


Figure III. 2 : Voltampérogramme cyclique représentatif du courant résiduel et de la fenêtre électrochimique de la solution de DEHBA/ HNO_3 (5M) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$) contenant l'électrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 M) ; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 100 \text{ mV/s}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; correction de la chute ohmique (mode dynamique).

La caractérisation électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA a été réalisée à 25 et 40°C sur cet intervalle de potentiel. Compte tenu des difficultés liées à la répétabilité et à la reproductibilité des voltampérogrammes cycliques (détails dans l'Annexe 4), ceux enregistrés dans les monoamides en présence de l'électrolyte support Bu_4NBF_4 ne sont pas présentés dans ce chapitre.

Un voltampérogramme cyclique à 25°C du cérium(IV) dans le DEHBA pré-équilibré avec une solution aqueuse d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$) à la vitesse de balayage du potentiel de 100 mV/ECS est reporté sur la Figure III.3. Cette solution est obtenue par dissolution d'un sel de cérium(IV) ($[(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6]$) dans le DEHBA/ HNO_3 (5M). Le potentiel d'équilibre de la

solution est de l'ordre de 1 V/ECS et représente le potentiel initial (E_i) du voltampérogramme cyclique.

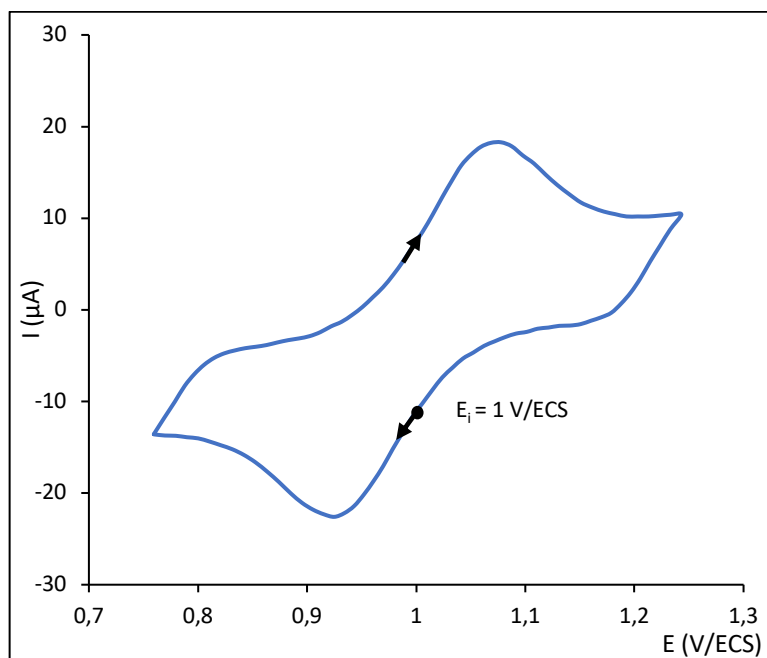
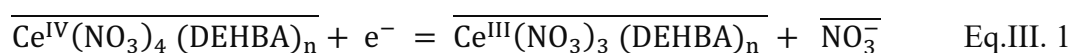


Figure III. 3 : Voltampérogramme cyclique de Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) ([Ce(IV)]_{org} = 15,3 mM ; [HNO₃]_{org} = 2,53 M) ; $v = 100$ mV/s ; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge) ; correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (7 \pm 1)$ k Ω ; sel de [(NH₄)₂Ce(IV)(NO₃)₆] ; (Exp 42 DEHBA).

On peut observer sur la Figure III.3 que malgré la forte résistance du milieu (~ 7 k Ω), le voltampérogramme cyclique du cérium est bien défini avec des pics anodique et cathodique bien symétriques. Cela indique que la quantité de matière réduite (Ce(IV)) à la cathode est la même que celle oxydée (Ce(III)) à l'anode et que la réaction d'oxydoréduction du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA est réversible.

En se basant sur l'analogie entre le cérium et le plutonium dont les propriétés de valence et de coordination sont très proches, on peut supposer que le cérium est extrait dans les N,N-dialkylamides sous forme de complexes similaires à ceux du complexe tétranitrato du plutonium(IV) [13], $\overline{\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4 (\text{DEHBA})_n}$. La stœchiométrie des complexes du cérium dans les monoamides serait donc sous la forme $\overline{\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4 (\text{MonoA})_n}$ (MonoA = monoamide) et la réaction d'oxydoréduction du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA mise en jeu serait :



avec $n = 2$ ou 3 . Le pic d'oxydation du Ce(III) se situe à 0,94 V/ECS et le pic de réduction du Ce(IV) à 1,05 V/ECS ; la demi-somme des potentiels ($E_{p/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$) est de 1,00 V/ECS. La différence de

potentiel ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) correspondant à l'écart entre les pics anodique et cathodique est de 110 mV et est supérieure à l'écart théorique de 59 mV prévue par l'équation de Nernst (Eq.III.2) pour l'échange d'un électron à 25°C.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad \text{Eq.III. 2}$$

avec « E » le potentiel de la solution, « E° » le potentiel standard du système électrochimique, « F » la constante de Faraday, « n » le nombre d'électron échangé, « R » (8,314 J.M⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits, « T » la température absolue (K), « C_O » et « C_R » les concentrations des espèces Ox et Red (M) en solution. Les intensités de courant des pics anodique et cathodique sont très faibles (de l'ordre du microampère) et sont jusqu'à 6 fois inférieures à celles mesurées dans une solution de Fc/ACN/Bu₄NBF₄ (0,1M) (voir chapitre II). Il faut toutefois noter que la résistance du milieu ACN/Bu₄NBF₄ (0,1M) mesurée par le potentiostat (R_s non compensée) est d'environ 0,2 kΩ, ce qui est 35 fois inférieure à celle du milieu DEHBA/HNO₃(5M).

Des voltampérogrammes cycliques d'une solution de cérium(IV) ([Ce(IV)]_{org} = 15,2 mM) dans le DEHBA/HNO₃(5 M) réalisés à 40°C à une électrode de carbone vitreux à plusieurs vitesses de balayage du potentiel sont reportés sur la Figure III.4a. La variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels (E_{p/2}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel est reportée sur la Figure III.4b. On peut observer sur la Figure III.4a, et quantifier sur la Figure III.4b, un déplacement des pics anodiques (E_{pa}) vers des potentiels plus élevés et celui des pics cathodiques (E_{pc}) vers des potentiels plus faibles avec la vitesse de balayage du potentiel, ce qui entraîne une augmentation de la différence de potentiel (ΔE_p) qui est supérieure aux 62 mV correspondant à la valeur théorique prévue par l'équation de Nernst (Eq.III.2) pour l'échange d'un électron par les couples réversibles. De plus, les valeurs du paramètre $|E_p - E_{p/2}|$ sont différentes des valeurs théoriques de $\frac{1}{2}(2,3\frac{RT}{nF})$ pour T = 25°C (soit 31 mV à 40°C pour un électron échangé) et varient avec la vitesse de balayage du potentiel ce qui n'est pas caractéristique des couples réversibles pour lesquels le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la vitesse de balayage des potentiels (Figure III.4b). Toutefois, la demi-somme des potentiels de pic (E_{p/2}) reste constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel et sa valeur moyenne (E_{p/2m}) est de l'ordre de (1,02 ± 0,05) V/ECS à 40°C. Ces variations importantes des potentiels de pics (E_{pa} et E_{pc}) ainsi que celles de la différence de potentiel pourraient s'expliquer par la très forte résistance électrique du milieu (4 kΩ) malgré la compensation de la chute ohmique du potentiel. Pour rappel, la résistance de l'électrolyte moyenne mesurée dans la solution de Fc/ACN/Bu₄NBF₄(0,1 M) est de l'ordre de 0,2 kΩ.

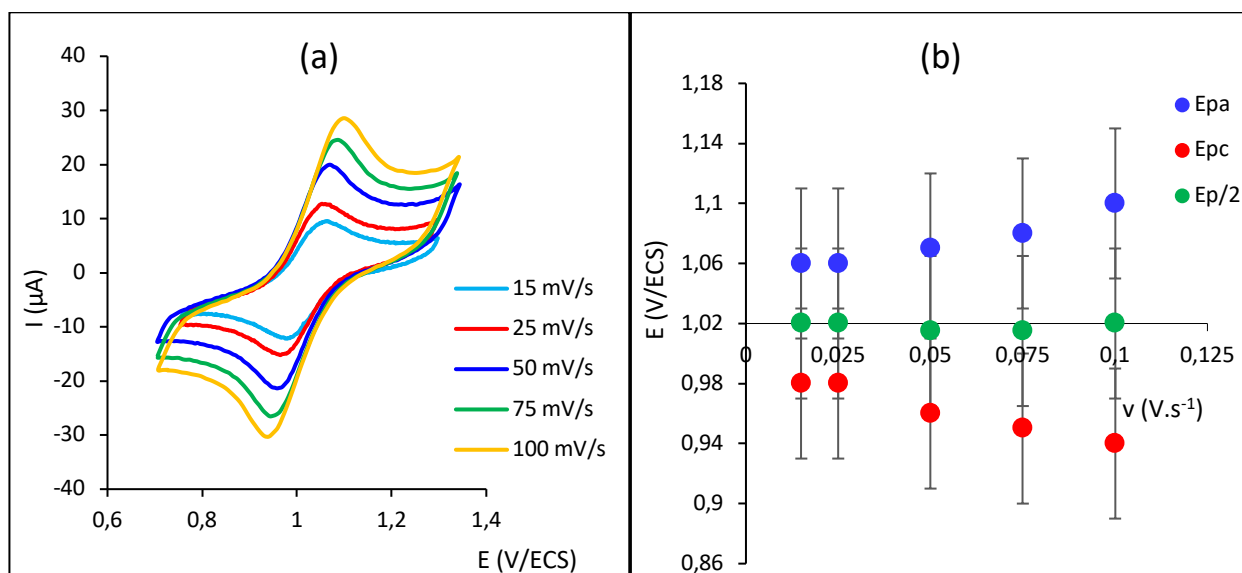


Figure III. 4 (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) dans le DEHBA/HNO₃(5M) ([Ce(IV)]_{org} = 15,2mM ; [HNO₃]_{org} = 2,53 M) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels (E_{p/2}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. T = 40°C ; CVJ(2) (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) (([NH₄]₂Ce(IV)(NO₃)₆)). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; R_s = (4 ± 1) kΩ. (Exp 37 DEHBA).

L'exploitation des voltampérogrammes cycliques a également permis de déterminer les intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (|I_{pc}|) ainsi que le courant capacitif (i_c) associé à la charge et à la décharge de la double couche électrochimique (Figure III.5).

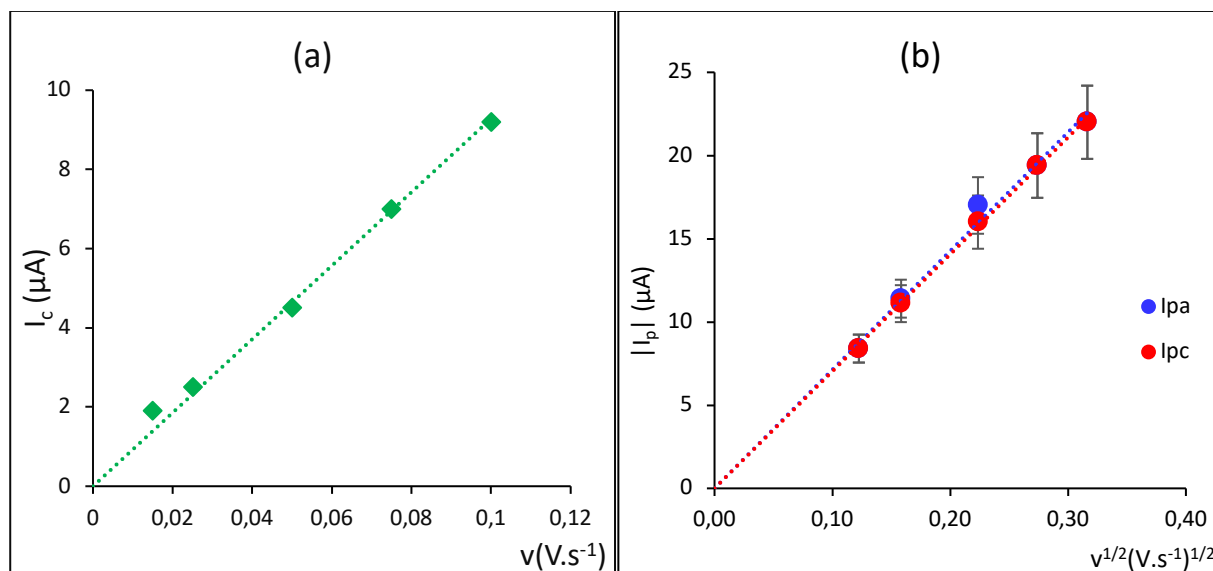


Figure III. 5 : Variation de l'intensité du (a) courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage du potentiel ; (b) courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (|I_{pc}|) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Solution Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) ([HNO₃]_{org} = 2,53 M ; [Ce(IV)]_{org} = 15,2 mM) ; T = 40°C ; CVJ(2) (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; R_s = (4 ± 1) kΩ. (Exp 37 DEHBA).

Comme on peut l'observer sur la Figure III.5a, le courant capacitif (I_c) augmente de façon linéaire avec la vitesse de balayage du potentiel. On peut observer sur la Figure III.5b que les intensités de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) évoluent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel et le rapport des intensités de pic ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) est proche de 1 quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. Cela indique que le processus électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA/HNO₃(5M) est limité par la diffusion et que les coefficients de diffusion du cérium(IV) et du cérium(III) sont proches.

Cette étude de la variation des intensités des courants de pic (I_{pa} et $|I_{pc}|$) en fonction la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) a été réalisée systématiquement pour toutes les expériences réalisées dans le DEHBA et dans les extractants DEHiBA et DEHDMBA, comme il sera observé ultérieurement.

III.2.1.1. Détermination du potentiel redox et du coefficient de diffusion

Pour l'étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III), plusieurs facteurs ont été pris en compte : les deux sels de cérium (Ce(IV) et Ce(III)) pour la préparation des solutions, l'âge des solutions, deux électrodes (CVJ(1) et CVJ(2)) et les différentes concentrations de cérium. Ces différents paramètres seront reportés sur les figures avec un code de couleur et de symbole pour aider la lecture de ce document. L'utilisation de l'électrode CVJ(1) sera symbolisé en vert, CVJ(2) en bleu. Les résultats obtenus avec un sel de cérium(IV) seront représentés par un rond et ceux avec un sel de cérium(III) par un triangle. Les solutions fraîches de moins de 5 jours, seront représentées par des symboles pleins et les solutions vieilles par des symboles vides. Un tableau récapitulatif des conditions expérimentales de l'ensemble des expériences est reporté en *Annexe 1*.

Compte tenu des difficultés liées à la répétabilité des voltampérogrammes cycliques et à la reproductibilité des mesures (*Annexe 4*), une analyse statistique des valeurs de $E_{p/2m}$ de toutes les expériences a été réalisée dans le but de déterminer le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III). Cela a également permis d'identifier les résultats aberrants et de les éliminer sans pouvoir expliquer l'origine de ces aberrations.

Les valeurs de $E_{p/2m}$ déterminées pour les expériences réalisées dans le DEHBA/HNO₃(5M) à 40°C sont reportées sur la Figure III.6. Pour l'ensemble de ces expériences, les valeurs de $E_{p/2m}$ sont comprises entre 1,01 V/ECS et 1,08 V/ECS avec un écart de 0,07 V qui fait partie de l'incertitude. La moyenne des valeurs de $E_{p/2m}$ est de l'ordre de $(1,03 \pm 0,06)$ V/ECS et peut être assimilée au

potentiel redox (E°) du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA/HNO₃(5M) à 40°C (droite en pointillée sur la Figure III.6).

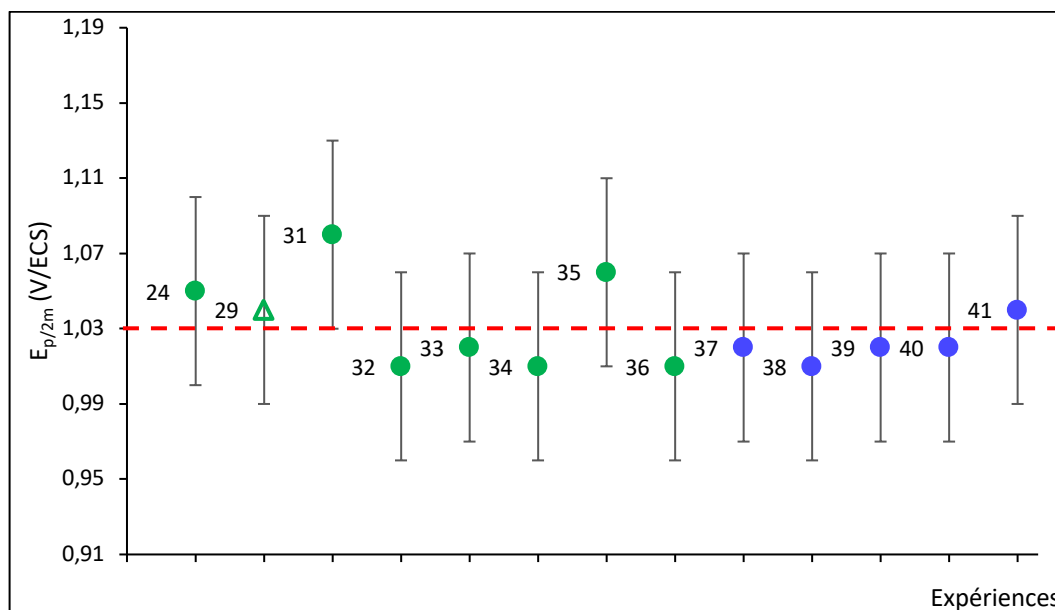


Figure III. 6 : Valeurs des moyennes des demi-sommes des potentiels ($E_{p/2m}$) des expériences ; solutions Ce/DEHBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; $T = 40^\circ C$; CVJ ($A = 0,07 cm^2$) ; ECS (sans allonge).

- Exp 24, 31 à 41 : dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 29 : dissolution de sel de Ce(III) (triangles)
- Exp 24, 29 et 31 à 36 : CVJ(1) (vert)
- Exp : 37 à 41 : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

Pour toutes les expériences réalisées, les valeurs de la différence de potentiel (ΔE_p) sont nettement supérieures à la valeur théorique de 62 mV pour un échange d'un électron par les couples rapides à 40°C selon la loi de Nernst (Eq.III.2). Ces valeurs importantes de ΔE_p pourraient s'expliquer, comme il sera constaté ultérieurement, par la forte résistivité du milieu malgré la compensation de la chute ohmique appliquée par le potentiostat.

Comme indiqué auparavant, il a été vérifié que le processus électrochimique est bien limité par la diffusion des espèces pour toutes les expériences, ce qui s'observe par la linéarité de la variation du courant (I_{pa} et $|I_{pc}|$) avec $v^{1/2}$. Les valeurs des pentes des droites $|I_{pc}| = f(v^{1/2})$ normalisées par la concentration de cérium notées par l'expression $I_p \sqrt{v} / [Ce]$ ($\mu A \cdot mM^{-1} \cdot V^{1/2} \cdot s^{-1/2}$) des expériences réalisées à 40°C sont reportées sur la Figure III.7.

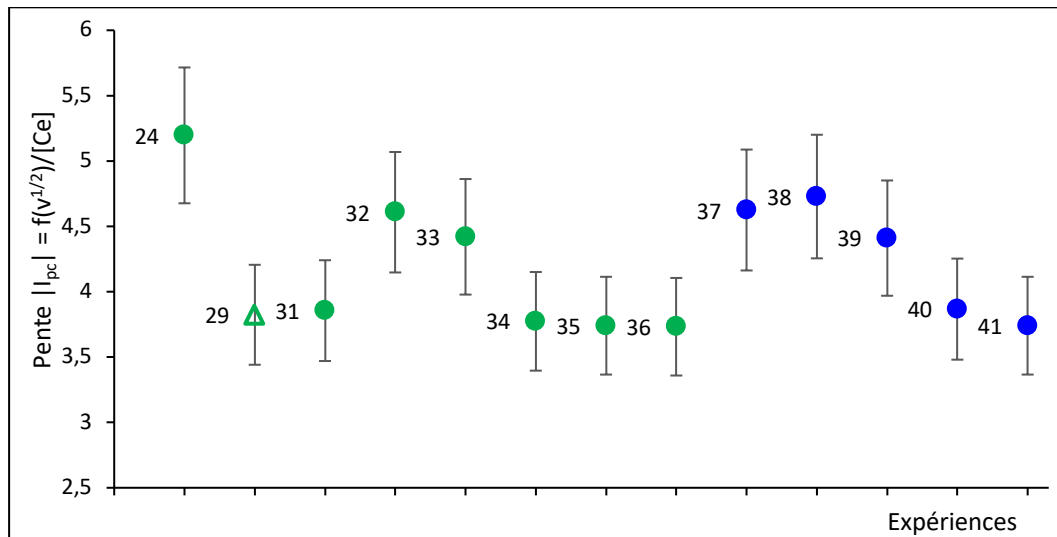


Figure III. 7 : Valeurs de $(I_p\sqrt{v}/[Ce])$ des expériences réalisées dans le Ce/DEHBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) à 40°C ; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- Exp 24, 31 à 41 : dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 29 : dissolution de sel de Ce(III) (triangles)
- Exp 24, 29 et 31 à 36 : CVJ(1) (vert)
- Exp : 37 à 41 : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

On peut observer sur la Figure III.7 que les valeurs du rapport $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ sont comprises entre 3,7 et 4,7 pour toutes les expériences sauf pour l'expérience 24 qui présente une valeur de 5,2 qui est nettement plus élevée. Un tableau récapitulatif des conditions expérimentales de toutes les expériences est reporté en *Annexe I*. La valeur de $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ de l'expérience 24 semble aberrante et ne sera pas considérée sans que cela puisse être expliquée. Pour toutes les expériences (sauf l'expérience 24), la valeur moyenne de $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ est de l'ordre de $(4,1 \pm 0,4)$. Cette donnée peut être utilisée pour estimer le coefficient de diffusion du cérium dans le DEHBA à 40°C à partir de l'équation de Randles-Sevcik (Eq. II.4) ; il est de l'ordre de $D_{Ce}^{diff(40)} = (4,8 \pm 0,5) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec $F = 96485,33 \text{ C}$, $A = 0,07 \text{ cm}^2$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 313,15 \text{ K}$ et $n = 1$. Toutefois, il est difficile d'affirmer si cette méthode permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du cérium avec une bonne précision.

La variation des intensités de courant de réduction ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium en phase organique à 40°C pour la vitesse de balayage du potentiel de 75 mV/s est reportée sur la Figure III.8. Cette courbe $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ représente la droite d'étalonnage pour le Ce/DEHBA/HNO₃(5M) à 40°C.

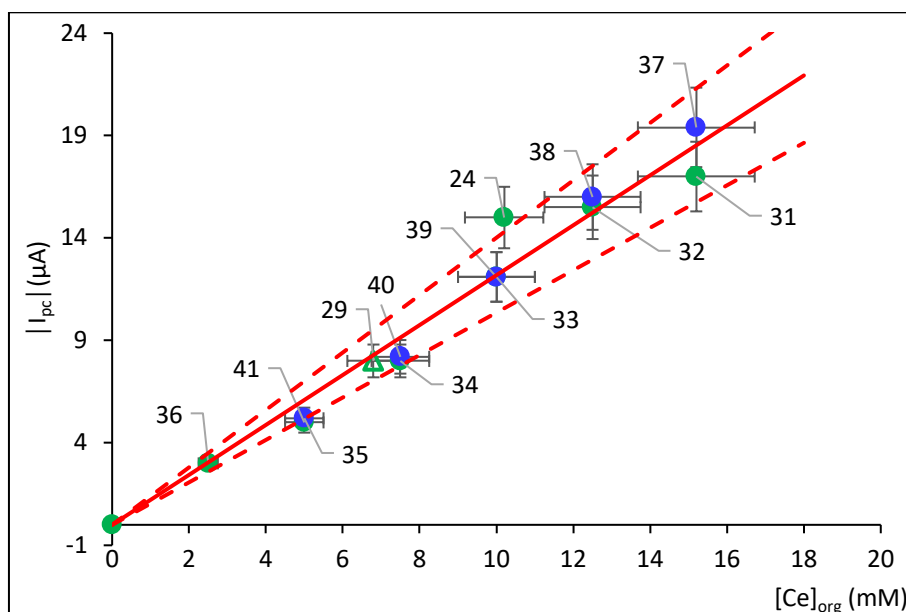


Figure III. 8 : Variation de l'intensité de courant de réduction ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium ($[Ce]_{org}$) en phase organique ; solutions Ce/DEHBA/ $HNO_3(5M)$ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; $T = 40^\circ C$; $v = 75mV/s$; ECS (sans allonge). Incertitude : 10%.

- Exp 24 à 26 et 31 à 41 : dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 29 : dissolution de sel de Ce(III) (triangles)
- Exp 24, 29 et 31 à 36 : CVJ(1) (vert)
- Exp : 37 à 41 : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

Comme le montre la Figure III.8, l'intensité de courant de pic cathodique évolue linéairement avec la concentration de cérium dans la phase organique. La pente de la droite $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ est de $(1,20 \pm 0,12) \mu A.mM^{-1}$ pour une aire d'électrode de $A = 0,07 cm^2$ à $40^\circ C$. Cette linéarité est cohérente avec la relation de Randles-Sevcik (Eq.II.4) selon laquelle l'intensité de courant de pic évolue linéairement avec la concentration de l'oxydant dans le milieu. On observe également que toutes les mesures sont comprises dans l'incertitude de $\pm 10\%$. Le coefficient de diffusion de cérium dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$ à $40^\circ C$ est estimé à partir de la valeur de la pente la droite $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ selon l'équation de Randles-Sevcik (Eq. II.4) ; il est de l'ordre de $D_{Ce}^{diff(40)} = (5,6 \pm 0,5) \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$. Cette valeur est proche de celle estimée à partir des valeurs de $I_p \sqrt{v} / [Ce]$.

L'étude du comportement électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$ a montré que le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage du potentiel tandis que la demi-somme des potentiels est constante. La variation linéaire de l'intensité de courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage observée pour l'ensemble des expériences indique que le système électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) est contrôlé par la diffusion. L'ensemble

des résultats obtenus indique que le couple Ce(IV)/Ce(III) a un comportement quasi-rapide dans le DEHBA/HNO₃(5M).

III.2.1.2. Influence de la température sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA

Afin d'établir un bilan de l'effet de température, les résultats des mesures réalisées à 25°C ont été comparés à ceux obtenus à 40°C. Les détails de l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le Ce/DEHBA/HNO₃(5M) à la température de 25°C à savoir, les voltampérogrammes cycliques, l'étude de l'évolution des intensités et potentiels de pic avec la vitesse de balayage du potentiel sont reportées dans l'Annexe 5. Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le Ce/DEHBA/HNO₃(5M) et le coefficient de diffusion du cérium à 25°C sont reportés dans le Tableau III.3.

La Figure III.9 regroupe les voltampérogrammes cycliques obtenus aux deux températures (25°C et 40°C) dans les mêmes conditions ($[Ce(IV)]_{org} \approx 15 \text{ mM}$). On peut observer sur cette figure que les pics anodiques et cathodiques des voltampérogrammes cycliques à 25 et 40°C sont faiblement décalés mais les valeurs de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) semblent proches l'une de l'autre ; elles sont respectivement de $(1,00 \pm 0,05) \text{ V/ECS}$ et de $(1,02 \pm 0,05) \text{ V/ECS}$. En effet, la différence de potentiel provoquée par l'augmentation de la température du milieu de 25 à 40°C selon la relation de Nernst est très faible et négligeable (environ 3 mV) vis-à-vis des valeurs de potentiel redox couple Ce(IV)/Ce(III). On peut conclure que la température n'a pas d'influence significative sur la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$).

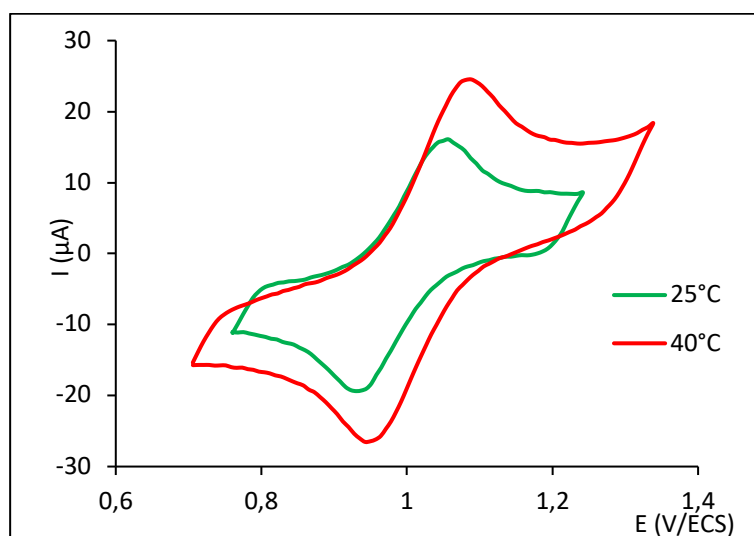


Figure III. 9 : Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) ($[Ce(IV)]_{org} \approx 15 \text{ mM}$) dans le DEHBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 75 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$ (Exp 42) ; $T = 40^\circ\text{C}$ (Exp 37) ; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (7 \pm 1) \text{ k}\Omega$ à 25°C et $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$ à 40°C.

En revanche, l'intensité de courants de pic est nettement influencée par la température. En effet, les intensités des pics anodiques et cathodiques du voltampérogramme cyclique sont nettement plus importantes à 40°C qu'à 25°C. Les grandeurs physico-chimiques de l'extractant DEHBA à 25°C et 40°C ainsi que les caractéristiques électrochimiques du couple Ce(IV)/Ce(III) (résistance pour deux expériences, 42 et 37) sont regroupées dans le Tableau III.3.

Tableau III. 3 : Valeurs de potentiel redox ($E^\circ \approx E_{p/2m}$), de coefficient de diffusion du cérium (D_{Ce}^{diff}), de résistance (R_s), de différence de potentiel (ΔE_p), de viscosité dynamique (η) et de masse volumique (ρ) mesurées à 25 et 40°C dans les solutions Ce/DEHBA/HNO₃(5M), CVJ ($A = 0,07\text{cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

| Température (°C) | 25 | 40 |
|---|---------------------------|---------------------------|
| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V/ECS) | $1,02 \pm 0,06$ | $1,03 \pm 0,06$ |
| D_{Ce}^{diff} ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | $3,3 \pm 0,3$ | $5,6 \pm 0,5$ |
| ΔE_p (mV) ($v = 75 \text{ mV/s}$) | 120 ± 40 (Exp 42) | 130 ± 30 (Exp 37) |
| Résistance (R_s ; k Ω) | $7,5 \pm 0,5$ (Exp 42) | $4,2 \pm 0,1$ (Exp 37) |
| Viscosité DEHBA/HNO ₃ (5M) (η ; mPa.s) | $59,8 \pm 0,1$ | $26,8 \pm 0,1$ |
| Masse volumique (ρ ; g/dm ³) | $943,02 \pm 0,01$ | $931,06 \pm 0,01$ |

La température exerce une influence significative sur la résistance du milieu, ce qui se traduit par une diminution de la résistance mesurée par le potentiostat de 7,5 k Ω jusqu'à 4,2 k Ω lorsque la température augmente de 25°C à 40°C (Tableau III.3). La viscosité de la solution baisse également de façon considérable lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec la loi proposée par Vaughn et Sears [73] (Eq. III.3) qui indique que lorsque la température du monoamide substitué augmente, la viscosité diminue.

$$\log \eta = A + B(1/T) \quad (\text{Eq.III. 3})$$

avec « A » et « B » des constantes qui correspondent respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Pour compléter ce bilan, la variation des intensités de courant de pic cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium dans le DEHBA aux deux températures (25°C et 40°C) est reportée sur la Figure III.10.

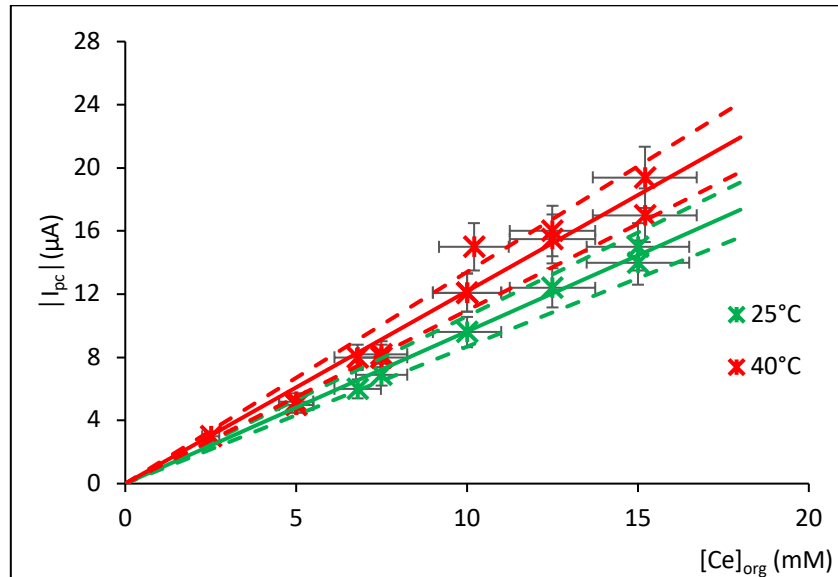


Figure III. 10 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques DEHBA/ $HNO_3(5M)$ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; $T = 25^\circ C$ (en vert) et $T = 40^\circ C$ (en rouge) ; $v = 75 mV/s$; ECS (sans allonge).

- $T = 25^\circ C$: Exp 20, 42, 43, 44, 45, 46 et 47 (vert)
- $T = 40^\circ C$: Exp 24 25 26 29 et 31 à 41 (rouge)

La pente de la droite obtenue à $40^\circ C$ ($1,20 \pm 0,12$) $\mu A.mM^{-1}$ est supérieure à celle de la droite obtenue $25^\circ C$ ($0,94 \pm 0,1$) $\mu A.mM^{-1}$ (Figure III.10). C'est-à-dire que le coefficient de diffusion du cérium estimée à $25^\circ C$ qui est de $(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ a augmenté à $(5,6 \pm 0,5) \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ lorsque la température de la solution est augmentée à $40^\circ C$. Cela s'explique par la baisse de la viscosité (de $59,8 mPa.s$ à $26,8 mPa.s$) du milieu qui favorise la diffusion des espèces vers l'électrode, et probablement aussi par une meilleure mesure des intensités de courant de pic compte-tenu de la baisse de la résistance du milieu. Selon la loi de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion est lié à la viscosité (Eq. III.4) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (\text{Eq.III. 4})$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$), T la température (K), r_H le rayon hydrodynamique (m) et η la viscosité dynamique (Pa.s).

Le rapport des coefficients de diffusion du cérium estimés aux deux températures ($\frac{D^{25}}{D^{40}}$) est de 0,59. En tenant compte des incertitudes sur les valeurs de coefficients de diffusion, ce rapport peut être considéré comme proche du rapport entre le produit des viscosités et des températures ($\frac{\eta^{40} T_{25}}{\eta^{25} T_{40}}$) qui est de 0,43. À partir de ces observations, on peut conclure que l'augmentation du coefficient de diffusion avec la température dans le DEHBA suit la loi de Stokes-Einstein.

Le rayon hydrodynamique r_H des complexes de cérium dans le DEHBA a été calculé à partir de la loi de Stokes-Einstein. Il est de (13 ± 3) Å et correspond à l'ordre de grandeur de la sphère de coordination autour du cérium(IV), c'est-à-dire la distance entre le cation métallique et les atomes d'oxygène des ions nitrates et des atomes d'oxygène des molécules de monoamide. Toutefois, ce rayon hydrodynamique est plus important que celui déterminé par RMN pour le complexe $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$) qui a été estimé à 7,75 Å par Berthon [74]. Cette différence peut être liée à la présence de molécules d'acide nitrique dans la sphère de coordination autour du cérium car à l'acidité aqueuse de 5 M, il est possible qu'il y ait des ligands DEHBA protonés qui complexent le nitrate de cérium.

III.2.1.3. Étude du cérium dans le DEHBA par voltampérométrie hydrodynamique

Le couple Ce(IV)/Ce(III) est étudié dans le $\text{DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ par voltampérométrie hydrodynamique. Les voltampérogrammes sont enregistrés dans une solution obtenue avec un mélange équimolaire de solutions de $\text{Ce(III)/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ et de $\text{Ce(IV)/DEHBA/HNO}_3(5\text{M})$ ($[\text{Ce(IV)}] \approx [\text{Ce(III)}] \approx 15 \text{ mM}$). Les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas exploitables comme le montrent les voltampérogrammes reportés sur la Figure III.11. Comme le montre cette figure, les voltampérogrammes du cérium en régime de diffusion convective stationnaire sont déformés et ne sont pas exploitables. Cela est sans doute lié au fait que les problèmes de surface d'électrode sont plus accentués dans le cas de la voltampérométrie hydrodynamique. En effet, les phénomènes de passivation d'électrode sont plus importants car la convection force le transport de matière, c'est-à-dire l'arrivée d'autres réactifs que l'espèce redox vers la surface de l'électrode et cela donne lieu à des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode. En revanche, dans le cas de la voltampérométrie cyclique, seule l'espèce électroactive diffuse vers la surface de l'électrode et sa consommation rapide entraîne un épuisement dans la couche de diffusion. De plus, l'enregistrement des voltampérogrammes cyclique nécessite moins de temps car les vitesses de balayage de potentiel sont élevées contrairement à la voltampérométrie hydrodynamique qui nécessite plus de temps ($v < 10 \text{ mV/s}$) avec un transport de matière vers la surface de l'électrode qui n'est pas limité, ce qui favorise dans le temps, le phénomène de passivation.

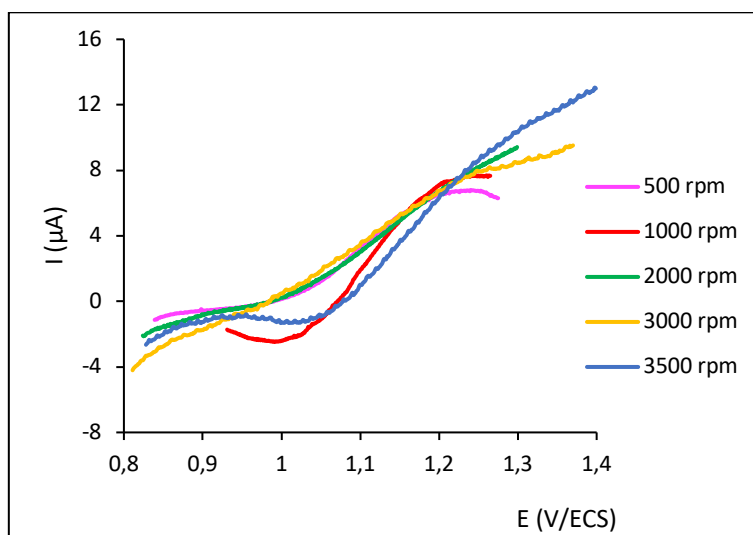


Figure III. 11 : Voltampérogrammes du cérium ($[Ce(IV)]_{org} \approx [Ce(III)] \approx 15 \text{ mM}$) dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) en régime de diffusion convective stationnaire à différentes vitesses de rotation de l'électrode ($\omega = 500$ à 3500 rpm) ; $v = 10 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ C$.

Ces résultats montrent donc que la voltampérométrie cyclique est la technique électrochimique la mieux adaptée pour la suite de cette étude.

III.2.1.4. Conclusion

La caractérisation électrochimique du couple redox $Ce(IV)/Ce(III)$ dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$ a montré que ce couple redox est quasi-rapide avec une cinétique limitée par la diffusion. C'est-à-dire que les potentiels de pic présentent une dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage du potentiel, ce qui n'est généralement pas observé sur les couples redox rapides. Par conséquent, l'écart entre les pics de potentiel anodique et cathodique qui est la différence de potentiel (ΔE_p) augmente avec la vitesse de balayage du potentiel. Sa valeur est supérieure à la valeur théorique de 62 mV correspondant à l'échange d'un électron par un couple rapide selon la loi de Nernst. Toutefois, la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) est quasiment constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel.

Le potentiel redox ($E^\circ \approx E_{p/2m}$) du couple $Ce(IV)/Ce(III)$ dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$ a été déterminé à 25 et $40^\circ C$ et les valeurs sont quasiment les mêmes aux deux températures (Tableau III.4). La différence de température (de 25 à $40^\circ C$) n'est pas assez grande pour entraîner une augmentation significative du potentiel redox $Ce(IV)/Ce(III)$ dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$. En revanche, l'intensité de courant est influencée par la température. Cela est observé par la mesure des intensités de courants de pic à $40^\circ C$ qui sont plus importantes que celles obtenues à $25^\circ C$ (Tableau III.4). Par conséquent le coefficient de diffusion du cérium a montré une augmentation avec la

température compte tenu de la baisse de la viscosité du milieu qui est en accord avec la loi de Stokes-Einstein. Cela a permis d'estimer le rayon hydrodynamique des complexes de cérium dans le DEHBA (Tableau III.4).

Tableau III. 4 : Récapitulatif de valeurs de potentiel redox formel ($E_{p/2m}$) du couple Ce(IV)/Ce(III), de la pente des droites $|I_{pc}| = f([Ce])$ et de coefficient de diffusion du cérium obtenues à 25°C et 40°C dans le DEHBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M).

| Température | 25°C | 40°C |
|---|-----------------|-----------------|
| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V vs ECS) | $1,02 \pm 0,06$ | $1,03 \pm 0,06$ |
| D_{Ce}^{diff} ($\times 10^{-12}$ m ² .s ⁻¹) | $3,3 \pm 0,3$ | $5,6 \pm 0,6$ |

Les mesures de voltampérométrie hydrodynamique n'ont pas donné de résultats exploitables compte-tenu de la rapide passivation de l'électrode dans les conditions du régime de diffusion convective stationnaire. Cela justifie donc le choix de la voltampérométrie cyclique comme principale technique électrochimique pour la poursuite de l'étude du comportement redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les extractants DEHiBA et DEHDMBA.

III.2.2. Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA

Le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) a été étudié dans l'extractant DEHiBA à 25°C et à 40°C. Les résultats obtenus à 25°C sont reportés en *Annexe 5*. Une série de voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[Ce(IV)]_{org} = 10,1$ mM) enregistrés à 40°C à une électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage du potentiel est reportée sur la Figure III.12a. Comme dans le cas de l'extractant DEHBA, cette solution a été obtenue par dissolution d'un sel de cérium(IV) dans le DEHiBA/HNO₃(5M).

Les voltampérogrammes cycliques sont bien définis (Figure III.12a) et le couple redox Ce(IV)/Ce(III) a quasiment le même comportement dans ce milieu que dans l'extractant DEHBA. C'est-à-dire que les potentiels de pics (E_{pa} et E_{pc}) varient avec la vitesse de balayage du potentiel en entraînant une augmentation de la différence de potentiel ($\Delta E_p > 62$ mV) (Figure III.12b) et la demi-somme des potentiels est quasiment constante avec une valeur moyenne de l'ordre de $E_{p/2m} \approx (1,13 \pm 0,05)$ V/ECS.

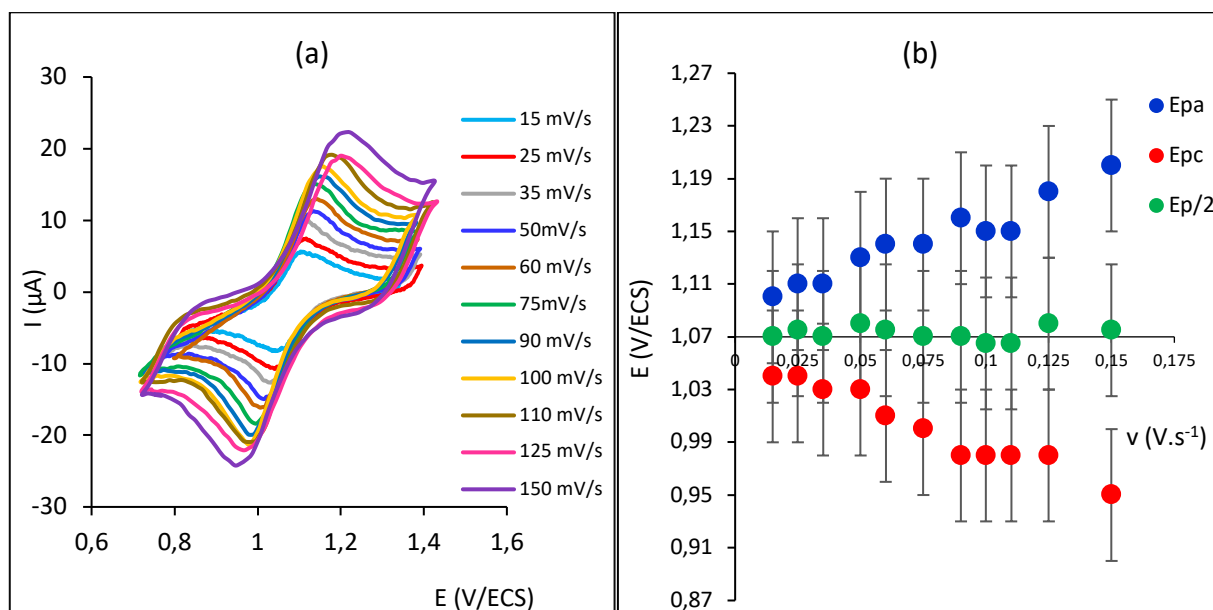


Figure III. 12 : (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) ($[Ce(IV)]_{org} = 10,05 \text{ mM}$; $[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme de potentiel ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (17 \pm 1) \text{ k}\Omega$. (Exp 19 DEHiBA).

Comme dans le cas du DEHBA, le courant capacitif mesuré dans le DEHiBA/HNO₃(5M) augmente linéairement avec la vitesse de balayage du potentiel (Figure III.13a). L'intensité du courant capacitif est moins importante dans le DEHiBA/HNO₃(5M) que celle mesurée dans le DEHBA/HNO₃(5M). Cela pourrait s'expliquer par le fait que la conductivité électrique du milieu DEHiBA/HNO₃(5M) est plus faible par rapport à celle du milieu DEHBA/HNO₃(5M) comme il sera expliqué ultérieurement (voir III.2.4).

Les intensités des courants de pic (I_{pa} et $|I_{pc}|$) évoluent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (jusqu'à 100 mV/s) avec le rapport des intensités de pic ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) proche de 1 (Figure III.13b). Le processus électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) est donc limité par la diffusion (jusqu'à 100 mV/s) et les coefficients de diffusion du cérium(IV) et du cérium(III) sont quasiment les mêmes.

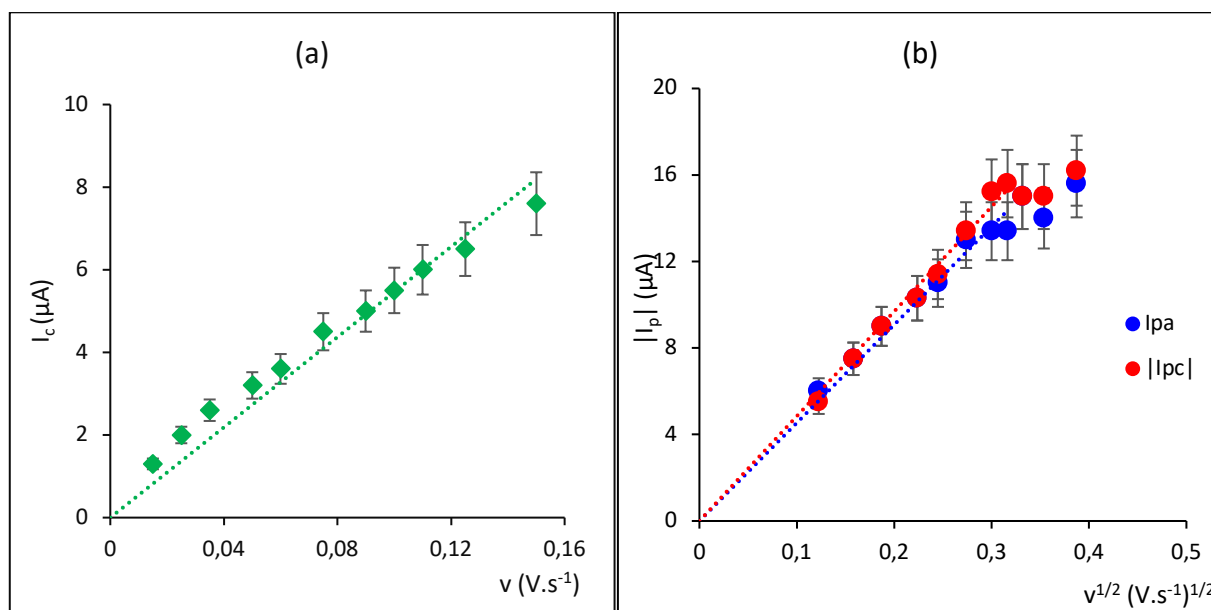


Figure III. 13 : Variation (a) du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage du potentiel (b) des intensités de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; solution de Ce(IV)/DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ ($[Ce(IV)]_{org} = 10,05$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; $T = 40^\circ C$; CVJ(1) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 19 DEHiBA).

III.2.2.1. Détermination du potentiel redox du couple et du coefficient de diffusion

Les moyennes des demi-sommes des potentiels ($E_{p/2m}$) à $40^\circ C$ pour l'ensemble des expériences réalisées à $40^\circ C$ dans le DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ sont reportées sur la Figure III.14. Comme le montre cette figure, les valeurs $E_{p/2m}$ sont comprises entre 1,04 et 1,11 V/ECS avec un écart de 0,07 V qui fait partie de l'incertitude sur les valeurs de $E_{p/2m}$. La moyenne des valeurs de $E_{p/2m}$ est de l'ordre de $(1,07 \pm 0,06)$ V/ECS et peut être considérée comme le potentiel redox standard (E°) du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ à $40^\circ C$.

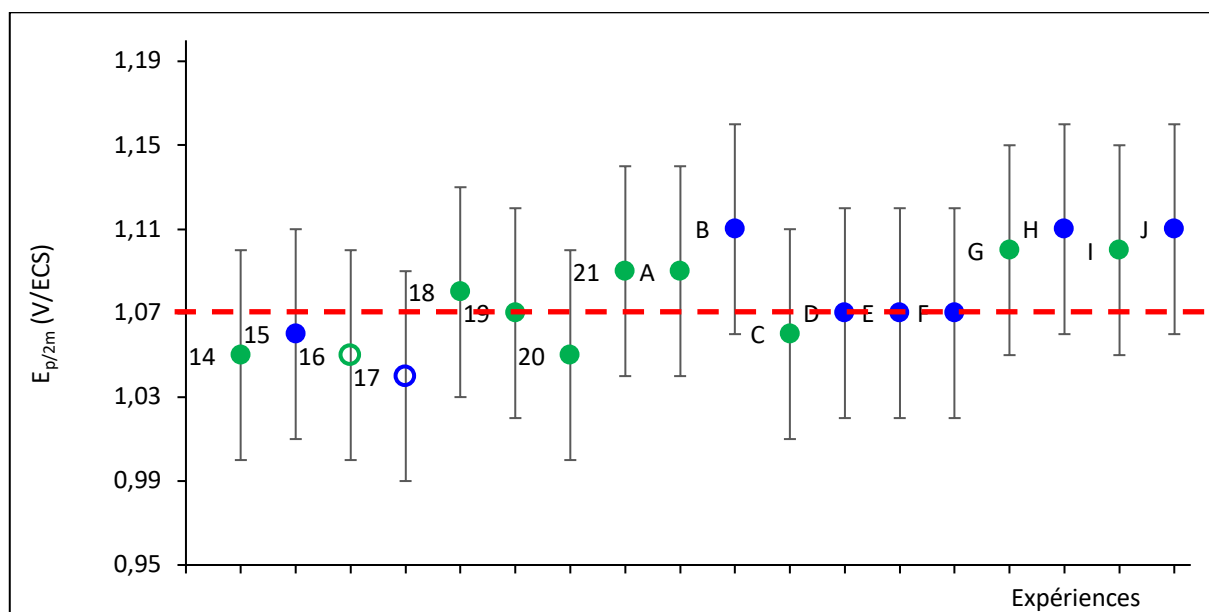


Figure III. 14 : Moyennes des demi-sommes de potentiels de pic ($E_{p/2m}$) ; solutions Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$) ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- Dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 14, 16, 18 à 24, A, C, G et I : CVJ(1) (vert)
- Exp 15, 17, B, D, E, F, H et J : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

Les valeurs de $I_p\sqrt{v}/[\text{Ce}]$ de l'ensemble des expériences réalisées dans les solutions Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) à 40°C sont reportées sur la Figure III.15. Les conditions expérimentales de toutes les expériences sont reportées dans un tableau récapitulatif en *Annexe I*. Avant d'évaluer l'impact des écarts observés entre les valeurs de $I_p\sqrt{v}/[\text{Ce}]$ (Figure III.15), le coefficient de diffusion a été estimé pour les deux bornes encadrant la valeur moyenne. La valeur du rapport $I_p\sqrt{v}/[\text{Ce}]$ est compris entre 3,18 et 5,43 pour toutes les expériences (sauf l'expérience J), soit des valeurs de coefficient de diffusion du cérium ($D_{\text{Ce}}^{\text{diff}}$) comprises entre $(3,0 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $(8,8 \pm 1,6) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur moyenne du coefficient de diffusion du cérium dans le DEHiBA/HNO₃(5M) à 40°C peut être estimé de l'ordre de $(5,2 \pm 1) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec $F = 96485,33 \text{ C}$, $A = 0,07 \text{ cm}^2$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 313,15 \text{ K}$ et $n = 1$ (Eq.II.4). Toutefois, comme précisé dans le cas du DEHBA, cette méthode n'est sûrement pas la plus précise pour estimer le coefficient de diffusion du cérium.

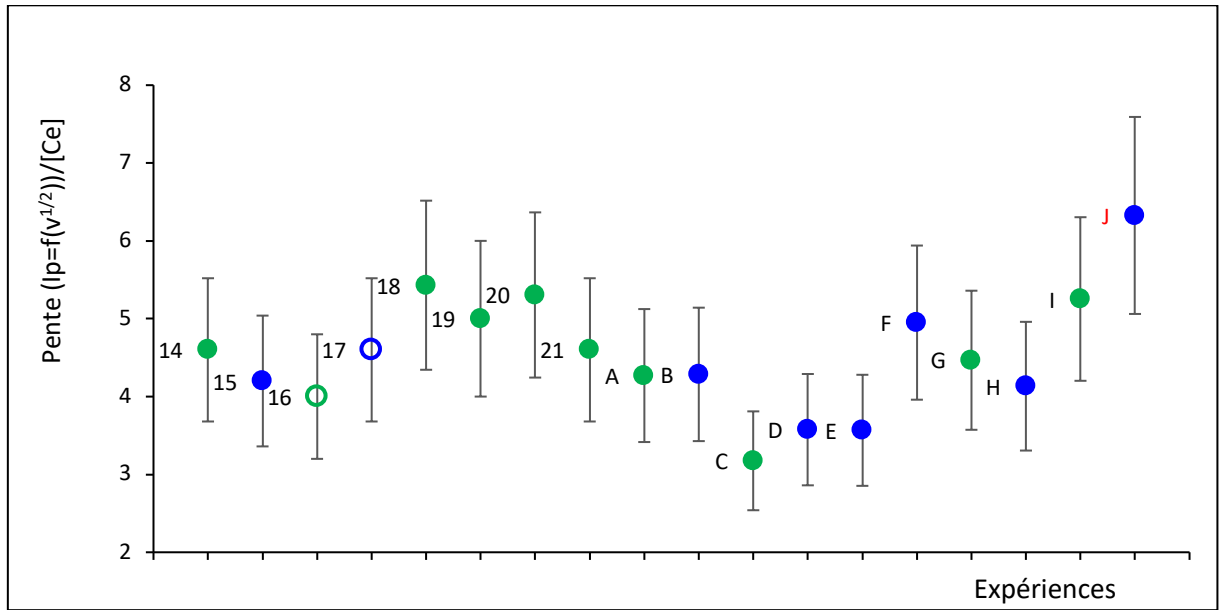


Figure III. 15 : Valeurs de $(I_p\sqrt{v}/[Ce])$ des expériences réalisées dans les solutions Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) à 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge).

- Dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 14, 16, 18 à 24, A, C, G et I : CVJ(1) (vert)
- Exp 15, 17, B, D, E, F, H et J : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

Les intensités de courant de réduction ($|I_{pc}|$) varient linéairement avec de la concentration de cérium dans la phase organique DEHiBA/HNO₃(5M) pour toutes les expériences réalisées à 40°C comme le montre la Figure III.16. On peut observer sur cette figure que toutes les mesures à 40°C sont dispersées autour de la droite $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ et qu'une incertitude de $\pm 20\%$ est nécessaire pour traiter correctement les résultats expérimentaux.

La pente moyenne à 40°C a été estimée de l'ordre de $1,15 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}$ pour une aire d'électrode de $0,07 \text{ cm}^2$ et correspond à une valeur de coefficient de diffusion du cérium estimée de l'ordre de $D_{Ce}^{diff(40)} = (5,2 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ avec $F = 96485,33 \text{ C}$, $A = 0,07 \text{ cm}^2$, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T = 313,15 \text{ K}$ et $n = 1$ (Eq. II.4).

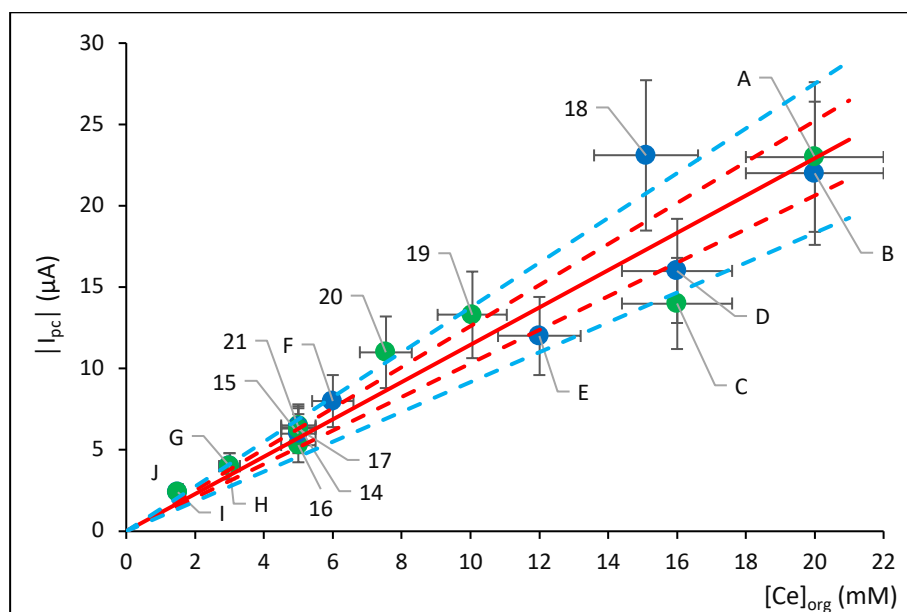


Figure III. 16 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; $v = 75 mV/s$. $T = 40^\circ C$; ECS (sans allonge). Incertitude de 10% (pointillés rouge) et de 20% (pointillés bleus).

- Dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 14, 16, 18 à 21, A, C, G et I : CVJ(1) (vert)
- Exp 15, 17, B, D, E, F, H et J : CVJ(2) (bleue)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

La caractérisation électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ a montré que le comportement de couple dans ce milieu à $40^\circ C$ est similaire à celui observé précédemment dans le DEHBA (à 25 et $40^\circ C$). Les potentiels de pic ont montré une dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage du potentiel tandis que la demi-somme des potentiels est constante. Les intensités de courants de pic ont montré une évolution linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Toutes ces observations indiquent que le couple Ce(IV)/Ce(III) est quasi-rapide dans le milieu DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ avec une cinétique limitée par la diffusion.

III.2.2.2. Influence de la température sur le comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA

Les résultats des études réalisées à $25^\circ C$ ont montré que le couple redox Ce(IV)/Ce(III) a un comportement quasi-rapide dans le DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ à cette température (*Annexe 5*). Des voltampérogrammes cycliques enregistrés à 25 et $40^\circ C$ dans des solutions de Ce(IV)/DEHiBA/ $HNO_3(5M)$ ($[Ce(IV)]_{org} \approx 10 mM$) sont reportés sur la Figure III.17.

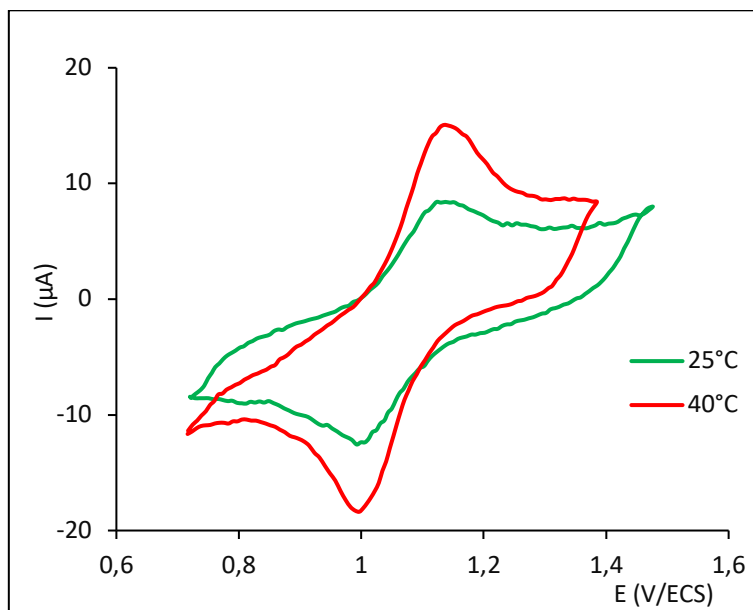


Figure III. 17 : (a) Voltampérogrammes cycliques de solutions de Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ; ([Ce(IV)]_{org} ≈ 10 mM ; [HNO₃]_{org} = 2,53 M) à $v = 75$ mV/s ; $T = 25^{\circ}\text{C}$ (en vert ; Exp 4) et $T = 40^{\circ}\text{C}$ (en rouge ; Exp 19) ; CVJ ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (27 \pm 2)$ k Ω à 25°C et $R_s = (17 \pm 2)$ k Ω à 40°C .

Comme le montre la Figure III.17, les pics anodiques et cathodiques des voltampérogrammes cycliques sont aux mêmes potentiels aux deux températures. La valeur de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) est donc la même aux deux températures ; de l'ordre de $(1,07 \pm 0,05)$ V/ECS. Comme observé dans le cas du DEHBA, la température n'impacte significativement pas le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) mais influence considérablement les intensités de courant de pics qui sont nettement plus importantes à 40°C . Cela est lié d'une part, à la résistance du milieu qui baisse considérablement (de 27 k Ω à 17 k Ω) lorsque la température augmente et d'autre part à la baisse de la viscosité du milieu qui facilite la mesure du courant et aussi la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode.

Les caractéristiques électrochimiques et chimiques ($E_{p/2}$, $D_{\text{Ce}}^{\text{diff}}$, η , et ρ) mesurées aux deux températures (25 et 40°C) ainsi que les valeurs de résistance du milieu (pour les expériences 4 et 19) sont reportées dans le Tableau III.5.

Tableau III. 5 : Valeurs des moyennes des demi-sommes de potentiels ($E_{p/2m}$), des coefficients de diffusion du cérium (D_{Ce}^{diff}), de viscosité dynamique (μ), de masse volumique (ρ) et de résistance (R_s) mesurées à 25°C et 40°C dans les solutions de Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[Ce(IV)] \approx 15 \text{ mM}$; $[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

| Température (°C) | 25 | 40 |
|---|-----------------------|------------------------|
| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V/ECS) | $1,10 \pm 0,06$ | $1,07 \pm 0,06$ |
| D_{Ce}^{diff} ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | $2,8 \pm 0,6$ | $5,2 \pm 1$ |
| Résistance (R_s ; $k\Omega$) | 27 ± 2 (Exp 4) | 17 ± 2 (Exp 19) |
| Viscosité (μ ; $\text{mPa} \cdot \text{s}$) DEHiBA/HNO ₃ (5M) | $45,6 \pm 0,1$ | $20,8 \pm 0,1$ |
| Masse volumique (ρ ; g/dm^3) | $862,2 \pm 0,01$ | $851,8 \pm 0,01$ |

On peut observer sur la Figure III.18 que la pente de la droite $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ à 40°C de $1,15 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$ est supérieure à celle de la droite à 25°C qui est de $0,86 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$. Par conséquent, le coefficient de diffusion du cérium estimé à 40°C ($(5,2 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est supérieur à celui estimé à 25°C ($(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

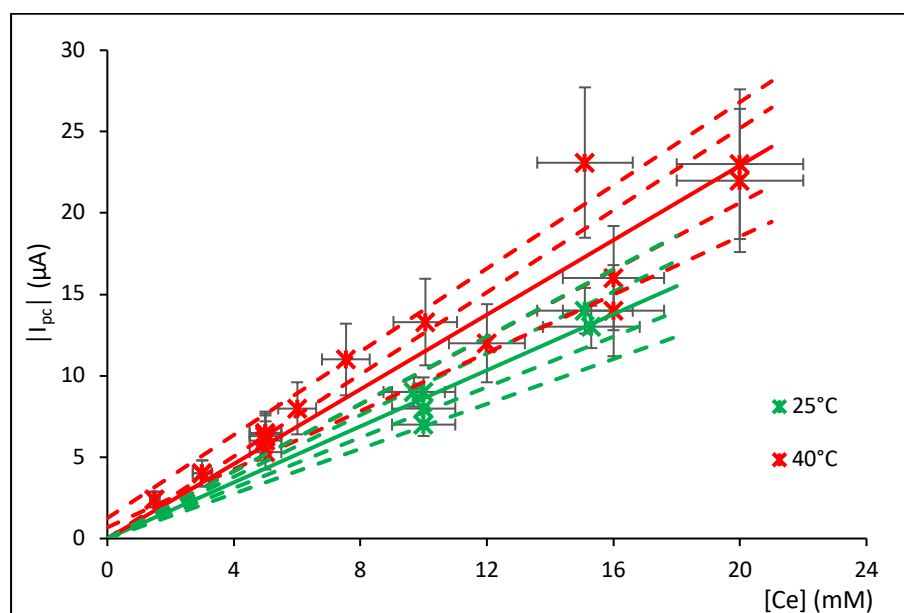


Figure III. 18 : Variation de l'intensité de courant de pic cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium dans les phases organiques Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 75 \text{ mV}/\text{s}$. $T = 25^\circ\text{C}$ (en vert) et $T = 40^\circ\text{C}$ (en rouge) ; ECS (sans allonge). Incertitude de 10% et 20%.

L'augmentation du coefficient de diffusion du cérium et la baisse de la viscosité du milieu lorsque la température augmente sont en accord avec l'équation de Stokes-Einstein à travers la relation $\frac{D^{25}}{D^{40}} = \frac{\eta^{40} T_{25}}{\eta^{25} T_{40}}$. En effet, la valeur du rapport $\frac{D^{25}}{D^{40}}$ qui est de 0,54 est proche de celle du rapport $\frac{\eta^{40} T_{25}}{\eta^{25} T_{40}}$ qui est de 0,43 en tenant compte des incertitudes. Le rayon hydrodynamique moyen r_{H} (Å) des complexes de cérium dans le DEHiBA a été estimé à partir de l'équation de Stokes-Einstein (Eq. III.2) de l'ordre de (19 ± 3) Å. Cette valeur est plus élevée par rapport à celle estimée dans le DEHBA (13 ± 3) Å.

III.2.2.3. Conclusion

L'étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) a montré que ce couple est quasi-rapide dans ce milieu aux deux températures étudiées (25 et 40°C) avec une cinétique limitée par la diffusion. Comme dans le cas du DEHBA, la température n'a pas d'influence significative sur le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA mais entraîne une augmentation de l'intensité de courant et par conséquent, le coefficient de diffusion du cérium (Tableau III.6).

Tableau III. 6 : Récapitulatif des valeurs de potentiel redox ($E^\circ \approx E_{p/2m}$) du couple Ce(IV)/Ce(III) et de coefficient de diffusion du cérium ($D_{\text{Ce}}^{\text{diff}}$) obtenues à 25°C et 40°C dans le DEHiBA/HNO₃(5M).

| Température | 25°C | 40°C |
|---|-----------------|-----------------|
| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V/ECS) | $1,10 \pm 0,06$ | $1,07 \pm 0,06$ |
| $D_{\text{Ce}}^{\text{diff}}$ ($\times 10^{-12}$ m ² .s ⁻¹) | $2,8 \pm 0,3$ | $5,2 \pm 1$ |

III.2.3. Étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHDMBA

La même méthodologie que celle développée avec les extractants DEHBA et DEHiBA, a été appliquée à l'étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) en milieu DEHDMBA. Toutefois, la très forte résistance du milieu à 25°C ($R_s \approx 40$ kΩ) n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables (Figure III.19) et seuls les résultats à 40°C avec l'extractant DEHDMBA seront présentés.

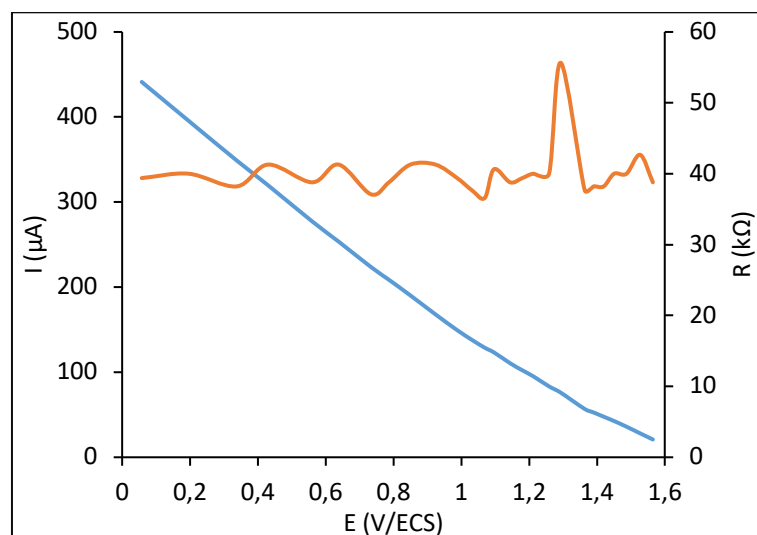


Figure III. 19 : Tentative d'enregistrement de voltampérogramme cyclique dans la solution Ce(IV)/DEHDMBA/HNO₃(5M) ([HNO₃]_{org} = 2,53 M) ; ([Ce(IV)]_{org} = 10,1 mM) ; T = 25°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 1 DEHDMBA). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) R_s = (40 ± 4) kΩ.

La Figure III.20a présente des voltampérogrammes cycliques à 40°C à différentes vitesses de balayage du potentiel d'une solution de cérium(IV) ([Ce(IV)]_{org} = 10,1 mM) obtenue par dissolution de sel de cérium(IV) dans le DEHDMBA/HNO₃(5M).

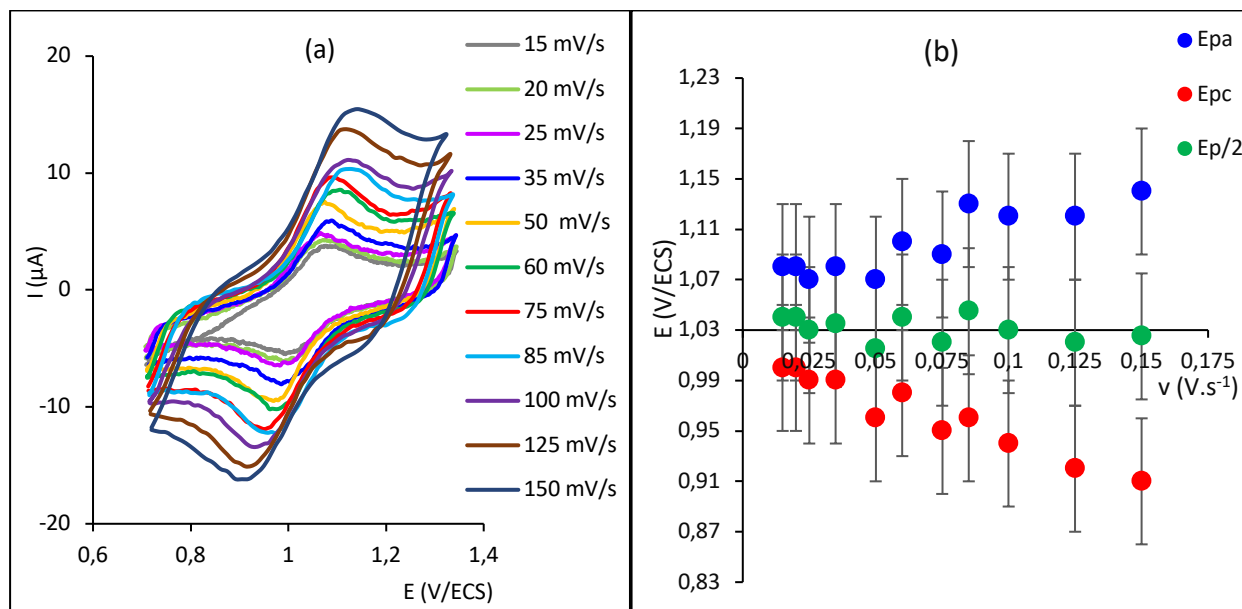


Figure III. 20 : (a) Voltampérogrammes cycliques de cérium(IV) dans le DEHDMBA/HNO₃(5M) ; ([Ce(IV)]_{org} = 10,1 mM ; [HNO₃]_{org} = 2,53 M) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels (E_{p/2}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. T = 40°C ; CVJ(1) (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique) R_s = (16 ± 2) kΩ ; (Exp 1 DEHDMBA).

Malgré les fortes viscosité et résistance du milieu, les voltampérogrammes cycliques sont bien définis (Figure III.20). Comme observé dans le cas des deux extractants DEHBA et DEHiBA, les potentiels de pic dépendent de la vitesse de balayage du potentiel (avec $\Delta E_p > 62$ mV) mais la demi-somme des potentiels reste constante (Figure III.20b). Sa valeur moyenne est de l'ordre de $E_{p/2m} = (1,03 \pm 0,05)$ V/ECS.

Le courant capacitif (I_c) évolue linéairement avec la vitesse de balayage du potentiel (Figure III.21a), les intensités de pic (I_{pa} et $|I_{pc}|$) évoluent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (jusqu'à 125 mV/s) et le rapport des intensités ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) est proche de 1 (Figure III.21b). Le couple redox Ce(IV)/Ce(III) est donc limité par la diffusion dans le DEHDMBA et le coefficient de diffusion du cérium(IV) et du cérium(III) sont proches.

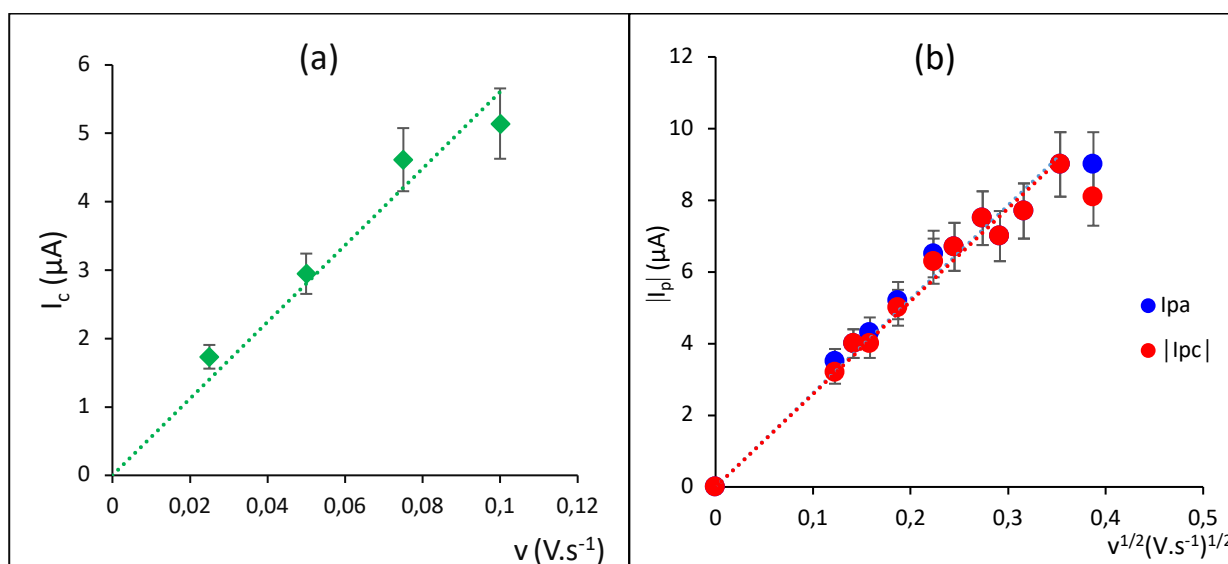


Figure III. 21 : Variation des intensités de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$); Ce(IV)/DEHDMBA/ HNO_3 (5M) ($[Ce(IV)]_{org} = 10,1$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; $T = 40^\circ C$; CVJ(1) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 1 DEHDMBA).

III.2.3.1. Détermination du potentiel redox et du coefficient de diffusion

Les moyennes des demi-sommes de potentiels de pic ($E_{p/2m}$) des expériences réalisées dans le DEHDMBA/ HNO_3 (5M) sont reportées sur la Figure III.22 qui montre que pour toutes les expériences (sauf l'expérience 10), les valeurs de $E_{p/2m}$ sont proches et sont comprises entre 1,01 et 1,06 V/ECS avec un écart de 0,05 V qui fait partie de l'incertitude. La résistance du milieu ainsi que

le polissage de l'électrode ne permettent pas de justifier la différence de la valeur de $E_{p/2m}$ de l'expérience 10, elle sera donc considérée comme aberrante (les conditions expérimentales sont reportées dans un tableau en *Annexe I*). Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHDMBA/HNO₃(5M) à 40°C correspondant à la moyenne des valeurs de $E_{p/2m}$ est de l'ordre de $E^\circ \approx E_{p/2m} \approx (1,03 \pm 0,06)$ V/ECS.

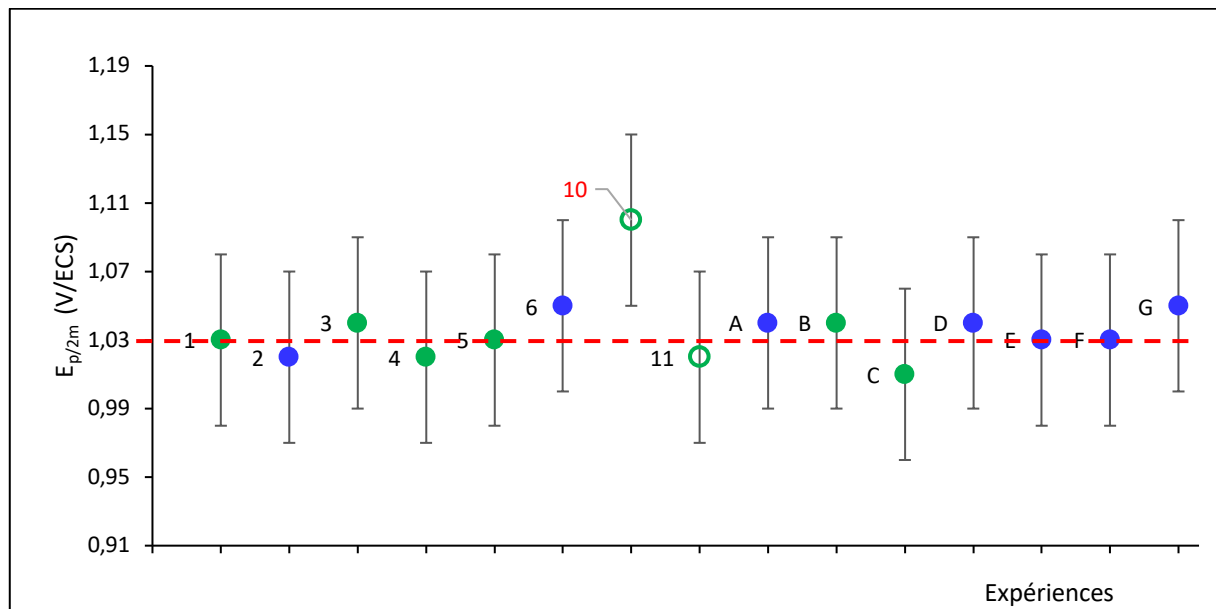


Figure III. 22 : Moyennes des demi-sommes de potentiels ($E_{p/2m}$) déterminées dans les solutions Ce(IV)/DEHDMBA/HNO₃(5M) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$) ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- Exp 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, B et C : CVJ(1) (vert)
- Exp 2, 6, 8, A, D, E, F et G : CVJ(2) (bleu)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

La variation des intensités de courant de réduction ($|I_{pc}|$) avec la concentration de cérium dans le DEHDMBA est reportée sur la Figure III.23. Comme le montre cette figure, la majorité des mesures réalisées dans le DEHDMBA à 40°C sont comprises dans les 20% d'incertitude sauf les expériences 2, 10 et 11. Aucun paramètre à savoir, la nature des solutions analytiques (âge, concentration de cérium, degré d'oxydation du cérium), l'embout de l'électrode de carbone vitreux ni la résistance du milieu ne permet de justifier la différence de ces valeurs par rapport aux autres ; elles seront donc considérées comme aberrantes. Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau 5 en *Annexe I*. La pente de la droite $|I_{pc}| = f([\text{Ce}]_{\text{org}})$ est de $0,975 \mu\text{A.mM}^{-1}$ et elle correspond à un coefficient de diffusion du cérium de l'ordre de $D_{\text{Ce}}^{\text{diff}} = (3,8 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à partir de l'équation de Randles-Sevcik (Eq.II.4).

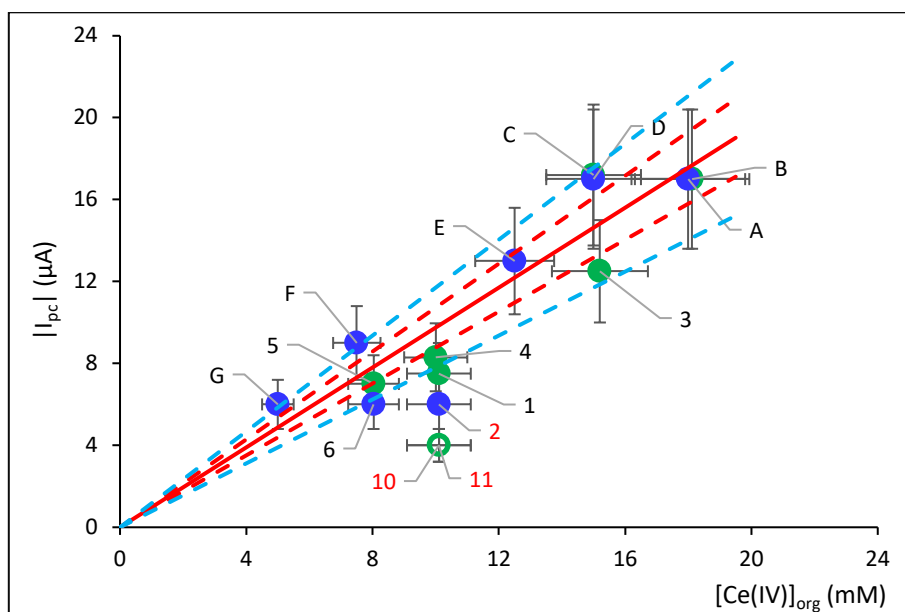


Figure III. 23 : Variation de l'intensité de courant de réduction ($|I_{pc}|$) en fonction de la concentration de cérium(IV) dans les phases organiques Ce(IV)/DEHDMBA/ $HNO_3(5M)$ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 M$) ; $v = 75 mV/s$. $T = 40^\circ C$; CVJ ($A = 0,07 cm^2$) ; ECS (sans allonge). Incertitude : $\pm 10\%$ (en rouge) et $\pm 20\%$ (en bleu).

- Exp 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, B et C : CVJ(1) (vert)
- Exp 2, 6, A, D, E, F et G : CVJ(2) (bleu)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

III.2.3.2. Conclusion

Pour conclure, malgré la très faible conductivité du milieu DEHDMBA/ $HNO_3(5M)$, la correction de chute ohmique par le mode dynamique a permis d'obtenir des résultats exploitables, mais avec une forte dispersion des mesures d'intensité de courant de pic. En revanche, les mesures réalisées à $25^\circ C$ ne sont pas exploitables. L'ensemble des résultats à $40^\circ C$ indique que le couple Ce(IV)/Ce(III) a un comportement quasi-rapide dans le DEHDMBA avec une cinétique limitée par la diffusion. La valeur du potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHDMBA/ $HNO_3(5M)$ à $40^\circ C$ est de l'ordre de $(1,03 \pm 0,06) V/ECS$ et celle du coefficient de diffusion à $40^\circ C$ est estimée de l'ordre de $(3,8 \pm 0,8) \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ (Tableau III.7).

Tableau III. 7 : Valeurs du potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) et du coefficient de diffusion du cérium dans le DEHDMBA/ $HNO_3(5M)$ à $40^\circ C$.

| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V vs ECS) | D_{Ce}^{diff} ($\times 10^{-12} m^2.s^{-1}$) |
|---------------------------------------|--|
| $1,03 \pm 0,06$ | $3,8 \pm 1$ |

III.2.4. Bilan et discussion des résultats

La caractérisation électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans les trois extractants sélectionnés pour l'étude (DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA) a montré que le comportement électrochimique de ce couple est quasi-rapide dans ces trois milieux (à 25 et 40°C) avec une cinétique limitée par la diffusion de l'espèce électroactive. Le Tableau III.8 regroupe les valeurs de potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III), de coefficient de diffusion du cérium, de résistance et du rayon hydrodynamique déterminées dans les trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA aux températures de 25 et/ou 40°C. Compte tenu de la forte résistance du milieu DEHDMBA, les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées dans ce milieu à 25°C ne sont pas exploitables.

Tableau III. 8 : Récapitulatif des valeurs de potentiel redox ($E_{p/2m}$), de coefficient de diffusion du cérium (D_{Ce}^{diff}), de la résistance de l'électrolyte (R_s) et du rayon hydrodynamique (R_H) déterminées dans les N,N-dialkylamides (DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA) ; $[HNO_3]_{org} = 2,53$ M).

| Extractants | DEHBA | | DEHiBA | | DEHDMBA |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 25 | 40 | 25 | 40 | |
| T (°C) | 25 | 40 | 25 | 40 | 40 |
| $E^\circ \approx E_{p/2m}$ (V/ECS) | $1,02 \pm 0,06$ | $1,03 \pm 0,06$ | $1,10 \pm 0,06$ | $1,07 \pm 0,06$ | $1,03 \pm 0,06$ |
| D_{Ce}^{diff} ($\times 10^{-12}$ m ² .s ⁻¹) | $3,3 \pm 0,3$ | $5,6 \pm 0,5$ | $2,8 \pm 0,3$ | $5,2 \pm 1$ | $3,8 \pm 1$ |
| R_s (k Ω) | 9 ± 2 | 5 ± 1 | 32 ± 5 | 17 ± 5 | 20 ± 3 |
| R_H (Å) | 11,1 | 15,3 | 17,1 | 21,2 | / |
| $R_{H\text{ moyen}}$ (Å) | 13 ± 3 | | 19 ± 3 | | / |

L'étude du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans les trois extractants a mis en lumière plusieurs comportements qui ne sont pas en adéquation avec les critères électrochimiques des couples redox rapides, ni ceux des couples redox lents. C'est pour cela qu'il a été déduit que le comportement électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans les trois extractants est quasi-rapide.

III.2.4.1. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel de pic (E_p)

Pour tous les voltampérogrammes cycliques du cérium dans les trois N,N-dialkylamides, une dépendance des potentiels de pic (E_{pa} et E_{pc}) vis-à-vis de la vitesse de balayage du potentiel est observée. En effet, lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente, le potentiel de pic anodique (E_{pa}) augmente et le potentiel de pic cathodique (E_{pc}) diminue ; cela entraîne une augmentation de la différence de potentiel ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) qui est supérieure à la valeur théorique calculée avec la relation de Nernst pour l'échange d'un électron (59 mV à 25°C ou 62 mV à 40°C). Toutefois, pour les trois

extractants, la demi-somme des potentiels ($E_{p/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$) est constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. Or, pour les couples redox rapides, le potentiel de pic doit être constant quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. Cette dépendance des potentiels de pic vis-à-vis de la vitesse de balayage du potentiel montre que le couple redox Ce(IV)/Ce(III) n'est effectivement pas rapide dans les trois N,N-dialkylamides.

III.2.4.2. Effet la vitesse de balayage du potentiel sur l'intensité de courant de pic (I_p)

Les intensités de courant de pic anodique et cathodique varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui est en accord avec la relation de Randles-Sevcik. Cela permet de confirmer que le processus électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans les trois N,N-dialkylamides est contrôlé par la diffusion. Cela montre également que dans ces conditions de diffusion naturelle, l'espèce électroactive diffuse vers la surface de l'électrode.

III.2.4.3. Effet de la concentration de cérium sur l'intensité de courant de pic (I_p)

Pour les trois N,N-dialkylamides, les intensités de courant de pics anodique et cathodique ont montré une évolution linéaire avec la concentration de cérium en phase organique, ce qui est en accord avec la relation de Randles-Sevcik. Les pentes des droites $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ ont permis d'estimer les valeurs du coefficient de diffusion du cérium dans les trois extractants à partir de l'équation de Randles-Sevcik (Eq.II.4). Les valeurs du coefficient de diffusion du cérium sont très faibles, de l'ordre $2,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $5,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau III.8) et cela s'explique par la forte viscosité des extractants. Ces faibles valeurs de coefficient de diffusion pourraient également s'expliquer par la taille des ligands car, plus le ligand est volumineux (chaîne alkyle amide plus longue ou ramifiée), plus la vitesse de déplacement du complexe vers l'électrode est faible. Cela explique donc le fait que le coefficient de diffusion du cérium dans les trois extractants évoluent dans l'ordre croissant du volume molaire de ces molécules : $D_{Ce}^{DEHBA} > D_{Ce}^{DEHiBA} > D_{Ce}^{DEHDMBA}$. Par ailleurs, les droites $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ sont très importantes car elles seront utilisées comme des droites d'étalonnage dans le cadre de la mise en œuvre d'une méthode de quantification de l'extraction du cérium dans les N,N-dialkylamides comme il sera détaillé dans la seconde partie de ce chapitre.

III.2.4.4. Effet de la résistance de l'électrolyte sur le potentiel de pic (E_p)

De très fortes valeurs de résistance de l'électrolyte ont été mesurées dans les trois milieux N,N-dialkylamides étudiés malgré l'extraction de l'eau et de l'acide nitrique qui a permis d'améliorer leur conductivité électrique et malgré la compensation de la chute ohmique du potentiel par le potentiostat.

Ces fortes résistances ont des effets significatifs sur le comportement électrochimique du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans ces milieux notamment, sur le potentiel de pic. Selon Bard [45] le principal effet de la résistance non compensée de milieu (R_s) est d'aplanir le pic du voltampérogramme cyclique et de décaler le pic de réduction vers des potentiels plus négatifs. Selon l'auteur, comme le courant de pic augmente avec $v^{1/2}$, plus la vitesse de balayage est élevée, plus le potentiel de pic « E_p » est décalé, de sorte que E_p devienne une fonction de la vitesse sous l'influence de la résistance R_s . Ainsi, lorsque la vitesse de balayage du potentiel « v » augmente, E_{pc} diminue et E_{pa} augmente. Il a été effectivement observé dans ce travail pour les trois extractants que lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente, les pics des voltampérogrammes cycliques s'aplanissent, le pic de réduction (E_{pc}) se déplace vers des potentiels plus négatifs et le pic d'oxydation (E_{pa}) vers des potentiels plus positifs. De plus, E_{pa} et E_{pc} évoluent linéairement en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. Ce phénomène observé tout au long de cette étude est donc lié à la très forte résistance présente dans les milieux N,N-dialkylamides ($4 \text{ k}\Omega \leq R_s \leq 40 \text{ k}\Omega$) malgré la compensation de la chute ohmique appliquée par le potentiostat qui n'est donc pas totale. Cette résistance est également responsable de la déformation de certains voltampérogrammes cycliques, les rendant parfois inexploitable.

III.2.4.5. Effet de la résistance de l'électrolyte sur l'intensité de courant et le coefficient de diffusion

Les intensités des courants de pics sont plus importantes dans le DEHBA, puis dans le DEHiBA par rapport au DEHDMBA ($I_p^{\text{DEHBA}} > I_p^{\text{DEHiBA}} > I_p^{\text{DEHDMBA}}$) alors que la résistance de l'électrolyte des milieux évolue dans le sens inverse ($R_s^{\text{DEHBA}} < R_s^{\text{DEHiBA}} < R_s^{\text{DEHDMBA}}$). Il est observé qu'à la même température, la résistance de l'électrolyte mesurée dans les milieux DEHiBA et DEHDMBA qui sont plus visqueux, est supérieure ($R_s > 17 \text{ k}\Omega$ à 40°C) à celle mesurée dans le DEHBA ($\sim 5 \text{ k}\Omega$ à 40°C). En effet, cette forte résistance des milieux N,N-dialkylamides est liée à leur viscosité élevée car cette dernière gêne le transport des ions en solutions et par conséquent le passage du courant électrique. Selon la loi de Stokes ($F = 6\pi\eta r v$) [44], la force due au champ électrique ($F = zeE$) responsable du mouvement des ions en solution, donc de la conductivité électrique est équilibrée par une force visqueuse ($F = 6\pi\eta r v$). Par ailleurs, le coefficient de diffusion augmente avec la conductivité du milieu selon la relation de Nernst-Einstein (Eq.I.2). Or, il a été observé que le coefficient de diffusion diminue lorsque la viscosité et la conductivité électrique des N,N-dialkylamides augmentent, ce qui est en accord avec la loi de Stokes-Einstein. Les fortes résistances des milieux N,N-dialkylamides sont donc responsables de ces faibles valeurs de coefficient de diffusion du cérium.

III.2.4.6. Effet de la température sur le potentiel et sur l'intensité de courant

Il a été observé que la température n'a pas d'influence significative sur le potentiel redox car la différence de potentiel mesurée par l'augmentation de la température (de 25 à 40°C) selon l'équation de Nernst (Eq.III.2) est très faible.

La température exerce en revanche, une influence significative sur l'intensité de courant et par conséquent sur le coefficient de diffusion de cérium. Cela a été observé dans le cas du DEHBA et du DEHiBA pour lesquels les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à 25 et 40°C. En effet, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du coefficient de diffusion en accord avec la loi de Stokes-Einstein. Cette augmentation du coefficient de diffusion est due à la baisse considérable de la viscosité des milieux qui entraîne une amélioration significative de la conductivité qui facilite d'une part, la diffusion des espèces électroactives (loi de Nernst-Einstein) vers l'électrode et d'autre part, la mobilité des ions et molécules en solution en favorisant le passage et le transport du courant. Le rayon hydrodynamique moyen correspondant à la sphère de coordination autour de Ce(IV) a été calculé dans les deux milieux à partir de l'équation de Stokes-Einstein. Le rayon hydrodynamique du Ce(IV) dans le DEHBA est inférieur à celui calculé pour le DEHiBA (Tableau III.8). Cela s'explique par la viscosité plus importante du DEHiBA par rapport au DEHBA (loi de Stokes-Einstein) et aussi par la taille des ligands DEHiBA plus importante, due à l'encombrement stérique provoqué par la substitution en position alpha de sa chaîne alkylamide. Le rayon hydrodynamique (rayon de Stokes) des complexes de Ce(IV) dans le DEHBA pur déterminé dans ce travail ((13 ± 3) Å) est plus large que celui déterminé par Berthon par RMN pour le complexe $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ ($[\text{DEHBA}]_{\text{org}} < 1$ M/benzène ; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1$ M) qui est de 7,75 Å alors que les rayons atomiques du cérium et plutonium sont quasiment les mêmes. Cette différence peut s'expliquer par une différence de spéciation entre le complexe de cérium en milieu DEHBA pur à forte acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5$ M) et le complexe de plutonium en milieu DEHBA dilué ($[\text{DEHBA}]_{\text{org}} < 1$ M) à faible acidité et probablement sous forme tétranitrato. Cela peut également s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogène entre les complexes solvates de $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_n$ et des ligands libres de DEHBA ou du HNO_3 moléculaire dans la phase organique pur tandis que dans le milieu dilué ($[\text{DEHBA}]_{\text{org}} < 1$ M), les complexes solvates de $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ sont isolés.

III.2.4.7. Le courant capacitif (I_c)

Des courants capacitifs assez importants ont été mesurés sur les voltampérogrammes cycliques du cérium dans les trois N,N-dialkylamides. De plus, ces courants capacitifs (I_c) augmentent de façon linéaire avec la vitesse de balayage du potentiel (v) tandis que les intensités de courant de pic (I_p)

augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$), en accord avec les explications de Bard [45]

Pour une même température, le courant capacitif est plus élevé dans le DEHBA (moins visqueux) que dans le DEHiBA et le DEHDMBA. Dans ces deux milieux (DEHiBA et DEHDMBA) ayant une résistance électrique similaire, les courants capacitifs sont proches.

III.2.4.8. Effet de la structure des N,N-dialkylamides

Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les trois N,N-dialkylamides (à 25 et 40°C) est compris entre 1,03 et 1,10 V/ECS (Tableau III.8). Ces valeurs sont inférieures au potentiel redox de 1,17 V/ECS déterminé par Bahri et al. [4] pour ce couple redox dans le TBP/HNO₃(5M) à 25°C. Selon Izutsu [43], la variation du potentiel standard d'une réaction électrochimique est directement liée à la variation de l'énergie de solvation du cation métallique car le potentiel standard du couple redox $M^{n+}/M^{n'+}$ ($n > n'$) est de plus en plus négatif (inférieur) dans le solvant dans lequel le cation M^{n+} est plus fortement solvato. Par ailleurs, le potentiel standard se déplace généralement dans le sens négatif (c'est-à-dire qu'il diminue) avec l'augmentation de la basicité de Lewis ou de la permittivité du solvant car le cation métallique est plus stabilisé dans un solvant plus basique [43]. Or, la basicité et la permittivité relative des monoamides sont plus élevées que celles du TBP. Cela explique donc les plus faibles valeurs de potentiels redox du couple Ce(IV)/Ce(III) déterminées dans les trois N,N-dialkylamides (DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA) par rapport à celles déterminées dans le TBP.

Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) est quasiment le même dans le DEHBA que dans le DEHDMBA ; il est de l'ordre de $(1,03 \pm 0,06)$ V/ECS (Tableau III.8). Or, les extractants DEHBA et DEHDMBA présentent respectivement des affinités forte et moyenne pour les cations de degrés d'oxydation +IV tels que le cérium(IV). La valeur élevée du potentiel redox dans le milieu DEHiBA qui est de $(1,10 \pm 0,06)$ V/ECS peut s'expliquer par une complexation du cérium par cet extractant qui est plus faible que les deux autres. Toutefois, aucune corrélation n'a été faite entre l'affinité des trois N,N-dialkylamides pour les cations de degré d'oxydation +IV (constante de complexation ou coefficient de distribution) et le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III).

III.2.4.9. Conclusion

Au cours de ce travail, il a été observé que les différents paramètres tels que le sel de cérium (Ce(IV) ou Ce(III)), l'âge de la solution, l'embout d'électrode (CVJ), ne modifient pas les grandeurs caractéristiques du couple redox Ce(IV)/Ce(III).

Les plus grandes difficultés rencontrées lors de l'étude du comportement électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA sont d'une part, la forte résistance de ces milieux malgré l'extraction de l'eau et de l'acide nitrique qui a toutefois amélioré significativement leur conductivité et d'autre part, la passivation fréquente de l'électrode de carbone vitreux. Il faut noter que parfois, l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques n'est pas possible dans les milieux DEHiBA et DEHDMBA car, compte tenu de leur forte résistance, le potentiostat a tendance à considérer ces électrolytes comme un circuit ouvert ($i = 0$). En effet, cela est dû au fait que la surtension ($\eta = E - E_{eq}$), le potentiel nécessaire à appliquer à l'électrode pour surmonter la barrière d'activation afin que la réaction d'oxydoréduction ait lieu est très élevée. C'est la correction de la chute ohmique en mode dynamique par le potentiostat qui a permis d'obtenir des résultats exploitables. Néanmoins, ces fortes résistances ont occasionné la déformation de plusieurs voltampérogrammes cycliques et sont probablement à l'origine des problèmes de répétabilité de ces derniers et des problèmes de reproductibilité des expériences. Le polissage de l'électrode de travail qui permet effectivement de réactiver la surface pour qu'elle soit active semble nécessaire pour obtenir des mesures cohérentes entre elles. Toutefois, le problème de passivation de l'électrode a entraîné des incertitudes importantes sur les intensités de courant (entre 10 et 30%).

La voltampérométrie cyclique n'est certes pas la technique électrochimique la plus précise pour l'évaluation quantitative des propriétés électrochimiques du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les N,N-dialkylamides, mais ce travail a permis d'explorer pour la première fois, ces milieux très résistifs et très visqueux qui suscitent actuellement de l'intérêt. Les résultats de l'étude du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA par voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique) ne sont pas exploitables compte tenu de la rapide passivation de l'électrode dans ces conditions de mesure. Les techniques telles que la chronopotentiométrie et le chronoampérométrie qui auraient probablement apporté plus de précision sur le comportement du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les N,N-dialkylamides, n'ont pas été utilisées en raison des fortes résistances et de la viscosité des monoamides et des limites de performance du potentiostat utilisé.

Les intensités de courant de pic mesurées avec l'électrode de carbone vitreux ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) dans les N,N-dialkylamides sont très faibles ($I < 20 \mu\text{A}$) par rapport à celles mesurées avec la même électrode dans une solution de Fc/ACN/Bu₄NBF₄(0,1M) ($I > 60 \mu\text{A}$), ce qui s'explique par la résistance des solutions de Fc/ACN/Bu₄NBF₄(0,1M) (0,02 k Ω) qui est jusqu'à 35 fois plus faible que celle des solutions de monoamide/HNO₃. L'utilisation d'une UME aurait sans doute permis de pallier les difficultés liées à la chute ohmique du potentiel et de réduire le courant capacitif mais les UME commercialisées sont en or, graphite ou platine ; des matériaux qui sont inactifs ou très rapidement passivés dans les milieux N,N-dialkylamides. La fabrication d'une UME en carbone vitreux aurait

probablement permis de réaliser cette étude en limitant les problèmes liés à la résistance. L'utilisation d'une électrode en carbone-diamant qui est un matériau plus résistant à la passivation aurait permis d'éviter les problèmes liés aux phénomènes d'adsorption à la surface l'électrode. Enfin, malgré la forte viscosité, la très faible conductivité électrique et les faibles courants faradiques mesurés dans les N,N-dialkylamides, il a été possible d'établir des droites d'étalonnage pour quantifier l'extraction du cérium dans ces milieux par voltampérométrie cyclique.

III.3. Dosage électrochimique et chimique du cérium dans les N,N-dialkylamides

L'objectif de ce travail est d'évaluer également l'apport et les performances de l'utilisation de l'électrochimie pour quantifier les cations métalliques extraits des solutions hautement concentrées en acide nitrique par les N,N-dialkylamides étudiés dans ce travail. Pour cela, le cérium(IV) est extrait des solutions aqueuses d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5\text{M}$; $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} \approx 15\text{mM}$) par des phases organiques de N,N-dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA préalablement pré-équilibrées avec $\text{HNO}_3(5\text{M})$. Dans un premier temps, ces solutions sont caractérisées par un dosage électrochimique par voltampérométrie cyclique puis par un dosage analytique du cérium par ICP-OES afin de valider les résultats du dosage électrochimique.

Comme observé précédemment, les intensités de courant de pic anodiques et cathodiques évoluent linéairement avec la concentration de cérium en phase organique à chaque température (25°C et 40°C) avec des pentes comprises entre $0,86$ et $1,19 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}$ ayant des incertitudes importantes de l'ordre de 10 et 20% . Ces droites $|I_{\text{pc}}|=f([\text{Ce}]_{\text{org}})$ ont été exploitées comme droites d'étalonnage afin de quantifier le cérium dans des phases organiques après extraction.

III.3.1. Préparation des solutions

Deux solutions aqueuses initiales ont été préparées par dissolution d'une masse connue de sel de cérium(IV) dans un volume donné de solution aqueuse d'acide nitrique 5M . Les concentrations de cérium calculées et dosées par ICP-OES sont reportées en *Annexe 7* ; elles sont en accord avec la concentration calculée sur la base de la pesée de l'échantillon du sel de cérium(IV) ($[(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)}(\text{NO}_3)_6]$) et du volume de la solution aux incertitudes expérimentales près.

Deux solutions organiques ($S_1^{\text{Monoamide}}$ et $S_2^{\text{Monoamide}}$) ont été obtenues par extraction du cérium vers une phase organique monoamide/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$. Le cérium n'a pas été directement dosé dans la

phase organique par ICP-OES car cette mesure est extrêmement peu précise et conduit très souvent à une contamination chimique de l'ICP qui interdit des mesures précises par la suite sans un nettoyage/rinçage important de l'appareil. Deux voies de mesures de la concentration du cérium ont été développées :

- un dosage par ICP-OES de la solution aqueuse avant et après extraction. La concentration en phase organique est ensuite calculée par bilan matière,
- un dosage par ICP-OES de la solution aqueuse avant extraction et le dosage de la solution de dés extraction en phase aqueuse de la phase organique « chargée » en cérium. La dés extraction du cérium a été réalisée en contactant la solution organique « chargée » avec une solution aqueuse de faible acidité (HNO_3 0,1M). Cette dernière solution aqueuse contenant le cérium dés extrait est appelée « phase aqueuse de dés extraction ».

La procédure de préparation des différentes solutions est détaillée sur la Figure IV.24.

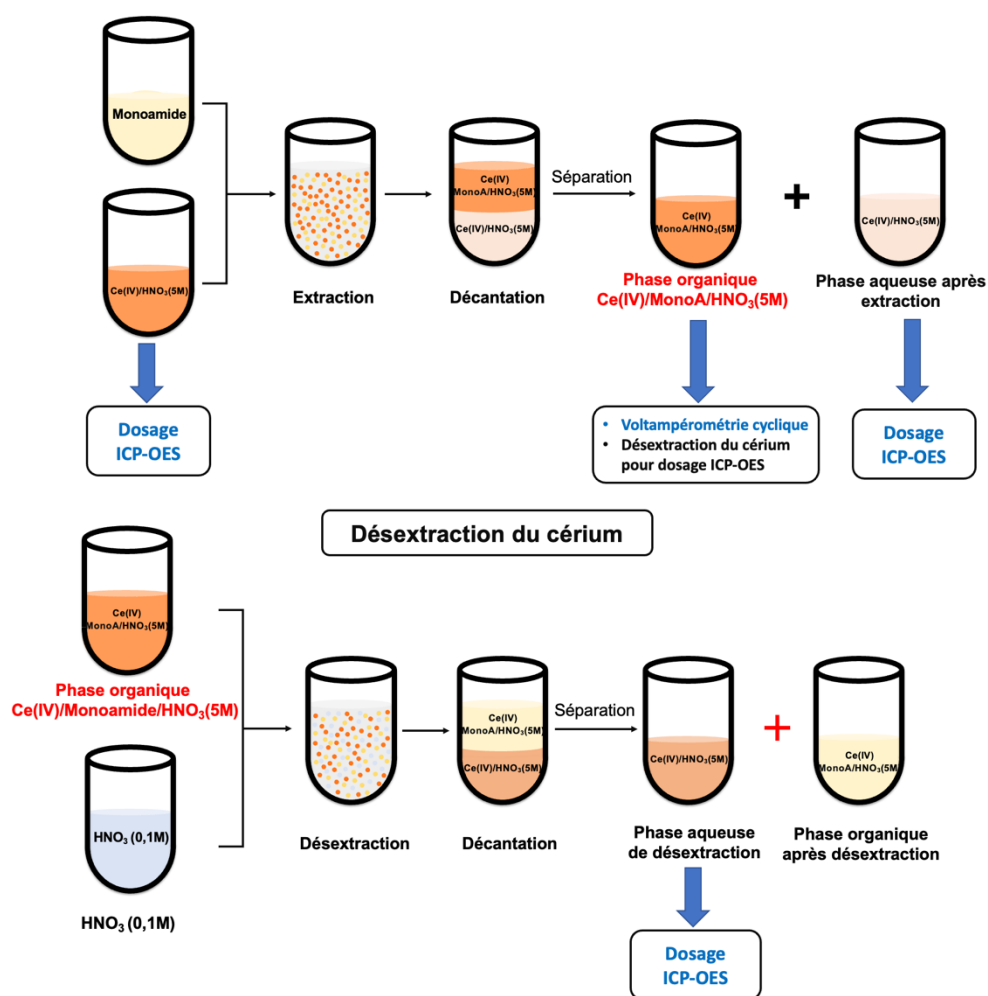


Figure III. 24 : Schéma de la procédure de préparation des solutions aqueuses et organiques.

III.3.2. Résultats

III.3.2.1. Dosage électrochimique du cérium extrait dans les N,N-dialkylamides

Des voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) sont enregistrés dans les différentes solutions de Ce(IV)/monoamides/HNO₃(5M) préparées par extraction liquide-liquide. Les intensités de courant de pics sont mesurées puis les valeurs sont extrapolées avec les droites d'étalonnage $|I_{pc}|=f([Ce]_{org})$ afin de déterminer la concentration de cérium dans ces phases organiques. Les valeurs de potentiel redox sont mesurées en amont dans les milieux afin de confirmer qu'il s'agisse bien du couple Ce(IV)/Ce(III). Dans le cas des trois extractants, les valeurs de $E_{p/2m}$ correspondent aux potentiels redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans les milieux respectifs ; il s'agit donc bien du couple Ce(IV)/Ce(III). Les voltampérogrammes cycliques ainsi que les valeurs de $E_{p/2m}$ sont reportées en *Annexe 7*.

a) Dosage par voltampérométrie cyclique du cérium extrait dans le DEHBA

Les valeurs des intensités de courant de pic ($I_{pa} \approx |I_{pc}|$) mesurées à 75 mV/s dans les solutions Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) obtenues par extraction ont été utilisées pour calculer la concentration de cérium(IV) extrait dans le DEHBA/HNO₃(5M) sur la base des deux droites d'étalonnage (Figure III.25) ; les valeurs sont reportées dans le Tableau III.9.

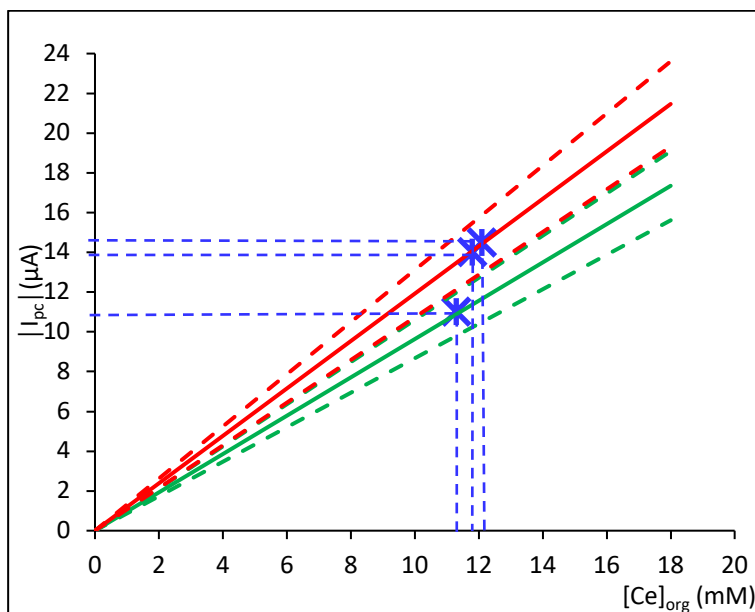


Figure III. 25 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique DEHBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; (S_1^{DEHBA} et S_2^{DEHBA}) à l'aide des droites d'étalonnage $|I_{pc}| = f([Ce(IV)]_{org})$ tracées à 25°C (en vert) et 40°C (en rouge).

Tableau III. 9 : Concentrations de cérium dans le DEHBA/HNO₃(5M) déterminées à partir des mesures d'intensité de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) par voltampérométrie cyclique à 25 et 40°C.

| T (°C) | Solutions | $I_{pa} \approx I_{pc} $ (μA) $v = 75$ mV/s | $[Ce(IV)]_{org}^{VC}$ (mM) |
|--------|---------------------------------|--|-------------------------------|
| 40 | S ₁ ^{DEHBA} | 14,5 ± 1,5 | 12,8 ± 1,3 |
| 25 | S ₂ ^{DEHBA} | 11,0 ± 1,1 | 11,2 ± 1,1 |
| 40 | S ₂ ^{DEHBA} | 14,0 ± 1,4 | 11,9 ± 1,2 |

L'exploitation des résultats réalisée pour le DEHBA a été reproduit pour les extractants DEHiBA et DEHDMBA.

b) Dosage par voltampérométrie cyclique du cérium extrait dans le DEHiBA

La concentration de Ce(IV) extrait dans le DEHiBA/HNO₃(5M) a été calculée à partir des valeurs des intensités du courant du pic mesurées dans les solutions Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) obtenues par extraction (à $v = 75$ mV/s ; T = 40°C) (Tableau III.10) et à l'aide de la droite d'étalonnage obtenue à 40°C (Figure III.26).

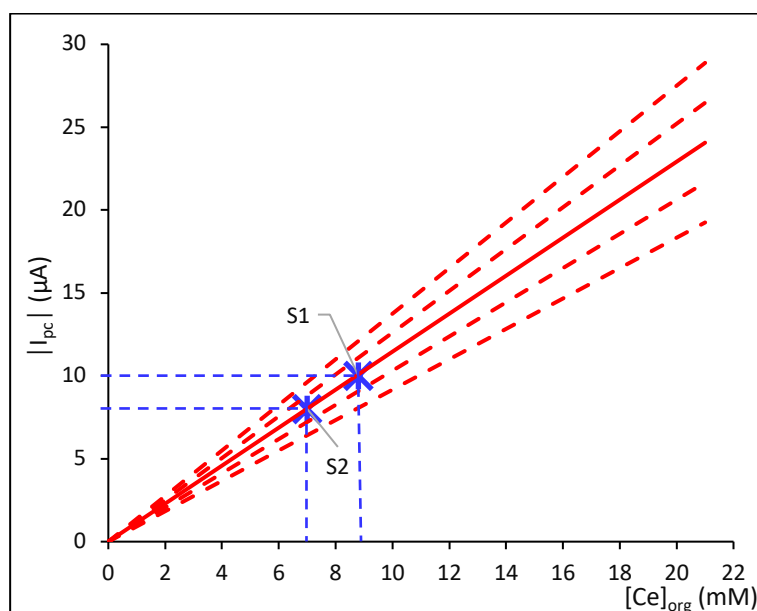


Figure III. 26 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; (S₁^{DEHiBA} et S₂^{DEHiBA}) à l'aide de la droite d'étalonnage $|I_{pc}| = f([Ce(IV)]_{org})$ tracée à 40°C.

Tableau III. 10 : Concentrations de cérium extrait dans le DEHiBA/HNO₃(5M) déterminées à partir des valeurs d'intensités de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) mesurées par voltampérométrie cyclique à 40°C.

| Solutions | $I_{pa} \approx I_{pc} $ (μA) 75 mV/s | $[Ce(IV)]_{org}^{VC}$ (mM) |
|----------------|--|----------------------------|
| S_1^{DEHiBA} | 10 | $8,8 \pm 0,9$ |
| S_2^{DEHiBA} | 8 | $7,2 \pm 0,7$ |

c) Dosage par voltampérométrie cyclique du cérium extrait dans le DEHDMBA

La concentration de Ce(IV) extrait dans le DEHDMBA/HNO₃(5M) a été déterminée à partir des valeurs des intensités de courant de pics mesurées dans les solutions Ce(IV)/DEHDMBA/HNO₃(5M) obtenues par extraction (à $v = 75$ mV/s ; $T = 40^\circ C$) et de la droite d'étalonnage $|I_{pc}| = f([Ce(IV)]_{org})$ obtenue à 40°C (Figure III.27) ; les résultats sont reportés dans le Tableau III.11.

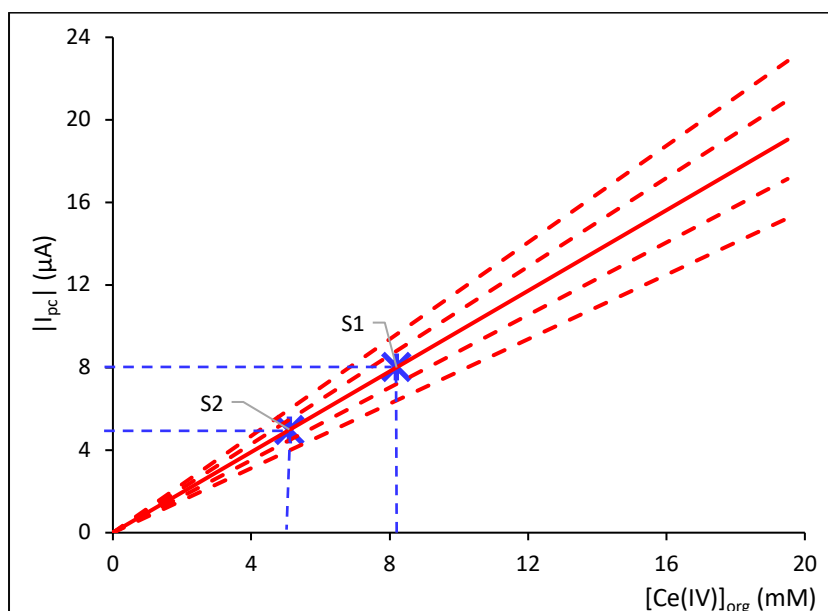


Figure III. 27 : Détermination de la concentration de cérium extrait dans la phase organique Ce(IV)/DEHDMBA/HNO₃(5M) ($[HNO_3]_{org} = 2,53$ M) ; ($S_1^{DEHDMBA}$ et $S_2^{DEHDMBA}$) à l'aide de la droite d'étalonnage $|I_{pc}| = f([Ce(IV)]_{org})$ tracée à 40°C.

Tableau III. 11 : Concentrations de cérium dans le DEHDMBA/HNO₃(5M) déterminées à partir des valeurs d'intensités de courant anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) mesurées par voltampérométrie cyclique à 40°C.

| Solutions | $I_{pa} \approx I_{pc} $ (μA) $v = 75$ mV/s | $[Ce(IV)]_{org}^{mes,VC}$ (mM) |
|-----------------|--|--------------------------------|
| $S_1^{DEHDMBA}$ | $8 \pm 0,8$ | $8,2 \pm 0,8$ |
| $S_2^{DEHDMBA}$ | $5 \pm 0,5$ | $5,1 \pm 0,5$ |

III.3.2.2. Dosage par ICP-OES du cérium extrait dans les N,N-dialkylamides

Les tableaux regroupant les valeurs des concentrations de cérium mesurées par ICP-OES selon les deux méthodes (voir III.3.1) pour chaque N,N-dialkylamide sont reportés en Annexe 7. Le Tableau III.12 regroupe les valeurs des concentrations de Ce(IV) déterminées dans les trois phases organiques N,N-dialkylamides selon les deux méthodes (bilan matière (BM) et dés extraction (Desex)).

Tableau III. 12 : Concentrations de cérium extrait dans les extractants DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA calculées selon les deux méthodologies (par bilan matière et par dés extraction).

| Solutions | BM (mM) | Desex (mM) | Moyenne (mM) |
|-----------------------------------|---------|------------|--------------|
| S ₁ ^{DEHBA} | 12,20 | - | 12,2 |
| S ₂ ^{DEHBA} | 11,70 | 12,15 | 11,90 |
| S ₁ ^{DEHiBA} | 11,00 | 11,10 | 11,05 |
| S ₂ ^{DEHiBA} | 12,05 | 11,80 | 11,90 |
| S ₁ ^{DEHDMBA} | - | 11,20 | 11,20 |
| S ₂ ^{DEHDMBA} | 10,85 | 10,40 | 10,60 |

(-) Valeurs non déterminées

Comme on peut l'observer à travers les valeurs reportées dans le Tableau III.12, les valeurs de concentrations du cérium déterminées par ICP-OES dans les trois solutions de monoamide/HNO₃(5M) selon les deux méthodes sont très proches.

III.3.3. Comparaison des deux méthodes : voltampérométrie cyclique et ICP-OES

III.3.3.1. Cas du DEHBA

Les valeurs de concentration de Ce(IV) mesurées dans les trois solutions de monoamide/HNO₃(5M) par ICP-OES et par voltampérométrie cyclique sont reportées dans le Tableau III.13.

Tableau III. 13 : Récapitulatif des concentrations de cérium mesurées dans les phases organiques DEHBA/HNO₃(5M) par ICP-OES et par voltampérométrie cyclique à 25 et 40°C.

| Solutions | BM [Ce(IV)] _{org} ^{BM} (mM) | Desex [Ce(IV)] _{org} ^{eq} (mM) | Électrochimie [Ce(IV)] _{org} ^{VC} (mM) |
|-----------------------------------|--|---|---|
| S ₁ ^{DEHBA} | 12,2 ± 0,1 | - | 12,8 ± 1,3 (40°C) |
| S ₂ ^{DEHBA} | 11,7 ± 0,2 | 12,15 ± 0,1 | 11,2 ± 1,1 (25°C) |
| | | | 11,9 ± 1,2 (40°C) |
| S ₁ ^{DEHiBA} | 11,0 ± 0,1 | 11,1 ± 0,1 | 8,8 ± 0,9 |
| S ₂ ^{DEHiBA} | 12,05 ± 0,1 | 11,8 ± 0,1 | 7,2 ± 0,7 |
| S ₁ ^{DEHDMBA} | - | 11,2 ± 0,1 | 8,2 ± 0,8 |
| S ₂ ^{DEHDMBA} | 10,85 ± 0,1 | 10,4 ± 0,2 | 5,1 ± 0,5 |

(-) Valeurs non déterminées

Les valeurs de concentrations de cérium déterminées dans le DEHBA par les mesures de voltampérométrie cyclique sont très proches de celles mesurées par ICP-OES selon la première méthode, c'est-à-dire un bilan matière sur la base des mesures analytiques des solutions aqueuses avant et après extraction de cérium. Cela montre que la dés extraction du cérium n'est pas totale. Dans le cas du DEHiBA et du DEHDMBA, les valeurs de concentrations de cérium déterminées par dosage électrochimique sont inférieures à celles mesurées par ICP-OES quelle que soit la méthode. Il est difficile de discuter de la cause de cet écart, hormis l'effet de passivation de l'électrode, de la résistance et de la viscosité élevées de ces milieux. Toutefois, le phénomène de passivation de l'électrode n'est sûrement pas le seul phénomène à l'origine de ces faibles valeurs de courants car ayant régulièrement eu lieu dans le cas des trois extractants. Comme expliqué plus haut (*voir III.2.4*), la forte résistance électrique des milieux DEHiBA et du DEHDMBA pourrait être à l'origine de ces faibles courants. La forte viscosité de ces extractants et aussi la mauvaise définition des voltampérogrammes cycliques ont conduit à des résultats non reproductibles qui ne permettent pas de valider une éventuelle méthode de dosage aussi prometteuse que dans le cas du DEHBA. Les résultats semblent indiquer que la quantité de matière produite ou consommée à l'électrode n'est pas proportionnelle à la quantité d'électricité traversant les solutions de DEHiBA et DEHDMBA, comme le stipule la loi de Faraday [45]. La concordance des résultats des dosages chimiques et électrochimiques dans le cas du DEHBA, montre clairement que la voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour la quantification du cérium dans cet extractant à des concentrations de l'ordre du millimolaire.

III.4. Conclusion

Ce travail conduit aux conclusions suivantes :

- Le comportement électrochimique du cérium a été étudié dans les trois N,N-dialkylamides sélectionnés, le DEHBA, le DEHiBA et le DEHDMBA malgré les fortes viscosité et résistance de ces milieux. Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) ainsi que le coefficient de diffusion du cérium ont été déterminés à 25 et/ou 40°C. Il a été observé que le comportement du couple Ce(IV)/Ce(III) dans ces trois milieux est celui d'un couple redox quasi-rapide avec une cinétique limitée par la diffusion.
- Les extractants DEHiBA et DEHDMBA présentent une viscosité et une résistance plus élevées par rapport au DEHBA, ce qui a impacté les mesures électrochimiques qui se sont montrées plus complexes dans ces deux milieux.
- Ces fortes viscosités et résistances des milieux ont entraîné une baisse de la précision des mesures entraînant des valeurs d'incertitudes importantes sur les valeurs de potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) et de coefficient de diffusion du cérium.
- Les mesures de voltampérométrie hydrodynamique n'ont pas donné de résultats exploitables en raison d'une rapide passivation de l'électrode de carbone vitreux dans les conditions de convection qui accentuent le flux de matières autres que l'espèce redox à la surface de l'électrode qui favorise le phénomène d'adsorption.
- Ces mesures de voltampérométrie ont permis la mise en œuvre d'une méthode de quantification de l'extraction du cérium dans ces trois N,N-dialkylamides par voie électrochimique (voltampérométrie cyclique) grâce à des droites d'étalonnage $|I_{pc}| = f([Ce]_{org})$ obtenues dans ces milieux à partir de l'étude du couple redox Ce(IV)/Ce(III).
- Un dosage ICP-OES a permis d'obtenir des résultats concordants qui confirment les résultats du dosage du cérium dans le DEHBA par voltampérométrie cyclique. Dans le cas des deux extractants DEHiBA et DEHDMBA qui sont plus visqueux et plus résistifs, les résultats du dosage du cérium par voltampérométrie cyclique diffèrent de ceux obtenus par ICP-OES. Cela rend donc la mise en place d'un outil de dosage de cations métalliques dans ces milieux par voie électrochimique, plus complexe. Néanmoins, dans le cas du DEHBA, les résultats rendent possibles l'amélioration et le développement de cet outil à plus grande échelle.

Pour l'étude sur le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) (en boîtes à gants), le DEHBA a été choisi car c'est l'extractant qui présente le moins de contraintes pour les mesures électrochimiques en terme de viscosité, de résistance et de passivation de l'électrode.

Chapitre IV : Étude de la spéciation du plutonium(IV) et caractérisation électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA

IV.1. Introduction

Le plutonium est l'un des actinides contenus dans le combustible nucléaire, soit initialement dans le cas des combustibles MOX (Mixed Oxide ou mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium), soit après séjour dans le réacteur dans le cas des combustibles UOx (Uranium Oxyde). Le plutonium ($Z = 94$) est un actinide majeur avec la structure électronique $[Rn] 5f^6 7s^2$. Il a été produit pour la première fois en 1940 par Seaborg [69] par le bombardement de l'uranium avec des deutérons (2_1H) pour produire l'isotope ${}^{238}Pu$. Cet élément possède au total 20 isotopes, tous radioactifs. L'extraction et la spéciation du plutonium dans les extractants organiques (TBP ou monoamides) ont fait l'objet de plusieurs études par le passé [16][74][75][76][77]. Si le comportement électrochimique du plutonium en solution aqueuse d'acide nitrique a largement été étudié dans la littérature [7][8], il existe très peu d'études dans les milieux organiques extractants. On peut toutefois citer l'étude des couples redox Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) dans le TBP à différentes acidités [5].

IV.2. État de l'art sur la caractérisation électrochimique du couple (Pu(IV)/Pu(III)) en milieu acide nitrique et organique extractant

La chimie du plutonium est complexe car cet élément existe en milieu aqueux aux degrés d'oxydation (III), (IV), (V), (VI) et (VII), respectivement sous les formes Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} et PuO_5^{3-} , qui peuvent coexister dans certaines conditions. Selon Seaborg [69], le plutonium trivalent (Pu^{3+}) est stable dans l'eau, en revanche, il est très instable en milieu acide nitrique aqueux et s'oxyde facilement en Pu^{4+} par des réactions catalysées par l'acide nitreux. Le plutonium tétravalent (Pu^{4+}) est stable dans l'acide nitrique concentré ($[HNO_3] > 1 M$) mais se dismute en Pu^{3+} et PuO_2^{2+} à faibles acidités ($[HNO_3] < 1M$). Le plutonium pentavalent (PuO_2^+) a tendance à se dismuter en Pu^{3+} et PuO_2^{2+} et est plus stable à très faible acidité ($[HNO_3] \approx 10^{-4} M$). La forme hexavalent (PuO_2^{2+}) est stable en milieu acide nitrique de concentration supérieure à 8M. En milieu nitrique, Pu(IV) et Pu(VI) sont présents sous forme de complexes nitrates dont l'équilibre dépend de la concentration de l'acide nitrique et de la température. La forme PuO_5^{3-} est uniquement observée dans des solutions alcalines en milieu très oxydant.

En milieu aqueux nitrique, les différents degrés d'oxydation du plutonium et les réactions de dismutation donnent lieu à plusieurs couples redox dont les potentiels redox à différentes concentrations d'acide nitrique sont reportés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : Potentiels redox des différents couples redox du plutonium à 25°C dans l'acide nitrique aqueux à différentes concentrations.

| Couples redox | [HNO ₃] _{aq} (M) | E° (V/ENH) | E° (V/ECS) | D _{Pu} ^{diff} (x10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹) | Références |
|---|---------------------------------------|---------------|--------------|--|------------|
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 1 | 1,006 | 1,248 | - | [78] |
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 5 | 0,704 | 0,946 | 2,72 | [79] |
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 6 | 0,694 | 0,936 | 2,97 | [79] |
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 7 | 0,696 | 0,938 | 7,08 | [79] |
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 1 | 0,686 | 0,928 | 4,7 | [7] |
| Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | 1 | 0,678 ± 0,006 | 0,92 ± 0,006 | 4,6 | [8] |
| PuO ₂ ⁺ /H ⁺ /Pu ³⁺ | 1 | 1,021 | 1,263 | - | [78] |
| PuO ₂ ⁺ /H ⁺ /Pu ⁴⁺ | 1 | 1,035 | 1,277 | - | [78] |
| PuO ₂ ²⁺ /H/Pu ³⁺ | 1 | 1,002 | 1,244 | - | [78] |
| PuO ₂ ²⁺ /H/Pu ⁴⁺ | 1 | 1,000 | 1,242 | - | [78] |
| PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺ | 1 | 0,966 | 1,208 | - | [78] |
| PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺ | 1 | 0,666 | 0,908 | 5,1 | [7] |

Trois couples redox monoélectroniques du plutonium existent en milieux aqueux acide ; il s'agit des couples Pu(IV)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(V) et Pu(V)/Pu(IV) dont la cinétique des réactions d'oxydoréduction dépend des formes chimiques du plutonium [69]. Ainsi, le couple Pu(IV)/Pu(III) formé par les degrés tétravalents (IV) et trivalents (III) du plutonium dit « aquo » et le couple redox Pu(VI)/Pu(V) formé par les degrés hexavalent (VI) et pentavalents (V) de géométrie linéaire dite « trans di-oxo » (motif « yle ») ont une cinétique rapide en acide nitrique HNO₃ (1M) car ils sont caractérisés par un simple transfert électronique. En revanche, le couple redox Pu(V)/Pu(IV) formé par les degrés pentavalents et tétravalents de géométrie différente présente une cinétique lente parce que la réaction d'oxydoréduction met en jeu une réaction chimique (formation ou rupture de liaison Pu-O du motif « yle ») couplée d'un transfert d'électron irréversible [9].

La complexation des ions plutonium par les ions nitrate (NO₃⁻) en milieu acide nitrique se produit dans l'ordre suivant : PuO₂⁺ << Pu³⁺ < PuO₂²⁺ < Pu⁴⁺, soit V << III < VI < IV [68]. C'est donc le degré d'oxydation +IV qui est le plus complexé, puis le degré d'oxydation +VI en milieu acide nitrique. Dans le cas de Pu(IV), le complexe Pu^{IV}(NO₃)₆⁻² est largement décrit dans la littérature.

Il existe très peu de données dans la littérature sur l'étude du comportement électrochimique du plutonium dans les milieux organiques extractants. Bahri et al. [5] ont été les premiers à étudier par voltampérométrie cyclique à une électrode de carbone vitreux, le comportement électrochimique des couples redox rapides Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) dans le TBP à différentes concentrations d'acide nitrique (Figure IV.1a et Figure IV.1b). Pour une concentration d'acide nitrique aqueux de 3 M (à T = 20°C), les auteurs ont estimé le potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) à $0,510 \pm 0,005$ V/ECS et celui du couple Pu(VI)/Pu(V) à $0,478 \pm 0,005$ V/ECS (Tableau IV.2). Les coefficients de diffusion du plutonium(IV) et du plutonium(VI) ont été estimés à des valeurs respectives de l'ordre de $7,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $7,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau IV.2).

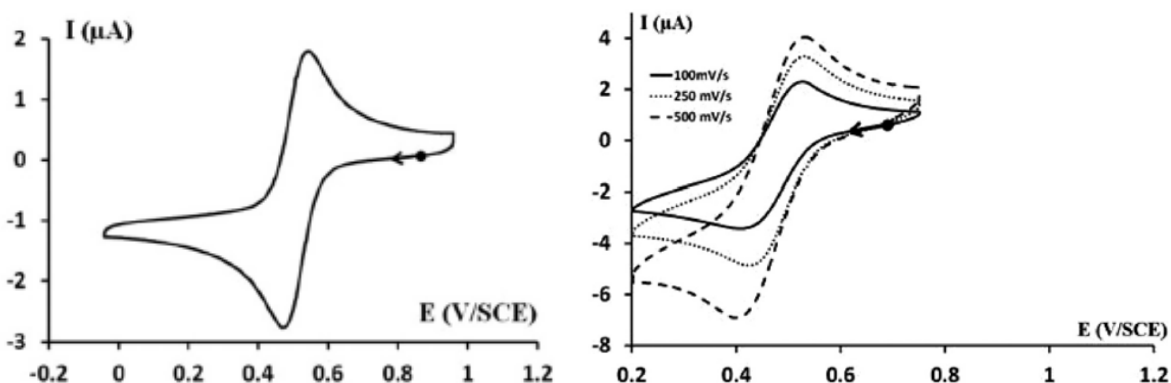


Figure IV. 1 : Voltampérogrammes cycliques (a) du plutonium(IV) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} = 6,11 \text{ mM}$) à $v = 100 \text{ mV/s}$; (b) du plutonium(VI) ($[\text{Pu(VI)}]_{\text{org}} = 5,72 \text{ mM}$) à $v = (100 \text{ à } 500) \text{ mV/s}$. Extraction de Pu(IV) et de Pu(VI) par le TBP à partir de solutions aqueuses d'acide nitrique (HNO_3 3M) ; électrode de carbone vitreux ($A = 0,007 \text{ cm}^2$) ; électrode de référence ECS ; électrode auxiliaire de platine [5].

Tableau IV. 2 : Valeurs de potentiels redox formel des couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) et des coefficients de diffusion du plutonium en milieu organique TBP en présence de l'acide nitrique à différentes concentrations ; T = 20°C [5].

| Couples redox | Milieux | E° (V/ECS) | $D_{\text{Pu}}^{\text{diff}}$ ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|----------------|--------------------------|-------------------|--|
| Pu(IV)/Pu(III) | TBP/ HNO_3 (3M) | $0,510 \pm 0,005$ | 0,72 |
| Pu(IV)/Pu(III) | TBP/ HNO_3 (5M) | 0,46 | - |
| Pu(VI)/Pu(V) | TBP/ HNO_3 (3M) | $0,478 \pm 0,005$ | 0,77 |

Les auteurs ont observé, d'une part, une évolution linéaire des intensités de courant de pic de réduction avec la racine carrée de la vitesse de balayage caractéristique d'une limitation par la diffusion, et d'autre part, une évolution linéaire des intensités de courant de réduction avec la concentration de plutonium(IV) dans le milieu organique. Dans le cas des deux couples redox, les

potentiels de pic anodique et cathodique ont montré une variation linéaire avec la vitesse de balayage du potentiel et la demi-somme des potentiels ($E_{1/2}$) est restée constante. Avec ces différentes observations, les auteurs ont conclu que les couples redox Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) ont une cinétique rapide dans le TBP.

IV.3. Résultats expérimentaux

Le comportement électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) est étudié par voltampérométrie cyclique dans le DEHBA à différentes concentrations d'acide nitrique à la température de 40°C. Pour cette étude, plusieurs électrodes de carbone vitreux d'aire identique ($A = 0,07 \text{ cm}^2$), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) sans allonge et une électrode auxiliaire de platine sont utilisées. Les solutions sont obtenues par extraction de Pu(IV) dans le DEHBA pré-équilibré avec des solutions aqueuses d'acide nitrique à différentes concentrations. La spéciation de Pu(IV) dans le DEHBA selon l'acidité du milieu organique est étudiée par spectrophotométrie. L'effet de la concentration d'acide nitrique en milieu organique DEHBA sur la résistance et sur le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) est également étudié.

IV.3.1. Préparation des solutions

Les solutions organiques utilisées sont obtenues soit par extraction liquide-liquide directe de Pu(IV) par le DEHBA à différentes concentrations d'acide nitrique aqueux, soit par des dilutions de ces solutions obtenues par extraction. Dans le premier cas, le Pu(IV) est extrait des solutions aqueuses nitriques de Pu(IV) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} = 15 \text{ mM}$ ou 30 mM et $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,8 \text{ M}$, 3 M ou 5 M) avec une phase organique constituée de DEHBA préalablement équilibré avec une solution aqueuse de HNO_3 à la concentration de l'étude (Tableau IV.3). Les autres solutions sont obtenues par des dilutions des solutions mères de Pu/DEHBA/ HNO_3 préparées par extraction liquide-liquide ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ M}$ et 5 M). Les dilutions sont réalisées avec des solutions de DEHBA pré-équilibrées avec de l'eau (DEHBA/ H_2O) ou pré-équilibrées avec des solutions aqueuses d'acide nitrique de concentrations $0,1 \text{ M}$ et 10 M respectivement notées DEHBA/ $\text{HNO}_3(0,1\text{M})$ (avec $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,07 \text{ M}$) et DEHBA/ $\text{HNO}_3(10 \text{ M})$ (avec $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 4,3 \text{ M}$) (Figure IV.2).

Tableau IV. 3 : Solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ obtenues par extraction de Pu(IV) à partir de phases aqueuses de HNO₃ vers des phases organiques de DEHBA pré-équilibrées avec HNO₃ à différentes concentrations.

| Solutions | [HNO ₃] (M) | | [Pu(IV)] (mM) | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| | [HNO ₃] _{aq} | [HNO ₃] _{org} | [Pu(IV)] _{aq} | [Pu(IV)] _{org} |
| Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) | 1,8 | 1,4 | 30 | 29,1 |
| Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (3M) | 3 | 1,52 | 15 | 14,5 |
| Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (5M) | 5 | 2,53 | 15 | 14,92 |

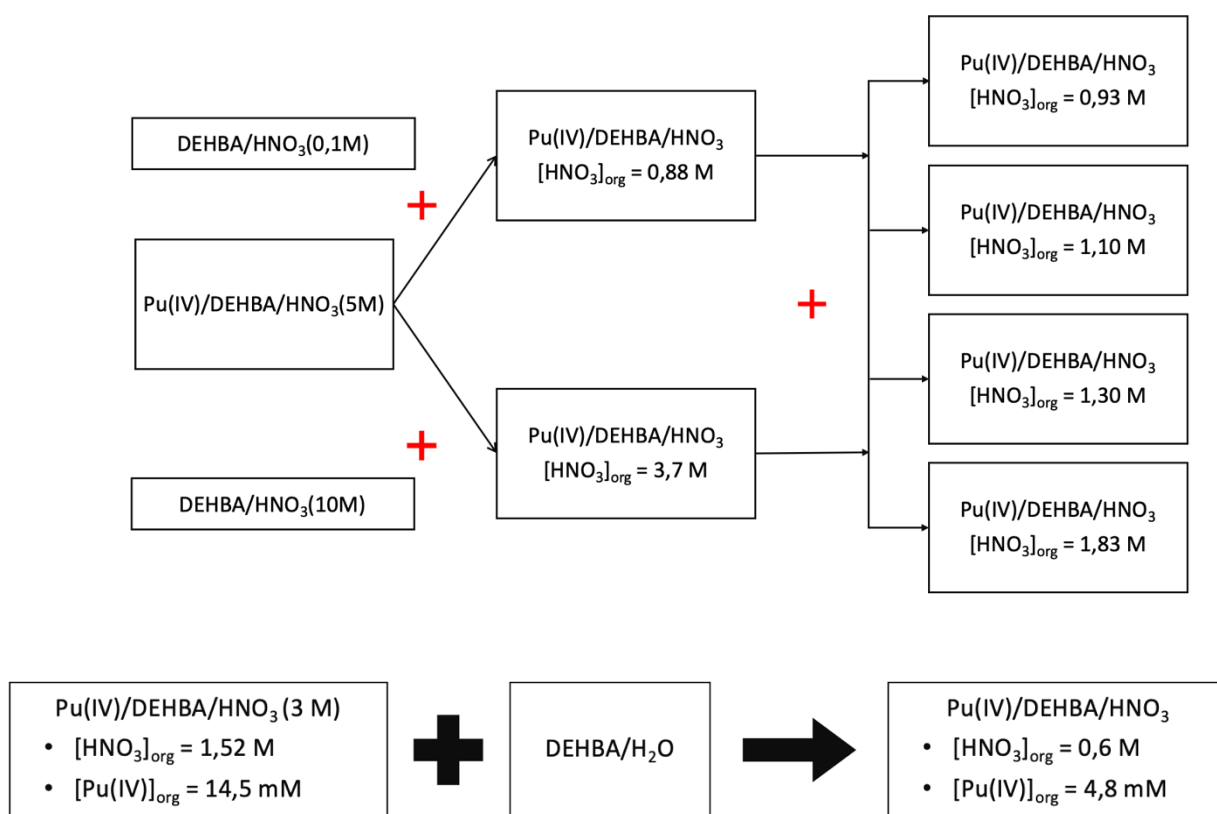


Figure IV. 2 : Préparation des solutions Pu/DEHBA/HNO₃ à différentes concentrations de Pu(IV) ([Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM) et d'acide nitrique en phase organique (0,6 M < [HNO₃]_{org} < 1,83 M) par dilution de solution mères obtenues par extraction liquide-liquide avec des solutions DEHBA/H₂O, DEHBA/HNO₃(0,1 M) et DEHBA/HNO₃(10 M)

IV.3.2. Spéciation du plutonium dans le DEHBA pur

La spéciation de Pu(IV) dans le DEHBA pur (non dilué) a été étudiée à différentes concentrations d'acide nitrique. Pour cela, des mesures de spectrophotométrie visible ont été réalisées sur différentes solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ ayant des acidités en phase organique variant de 0,6 M à 3,7 M (Figure IV.3). On peut observer sur la Figure IV.3, une modification progressive des spectres de Pu(IV) lorsque l'acidité augmente ce qui se traduit par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption entre 520 et 580 nm et entre 600 et 750 nm qui indiquent la formation d'un nouveau complexe de Pu(IV). Les travaux de Acher et al. [26] ont montré que le Pu(IV) est extrait dans le DEHBA (dilué de 1,2 M à 2,7 M dans le dodécane) majoritairement sous forme de complexe tétranitrato $\overline{(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2)}$ aux faibles acidités ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2,8 \text{ M}$) et majoritairement sous forme de complexe hexanitrato $\overline{(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2)}$ aux fortes acidités ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ M}$) (Figure IV.4).

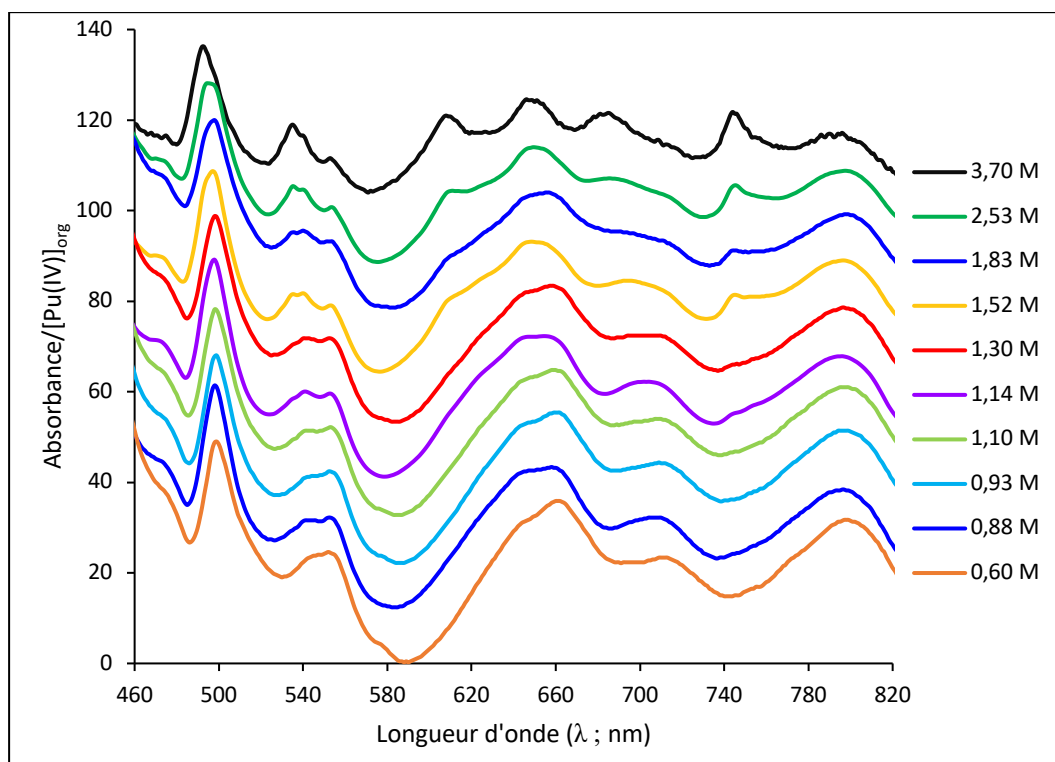


Figure IV. 3 : Spectres visibles de Pu(IV) ($4,8 \text{ mM} \leq [\text{Pu}]_{\text{org}} \leq 29,1 \text{ mM}$) dans le DEHBA/HNO₃ à différentes concentrations d'acide nitrique en phase organique ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 3,7 \text{ M}$) ; trajet optique = 1 cm.

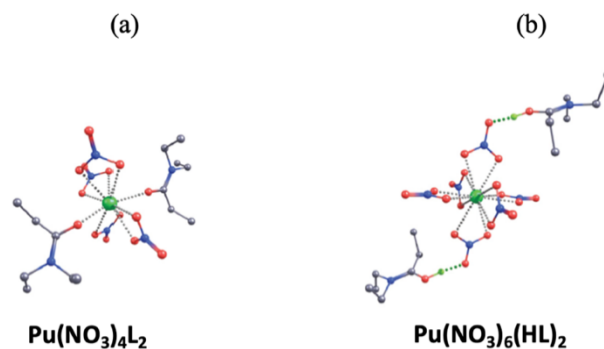


Figure IV. 4 : Structure des complexes (a) tétranitrato $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ et (b) hexanitrato $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2$ de plutonium(IV) dans le DEHBA. Atomes de plutonium (en vert), d'oxygène (en rouge), d'azote (en bleu) et de carbone (en gris) [26].

En effet, des études antérieures ont montré que le plutonium (IV) peut être extrait par les monoamides sous forme de ces deux différents complexes dont les proportions peuvent varier selon l'acidité du milieu ou selon la concentration de ligands monoamides [12][26]. Sur cette base bibliographique, cette modification des spectres visibles de Pu(IV) avec l'augmentation de l'acidité du milieu organique (Figure IV.3) montre la formation du complexe hexanitrato de Pu(IV) qui remplace progressivement le complexe tétranitrato présent majoritairement à faible acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,6\text{M}$).

La proportion des complexes tétranitrato et hexanitrato de Pu(IV) selon l'acidité a été estimée à partir i) des spectres visibles des complexes purs obtenues à des concentrations d'acide nitrique en solution aqueuse respectives de 2,8 M et 11 M par Acher et al. [26] et ii) par déconvolution des spectres expérimentaux (Tableau IV.4). La composition des différentes solutions de Pu(IV) est reportée dans le Tableau IV.3. Les valeurs de résistance mesurées par le potentiostat dans les solutions aux différentes acidités lors de l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques sont également reportées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV. 4 : Proportions des complexes tétranitrato ($\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$) et hexanitrato ($\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2}$) de Pu(IV) et résistance de l'électrolyte (R_s ; $k\Omega$) mesurée par le potentiostat dans le milieu organique DEHBA/ HNO_3 (5M) en fonction de la concentration d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$).

| $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (M) | $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ (M) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}$ Tétranitrato (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}$ Hexanitrato (mM) | $R_{s;\text{Exp}}^{\text{moyen}}$ ($k\Omega$) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|--|---|--|
| - | 0,60 | 4,8 | 4,6 (96%) | 0,2 (4%) | 43 |
| - | 0,88 | 5,0 | 5,0 (98%) | 0,1 (2%) | 30 |
| - | 0,93 | 5,0 | 4,9 (97%) | 0,2 (3%) | 36 |
| - | 1,10 | 5,0 | 4,6 (92%) | 0,4 (8%) | 37 |
| 1,8 | 1,14 | 29,1 | 24,7 (85%) | 4,4 (15%) | 24 |
| 1,8 | 1,14 | 25,0 | 21,3 (85%) | 3,8 (15%) | 29 |
| 1,8 | 1,14 | 20,0 | 17,0 (85%) | 3,0 (15%) | 26 |
| 1,8 | 1,14 | 15,0 | 12,8 (85%) | 2,3 (15%) | 25 |
| 1,8 | 1,14 | 10,0 | 8,5 (85%) | 1,5 (15%) | 26 |
| 1,8 | 1,14 | 7,5 | 6,4 (85%) | 1,1 (15%) | 27 |
| 1,8 | 1,14 | 5,0 | 4,3 (85%) | 0,8 (15%) | 22 |
| - | 1,30 | 5,0 | 4,1 (81%) | 1,0 (19%) | 22 |
| 3 | 1,52 | 14,5 | 9,9 (68%) | 4,6 (32%) | 15 |
| - | 1,83 | 5 | 3,1 (62%) | 1,9 (38%) | 10 |
| 5 | 2,53 | 15 | 5,1 (34%) | 9,9 (66%) | 4 |
| - | 3,70 | 5 | 1,2 (23%) | 3,9 (77%) | 1,5 |

$R_{s;\text{Exp}}^{\text{moyen}}$: Moyenne des valeurs de résistance (R_s) mesurées par le potentiostat pendant l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage du potentiel de chaque expérience.

La variation de la proportion (%) des complexes tétranitrato $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$ et hexanitrato $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2}$ de Pu(IV) ainsi que la variation de la résistance en fonction de l'acidité de la phase organique DEHBA sont reportées sur la Figure IV.5.

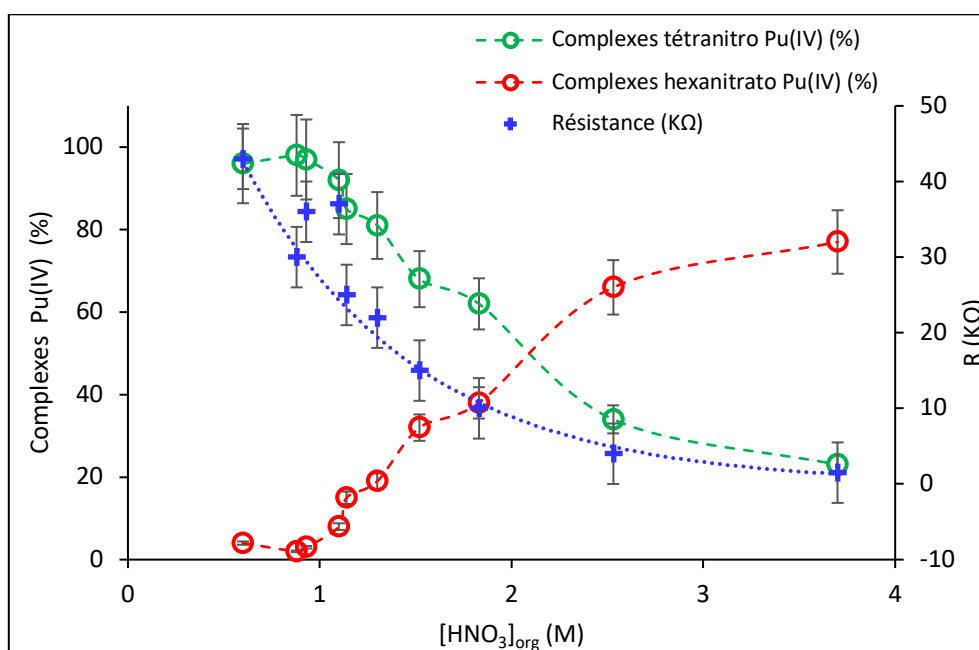


Figure IV. 5 : Évolution de la spéciation de Pu(IV) et de la résistance dans le milieu DEHBA en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique ($0,6 \text{ M} < [\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 3,7 \text{ M}$). $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$ (vert), $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2}$ (rouge) et résistance (bleu).

Comme on peut l'observer sur la Figure IV.5, le complexe tétranitrato de Pu(IV) ($\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$) est majoritaire (plus de 90%) aux acidités en phase organique inférieures à 1,1 M. La proportion du complexe hexanitro $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2}$, très faible aux faibles acidités, augmente progressivement et devient majoritaire dans la phase organique aux concentrations d'acide nitrique élevées (77% à $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 3,7 \text{ M}$). Selon Condamines [13], la formation du complexe hexanitro est favorisée par un déplacement de l'équilibre dû à l'association de l'acide nitrique lorsque l'acidité augmente. Une étude de la spéciation de Pu(IV) dans le DEHBA à différentes concentrations (dilué de 0,5 M à 1,7 M dans le dodécane) réalisée par l'auteur a montré que la proportion des complexes hexanitro de Pu(IV) augmente également avec la concentration de ligands. À titre d'exemple, pour la même concentration d'acide nitrique aqueux de 3,98 M, la proportion du complexe hexanitro de Pu(IV) augmente de 15% jusqu'à environ 30% lorsque la concentration de ligands DEHBA augmente de 1 M jusqu'à 1,7 M. La concentration plus importante de l'extractant DEHBA pur dans ce travail permet d'expliquer les proportions élevées du complexe hexanitro de Pu(IV) dans le milieu DEHBA aux fortes acidités (à partir de 1,83 M).

La Figure IV.5 présente également la variation de la résistance moyenne de l'électrolyte mesurée dans chaque solution en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique correspondant. Comme le montre cette figure, la résistance de la phase organique diminue progressivement lorsque la concentration d'acide nitrique augmente. Le milieu est d'autant plus conducteur que la concentration d'acide nitrique en phase organique est importante. Ainsi, plus la

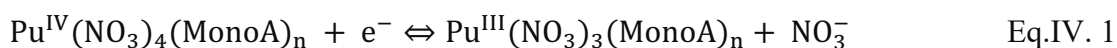
concentration d'acide nitrique en phase organique sera importante, plus les mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique seront aisées.

IV.3.3. Caractérisation électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA

Le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) a été étudié dans le DEHBA par voltampérométrie cyclique à 40°C à différentes concentrations de Pu(IV) et de HNO₃ en phase organique. Plusieurs embouts de carbone vitreux (CVJ(3), CVJ(4) et CVJ(5)) ont été utilisés pour les mesures de voltampérométrie cyclique. Ces derniers ont été régulièrement polis à l'aide de papiers abrasifs. Avant l'étude du plutonium, les embouts CVJ(3) et CVJ(4) ont été testés et ont montré leur bon fonctionnement dans des solutions de Fc/ACN/Bu₄NBF₄(0,1 M) ([Fc]_{org} ≈ 5 mM) et de Ce(IV)/DEHBA/HNO₃(5M) ([Ce(IV)]_{org} = 10 mM ; [HNO₃]_{org} = 2,53 M). Comme dans le cas des voltampérogrammes cycliques du cérium, ceux du plutonium sont enregistrés avec pour potentiel initial (E_i), le potentiel à courant nul de la solution.

IV.3.3.1. Étude préliminaire du couple Pu(IV)/Pu(III)

Le comportement électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) a été étudié par voltampérométrie cyclique à 40°C dans le DEHBA/HNO₃ à des concentrations d'acide nitrique en en phase organique ([HNO₃]_{org}) de 1,14 M, 1,52 M, 2,53 M et 3,7 M. L'influence de la spéciation de Pu(IV) dans le milieu DEHBA/HNO₃ sur la réponse électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) a été pris en compte. La réaction d'oxydoréduction du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA/HNO₃ se produit comme suit :



avec n = 2 ou 3, le nombre de ligands monoamide et y = 0, 1, ou 2, la charge du complexe qui dépend de la concentration en acide nitrique de la phase organique.

a. Étude du comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à l'acidité de [HNO₃]_{org} = 1,14M

La Figure IV.6a présente une série de voltampérogrammes cycliques à 40°C de Pu(IV) dans le DEHBA à une acidité en phase organique de [HNO₃]_{org} = 1,14 M, à différentes vitesses de balayage du potentiel. À cette acidité, le complexe tétranitrato de Pu(IV) est majoritairement présent dans la phase organique à une proportion de 85%. La résistance de l'électrolyte est très importante, de l'ordre de 24 kΩ. Le potentiel à courant nul (E₀) de cette solution est de l'ordre de 0,78 V/ECS et représente également le potentiel initial (E_i) des voltampérogrammes cycliques.

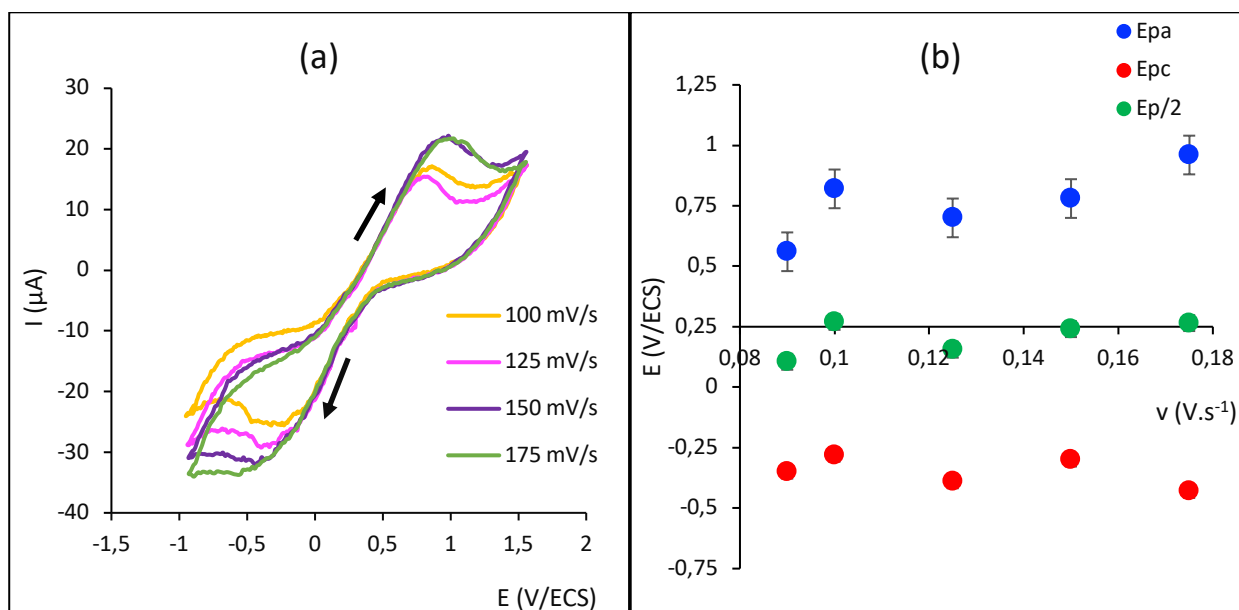


Figure IV. 6 : (a) Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) ($[Pu(IV)]_{org} \approx 29,1$ mM) extrait dans le DEHBA/ HNO_3 (1,8 M) ($[HNO_3]_{org} = 1,14$ M) ; (b) Variation des potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 40^\circ C$; CVJ(3) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (24 \pm 2)$ k Ω ; (Exp 3 Pu/DEHBA).

Comme le montre la Figure IV.6a, le signal des voltampérogrammes cycliques est bruité et les pics cathodiques sont de moins en moins bien définis lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente. A la vitesse de balayage du potentiel de 100 mV/s, le pic de réduction de Pu(IV) en Pu(III) se situe à $E_{pa} = -0,28$ V/ECS et le pic d'oxydation de Pu(III) en Pu(IV) à $E_{pc} = 0,82$ V/ECS avec la demi-somme des potentiels $E_{p/2}$ d'une valeur de 0,27 V/ECS.

On peut observer sur la Figure IV.6a et quantifier sur la Figure IV.7b que les potentiels de pics anodiques et cathodiques ainsi que la différence de potentiel (ΔE_p) varient avec la vitesse de balayage du potentiel, tel qu'il a été observé lors de l'étude du couple Ce(IV)/Ce(III). Toutefois dans cas du couple Pu(IV)/Pu(III), la différence de potentiel est très importante. À titre d'exemple, pour une vitesse de balayage du potentiel de 100 mV/s, la valeur de ΔE_p est de 1100 mV, ce qui est 18 fois supérieure à la valeur théorique de 62 mV prévue par la loi de Nernst pour l'échange d'un électron à 40°C. Cette valeur élevée de ΔE_p peut s'expliquer par la forte résistance électrique du milieu (24 k Ω). Comme observé dans le cas de l'étude du cérium, la demi-somme des potentiels de pics ($E_{p/2}$) est quasiment constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel et sa valeur moyenne est de l'ordre de $E_{p/2m} = (0,26 \pm 0,09)$ V/ECS.

Les intensités de pics (I_{pa} et I_{pc}) évoluent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) et le rapport des intensités ($\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$) est proche de 1 (Figure IV.7). Le couple

Pu(IV)/Pu(III) est donc limité par la diffusion dans le DEHBA/HNO₃(1,8M) à 40°C et les coefficients de diffusion de Pu(IV) et Pu(III) sont proches avec une valeur estimée de l'ordre de $(0,6 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à partir de l'équation de Randles-Sevcik (Eq II.4).

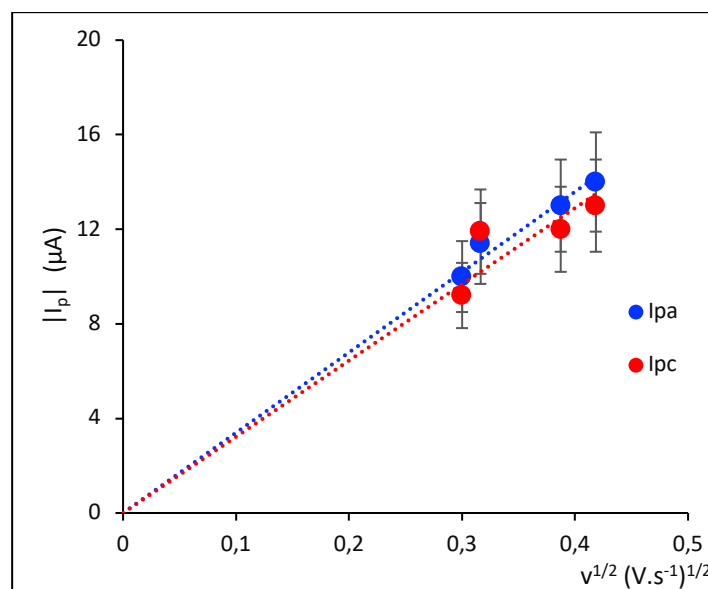


Figure IV. 7 : Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ; T = 40°C ; solution Pu(IV)/DEHBA/HNO₃(1,8M) ([Pu(IV)]_{org} ≈ 29,1mM ; [HNO₃]_{org} = 1,14 M) ; CVJ(4) (A = 0,07cm²) ; (Exp 3 Pu/DEHBA).

b. Étude du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à l'acidité de [HNO₃]_{org} = 1,52 M

Le couple Pu(IV)/Pu(III) a été étudié dans le DEHBA à une acidité en milieu extractant de [HNO₃]_{org} = 1,52 M. La proportion du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le milieu organique est estimée à environ 68% et celle du complexe hexanitrato à 32%. La résistance électrique du milieu est de l'ordre de 15 kΩ. Le voltampérogramme cyclique à 40°C à la vitesse de balayage du potentiel de 500 mV/s est reporté sur la Figure IV.8. Les pics anodique et cathodique se situent respectivement à 0,7 V/ECS et 0,09 V/ECS avec un écart (ΔE_p) très important de 800 mV. Pour la vitesse de balayage du potentiel de 500 mV/s, la demi-somme des potentiels de pics (E_{p/2}) est de l'ordre de (0,31 ± 0,09) V/ECS. Cette valeur est proche de celle déterminée pour le couple redox à l'acidité en phase organique de [HNO₃]_{org} = 1,14 M (E_{p/2m} = (0,26 ± 0,09) V/ECS).

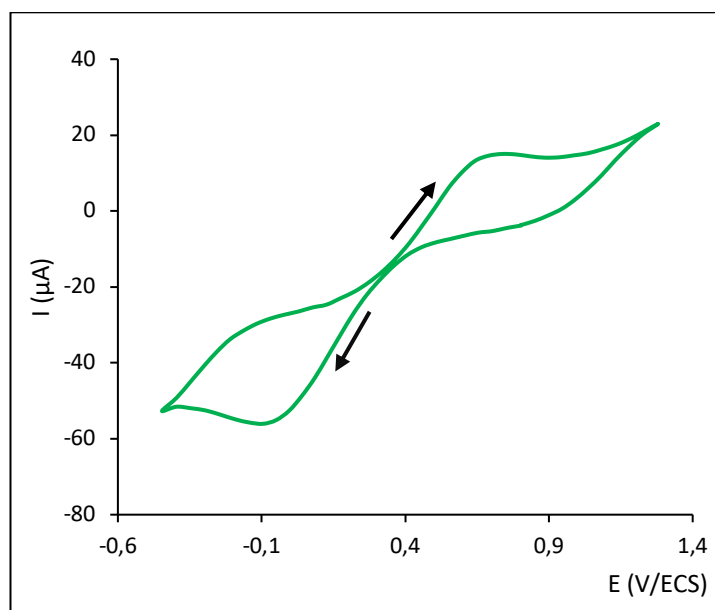


Figure IV. 8 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \approx 14,5 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,52 \text{ M}$) ; $v = 500 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(4) ($A = 0,07\text{cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (15 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (Exp 30 Pu/DEHBA).

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés aux vitesses de balayage inférieures à 500 mV/s sont déformés et ne sont pas parfaitement exploitables. Une analyse qualitative a toutefois permis d'observer que le rapport des intensités de pic ($\frac{I_{\text{pa}}}{I_{\text{pc}}}$) est inférieur à 1. La dissymétrie des pics est difficile à exploiter compte tenu de la résistance importante du milieu.

c. Étude du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à l'acidité de $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$

Le couple redox Pu(IV)/Pu(III) a également été étudié par voltampérométrie cyclique à 40°C dans le DEHBA à la concentration d'acide nitrique en phase organique de $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$ ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$). La proportion du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le milieu organique est estimée à environ 34% et celle du complexe hexanitrato à environ 66%. La résistance électrique mesurée dans le milieu est de l'ordre de $(4 \pm 1) \text{ k}\Omega$. Un voltampérogramme cyclique de Pu(IV) à 40°C à la vitesse de balayage de 75 mV/s est reporté sur la Figure IV.9. Comme le montre cette figure, le voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ne possède pas de pics anodiques et cathodiques. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés à des vitesses de balayage du potentiel plus basses (de 25 à 75 mV/s) ou plus élevées (de 125 à 500 mV/s) ne sont pas non plus exploitables. Pourtant, la résistance électrique du milieu est faible ($\sim 4 \text{ k}\Omega$) et est quasiment la même que celle des solutions de Ce/DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ (à 40°C) dans lesquelles les voltampérogrammes cycliques sont exploitables (voir Chapitre III). On note également qu'à forte acidité, l'échelle de courant est très élevée (jusqu'à $370 \mu\text{A}$), ce qui

empêche d'observer le signal de la réaction électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA/HNO₃ dont les intensités de pic d'oxydation et de réduction sont très faibles (jusqu'à 20 μA). L'absence de signaux, c'est-à-dire de pics anodiques et cathodiques sur les voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) ne peut donc pas s'expliquer par la résistance du milieu.

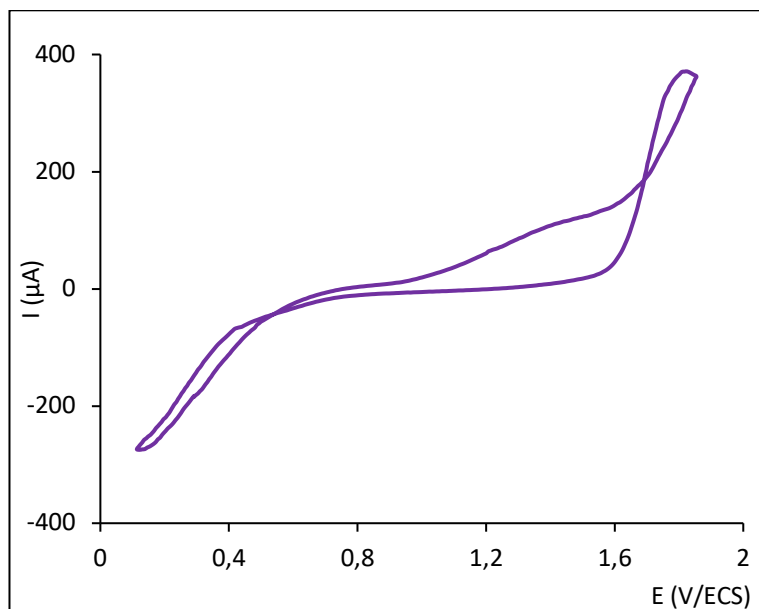


Figure IV. 9 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[Pu(IV)]_{org} = 14,92 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ ($[HNO_3]_{org} = 2,53 \text{ M}$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(3) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (4 \pm 1) \text{ k}\Omega$; (Exp 33 Pu/DEHBA).

d. Étude du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à l'acidité de $[HNO_3]_{org} = 3,7 \text{ M}$

Le voltampérogramme cyclique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à l'acidité en phase organique la plus élevée de 3,7 M ne possède également pas de pic de réduction de Pu(IV), ni de pics d'oxydation de Pu(III) (Figure IV.10). Pourtant la résistance moyenne du milieu ($R_s \approx 1,5 \text{ k}\Omega$) est la plus faible mesurée dans toutes les solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ étudiées, ce qui devrait favoriser les mesures de courant. Toutefois, la Figure IV.10 montre que le courant mesuré pour le voltampérogramme cyclique enregistré est nettement plus important (jusqu'à 950 μA environ) que celui mesuré dans les solutions à plus faible acidité (jusqu'à 25 μA environ). La réaction d'oxydoréduction du couple Pu(IV)/Pu(III) ne s'observe pas sur le voltampérogramme cyclique obtenu (absence de pics anodique et cathodique) mais on peut constater la présence d'une électroactivité avec une échelle de courant très importante qui empêche d'observer le signal du couple redox Pu(IV)/Pu(III) dont les intensités de courant sont nettement plus faibles. Le complexe hexanitrate de Pu(IV) est majoritairement présent dans la phase organique ; il est estimé à 77%. Cette

absence de réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III), déjà observée à l'acidité en phase organique de $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$ (avec 66% de complexe hexanitrate) ne peut également pas s'expliquer par la résistance du milieu, ni par l'état de surface de l'électrode. En revanche, elle pourrait s'expliquer par la présence majoritaire du complexe hexanitrate de Pu(IV) dans la phase organique.

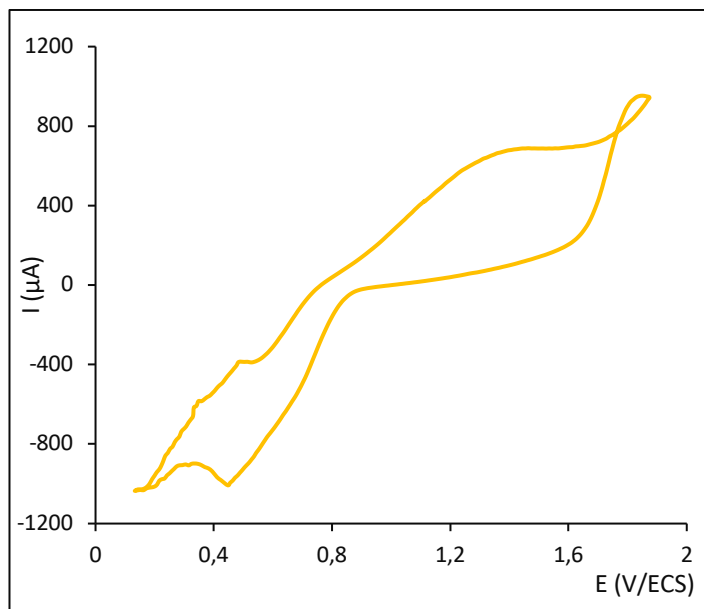


Figure IV. 10 : Voltampérogramme cyclique de Pu(IV) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \approx 5 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 3,7 \text{ M}$) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(4) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; $R_s = (1,5 \pm 0,5) \text{ k}\Omega$; (Exp 33 Pu/DEHBA).

e. Conclusion

Le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA/ HNO_3 a été étudié par voltampérométrie cyclique à 40°C à des concentrations d'acide nitrique en phase organique de 1,14 M, 1,52 M, 2,53 M et 3,7 M. La réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) est observée dans le DEHBA/ HNO_3 aux faibles acidités (1,14 M et 1,52 M), lorsque le complexe tétranitrate $\overline{(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2)}$ est majoritaire dans la phase organique (de 68 à 85%). En revanche, la réponse électrochimique du couple redox n'est pas observée aux acidités plus élevées (2,53 M et 3,7 M), c'est-à-dire, lorsque le complexe tétranitrate est minoritaire (de 25 à 34%) et que le complexe hexanitrate $\overline{(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2)}$ est majoritaire dans la phase organique (de 66% à 77%). Ni l'état de surface de l'électrode, ni la résistance du milieu qui baisse drastiquement (de 24 $\text{k}\Omega$ à 1,5 $\text{k}\Omega$) lorsque l'acidité de la phase organique augmente ne permettent d'expliquer cette absence de

réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III). Pour vérifier ces résultats, le couple Pu(IV)/Pu(III) sera étudié dans le DEHBA à des acidités en phase organique plus faibles ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 1,14 \text{ M}$) et intermédiaires ($1,14 \text{ M} < [\text{HNO}_3]_{\text{org}} < 2,53 \text{ M}$) avec une prédominance du complexe tétranitrato dans le milieu et par conséquent, une très faible proportion de complexe hexanitrato de Pu(IV). Cela permettra d'une part, d'observer l'effet de la spéciation du Pu(IV), notamment sa forme tétranitrato sur la réponse électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) et d'autre part, d'estimer la proportion de complexe hexanitrato de Pu(IV) à partir de laquelle la réponse électrochimique du couple redox n'est plus observable par voltampérométrie cyclique.

IV.3.3.2. Étude du comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA à des acidités faibles et intermédiaires : de 0,6 M à 1,83 M

Le couple redox Pu(IV)/Pu(III) a été étudié par voltampérométrie cyclique à 40°C dans le DEHBA à des concentrations de HNO₃ en phase organique comprises entre 0,6 M à 1,83 M ; les voltampérogrammes cycliques sont reportés sur les Figures IV.11 à IV.13. La résistance mesurée dans le DEHBA à ces acidités est très élevée et comprise entre 10 et 43 kΩ. Comme on peut l'observer sur ces figures, les voltampérogrammes cycliques du couple Pu(IV)/Pu(III) présentent des pics d'oxydation et de réduction assez bien définis. Dans le cas des acidités où plusieurs voltampérogrammes cycliques ont été obtenus à plusieurs vitesses de balayage du potentiel ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,6 \text{ M}, 0,88 \text{ M}$ et $1,30 \text{ M}$), les pics anodiques et cathodiques varient lorsque vitesse de balayage du potentiel varie (effet de la résistance). L'écart entre les pics anodiques et cathodiques (ΔE_p) est très important. Les figures présentant la variation ($E_{px} = f(v)$) des potentiels de pic (E_{pa} et E_{pc}) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel pour les différentes acidités sont reportées en *Annexe 9*. Comme dans les études précédentes, la demi-somme des potentiel ($E_{p/2}$) est constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. Les valeurs de $E_{p/2m}$ déterminées pour chaque acidité sont reportées dans le Tableau IV.5 ; elles sont comprises entre 0,24 V/ECS et 0,33 V/ECS.

Comme il a déjà été observé, les intensités de courant de pic (I_{pa} et I_{pc}) ont également montré une variation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel avec un rapport des intensités de pic ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) proche de 1 (pour $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,60 \text{ M}, 0,88 \text{ M}$ et $1,30 \text{ M}$) ; les figures sont reportées en *Annexe 9*. Cela montre qu'à ces acidités en phase organique, la cinétique du couple Pu(IV)/Pu(III) est également limité par la diffusion et que les coefficients de diffusion de Pu(III) et de Pu(IV) sont quasiment les mêmes.

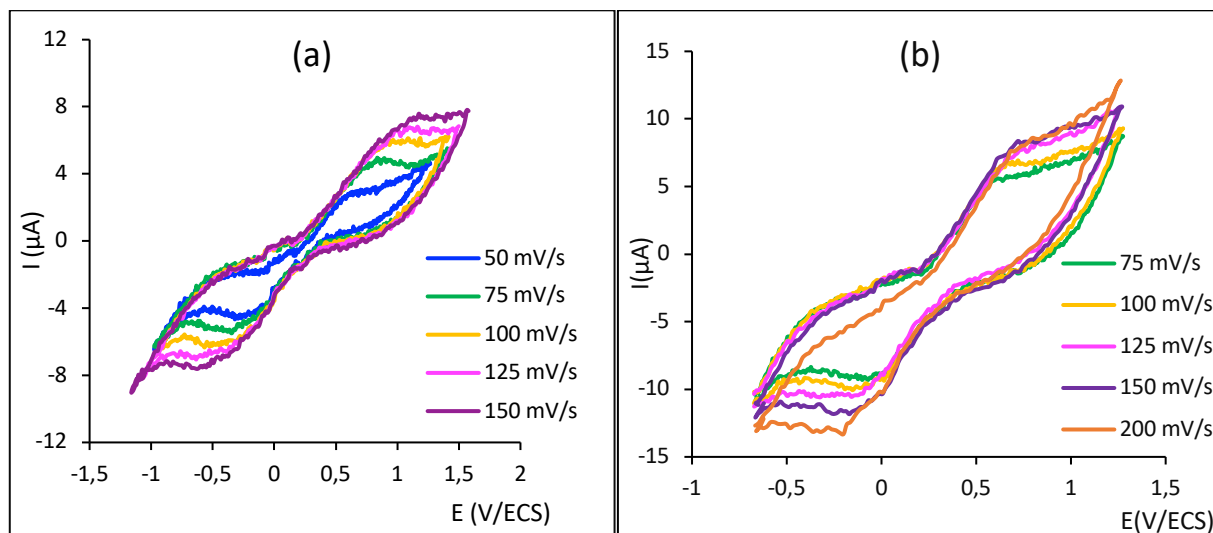


Figure IV. 11 : Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ (a) [HNO₃]_{org} = 0,60 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 4,8 mM ; CVJ(4) ; R_s = (43 ± 2) kΩ ; (Exp 21 Pu/DEHBA) (b) [HNO₃]_{org} = 0,88 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM ; CVJ(3) ; R_s = (40 ± 2) kΩ ; (Exp 24 Pu/DEHBA). T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique).

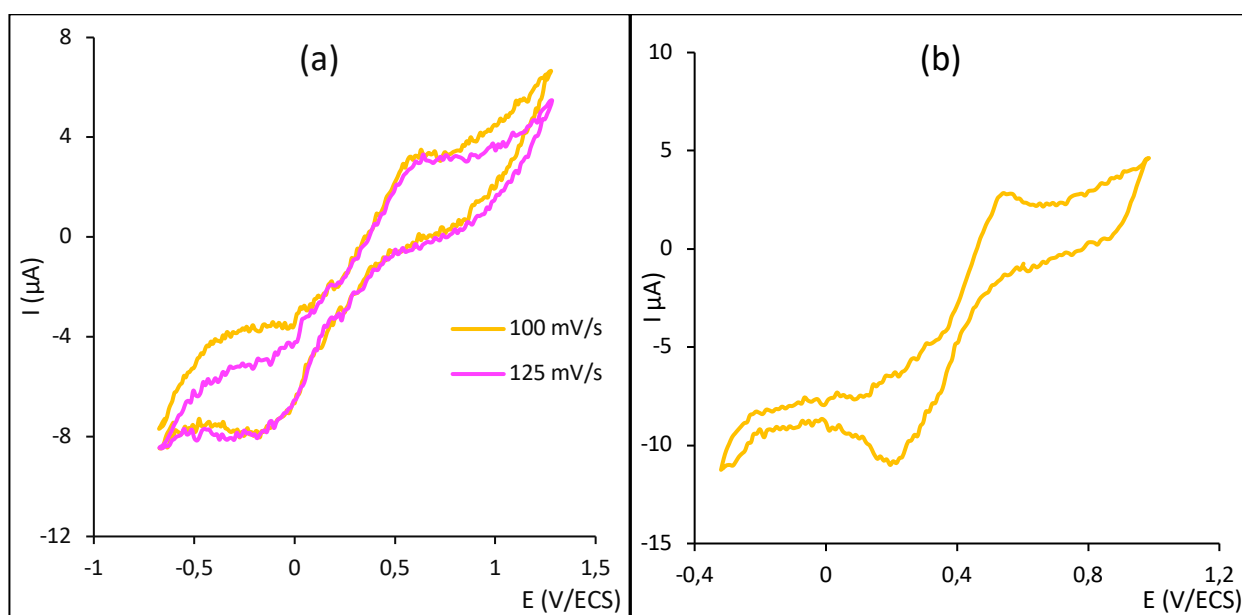


Figure IV. 12 : Voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ (a) [HNO₃]_{org} = 0,93 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM ; CVJ(3) ; R_s = (36 ± 2) kΩ ; (Exp 25 Pu/DEHBA) ; (b) [HNO₃]_{org} = 1,10 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM ; CVJ(3) ; v = 100 mV/s ; R_s = (37 ± 2) kΩ ; (Exp 26 Pu/DEHBA). T = 40°C ; (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique).

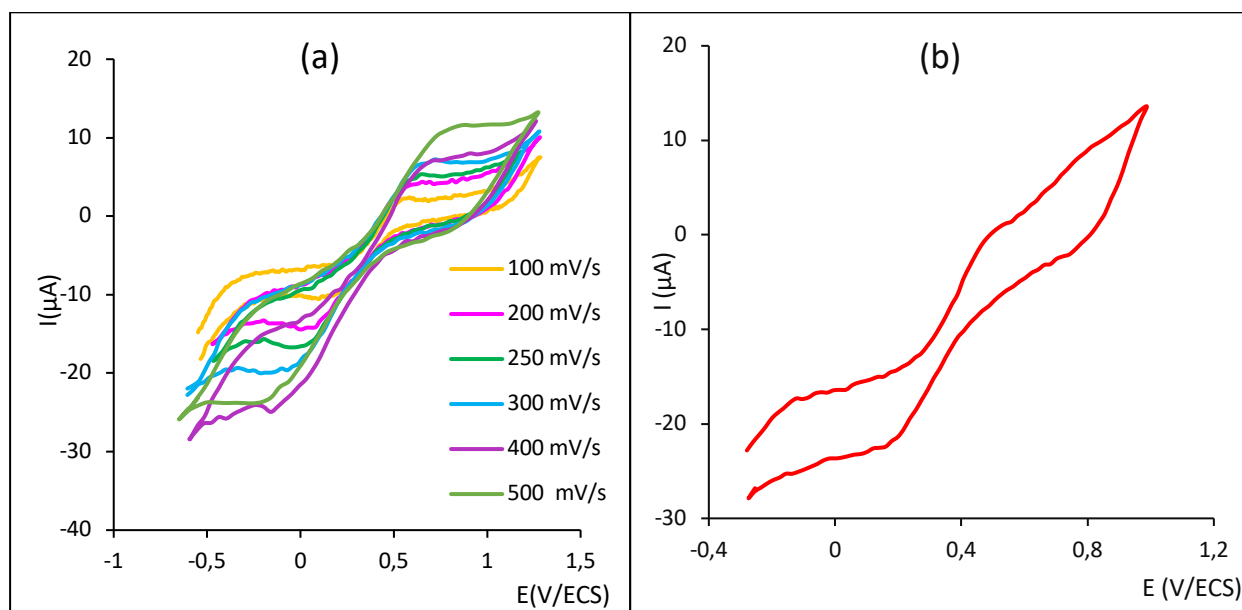


Figure IV. 13 : Voltampérogrammes cycliques de (IV) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ (a) [HNO₃]_{org} = 1,30 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM ; CVJ(5) ; R_s = (22 ± 2) kΩ ; (Exp 27 Pu/DEHBA) ; (b) [HNO₃]_{org} = 1,83 M ; [Pu(IV)]_{org} ≈ 5 mM ; v = 200 mV/s ; CVJ(3) ; R_s = (10 ± 2) kΩ. (Exp 31 Pu/DEHBA). T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge) ; Correction de la chute ohmique (mode dynamique).

Tableau IV. 5 : Récapitulatif des valeurs de concentrations de HNO₃ et de Pu(IV) (complexes tétranitrato et hexanitrato) en phase organique, de potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) et de résistance mesurées dans le DEHBA à différentes concentrations d'acide nitrique.

| [HNO ₃] _{org} (M) | [Pu(IV)] _{org} (mM) | Pu(IV) Tétranitrato (%) | Pu(IV) Hexanitrato (%) | E° ≈ E _{p/2m} (V/ECS) | R _{s,Exp} ^{moyen} (kΩ) |
|---|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--|
| 0,60 | 4,8 | 96 | 4 | 0,27 ± 0,09 | 43 |
| 0,88 | 5,0 | 98 | 1 | 0,30 ± 0,09 | 30 |
| 0,93 | 5,0 | 97 | 3 | 0,24 ± 0,09 | 36 |
| 1,10 | 5,0 | 92 | 8 | 0,36 ± 0,09 | 37 |
| 1,14 | 29,1 | 85 | 15 | 0,26 ± 0,09 | 24 |
| 1,30 | 5,0 | 81 | 19 | 0,31 ± 0,09 | 22 |
| 1,52 | 14,5 | 68 | 32 | 0,31 ± 0,09 | 15 |
| 1,83 | 5 | 63 | 37 | 0,33 ± 0,09 | 10 |
| 2,53 | 15 | 34 | 66 | - | 4 |
| 3,70 | 5 | 23 | 77 | - | 1,5 |

Malgré la forte résistance (R_s entre 10 et 43 k Ω) des milieux DEHBA/HNO₃ aux faibles acidités nitriques en phase organique de 0,6 M et 1,83 M (avec le complexe tétranitrato de Pu(IV) majoritaire en phase organique de 98% et 63%) les voltampérogrammes cycliques du couple Pu(IV)/Pu(III) sont exploitables. En revanche, aux fortes acidités nitriques avec une résistance électrique du milieu organique relativement faible (R_s entre 1,5 à 4 k Ω), les voltampérogrammes cycliques obtenus ne sont pas exploitables. Il est difficile d'expliquer cette absence de signal électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) pour les fortes acidités nitriques par la résistance du milieu parce qu'elle est relativement faible, ou encore par l'état de surface de l'électrode parce qu'elle est régulièrement polie.

IV.3.3.3. Effet de l'acidité sur le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III)

a. Effet de l'acidité sur le potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III)

Les Figure IV.14a et Figure IV.14b présentent respectivement la variation de $E_{p/2m}$ (ou de $E_{p/2}$) en fonction de la concentration d'acide nitrique en phase organique et en fonction du logarithme de la concentration d'acide nitrique ($\log[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$). Il faut noter que, 18 expériences ont été réalisées à l'acidité en phase organique de $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$ (voir IV.3.3.4) mais seule une de ces expériences a été choisie pour les représenter : il s'agit de l'expérience 3 ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} = 29,1 \text{ mM}$). Il faut également noter que les valeurs de $E_{p/2}$ de toutes les expériences ne proviennent pas de voltampérogrammes cycliques enregistrés aux mêmes vitesses de balayage du potentiel. Puisqu'il a été montré que la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) ne dépend pas de la vitesse de balayage du potentiel, les valeurs de $E_{p/2}$ et de $E_{p/2m}$ pourront donc être comparées.

On peut observer sur les Figure IV.14a et Figure IV.14b que les valeurs de $E_{p/2m}$ (ou $E_{p/2}$) varient peu avec la concentration d'acide nitrique en phase organique, compte tenu de la précision des mesures. La moyenne des valeurs de $E_{p/2m}$ déterminées pour toutes les acidités dont les voltampérogrammes cycliques sont exploitables ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,83 \text{ M}$) est de l'ordre de $(0,28 \pm 0,09) \text{ V/ECS}$ (pointillés en bleu) et peut donc être assimilée au potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA ($E_{p/2m} \approx E^\circ$).

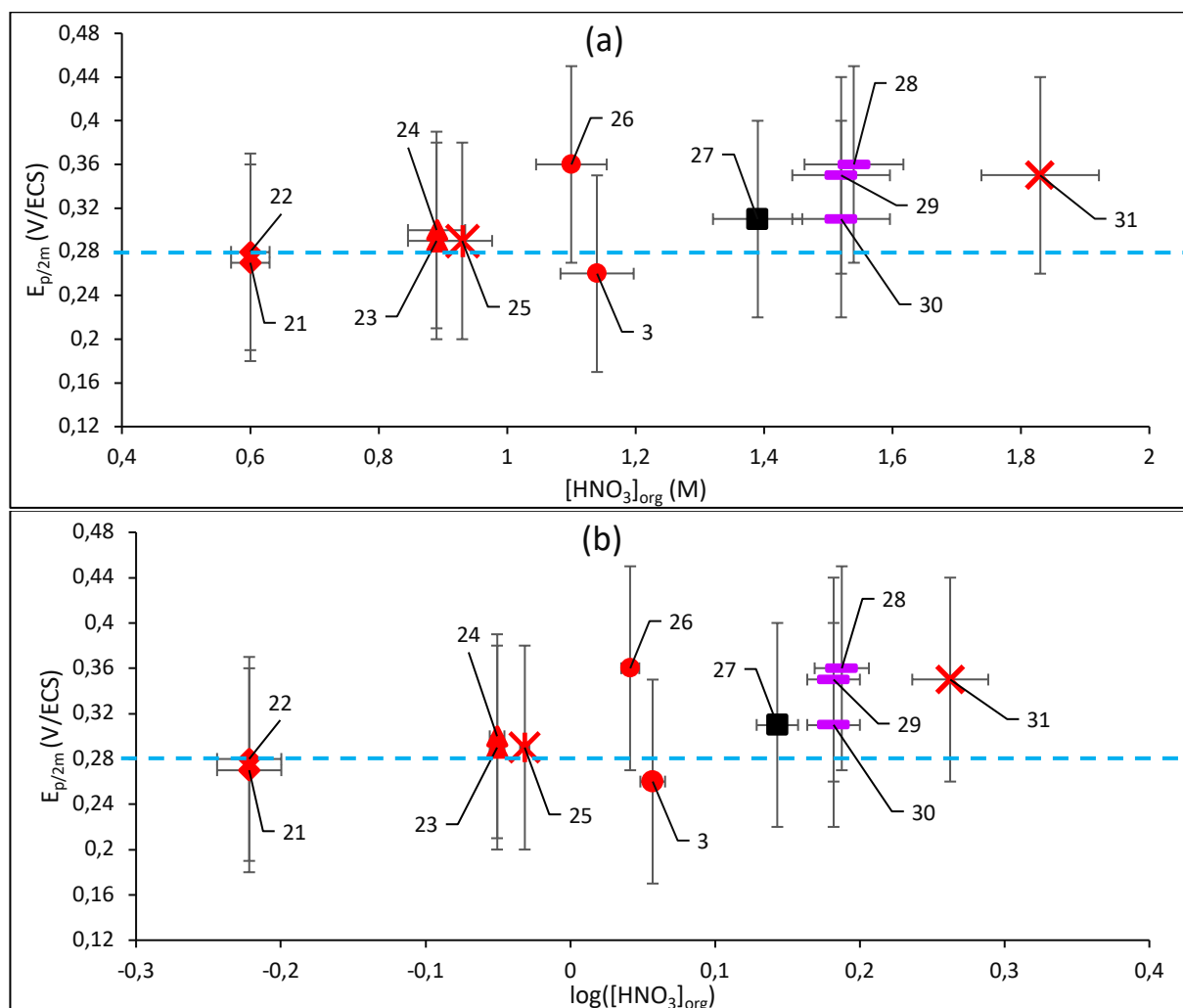


Figure IV. 14 : Évolution des valeurs de $E_{p/2m}$ en fonction de : (a) la concentration d'acide nitrique dans la phase organique DEHBA ; (b) du logarithme de la concentration de HNO_3 dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 . ($0,6 M \leq [HNO_3]_{org} \leq 1,83 M$) ; $4,8 \text{ mM} \leq [Pu(IV)]_{org} \leq 29,1 \text{ mM}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- $[HNO_3]_{org} \approx 0,6 M$: Exp 21 et 22 (losange)
- $[HNO_3]_{org} \approx 0,88 M$: Exp 23 et 24 (triangle)
- $[HNO_3]_{org} \approx 0,93 M$: Exp 25 (étoile)
- $[HNO_3]_{org} \approx 1,14 M$: Exp 3 et 26 (cercle)
- $[HNO_3]_{org} = 1,30 M$: Exp 27 (carré)
- $[HNO_3]_{org} \approx 1,52 M$: Exp 28, 29 et 30 (barre)
- $[HNO_3]_{org} \approx 1,83 M$: Exp 31 (croix)

b. Effet de l'acidité sur l'intensité de courant de pic

La spéciation de Pu(IV) dépend fortement de l'acidité de la phase organique DEHBA. Les résultats ont montré que le complexe tétranitrato serait la forme électroactive du Pu(IV) dans le DEHBA. L'étude de l'effet de l'acidité du milieu organique sur l'intensité de courant de pic se fera donc à travers l'étude de l'effet de la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) sur l'intensité

du courant de pic pour toutes les acidités auxquelles des voltampérogrammes cycliques exploitables ont été obtenus. La variation de l'intensité de courant de pic anodique (I_{pa}) (à $v = 125$ mV/s) en fonction de la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans la phase organique pour toutes les acidités ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,14 \text{ M}$) est reportée sur la Figure IV.15. Il faut noter que seuls les résultats des expériences à la vitesse de balayage du potentiel de 125 mV/s sont reportés sur cette figure.

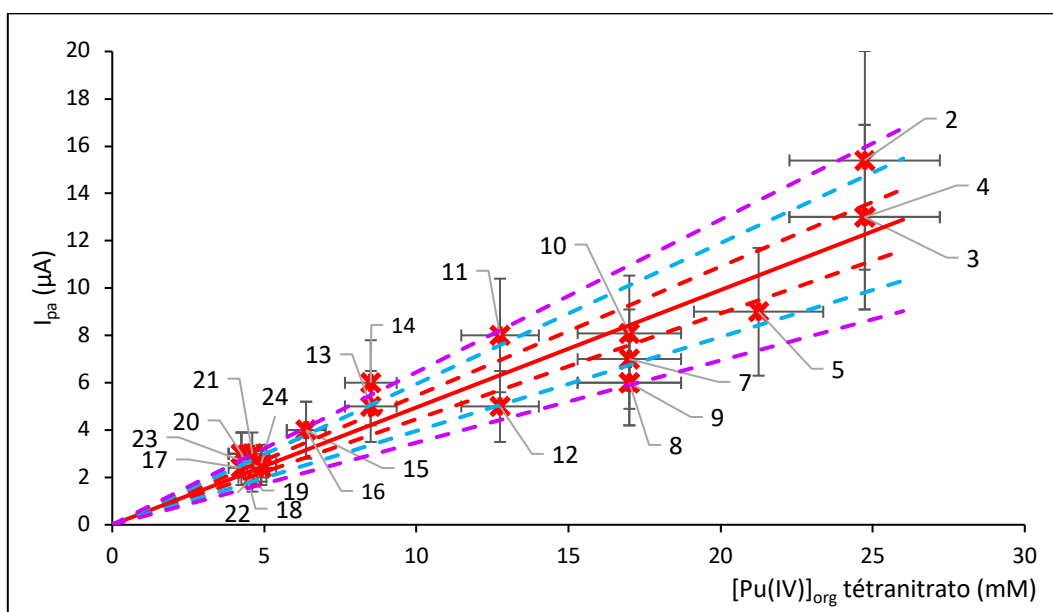


Figure IV. 15 : Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) en fonction de la concentration du complexe tétranitrato de plutonium(IV) ($4,8 \text{ mM} \leq [\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \leq 29,1 \text{ mM}$) dans la phase organique DEHBA/ HNO_3 ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,14 \text{ M}$) ; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

Comme le montre la Figure IV.15, les intensités de pic anodique (I_{pa}) de l'ensemble des expériences sont comprises entre les droites d'incertitudes et évoluent linéairement avec la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA malgré l'acidité variable. En effet, pour ces concentrations en acide nitrique variant de 0,6 M à 1,14 M, la proportion du complexe tétranitrato dans la phase organique est comprise entre 98 et 85%. Il faut noter que la concentration du complexe hexanitrate de Pu(IV) dont la proportion est faible dans ces milieux (de 2 à 15%) n'a pas été prise en compte pour l'étude de la droite $I_{pa} = f([\text{Pu(IV)}]_{\text{org}})$. Elle est quasiment du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la concentration globale de Pu(IV) et n'a pas donc d'impact notable sur la droite $I_{pa} = f([\text{Pu(IV)}]_{\text{org}})$. La pente de cette droite est de l'ordre de $(0,50 \pm 0,15) \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$ et permet d'estimer le coefficient de diffusion du plutonium ($D_{\text{Pu(IV)}}^{\text{diff}} \approx D_{\text{Pu(III)}}^{\text{diff}}$) dans le DEHBA/ HNO_3 de l'ordre de $0,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (à $T = 40^\circ\text{C}$; pour $0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,14 \text{ M}$) avec $F = 96485,33 \text{ C}$, $A = 0,07 \text{ cm}^2$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 313,15 \text{ K}$ et $n = 1$ (Eq. II.4).

IV.3.3.4. Étude du couple Pu(IV)/Pu(III) à différentes concentrations du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA à $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$

Le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) a été étudié à 40°C par voltampérométrie cyclique dans des solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃ contenant des concentrations (totales) de Pu(IV) variant de 5 mM à 29,1 mM pour une même acidité en phase organique ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$) de 1,14 M. Ces solutions sont obtenues par des dilutions successives d'une solution mère de Pu/DEHBA/HNO₃(1,8M) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} = 29,1 \text{ mM}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14\text{M}$) préparée elle-même par extraction de Pu(IV) dans une phase organique de DEHBA/HNO₃(1,8M) à partir d'une solution aqueuse nitrique de Pu(IV) ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} = 30 \text{ mM}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,8 \text{ M}$). Ces dilutions sont réalisées par des solutions de DEHBA/HNO₃(1,8M) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$) (Annexe 8). À cette acidité, le complexe tétranitrato de Pu(IV) est majoritairement présent dans le milieu organique (85%) et la résistance du milieu est de l'ordre de $(25 \pm 5) \text{ k}\Omega$. Les concentrations de Pu(IV) en phase organique étudiées sont de 29,1 mM, 25 mM, 20 mM, 15 mM, 10 mM, 7,5 mM et 5 mM. La proportion et donc la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) de chaque solution est calculée ; les valeurs ainsi que celles de la résistance des milieux sont reportées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV. 6 : Valeurs des concentrations globales de Pu(IV) ($5\text{mM} \leq [\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \leq 29,1 \text{ mM}$) et du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA ; ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1,8 \text{ M}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$) et de la résistance ($R_{s,\text{Exp}}^{\text{moyen}}$) mesurée dans chaque solution.

| Expériences | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}^{\text{Total}}$ (mM) | $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org}}$ tétranitrato (mM) | $R_{s,\text{Exp}}^{\text{moyen}}$ (k Ω) |
|-------------|--|--|---|
| 2 à 4 | 29,1 | 24,7 | 24 |
| 5 | 25 | 21,25 | 29 |
| 7 à 10 | 20 | 17,00 | 26 |
| 11 et 12 | 15 | 12,75 | 25 |
| 13 et 14 | 10 | 8,50 | 26 |
| 15 et 16 | 7,5 | 6,4 | 27 |
| 17 à 20 | 5,0 | 4,25 | 22 |

a. Détermination du potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III)

Les valeurs de $E_{p/2m}$ et de la résistance moyenne mesurées pour chaque solution sont reportées sur la Figure IV.15a qui montre que les valeurs de $E_{p/2m}$ sont comprises entre 0,17 et 0,35 V/ECS avec un écart maximal de 180 mV, c'est-à-dire avec une incertitude élevée. La résistance du milieu est quasiment la même pour toutes les solutions ($R_s = 25 \pm 5 \text{ k}\Omega$). La moyenne des valeurs de $E_{p/2m}$ est de l'ordre de $(0,26 \pm 0,09) \text{ V/ECS}$ et peut être assimilée au potentiel redox ($E_{p/2m} \approx E^\circ$) du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$) à 40°C . Cette valeur est proche de celle de E° déterminée pour toutes les acidités ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,83 \text{ M}$) qui est de l'ordre de $(0,28 \pm 0,09) \text{ V/ECS}$. Cela confirme que le potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) est peu sensible à l'acidité dans la gamme de concentrations d'acide nitrique variant de 0,6 M à 1,83 M.

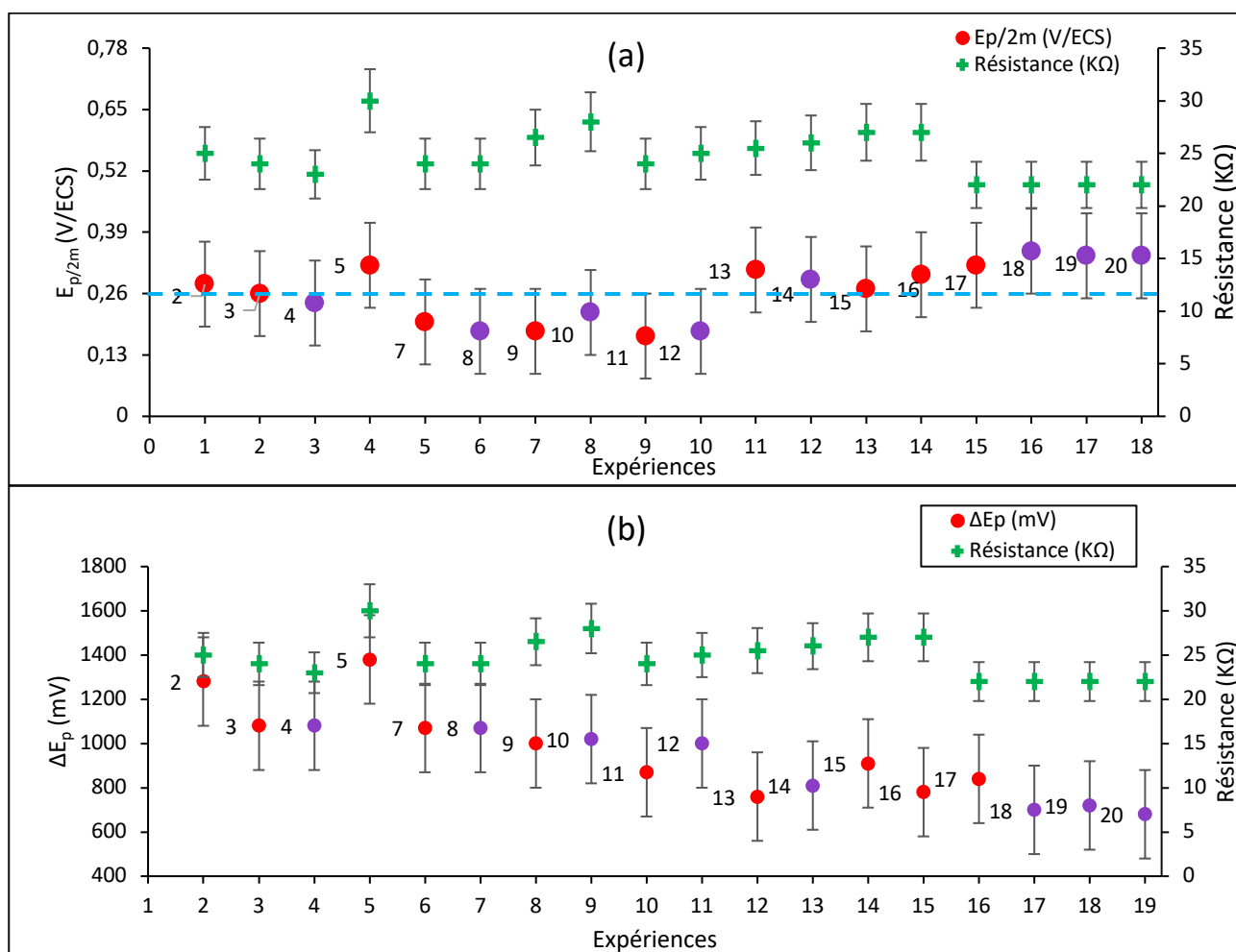


Figure IV. 16 : Valeurs de la résistance moyenne mesurée dans les phases organiques et (a) des moyennes des demi-sommes de potentiel ($E_{p/2m}$) ; (b) de la différence de potentiel (ΔE_p) à la vitesse de balayage du potentiel (v) de 125 mV/s. Expériences réalisées dans les solutions de Pu(IV)/DEHBA/HNO₃(1,8M) ; $[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 1,14 \text{ M}$; $5\text{mM} \leq [\text{Pu(IV)}]_{\text{org}} \leq 29,1\text{mM}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(4) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- Exp 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16 et 17 : CVJ(3) (rouge)
- Exp 8, 10, 12, 14, 17, 18, 19 et 20 : CVJ(4) (violet)

La différence de potentiel (ΔE_p) déterminée à la vitesse de balayage du potentiel de 125 mV/s pour chaque expérience est reportée sur la Figure IV.16b qui montre que les valeurs de ΔE_p sont très importantes et varient entre 680 et 1380 mV. Cette grande variation ne peut pas s'expliquer par l'effet de la résistance car elle est similaire pour l'ensemble des expériences.

b. Détermination du coefficient de diffusion du plutonium

La Figure IV.17 présente la variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) en fonction de la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA/HNO₃ ($[HNO_3]_{org} = 1,14 M$). Comme le montre la Figure IV.17, cette variation est linéaire lorsqu'on associe une incertitude de 30% aux valeurs d'intensités. Cette incertitude de 30% sur les valeurs de l'intensité de courant est justifiée car le signal de la majorité des voltampérogrammes cycliques de Pu(IV) est bruité et les pics sont moins définis.

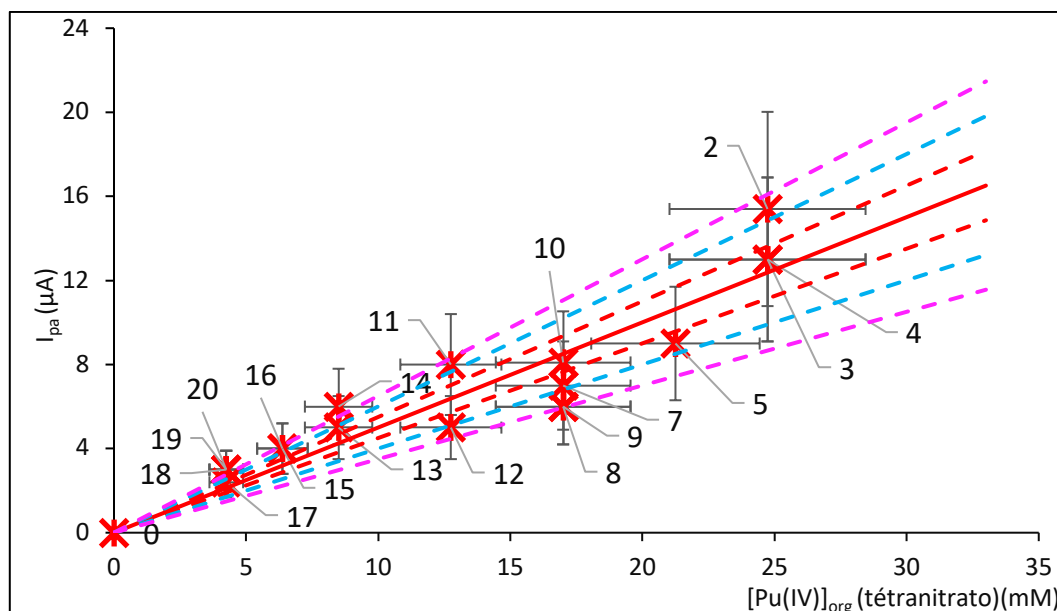


Figure IV. 17 : Variation de l'intensité de courant de pic anodique (I_{pa}) en fonction de la concentration de plutonium(IV) en phase organique DEHBA/HNO₃(1,8M) ($5mM \leq [Pu(IV)]_{org} \leq 29,1mM$) ; $[HNO_3]_{org} = 1,14 M$. $T = 40^\circ C$; CVJ ($A = 0,07 cm^2$) ; $v = 125 mV/s$; ECS (sans allonge). Incertitude : 10% (en rouge) ; 20% (en bleu) et 30% (en violet).

- Exp 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16 et 17 : CVJ(3)
- Exp 8, 10, 12, 14, 17, 18, 19 et 20 : CVJ(4)

L'évolution linéaire de l'intensité de courant de pic anodique avec la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) dans le DEHBA/HNO₃ est cohérente avec la relation de Randles-Sevcik (Eq.II.4). La pente de la droite $I_{pa} = f([Pu(IV)]_{org})$ est de $0,50 \pm 0,15 \mu A.mM^{-1}$. Il faut noter que cette valeur est la même que celle déterminée avec la droite $I_{pa} = f([Pu(IV)]_{org})$ pour les acidités en phase

organiques variant de 0,6 M à 1,14 M. Le coefficient de diffusion du plutonium ($D_{\text{Pu(IV)}}^{\text{diff}} \approx D_{\text{Pu(III)}}^{\text{diff}}$) dans le DEHBA/HNO₃ ([HNO₃]_{org} = 1,14 M) à 40°C est estimé de l'ordre de $0,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est nettement inférieure à celle de $0,72 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ déterminée pour le Pu(IV) dans le TBP/HNO₃ ([HNO₃]_{aq} = 3M) (à 20°C) par Bahri et al. [5]. La différence entre les deux valeurs de coefficient de diffusion de Pu(IV) peut s'expliquer d'une part, par la faible conductivité et la forte viscosité du milieu DEHBA par rapport au TBP et d'autre part par la taille des ligands DEHBA qui sont plus volumineux, ce qui réduit la vitesse de diffusion des complexes de l'espèce électroactive vers la surface de l'électrode. La solvation de Pu(IV) qui est plus importante dans le cas du DEHBA par rapport au TBP a également une influence sur le coefficient de diffusion de Pu(IV) dans le DEHBA.

Lors de l'étude de son comportement électrochimique dans le DEHBA par voltampérométrie, le couple Pu(IV)/Pu(III) a montré des caractéristiques qui semblent similaires ou non à ceux des couples redox quasi-rapides. Les potentiels de pics anodiques (E_{pa}) et cathodiques (E_{pc}) ainsi que la différence de potentiel (ΔE_{p}) ont montré une dépendance vis-à-vis de la vitesse de balayage du potentiel. Toutefois, la demi-somme de potentiel est restée constante quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. L'évolution linéaire des intensités de courant de pics anodiques (I_{pa}) et cathodiques (I_{pc}) avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel indique que le processus électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) est limité par la diffusion. Le rapport des intensités de pic ($\frac{I_{\text{pa}}}{I_{\text{pc}}}$) proche de 1 indique que le coefficient de diffusion de Pu(IV) est proche de celui de Pu(III). Toutes ces observations montrent que le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA est celui d'un couple redox quasi-rapide limité par la diffusion. Ainsi, le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA est très similaire à celui du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA. Cela confirme donc l'analogie qui existe entre ces deux couples redox.

IV.3.4. Conclusion

Le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) a été étudié à 40°C dans le DEHBA à différentes acidités en phase organique (de 0,6 M à 3,7 M). L'étude de spéciation de Pu(IV) dans le DEHBA à ces différentes acidités en phase organique a été réalisée en amont par spectrophotométrie visible. L'analyse des spectres visibles a montré la présence majoritaire du complexe tétranitrato ($\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2}$) aux faibles concentrations d'acide nitrique (100% à [HNO₃]_{aq} = 2,8 M). Ce

complexe disparaît progressivement au profit du complexe hexanitrate de plutonium(IV) $(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{HNO}_3)_2(\text{DEHBA})_2)$ lorsque l'acidité augmente et qui devient majoritaire aux fortes concentrations d'acide nitrique (100% à $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ M}$).

La concentration d'acide nitrique dans la phase organique a montré une influence significative sur le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA. En effet, lorsque la concentration en acide nitrique de la phase organique est élevée ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 2,53 \text{ M}$ et $3,7 \text{ M}$), la réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) n'est pas observée. Pourtant, la résistance mesurée dans le milieu organique est relativement faible (R_s de $1,5$ à $4 \text{ k}\Omega$), ce qui devrait être favorable aux mesures de voltampérométrie cyclique. En revanche, la réponse électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) est observée lorsque la concentration en acide nitrique de la phase organique DEHBA/HNO₃ est faible ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,83 \text{ M}$). Le potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) est donc déterminé de l'ordre de $(0,28 \pm 0,09) \text{ V/ECS}$ et le coefficient de diffusion du plutonium est estimé de l'ordre de $0,60 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$; $T = 40^\circ\text{C}$). Sur cette gamme de concentrations d'acide nitrique ($0,6 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \leq 1,83 \text{ M}$), il a été observé que le potentiel redox et le coefficient de diffusion du plutonium sont peu sensibles à l'acidité en phase organique. Pour ces acidités, le comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA est celui d'un couple redox quasi-rapide avec une cinétique limitée par la diffusion.

Conclusion générale

Le premier objectif de ce travail est l'étude du comportement électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) dans trois N,N-dialkylamides DEHBA, DEHDMBA et DEHiBA en déterminant les constantes thermodynamiques (potentiel redox) et cinétiques (coefficient de diffusion) pour atteindre le second objectif qui est la mise en place d'une méthode de quantification de l'extraction du plutonium dans ces milieux par électrochimie. Ces extractants DEHBA, DEHDMBA et DEHiBA ont été choisis en raison de leur affinité variable (respectivement forte, moyenne et faible) pour les cations de degrés d'oxydation +IV, notamment le Pu(IV) selon la structure de la chaîne alkyle greffée au groupement carbonyle (C=O) et selon l'acidité nitrique.

Dans un premier temps, le couple Ce(IV)/Ce(III), simulant non radioactif du couple Pu(IV)/Pu(III) a été étudié à 25 et 40°C, dans ces trois N,N-dialkylamides pré-équilibrés avec l'acide nitrique 5 M. Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes dont une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence au calomel saturé et une électrode auxiliaire en platine ont été utilisées pour les mesures. Le potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) ainsi que le coefficient de diffusion du cérium ont été déterminés dans les trois milieux. Les valeurs du potentiel redox diffèrent selon les milieux et cela semble être dû à la différence d'affinité des extractants (qui se traduit par le coefficient de distribution) pour les cations de degré d'oxydation +IV. Toutefois, aucune corrélation n'a pu être faite entre ces deux paramètres. Cette variation du potentiel redox selon le milieu résulte de la stabilisation du nitrate de cérium (Ce(NO₃)₄) par les ligands N,N-dialkylamides dont les énergies de solvatation varient avec leur structure. L'ensemble des résultats obtenus à 25 et 40°C indique que le couple Ce(IV)/Ce(III) présente un comportement quasi-rapide dans les trois milieux avec une cinétique limitée par la diffusion. La température n'influence pas significativement le potentiel redox mais entraîne une augmentation de l'intensité de courant de pic. Par conséquent, le coefficient de diffusion du cérium(IV) qui est le même que celui du cérium(III) augmente avec la température et la viscosité en suivant la loi de Stokes-Einstein. Cette relation a permis d'estimer le rayon hydrodynamique moyen des complexes de cérium dans les extractants DEHBA et DEHiBA.

La voltampérométrie cyclique a été la principale technique électrochimique utilisée pour l'étude du couple redox Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA car les essais réalisés par la voltampérométrie hydrodynamique n'ont pas permis d'avoir de résultats exploitables. Cette étude préalable réalisée en inactif sur le couple redox Ce(IV)/Ce(III) a non seulement permis d'identifier les difficultés liées à la réalisation des mesures électrochimiques dans les milieux N,N-dialkylamides mais aussi de mieux planifier l'étude couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA.

L'extraction du cérium par les trois N,N-dialkylamides a été quantifiée par voltampérométrie cyclique grâce à des droites d'étalonnage $|I_{pc}|=f([Ce]_{org})$ obtenues dans les trois milieux à différentes températures. Ces résultats ont été comparés à des résultats de quantification du cérium dans ces trois N,N-dialkylamides par ICP-OES. Les résultats du dosage par ICP-OES et par voltampérométrie cyclique concordent dans le cas du DEHBA mais divergent dans le cas du DEHiBA et du DEHDMBA. Cette divergence des résultats pour le DEHiBA et le DEHDMBA s'explique par la forte résistance de ces milieux et par leur viscosité élevée. Cela montre donc qu'il existe une possibilité de mise en œuvre d'un outil de quantification de l'extraction du cérium ou d'autres cations métalliques tel que le plutonium dans l'extractant DEHBA.

La caractérisation du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA a été réalisée sur une large gamme de concentrations d'acide nitrique en phase organique (de 0,6 M à 3,7 M) par voltampérométrie cyclique. Une étude de la spéciation de Pu(IV) dans la phase organique DEHBA en fonction de l'acidité réalisée en amont par spectrophotométrie visible a montré l'existence de deux types de complexes de plutonium(IV) dans le milieu organique. Il s'agit du complexe tétranitrato $\overline{Pu(NO_3)_4(DEHBA)_2}$ majoritaire aux faibles acidités en phase organique et du complexe hexanitrato $\overline{Pu(NO_3)_4(HNO_3)_2(DEHBA)_2}$ majoritaire aux fortes acidités. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont ensuite montré qu'il est possible d'observer la réponse électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) (pics anodiques et cathodiques bien définis) aux faibles concentrations d'acide nitrique en phase organique. Aucune réponse électrochimique du couple redox n'est observée aux fortes concentrations d'acide nitrique en phase organique. On observe plutôt la présence d'une électroactivité dont l'échelle de courant très importante et empêche d'observer la réponse électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) dont l'intensité de courant est nettement faible. Pour la gamme de concentration d'acide nitrique dans laquelle la réponse électrochimique du couple redox a été observé ($0,6 \text{ M} \leq [HNO_3]_{org} \leq 1,83 \text{ M}$), l'acidité n'a pas montré d'effet notable sur le potentiel redox du couple et le coefficient de diffusion du plutonium. L'exploitation de tous les résultats indique que le processus électrochimique du couple Pu(IV)/Pu(III) est quasi-rapide dans le DEHBA avec une cinétique limitée par la diffusion. Les résultats obtenus par voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire ne sont pas exploitables.

Le dosage du plutonium par voltampérométrie cyclique dans le DEHBA n'a pas pu être réalisée, compte tenu de difficultés rencontrées lors de l'acquisition des voltampérogrammes cycliques, de la qualité de ces derniers (rapport signal/bruit), de l'influence de l'acidité et de la spéciation de Pu(IV) sur la réaction d'oxydoréduction du couple et aussi les incertitudes importantes associées aux valeurs

d'intensité de courant. En effet, il existe encore plusieurs zones d'ombre sur l'influence de la concentration en acide nitrique de la phase organique sur la réponse électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) et il n'est pas encore vérifié si l'intensité du courant mesurée par électrochimie est proportionnelle uniquement à la concentration du complexe tétranitrato de Pu(IV) ou si elle est proportionnelle à la concentration totale de Pu(IV) (complexes tétranitrato et hexanitrato) dans le milieu.

La réalisation de mesures électrochimiques dans les N,N-dialkylamides a permis de constater plusieurs difficultés notamment la très faible conductivité électrique de ces milieux extractants, leur forte viscosité et la rapide passivation de l'électrode de carbone vitreux dans ces milieux.

- En effet, même si la conductivité de ces milieux a pu être améliorée grâce à l'extraction de l'eau et de l'acide nitrique, c'est la correction de chute ohmique en « mode dynamique » par le potentiostat qui a permis d'obtenir des résultats exploitables. Néanmoins, la résistance de ces milieux est restée suffisamment élevée pour impacter les mesures de potentiels en les rendant dépendants de la vitesse de balayage du potentiel. Les intensités de courant de pic mesurées dans les N,N-dialkylamides sont également de plus en plus faible (notamment dans le DEHDMBA) au fur et à mesure que la résistance de ces milieux est importante. Cette résistance est également à l'origine des incertitudes importantes sur les valeurs de potentiels et de courants, ce qui est lié à la répétabilité des cycles des voltampérogrammes et à la reproductibilité des expériences.

- La viscosité élevée de ces extractants a été à l'origine la solubilisation lente des sels de cérium dans ces milieux. Toutefois, l'augmentation de la température a permis d'accélérer la solubilisation de ces sels en diminuant la viscosité de ces extractants, ce qui a également permis d'augmenter leur conductivité électrique. Il n'a pas été choisi de diluer les N,N-dialkylamides dans des diluants aliphatiques pour baisser leur viscosité car cela aurait entraîné une augmentation importante de la résistance, ce qui aurait empêché la réalisation des mesures électrochimiques.

- L'une des principales difficultés rencontrées au cours de cette étude est aussi la passivation de l'électrode de carbone vitreux due au pouvoir corrosif des N,N-dialkylamides et probablement à des phénomènes d'adsorption de matière à la surface de l'électrode. Les polissages fréquents ont permis de renouveler et d'activer la surface du carbone vitreux afin d'améliorer la qualité des voltampérogrammes cycliques. La mise en œuvre des mesures de voltampérométrie hydrodynamique a été très complexe car la passivation de l'électrode de carbone vitreux est très rapide en régime de diffusion convective. Cela est dû à l'apport massif de matière à la surface de l'électrode grâce à la convection, ce qui accentue les phénomènes d'adsorption.

Ce travail représente la première étude portant sur la caractérisation électrochimique de cations métalliques dans des milieux organiques extractants de type N,N-dialkylamides. Il a permis l'acquisition de nouvelles données thermodynamiques et cinétiques des couples redox Ce(IV)/Ce(III) et Pu(IV)/Pu(III) dans ces milieux, données importantes pour mettre en œuvre une méthode de quantification de l'extraction des cations métalliques dans ces milieux par voie électrochimique.

Pour la suite, il serait bénéfique d'approfondir l'étude du couple Pu(IV)/Pu(III) dans le DEHBA par voltampérométrie cyclique et aussi par voltampérométrie hydrodynamique sur une large gamme de concentrations d'acide nitrique en phase organique en tenant compte de la spéciation de Pu(IV) dans les milieux. Cela permettra d'une part, de confirmer les résultats obtenus dans ce travail et d'autre part de mettre en place la méthode de quantification du plutonium dans cet extractant. L'étude du comportement électrochimique des autres couples redox du plutonium notamment, les couples Pu(VI)/Pu(V) et Pu(V)/Pu(IV) dans le DEHBA en tenant compte de la spéciation du Pu(VI) permettrait également de recueillir des informations supplémentaires.

Une étude par chronopotentiométrie et par chronoampérométrie avec un potentiostat adapté permettrait de recueillir davantage d'informations sur le comportement électrochimique des cations métalliques dans ces milieux. Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser ces mesures électrochimiques avec des ultramicroélectrodes (UME). Comme les UME en carbone vitreux ne sont pas disponibles commercialement, elles pourraient être fabriquées. Cela permettrait de pallier les problèmes liés à la résistance en réduisant la chute ohmique du potentiel et en minimisant le courant capacitif. Concernant la méthodologie de quantification des cations dans les N,N-dialkylamides, l'utilisation d'une cellule électrochimique de taille plus réduite permettrait d'analyser des volumes d'échantillons plus réduits. Ainsi cela faciliterait la mise en œuvre de cette méthode de dosage pour le procédé de recyclage des actinides.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives pour de nouvelles investigations qui permettront de recueillir des données thermodynamiques et cinétiques sur les couples redox d'actinides ou de lanthanides dans une multitude d'extractants de type monoamides, diamides ou carbamides afin de développer une technique de dosage rapide et efficace de ces éléments par électrochimie dans ces milieux au cours des procédés de recyclage.

Bibliographie

- [1] W. W. Schulz, K. P. Bender, L. L. Burger, et J. D. Navratil, *Science and technology of tributyl phosphate*. United States: Boca Raton, FL (United States); CRC Press, Inc., 1990. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/6937484>
- [2] G. F. Best, H. A. C. McKay, et P. R. Woodgate, « Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. III. The plutonium nitrates », *J Inorg Nucl. Chem*, janv. 1957, doi: 10.1016/0022-1902(57)80013-X.
- [3] P. [Commissariat à l'Énergie Atomique. "Leroy Fontenay-aux-Roses. Centre d'Études Nucleaires, 92 (France)"]", « Study of the tributyl phosphate - 30% dodecane solvent; Etude du solvant phosphate tributylique - 30 % dodecane », France, juill. 1967. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20650698>
- [4] M. A. Bahri, A. Ruas, P. Moisy, et E. Labbé, « Electrochemical Behavior of Cerium(IV) Species in n-TriButylPhosphate », *Electrochimica Acta*, vol. 169, p. 1-6, 2015.
- [5] M. A. Bahri, A. Ruas, E. Labbé, et P. Moisy, « Electrochemical characterization of plutonium in n-tributyl phosphate », *Dalton Trans*, vol. 46, n° 15, p. 4943-4949, 2017, doi: 10.1039/C6DT04765C.
- [6] R. Agarwal et M. K. Sharma, « Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) modified glassy carbon electrode for electrocatalysis of Pu(IV)/Pu(III) redox couple in 1M H₂SO₄ medium », *Electrochimica Acta*, vol. 224, p. 496-502, janv. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.091.
- [7] A. Fallet, N. Larabi-Gruet, S. Jakab-Costenoble, et P. Moisy, « Electrochemical behavior of plutonium in nitric acid media », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 308, n° 2, p. 587-598, mai 2016.
- [8] S. Georgette *et al.*, « Study of the plutonium (IV) electrochemical behavior in nitric acid at a platinum electrode. Application to the cathodic reduction of Pu(IV) in a plate electrolyzer », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 727, p. 163-170, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.06.015>.
- [9] S. Casadio et F. Orlandini, « Cyclic voltammetry of Pu and Np in nitric acid media », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 33, n° 1, p. 212-215, nov. 1971, doi: 10.1016/S0022-0728(71)80224-3.
- [10] I. Siddall T. H., « Application of amides as extractants », Du Pont de Nemours (E. I.); Co. Savannah River Lab., Aiken, S.C., United States, Technical Report DP-541, janv. 1961. doi: 10.2172/4160944.

- [11] P. N. Pathak, *N,N-dialkyl amides as extractants for spent fuel reprocessing*. India: Bhabha Atomic Research Centre, 2013. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44120974
- [12] N. Condamines et C. Musikas, « The Extraction By N,N-Dialkylamides. II. Extraction of actinide cations », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 10, n° 1, p. 69-100, févr. 1992, doi: 10.1080/07366299208918093.
- [13] Nicole Condamines, « Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par des N,N-dialkylamides », Institut de recherche technologique et de développement industriel, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1990.
- [14] D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, et G. M. Nair, « Di(2-ethyl hexyl) butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV) », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 224, n° 1, p. 113-117, oct. 1997, doi: 10.1007/BF02034622.
- [15] T. H. Siddall, « Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 12, p. 1863-1866, déc. 1960, doi: 10.1021/j100841a014.
- [16] P. B. Ruikar, M. S. Nagar, S. A. Pai, et M. S. Subramanian, « Extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) with some aliphatic amides », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 150, n° 2, p. 473-481, août 1991, doi: 10.1007/BF02035334.
- [17] L. Chareyre, M. Miguirditchian, H. Roussel, et P.-Y. Leroy, CEA Marcoule, DRCP/SMCS/LEPS, Communication personnelle, 2013.
- [18] M. Miguirditchian, L. Chareyre, A. Cazal, G. Ferru, C. Feugray, et G. Deblonde, Communication personnelle, 2012.
- [19] S. LOPES MOREIRA, « Synthèse et évaluation de nouveaux monoamides pour l'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) », thèse de doctorat, Université de Nantes, 2013.
- [20] M. Miguirditchian, Laurence Chareyre, S. Agniel, et J. Cambe, CEA Marcoule, DRCP/SMCS/LEPS, Communication personnelle, 2013.
- [21] T. H. Siddall, « The affinity of certain disubstituted amides and organophosphorus compounds for water », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 9, p. 1340-1341, sept. 1960, doi: 10.1021/j100838a509.
- [22] N. Condamines et C. Musikas, « The Extraction By N, N-Dialkylamides.I. HNO₃ and other

inorganic acids. », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 6, n° 6, p. 1007-1034, 1988, doi: 10.1080/07366298808917975.

[23] P.-Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Yotsuyanagi, Y. Katsumura, et K. Ishigure, « γ -Radiolysis study of concentrated nitric acid solutions », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, n° 1, p. 93-95, 1994, doi: 10.1039/FT9949000093.

[24] J. B. JOSHI, V. V. MAHAJANI, et V. A. JUVEKAR, « INVITED REVIEW ABSORPTION OF NOX GASES », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 33, n° 1-4, p. 1-92, févr. 1985, doi: 10.1080/00986448508911161.

[25] E. A. Mowafy et H. F. Aly, « EXTRACTION OF ACTINIDES AND SELECTED FISSION PRODUCTS FROM NITRIC ACID MEDIUM USING LONG CHAIN MONOAMIDES », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 19, n° 4, p. 629-641, juill. 2001, doi: 10.1081/SEI-100103812.

[26] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P. L. Solari, et D. Guillaumont, « Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N,N-dialkyl amide: influence of nitric acid », *Dalton Trans.*, vol. 46, n° 12, p. 3812-3815, 2017, doi: 10.1039/C7DT00031F.

[27] G. Ferru, L. Berthon, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, et J.-P. Simonin, « Influence of Extracted Solute on the Organization of a Monoamide Organic Solution », *Procedia Chem.*, vol. 7, p. 27-32, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.006>.

[28] J. A. Drader *et al.*, « Radiolytic stability of N,N-dialkyl amide: effect on Pu(IV) complexes in solution », *Dalton Trans.*, vol. 47, n° 1, p. 251-263, 2018, doi: 10.1039/C7DT03447D.

[29] Y. Ban, Y. Morita, F. Burdet, B. Cames, B. Caniffi, et C. Hill, « Radiolysis and extraction properties of branched N,N-dialkyl-amides in n-dodecane for U(VI) separation », France, 2009, p. 567. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:40092104

[30] H. N. Al-Jallo, A. A. Hussain, H. B. Mansoor, A. A. Sameh, et S. K. Al-Saidi, « Synthesis and properties of some N,N-dialkylamides as new extractants », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, n° 4, p. 479-481, oct. 1984, doi: 10.1021/je00038a033.

[31] C. Musikas, J. C. Morisseau, P. Hoel, et B. Guillaume, « Actinide extractants for the nuclear industry of the future », France, 1987.

[32] F. Rodrigues *et al.*, « New insights into the extraction of uranium(VI) by an N,N-dialkylamide », *Mol. Phys.*, vol. 112, n° 9-10, p. 1362-1374, mai 2014, doi: 10.1080/00268976.2014.902139.

[33] G. M. Gasparini et G. Grossi, « Long chain disubstituted aliphatic amides as extracting agents

in industrial applications of solvent extraction », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 4, n° 6, p. 1233-1271, janv. 1986, doi: 10.1080/07366298608917921.

[34] C. Musikas, « Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 140, p. 197-206, déc. 1987, doi: 10.1016/S0020-1693(00)81087-7.

[35] J. Drader *et al.*, « Radiation chemistry of the branched-chain monoamide di-2-ethylhexylisobutyramide », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 35, n° 7, p. 480-495, nov. 2017, doi: 10.1080/07366299.2017.1379713.

[36] G. Thiollet et C. Musikas, « Synthesis and uses of the amides extractants », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 7, n° 5, p. 813-827, janv. 1989, doi: 10.1080/07360298908962339.

[37] P. N. Pathak, D. R. Prabhu, P. B. Ruikar, et V. K. Mancha, « Evaluation of di(2-Ethylhexyl)Isobutyramide (D2EHIBA) as a process extractant for the recovery of 233U from irradiated Th », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 20, n° 3, p. 293-311, juin 2002, doi: 10.1081/SEI-120004806.

[38] E. Acher, « Étude du plutonium(IV) en solution en couplant approches théoriques et expérimentales », Université de Lille 1, 2017.

[39] M. Miguiritchian, J. CHAPELET, et L. PASQUALINI, Communication personnelle, 2007.

[40] D. Zheng, J. Li, K. Zhou, J. hong Luo, et Y. Jin, « Density and Viscosity of Tributyl Phosphate + Kerosene + Phosphoric Acid from (20 to 60) °C », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, n° 1, p. 58-61, janv. 2010, doi: 10.1021/je900559p.

[41] K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, et H. A. C. McKay, « The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 1.—The system TBP + Diluent + H₂O+HNO₃ », *Trans Faraday Soc*, vol. 52, n° 0, p. 39-47, 1956, doi: 10.1039/TF9565200039.

[42] M. Tarnero, « Étude des facteurs physico-chimiques intervenant dans l'extraction de l'uranium et du plutonium par le phosphate de tributyle en milieu nitrique. (Study of the Physico-Chemical Agents Influencing Uranium and Plutonium Extraction by Tributylphosphate in Nitric Media). », Commissariat a l'Energie Atomique, Fontenay-aux-Roses (France). Centre d'Etudes Nucléaires, France, Technical Report CEA-R-3206, janv. 1967.

[43] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. Copyright 2002 Wiley-VCH.

[44] C. Brett et A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, n° 544.6 BRE. 1993.

- [45] A. J. Bard et R. L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*, Second Edition. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin: John Wiley & Sons, Inc.
- [46] D. Pletcher et E. M. Valdes, « Studies of the Ce(III)/Ce(IV) couple in multiphase systems containing a phase transfer reagent—I. Conditions for the extraction of Ce(IV) and electrode kinetics », *Electrochimica Acta*, vol. 33, n° 4, p. 499-507, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80167-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80167-1).
- [47] X. CROZES, « Comportement redox du couple Pu(IV)/Pu(III) en milieu nitrique Spéciation des ions Pu(IV) en milieu nitrique », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.
- [48] A. Ruas, P. Pochon, J.-P. Simonin, et P. Moisy, « Nitric acid: modeling osmotic coefficients and acid–base dissociation using the BIMSA theory », *Dalton Trans.*, vol. 39, n° 42, p. 10148-10153, 2010, doi: 10.1039/C0DT00343C.
- [49] Y. Ban, Y. [JAEA Morita NUCEF 307, 2. 4. Shirane Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1195 (Japan)], F. Burdet, B. Cames, B. Caniffi, et C. [CEA M. (France)] Hill, « Radiolysis and extraction properties of branched N,N-dialkyl-amides in n-dodecane for U(VI) separation », France, juin 2009.
- [50] T. Dagnac, J.-M. Guillot, et P. L. Cloirec, « Investigation of the thermal decomposition of selected N,N-dialkylamides at low temperature », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 42, n° 1, p. 53-71, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00972-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00972-2).
- [51] Cote Gérard, « Extraction liquide-liquide Présentation générale », *Tech. Ing. Opérations Unit. Extr. Fluidefluide Fluidesolide*, vol. base documentaire : TIB332DUO, n° ref. article : j2760, juin 2017.
- [52] T. V. Healy et H. A. C. McKay, « Complexes between Tributyl phosphate and inorganic nitrates », *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Neth.*, juin 1956, doi: 10.1002/recl.19560750623.
- [53] Geoffroy FERRU, « Spéciation moléculaire et supramoléculaire des systèmes extractants à base de monoamides », thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, 2012.
- [54] P. N. Pathak, R. Veeraraghavan, D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, et V. K. Manchanda, « Separation Studies of Uranium and Thorium Using Di-2-Ethylhexyl Isobutyramide (D2EHIBA) », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 13, p. 2601-2614, janv. 1999, doi: 10.1081/SS-100100793.
- [55] B. Bonnaventure, « Etude des N,N-dialkylamides comme extractants de l'uranium et du plutonium », Communication personnelle (1986).

- [56] Florian RODRIGUES, « Étude thermodynamique de l'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par différents N,N-dialkylamides », thèse de doctorat, 2013.
- [57] E. Acher *et al.*, « Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations », *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 11, p. 5558-5569, juin 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00592.
- [58] K. McCann, B. J. Mincher, N. C. Schmitt, et J. C. Braley, « Hexavalent Actinide Extraction Using N,N-Dialkyl Amides », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n° 22, p. 6515-6519, juin 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01181.
- [59] J. D. Law, B. J. Mincher, R. D. Tillotson, N. C. Schmitt, et T. S. Grimes, « Oxidation and extraction of Am(VI) using a monoamidic extractant in 3D printed centrifugal contactors », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 318, n° 1, p. 35-41, oct. 2018, doi: 10.1007/s10967-018-6126-4.
- [60] E. Scholz, « Karl Fischer », in *Karl Fischer Titration: Determination of Water*, E. Scholz, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, p. 1-2. doi: 10.1007/978-3-642-69989-4_1.
- [61] P. N. Pathak, L. B. Kumbhare, et V. K. Manchanda, « Structural effects in N,N-dialkyl amides on their extraction behavior toward uranium and thorium », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 19, n° 1, p. 105-126, janv. 2001, doi: 10.1081/SEI-100001377.
- [62] H. E. Zittel et F. J. Miller, « A Glassy-Carbon Electrode For Voltammetry », *Anal. Chem. US Former. Ind Eng Chem Anal Ed*, févr. 1965.
- [63] N. G. Tsierkezos, « Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K », *J. Solut. Chem.*, vol. 36, n° 3, p. 289-302, mars 2007.
- [64] N. G. Tsierkezos et U. Ritter, « Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry of ferrocene in acetonitrile/acetone system », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, n° 2, p. 409-417, févr. 2010, doi: 10.1007/s10800-009-0011-3.
- [65] M. Sharp, « Determination of the charge-transfer kinetics of ferrocene at platinum and vitreous carbon electrodes by potential steps chronocoulometry », *Electrochimica Acta*, vol. 28, n° 3, p. 301-308, mars 1983, doi: 10.1016/0013-4686(83)85126-3.
- [66] N. M. Edelstein, « Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides », *J. Alloys Compd.*, vol. 223, n° 2, p. 197-203, juin 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)09003-3.
- [67] F. E. Gibbs, D. L. Olson, et W. Hutchinson, « Identification of a physical metallurgy surrogate for the plutonium—1 wt.% gallium alloy », in *Plutonium Futures - - the Science: Topical*

Conference on Plutonium and Actinides, juill. 2000, vol. 532, p. 98-101. doi: 10.1063/1.1292217.

[68] P. Vitorge, « Chimie des actinides », *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible*, vol. base documentaire : TIB201DUO., n° ref. article : bn3520. Editions T.I., 1999.

[69] G. T. Seaborg, « Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements », *Radiochim. Acta*, vol. 61, n° 3-4, p. 115-122, 1993.

[70] J. C. Warf, « Extraction of Cerium(IV) Nitrate by Butyl Phosphate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, n° 9, p. 3257-3258, sept. 1949, doi: 10.1021/ja01177a528.

[71] G. Korpusov, V. Levin, N. Brezhneva, N. Prokhorova, I. Eskevich, et P. Seredenko, « The separation of cerium by extraction », *Russ J Inorg Chem*, vol. 7, p. 1167-1171, 1962.

[72] M. R. Antonio, T. J. Demars, M. Audras, et R. J. Ellis, « Third phase inversion, red oil formation, and multinuclear speciation of tetravalent cerium in the tri-n-butyl phosphate–n-dodecane solvent extraction system », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 12, p. 1834-1847, 2018, doi: 10.1080/01496395.2017.1281303.

[73] J. W. Vaughn et P. G. Sears, « Dielectric Constants and Viscosities of Several N-Substituted Amides as Functions of their Structure and of Temperature », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 2, p. 183-188, févr. 1958, doi: 10.1021/j150560a010.

[74] C. Berthon et C. Chachaty, « NMR and IR spectrometric studies of monoamide complexes with plutonium(IV) and lanthanide(III) nitrates », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 13, août 1995, doi: 10.1080/07366299508918303.

[75] T. S. Laxminarayanan, S. K. Patil, et H. D. Sharma, « Mechanism of extraction of plutonium(IV) in organic solvents », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 26, n° 7, p. 1301-1309, juill. 1964, doi: 10.1016/0022-1902(64)80214-1.

[76] D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, G. M. Nair, et M. S. Subramanian, « Extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) with unsymmetrical monoamides », *Radiochim. Acta*, vol. 60, n° 2-3, p. 109-113, 1993.

[77] Y. Ban, S. Hotoku, Y. Tsubata, et Y. Morita, « Uranium and Plutonium Extraction from Nitric Acid by N,N-Di(2-Ethylhexyl)-2,2-Dimethylpropanamide (DEHDMPA) and N,N-Di(2-Ethylhexyl)Butanamide (DEHBA) using Mixer-Settler Extractors », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, n° 4, p. 348-364, juin 2014, doi: 10.1080/07366299.2013.866850.

- [78] S. G. Bratsch, « Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, n° 1, p. 1-21, janv. 1989, doi: 10.1063/1.555839.
- [79] S.-Y. Kim, T. Asakura, et Y. Morita, « Electrochemical and spectroscopic studies of Pu(IV) and Pu(III) in nitric acid solutions », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 295, n° 2, p. 937-942, févr. 2013, doi: 10.1007/s10967-012-1858-z.
- [80] J. WANG, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition. Copyright 2000 Wiley-VCH.
- [81] F. BEDIQUI, « Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 3, n° P2126, p. P2126. 1-P2126. 21, 1999.

Annexes

Annexe 1 : Conditions expérimentales

1. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHBA

Tableau : Conditions expérimentales des expériences Ce/DEHBA/HNO₃(5M) à 25°C.

| Expérience | Date de préparation | Dates des mesures | Age solutions (jrs) | Embout | Traitement électrode | [Ce] (mM) |
|------------|---------------------|-------------------|---------------------|--------|----------------------|-------------|
| 18 | 03/02/20 | 07/02/20 | 4 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Extraction |
| 20 | 21/01/19 | 27/05/19 | 126 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(III)/6,8 |
| 21 | 21/01/19 | 27/05/19 | 126 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(III)/6,8 |
| 42 | 03/07/20 | 03/07/20 | 0 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/15,3 |
| 43 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/15,3 |
| 44 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/12,5 |
| 45 | | | | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/10 |
| 46 | | | | CVJ(2) | Polissage (3x) | Ce(IV)/7,5 |
| 47 | | | | CVJ(2) | Polissage (3x) | Ce(IV)/5 |

Tableau 1 : Conditions expérimentales des expériences Ce/DEHBA/HNO₃(5M) à 40°C.

| Expérience | Date de préparation | Dates des mesures | Age solutions (jrs) | Embout | Traitement électrode | [Ce] (mM) |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------|----------------------|-------------|
| 24 | 08/11/19 | 08/11/19 | 0 | CVJ(1) | Non poli | Ce(IV)/10,2 |
| 25 | 08/11/19 | 13/11/19 Après-midi | 5 | CVJ(3) | Non poli | Ce(IV)/10,2 |
| 26 | 08/11/19 | 13/11/19 Matin | 5 | CVJ(4) | Non poli | Ce(IV)/10,2 |
| 27 | 24/09/19 | 26/09/19 | 2 | CVJ(1) | | - |
| 28 | | 07/02/20 | 4 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Extraction |
| 29 | 21/01/19 | 27/05/19 | 126 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(III)/6,8 |
| 31 | 30/06/20 | 30/06/20 | 0 | CVJ(1) | Non poli | Ce(IV)/15,2 |
| 32 | | 30/06/20 | 0 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/12,5 |
| 33 | | 30/06/20 | 0 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10 |
| 34 | | 01/07/20 | 1 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/7,5 |
| 35 | | 01/07/20 | 1 | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/5 |
| 36 | | 01/07/20 | 1 | CVJ(1) | Polissage (4x) | Ce(IV)/2,5 |
| 37 | | 30/06/20 | 0 | CVJ(2) | Non poli | Ce(IV)/15,2 |
| 38 | | 30/06/20 | 0 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/12,5 |
| 39 | | 30/06/20 | 0 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10 |
| 40 | | 01/07/20 | 1 | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/7,5 |
| 41 | | 01/07/20 | 1 | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/5 |

2. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHiBA

Tableau 2 : Conditions expérimentales des expériences Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ; T = 25°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge). Extractant DEHiBA.

| Expérience | Date préparation | Date mesures | Age solutions (jrs) | Embout | Traitement électrode | Sel/[Ce] (mM) |
|------------|------------------|--------------|---------------------|--------|----------------------|---------------|
| 2 | 31/01/19 | 11/04/19 | 70 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/15,1 |
| 3 | | 21/05/19 | 110 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10 |
| 4 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10 |
| 5 | 22/05/19 | 22/05/19 | 0 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 6 | | 03/06/19 | 12 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 10 | 04/02/19 | 11/04/19 | 65 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(III)/15,3 |
| 11 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(III)/15,3 |
| 12 | 04/02/19 | 13/02/19 | 98 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(III)/9,7 |

Tableau 3 : Conditions expérimentales des expériences Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ; T = 40 °C ; ECS (sans allonge). Extractant DEHiBA.

| Expérience | Date préparation | Date mesure | Age solutions (jrs) | Embout | Traitement électrode | Sel/[Ce] (mM) |
|------------|------------------|-------------|---------------------|--------|----------------------|---------------|
| 14 | 22/05/19 | 27/05/19 | 5 | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/10,1 |
| 15 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 16 | | 03/06/19 | 12 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 17 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 18 | 13/02/20 | 13/02/20 | 0 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/15 |
| 19 | | | | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/10 |
| 20 | | | | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/7,5 |
| 21 | | | | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/5 |
| 22 | 24/09/19 | 27/09/19 | 3 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Extraction |
| 23 | 03/02/20 | 10/02/20 | 7 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Extraction |
| 24 | | | | CVJ(2) | Polissage (1x) | Extraction |
| A | 21/07/20 | 21/07/20 | 0 | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/20,15 |
| B | | | | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/20,15 |
| C | 22/07/20 | 23/07/20 | 1 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/16,12 |
| D | | | | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/16,12 |
| E | | | | CVJ(2) | Polissage (3x) | Ce(IV)/12,09 |
| F | | | | CVJ(2) | Polissage (4x) | Ce(IV)/6,01 |
| G | | | | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/3,01 |
| H | | | | CVJ(2) | Polissage (5x) | Ce(IV)/3,01 |
| I | | | | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/1,5 |
| J | | | | CVJ(2) | Polissage (6x) | Ce(IV)/1,5 |

3. Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le DEHDMBA

Tableau 4 : Conditions expérimentales des expériences Ce(IV)/DEHDMBA/HNO₃(5M) à 40°C

| Expérience | Dates préparation | Dates mesures | Age solutions (jrs) | Embout | Traitement électrode | Sel/[Ce] (mM) |
|------------|-------------------|---------------|---------------------|--------|----------------------|---------------|
| 1 | 05/06/19 | 06/06/19 | 1 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/10,1 |
| 2 | | | 1 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/10,1 |
| 3 | 11/07/19 | 12/07/19 | 1 | CVJ(1) | Polissage (1x) | Ce(IV)/15,2 |
| 4 | | | 1 | CVJ(1) | | Ce(IV)/10 |
| 5 | | | 1 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/8,0 |
| 6 | | | 1 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Ce(IV)/8,0 |
| 7 | 24/09/19 | 30/09/19 | 6 | CVJ(1) | Polissage (4x) | Extraction |
| 8 | 24/09/19 | | 6 | CVJ(2) | Polissage (1x) | Extraction |
| 9 | 03/02/20 | 12/02/20 | 9 | CVJ(1) | Polissage (2x) | Extraction |
| 10 | 05/06/19 | 10/07/19 | 35 | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/10,1 |
| 11 | 05/06/19 | 10/07/19 | 35 | CVJ(1) | Polissage (4x) | Ce(IV)/10,1 |
| A | 29/07/20 | 29/07/20 | 0 | CVJ(2) | Polissage (2x) | Ce(IV)/18 |
| B | | | | CVJ(1) | Polissage (2x) | Ce(IV)/18 |
| C | | 30/07/20 | 1 | CVJ(1) | Polissage (3x) | Ce(IV)/15 |
| D | | | | CVJ(2) | Polissage (4x) | Ce(IV)/15 |
| E | | | | CVJ(2) | Polissage (5x) | Ce(IV)/12,5 |
| F | | | | CVJ(2) | Polissage (7x) | Ce(IV)/7,5 |
| G | | | | CVJ(2) | Polissage (8x) | Ce(IV)/5 |

Annexe 2 : Exploitation des voltampérogrammes cycliques

L'exploitation des voltampérogrammes cycliques conduisant aux caractéristiques électrochimiques (potentiels de pic anodique et cathodique (E_{pa} et E_{pc}) et courants (faradiques) de pic anodique et cathodique (I_{pa} et I_{pc})) a été faite à « main levée » (Figures 1a et 1b). Dans le cas de la mesure des courants, le courant résiduel (correspondant à la ligne de base) a été évalué sur la base des courants en amont et en aval des pics. Plusieurs lignes de bases sont tracées afin d'évaluer l'incertitude de l'intensité des courants. Cette incertitude est estimée de l'ordre de 10%.

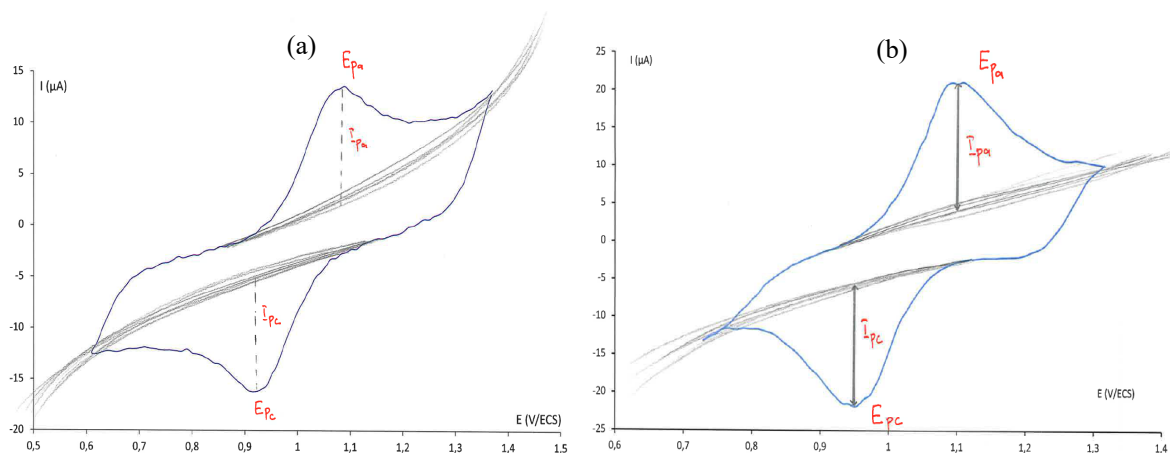


Figure 4 : (a) Voltampérogramme cyclique du cérium ($[Ce(IV)]_{org} = 15,2 \text{ mM}$) et courant résiduel ; solution Ce(IV)/DEHBA/ $HNO_3(5M)$; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ C$; CVJ(1) (Exp 1 DEHBA). (b) Voltampérogramme cyclique du cérium ($[Ce(IV)]_{org} = 15,2 \text{ mM}$) et courant résiduel ; solution Ce(IV)/DEHDMBA/ $HNO_3(5M)$; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ C$; CVJ(1) (Exp 3 DEHDMBA). CVJ A = $0,07 \text{ cm}^2$; ECS (sans allonge).

Pour chacune des expériences, la demi-somme des potentiels de pic ($E_{p/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$) est déterminée pour toutes les vitesses de balayage du potentiel. Ce paramètre étant quasiment constant avec la vitesse de balayage du potentiel. Sa valeur moyenne est déterminée pour chaque expérience et assimilée au potentiel redox.

Annexe 3 : Étude du système cérium/TBP

Le couple électrochimique Ce(IV)/Ce(III) a déjà été étudié dans le TBP par Bahri et al. [4]. Ce travail a été reproduit au laboratoire (comme dans le cas de l'étude du système ferrocène/acétonitrile) dans le but de vérifier la valeur de l'électrode de référence utilisée d'une part, et de recalculer la surface active de l'électrode de carbone vitreux d'autre part.

Le cérium (IV) a été extrait dans le TBP à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5M ($[Ce(IV)]_{aq} \approx 10 \text{ mM}$) suivant le mode opératoire décrit précédemment (II.1.1.6 et II.1.1.7). La Figure 5a présente des voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) extrait dans le TBP/HNO₃(5M) à plusieurs vitesses de balayage du potentiel.

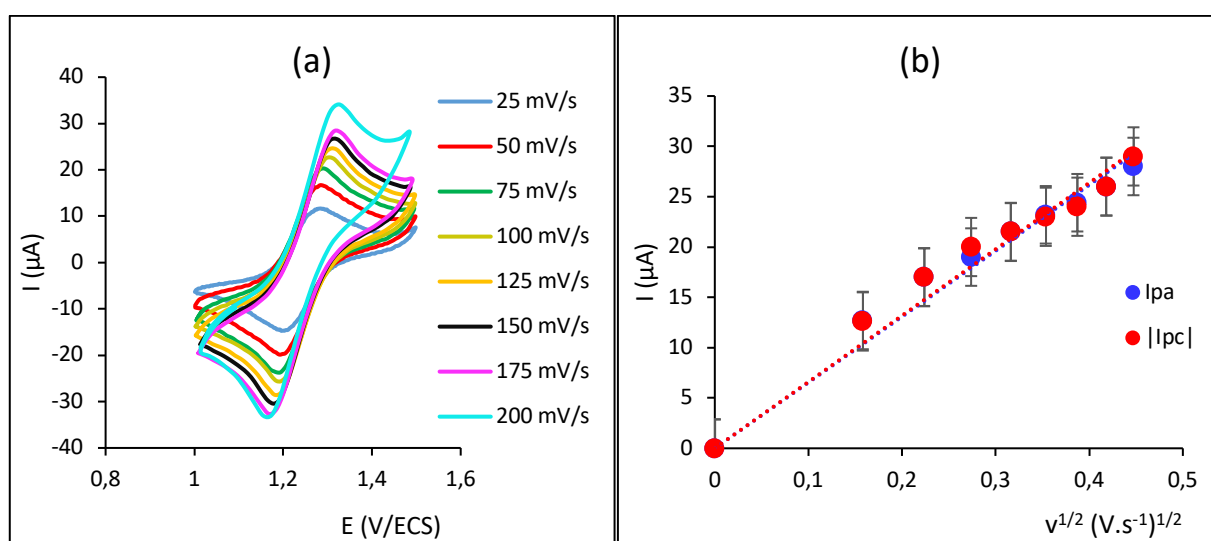


Figure 5 : (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) ($[Ce(IV)]_{aq} \approx 5 \text{ mM}$) extrait dans le TBP pré-équilibré avec HNO₃(5M) à différentes vitesses de balayage du potentiel ; (b) Variation des intensités des courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$). $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (immergé dans une allonge contenant du TBP/HNO₃(5M) ; Correction de la chute ohmique ($R_s = 2,1 \pm 0,02 \text{ k}\Omega$).

On peut observer sur la Figure 5a, un déplacement des pics anodiques (E_{pa}) vers des potentiels plus élevés et des pics cathodiques (E_{pc}) vers des potentiels plus bas lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente. La différence de potentiel (ΔE_p) est supérieure à 60 mV et augmente avec la vitesse de balayage du potentiel. En revanche, la demi-somme des potentiels est constante et sa valeur moyenne est de l'ordre de $E_{p/2m} = (1,24 \pm 0,01) \text{ V/ECS}$. Cette valeur est très proche de celle déterminée par Bahri et al. [4] qui est de 1,17 V/ECS avec un écart de +70 mV.

Comme on peut l'observer sur la Figure 5b, les intensités de pic anodique et cathodique évoluent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (jusqu'à 200 mV/s), sur tout le domaine de vitesse exploré, avec un rapport des intensités de courant de pic ($\frac{I_{pa}}{|I_{pc}|}$) proche de 1. Le

couple Ce(IV)/Ce(III) est donc limité par la diffusion dans le TBP et le coefficient de diffusion du cérium (III) est identique à celui de cérium (IV). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bahri et al. [4]. Le rendement d'activation a été calculé à partir de la valeur du coefficient de diffusion du cérium ($D_{\text{Ce(IV)}}^{\text{TBP}}$) dans le milieu TBP/HNO₃(5M) déterminé par les auteurs dont la valeur est de $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ce cas, l'activation est de 81% (Tableau 6).

Tableau 5 : Valeurs d'intensités de courant de pic cathodique, de coefficient de diffusion du cérium, de surface active et du rendement d'activation calculées pour l'embout de carbone vitreux CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$).

| Embout | Traitement de surface | [Ce] (mM) | $ I_{\text{pc}} $ (v = 100mV/s) | D ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) littérature | Surface géométrique | Surfaces actives calculée | Rendement d'activation (%) |
|--------|-------------------------|-----------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------------|----------------------------|
| CVJ(2) | Neuf (pas de polissage) | 5 | 21,5 | 8 | 0,07 | 0,06 | 81 |

Annexe 4 : Étude de la répétabilité et de la reproductibilité des voltampérogrammes cycliques du cérium

1. Étude de la répétabilité des voltampérogrammes cycliques du cérium

Les Figures 6, Figure 8 et Figure 10 montrent des VC successifs du cérium, respectivement avec l'électrode de référence (ECS) immergée directement dans la solution, avec l'électrode de référence plongeant dans une allonge contenant une solution de DEHBA/HNO₃(5M) et enfin avec l'électrode de référence plongeant dans une allonge contenant une solution de DEHBA/HNO₃(5M)/Bu₄NBF₄(0,1M).

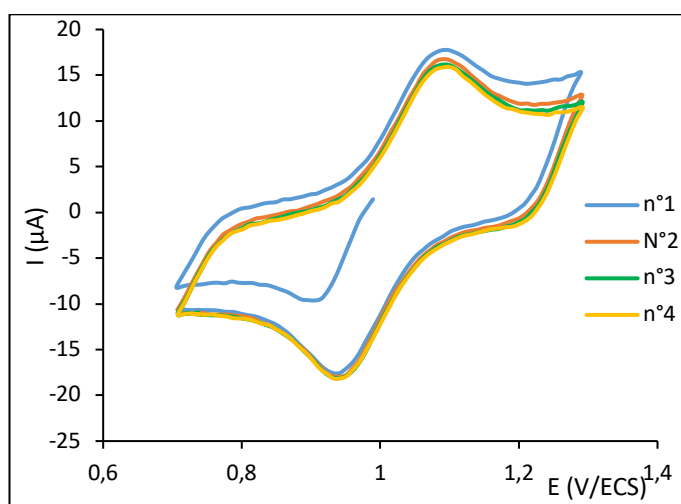


Figure 6 : Voltampérogrammes cycliques successifs de Ce(IV) extrait dans le DEHBA/HNO₃(5M) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) (Exp 18 DEHBA).

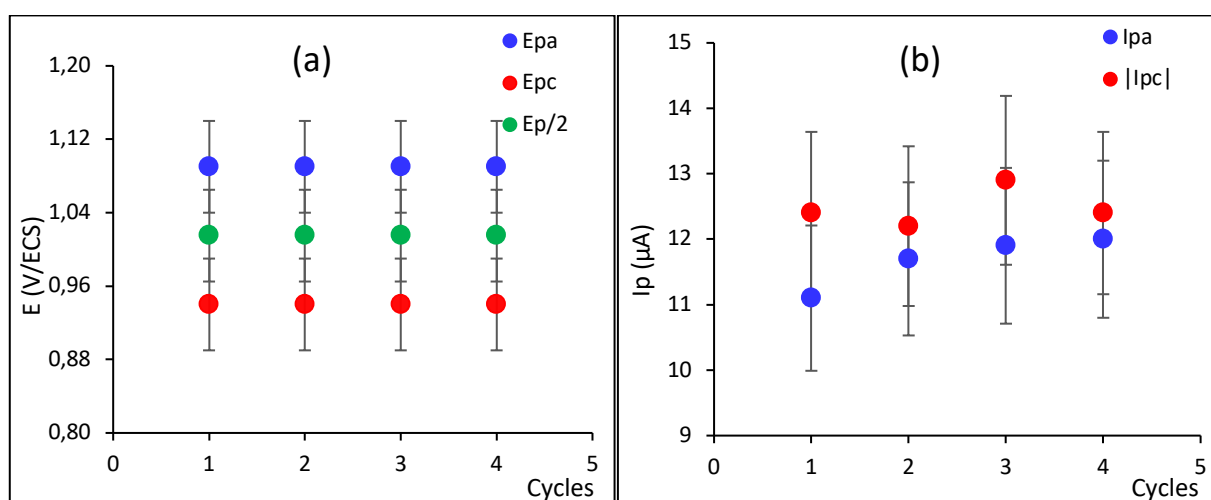


Figure 7 : Variations des caractéristiques électrochimiques selon les cycles électrochimiques successifs (a) Potentiels anodique et cathodique et demi-somme des potentiels ; (b) Valeurs absolues des intensités de pic anodique et cathodique. Solution de Ce(IV) extrait dans le DEHBA/HNO₃(5M) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 18 DEHBA).

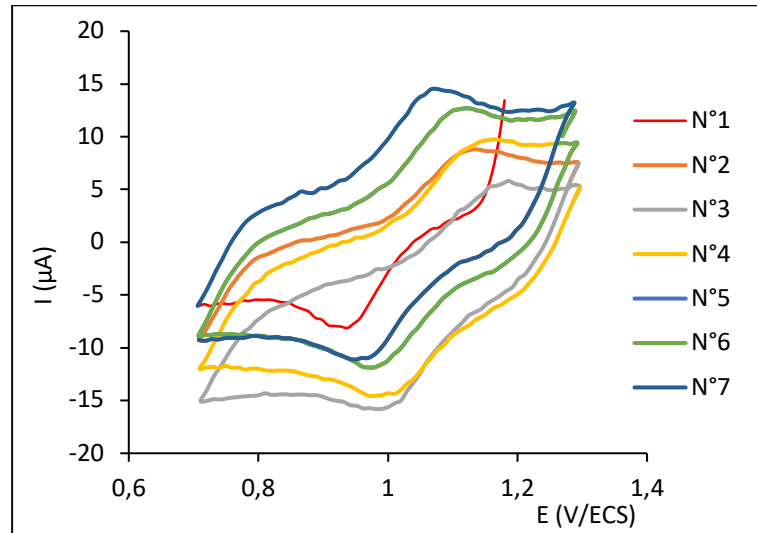


Figure 8 : Voltampérogrammes cycliques successifs du cérium ($[Ce(IV)] = 10,4 \text{ mM}$) dans le DEHBA/ $HNO_3(5M)$; $v = 100 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ C$; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$); ECS (allonge DEHBA/ $HNO_3(5M)$) (Exp 3 DEHBA).

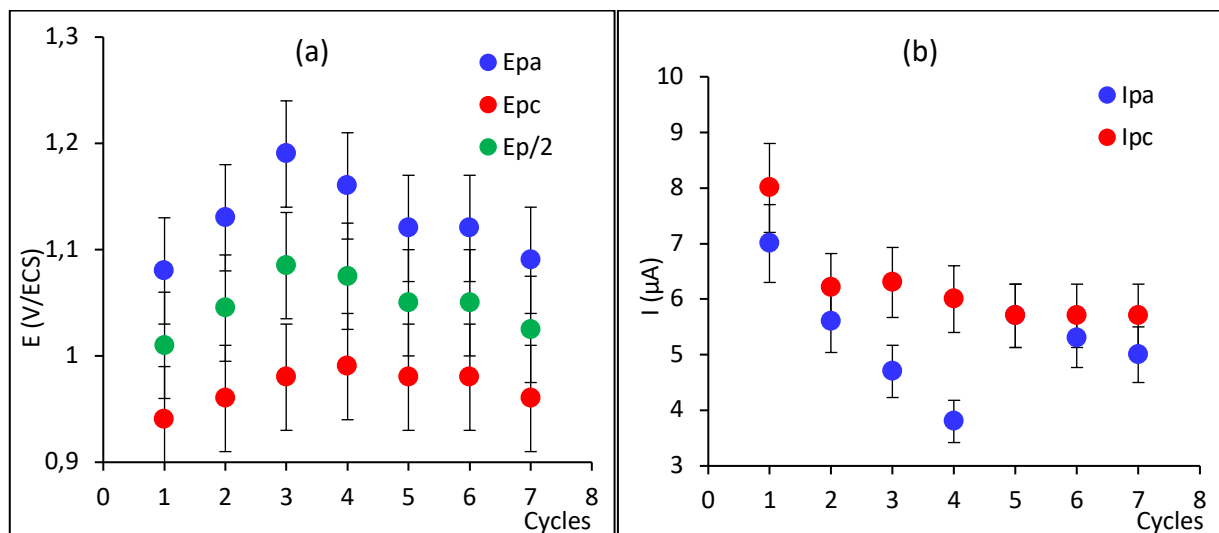


Figure 9 : Variations des caractéristiques électrochimiques selon les cycles successifs (a) Potentiels anodiques et cathodiques et demi-sommes des potentiels ; (b) Valeurs absolues des intensités de pic anodiques et cathodiques. Solution $Ce(IV)/DEHBA/HNO_3(5M)$ ($[Ce(IV)] = 10,4 \text{ mM}$); $v = 100mV/s$; $T = 25^\circ C$; CVJ(2) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$); ECS (avec allonge DEHBA/ $HNO_3(5M)$); (Exp 3 DEHBA).

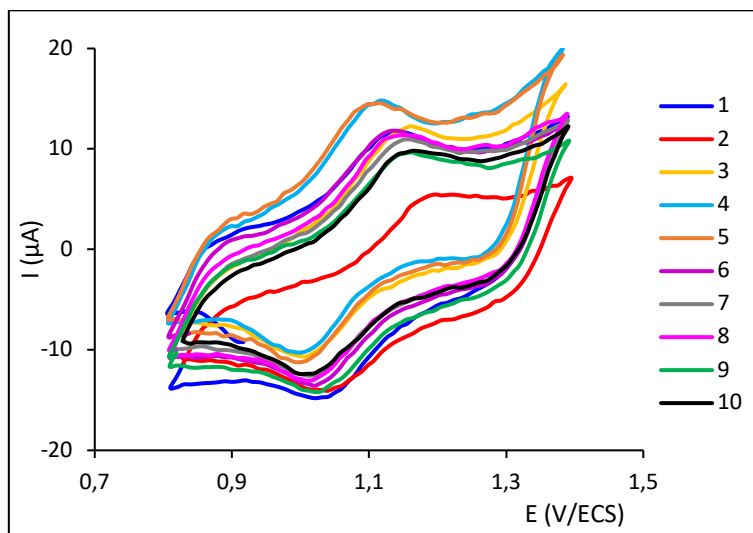


Figure 10 : Dix voltampérogrammes cycliques successifs du cérium ($[Ce(IV)] = 7,04 \text{ mM}$) dans le $DEHBA/HNO_3(5M)$; $v = 100\text{mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07\text{cm}^2$); ECS (allonge $DEHBA/HNO_3(5M)/Bu_4NBF_4(0,1M)$) (Exp 7 DEHBA).

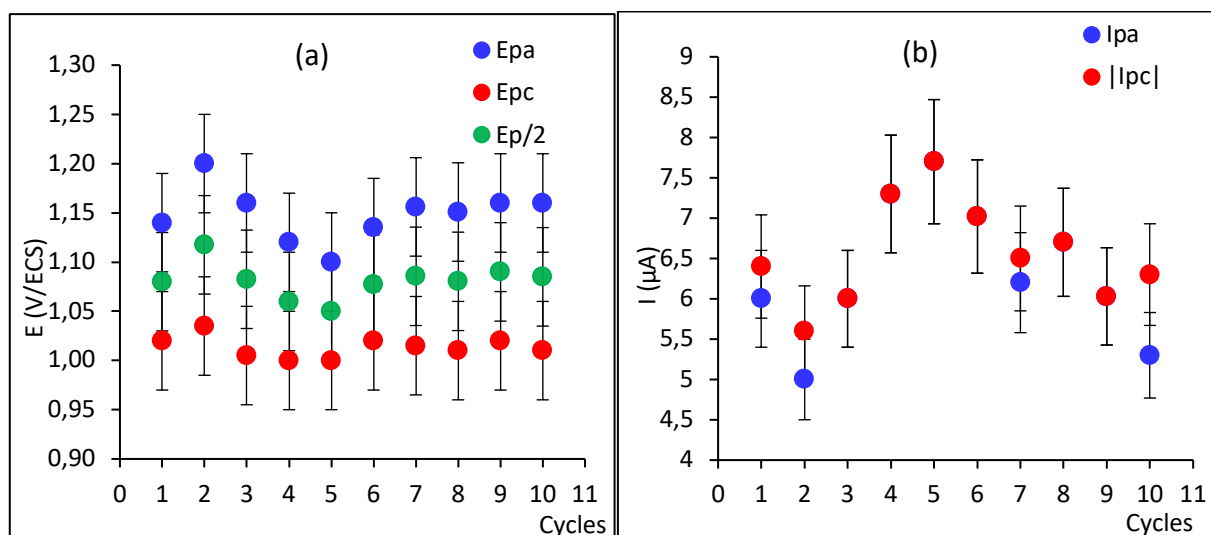


Figure 11 : Variations des caractéristiques électrochimiques selon les cycles (a) Potentiels anodique et cathodique et demi-somme des potentiels ; (b) Valeurs absolues des intensités de pics anodiques et cathodiques. $Ce(IV)/DEHBA/HNO_3(5M)$ ($[Ce(IV)] = 7,04 \text{ mM}$); $v = 100\text{mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$); ECS (allonge $DEHBA/HNO_3(5M)/Bu_4NBF_4(0,1M)$); (Exp 7 DEHBA).

Lorsque l'électrode de référence est directement immergée dans la solution analytique (Figure 6) on observe que les potentiels de pics anodiques et cathodiques ne varient pas et que la demi-somme des potentiel $E_{p/2}$ est constante pour tous les cycles (Figure 7a). Concernant les intensités de pic (I_{pa} et I_{pc}) (Figure 7b), les valeurs diffèrent peu d'un cycle à un autre avec un écart maximal d'environ $1\mu\text{A}$ (soit 8% du signal) qui est inférieure à l'incertitude expérimentale. En conclusion, il apparaît que l'immersion de l'électrode référence dans la solution conduit à une bonne répétabilité des résultats.

L'analyse des résultats lorsque l'électrode de référence est placée dans une allonge contenant DEHBA/HNO₃(5M) (Figure 8) montre que les potentiels des pics (E_{pa} et E_{pc}) varient jusqu'à 110mV pour le potentiel anodique (E_{pa}) et 50 mV pour le pic cathodique (E_{pc}). La demi-somme des potentiels de pic ($E_{p/2}$) varie de 1,01 à 1,09 V/ECS pour les sept cycles, ce qui représente un écart important de 80mV (Figure 9a). Concernant les courants, l'écart entre les intensités peut atteindre 3 μ A (Figure 9b), ce qui représente environ 50% de la moyenne des intensités de tous les cycles. Les incertitudes importantes sur les potentiels et courants de pic, probablement liées à la présence de l'allonge entre l'électrode de référence et la solution analytique montrent la faible répétabilité des voltampérogrammes cycliques.

Dans le cas où l'électrode de référence est immergée dans une allonge contenant une solution de DEHBA/HNO₃(5M)/Bu₄NBF₄(0,1 M) (Figure 10), la formation d'un précipité qui s'est déposé au fond de l'allonge au niveau du fritté a été observé. Les potentiels des pics anodiques (E_{pa}) varient jusqu'à 100 mV pour les dix cycles et les potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) jusqu'à 40mV. La demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) varie entre 1,05 et 1,12 V/ECS avec un écart important de 70 mV (Figure 11a). Concernant les courants, l'écart entre les intensités peut atteindre 3 μ A, soit environ 40% de la valeur moyenne des intensités des courants de pic de tous les cycles (Figure 11b). L'ajout de l'électrolyte support dans l'allonge n'a pas permis d'améliorer la répétabilité des voltampérogrammes cycliques.

La répétabilité des voltampérogrammes cycliques et la précision des résultats obtenus dans le DEHBA sans utilisation de l'allonge justifient le fait que, seuls les résultats obtenus dans ces conditions sont exploités et reportés dans ce document.

Par ailleurs, afin de faciliter la lecture de ce document, les voltampérogrammes cycliques enregistrés successivement à une même vitesse de balayage sont traités selon une des deux méthodes suivantes :

- Méthode 1 : pour chacun des VC successifs, les potentiels de pic et intensités de pic sont déterminés et la valeur moyenne de ces grandeurs est calculée.
- Méthode 2 : un des VC est sélectionné parmi l'ensemble sur la base du critère suivant : il est bien défini et c'est souvent l'un des derniers. Les potentiels et courants de pic sont alors déterminés et représentent les valeurs caractéristiques pour cette vitesse de balayage du potentiel.

La méthode 2 a été utilisée pour l'exploitation des VC enregistrés dans les trois monoamides.

Évaluation de l'incertitude sur les potentiels et courants de pic

L'évaluation de l'incertitude sur les potentiels et courants a été réalisée pour le DEHBA, le DEHDMBA et le DEHiBA (à 40°C) pour des expériences réalisées sans utilisation d'allonge ; les VC successifs enregistrés dans les trois milieux sont reportés sur Figure 12.

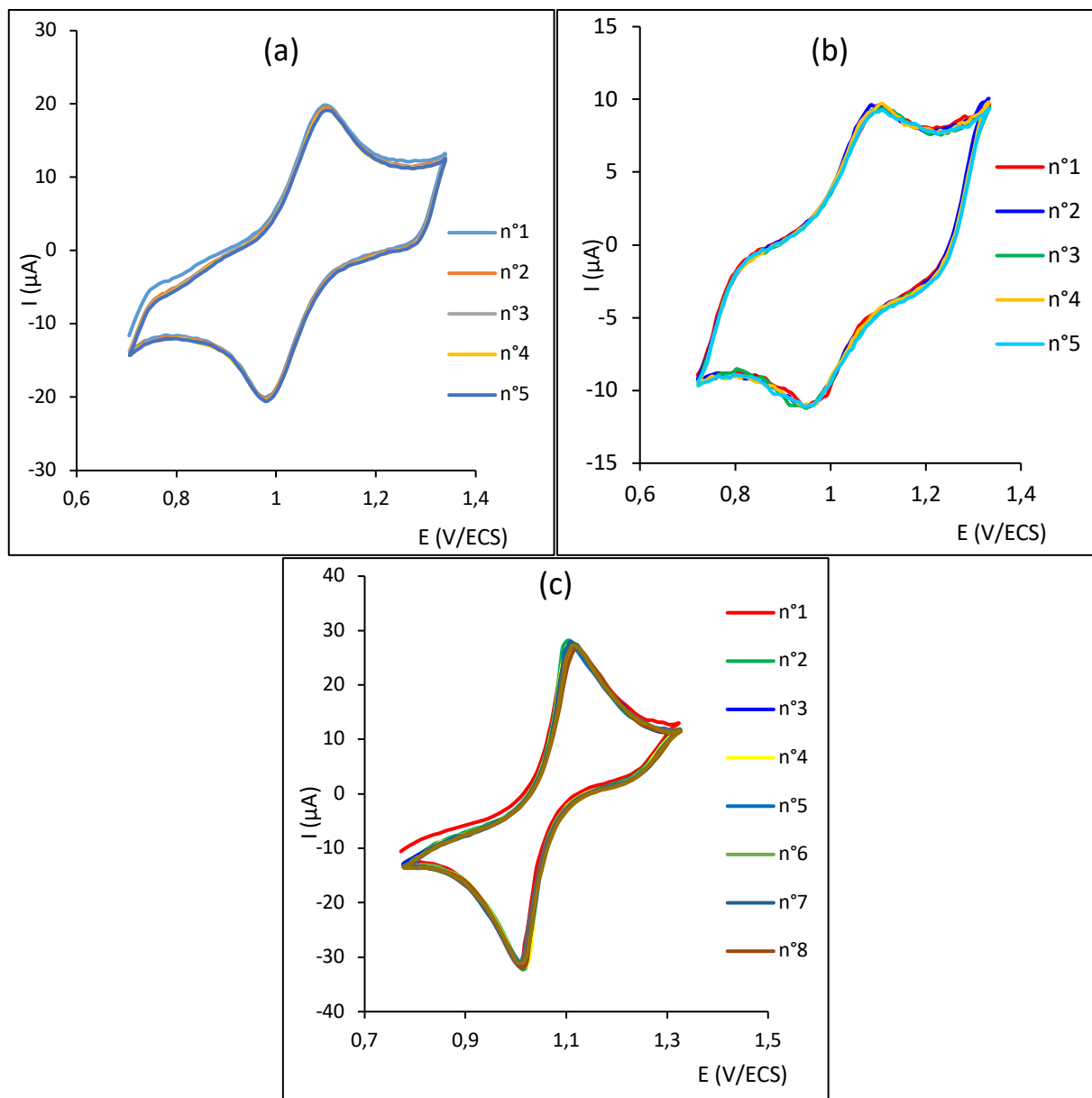


Figure 12 : Voltampérogrammes cycliques successifs du cérium dans les phases organiques : (a) DEHBA/HNO₃(5M) ; (b) DEHDMBA/HNO₃(5M) ; (c) DEHiBA/HNO₃(5M) ; T = 40°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge)

- (Exp 24 DEHBA) ; ([Ce(IV)] = 10,2 mM) ; v = 75 mV/s ; CVJ(2)
- (Exp 2 DEHDMBA) ; ([Ce(IV)] = 10,1 mM) ; v = 75 mV/s ; CVJ(2)
- (Exp 18 DEHiBA) ; ([Ce(IV)] = 15,0 mM) ; v = 100 mV/s ; CVJ(1) ;

Les écarts maximaux des grandeurs caractéristiques mesurées dans le DEHBA/HNO₃(5M) à 25 et 40°C, dans le DEHiBA/HNO₃(5M) et dans le DEHDMBA/HNO₃(5M) à 40°C, sans utilisation d'allonge sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 6 : Écarts maximaux observés pour les grandeurs caractéristiques (I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , $E_{p/2}$ et ΔE_p) des voltampérogrammes cycliques dans DEHBA (T = 25°C et 40°C), DEHiBA (T = 40°C) et DEHDMBA (T = 40°C) ; ECS (sans allonge).

| Solutions | T (°C) | Conditions expérimentales | I_{pa} (%) | $ I_{pc} $ (%) | ΔE_{pa} (mV) | ΔE_{pc} (mV) | $\Delta E_{p/2}$ (mV) |
|--------------------------------------|--------|----------------------------------|--------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Ce(IV)/DEHBA/HNO ₃ (5M) | 25 | v = 100mV/s CVJ(1) Exp 18 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| Ce(IV)/DEHBA/HNO ₃ (5M) | 40 | v = 75 mV/s CVJ(2) Exp 24 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| Ce(IV)/DEHDMBA/HNO ₃ (5M) | 40 | v = 75 mV/s CVJ(2) Exp 2 | 15 | 10 | 30 | 10 | 10 |
| Ce(IV)/DEHiBA/HNO ₃ (5M) | 40 | v = 100 mV/s CVJ(1) Exp 18 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 |

Les données reportées dans le Tableau 7 montrent que pour les potentiels de pics (E_{pa} et E_{pc}), il y a une absence de variation des valeurs dans le cas du DEHBA et une très faible variation dans le cas du DEHiBA (10 mV pour E_{pa}) et du DEHDMBA (30 mV pour E_{pa} et 10 mV pour E_{pc}). L'écart maximal entre les valeurs de $E_{p/2}$ en fonction des cycles est de 10 mV pour le DEHiBA et le DEHDMBA. Quel que soit le monoamide, l'incertitude sur les valeurs d'intensités de courant de pic est inférieure ou égale à 15%. Cette incertitude semble d'ailleurs surtout liée à l'évaluation du courant résiduel. Ces valeurs montrent que les grandeurs caractéristiques (E_p et I_p) des voltampérogrammes cycliques varient peu avec le nombre de cycles dans les trois extractants. Une incertitude liée à la répétabilité des voltampérogrammes cycliques sera donc de 10 mV pour les potentiels de pic (E_p) et de 10 à 15% pour les intensités de courant de pic (I_p).

2. Étude de la reproductibilité des voltampérogrammes cycliques du cérium

a. Reproductibilité des voltampérogrammes cycliques dans le DEHiBA à 25°C

Une étude de la reproductibilité des mesures a été réalisée puisque les conditions expérimentales sont quasiment les mêmes ($T = 25^\circ\text{C}$ ou 40°C ; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$; extraction ou dissolution de sel de Ce(IV) ou Ce(III) ; âge des solutions ; embouts CVJ avec $A = 0,07 \text{ cm}^2$; présence ou absence d'allonge). Cela permet essentiellement d'éliminer toutes les expériences donnant lieu à des résultats aberrants.

La Figure 13 présente des VC à 25°C du cérium ($9,7 \text{ mM} \leq [\text{Ce}]_{\text{org}} \leq 15,1 \text{ mM}$) dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ enregistrés à la même vitesse de balayage du potentiel et avec l'électrode de référence directement immergée dans la solution. Les solutions sont obtenues par dissolution de sel de cérium (Ce(IV) et Ce(III)) dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$. Pour cette étude de reproductibilité, un seul VC a été choisi comme représentatif de la série des VC successifs. Les grandeurs caractéristiques (E_{pa} , E_{pc} , $E_{\text{p}/2}$, $I_{\text{pa}}/[\text{Ce}]$ et $I_{\text{pc}}/[\text{Ce}]$) sont reportées dans le Tableau 8.

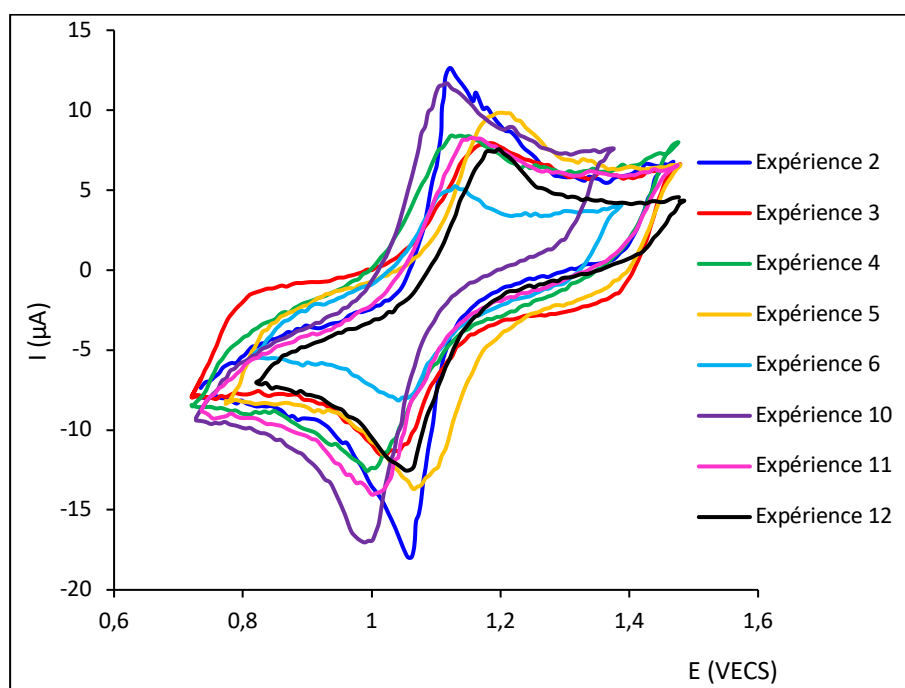


Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques du cérium ($9,7\text{mM} \leq [\text{Ce}] \leq 15,1 \text{ mM}$) dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$; $v = 75 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Extractant DEHiBA.

- Exp 10, 11 et 12 : dissolution d'un sel de Ce(III)
- Exp 2, 3, 4, 5 et 6 : dissolution d'un sel de Ce(IV)
- Exp 2, 3, 5, 6, 10 et 12 : CVJ(1)
- Exp 4 et 11 : CVJ(2)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours : Exp 5
- Solutions d'âge de plus de 5 jours : Exp 2, 3, 4, 6, 10 11 et 12

Tableau 7 : Grandeurs caractéristiques (E_{pa} , E_{pc} , $E_{p/2}$, $I_{pa}/[Ce]$ et $I_{pc}/[Ce]$) des voltampérogrammes cycliques pour l'étude de la reproductibilité des expériences Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ; $v = 75$ mV/s ; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge). Extractant DEHiBA.

| Expérience | E_{pa} (V/ECS) | E_{pc} (V/ECS) | $E_{p/2}$ (V/ECS) | ΔE_p (mV) | $I_{pa}/[Ce]$ ($\mu\text{A}/\text{mM}$) | $ I_{pc} /[Ce]$ ($\mu\text{A}/\text{mM}$) | $I_{pa}/ I_{pc} $ |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|--|--|-------------------|
| Expérience 10 | 1,12 | 0,99 | 1,06 | 130 | 0,7 | 0,8 | 0,8 |
| Expérience 11 | 1,14 | 1,00 | 1,07 | 140 | 0,6 | 0,6 | 1 |
| Expérience 2 | 1,13 | 1,06 | 1,10 | 70 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Expérience 3 | 1,18 | 1,03 | 1,11 | 150 | 0,7 | 0,7 | 1 |
| Expérience 4 | 1,14 | 1,00 | 1,07 | 140 | 0,8 | 0,8 | 1 |
| Expérience 5 | 1,20 | 1,07 | 1,14 | 130 | 0,9 | 0,9 | 1 |
| Expérience 6 | 1,13 | 1,05 | 1,09 | 80 | 0,5 | 0,5 | 1 |
| Expérience 12 | 1,19 | 1,06 | 1,13 | 130 | 0,8 | 0,9 | 0,9 |
| Moyenne | 1,15 | 1,03 | 1,09 | 120 | 0,7 | 0,7 | / |
| Incertitude (Écart type) | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 30 | 0,15 | 0,15 | / |

- Exp 10, 11 et 12 : dissolution d'un sel de Ce(III)
- Exp 2, 3, 4, 5 et 6 : dissolution d'un sel de Ce(IV)
- Exp 2, 3, 5, 6, 10 et 12 : CVJ(1)
- Exp 4 et 11 : CVJ(2)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours : Exp 5
- Solutions d'âge de plus de 5 jours : Exp 2, 3, 4, 6, 10 11 et 12

Détermination des incertitudes sur le potentiel et le courant de pic liée à la reproductibilité des mesures

L'incertitude (ΔE_{px}) liée à la répétabilité des VCs sur les valeurs des potentiels de pics (E_{pa} et E_{pc}) pour le DEHiBA/HNO₃(5M) à 25°C correspond aux écarts-types des valeurs mesurées pour les différentes expériences (Eq.1) ; elle est de l'ordre de 0,03 V (Tableau 8).

$$\Delta E_{px} = \sqrt{\frac{\sum(E_{px} - \bar{E}_{px})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 1}$$

($x = a$ ou c ; n le nombre d'expériences)

L'incertitude ($\Delta E_{p/2}$) associée aux valeurs de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) est la moyenne des incertitudes associées aux valeurs des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) (Eq.2) ; elle est de l'ordre de 0,03 V/ECS.

$$\Delta E_{p/2} = \left(\frac{\Delta E_{pa} + \Delta E_{pc}}{2} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

L'incertitude ($\Delta\Delta E_p$) associée aux valeurs de la différence de potentiel (ΔE_p) correspond à la somme des valeurs des incertitudes sur les valeurs ΔE_p mesurées pour toutes les expériences.

$$\Delta\Delta E = \Delta E_{pa} + \Delta E_{pc} \quad \text{Eq. 3}$$

Les valeurs des intensités de courant des pics anodiques (I_{pa}) et cathodiques ($|I_{pc}|$) normalisées aux concentrations de cérium ($I_{pa}/[Ce]$ et $|I_{pc}|/[Ce]$) varient entre 0,5 et 0,9 $\mu A/mM$ avec une moyenne de l'ordre de 0,75 $\mu A/mM$ (Tableau 8). L'incertitude (ΔI_{px}) sur les valeurs d'intensité de courants correspond à l'écart type sur les valeurs d'intensités de courant mesurées pour toutes les expériences (Eq.4). Cette incertitude sur l'intensité de courant est de 0,15 $\mu A/mM$; ce qui est de l'ordre de 20% environ de la valeur moyenne.

$$\Delta I_{px} = \sqrt{\frac{\sum(I_{px} - \bar{I}_{px})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 4}$$

L'incertitude (ΔI_{px}) sur l'intensité de courant de pic anodique et cathodique est donc de l'ordre de 20% dans le cas de l'extractant DEHiBA à 25°C.

b. Reproductibilité des voltampérogrammes cycliques dans le DEHiBA à 40°C

Un seul VC a été choisi comme représentatif de la série des VC successifs enregistrés à 40°C. La Figure 14 présente les VC à 40°C des solutions de Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) ($5 \text{ mM} \leq [Ce(IV)]_{org} \leq 15,3 \text{ mM}$) à la vitesse de balayage du potentiel de 75 mV/s. Les grandeurs caractéristiques (E_{pa} , E_{pc} , $E_{p/2}$, $I_{pa}/[Ce]$ et $I_{pc}/[Ce]$) sont reportées dans le Tableau 9.

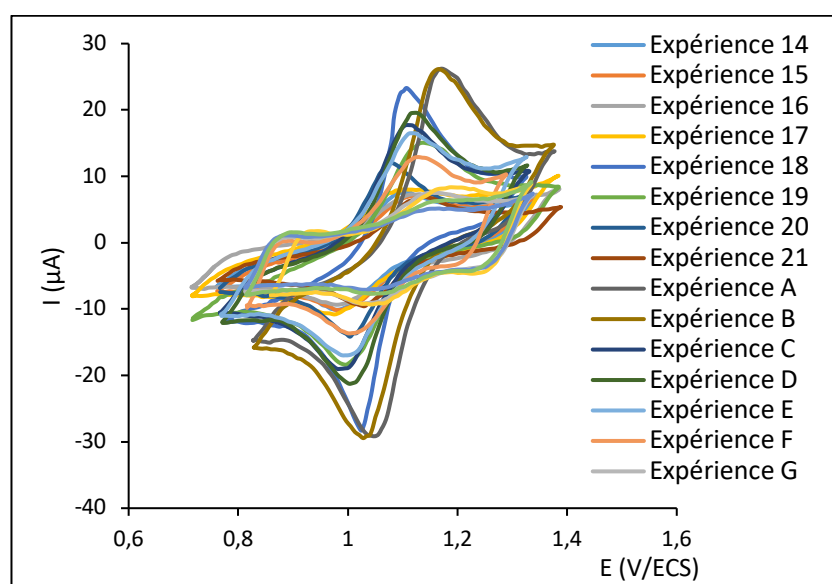


Figure 14 : Voltampérogrammes cycliques du cérium ($1,5 \text{ mM} \leq [Ce(IV)] \leq 20,15 \text{ mM}$) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) ; $v = 75 \text{ mV/s}$; $T = 40 \text{ °C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

- Exp 14, 16, 18 à 24, A, C, G et I : CVJ(1)
- Exp 15, 17, B, D, E, F, H et J : CVJ(2)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours : Exp 18 19 20 21, A à J
- Solutions d'âge de plus de 5 jours : Exp 14, 15, 16 et 17

Tableau 8 : Caractéristiques des voltampérogrammes cycliques (E_{pa} , E_{pc} , $E_{p/2}$, $I_{pa}/[Ce]$ et $I_{pc}/[Ce]$) ; $v = 75 \text{ mV/s}$; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Extractant DEHiBA.

| Exp | E_{pa} (V/ECS) | E_{pc} (V/ECS) | $E_{p/2}$ (V/ECS) | ΔE_p (mV) | $I_{pa}/[Ce]$ ($\mu\text{A}/\text{mM}$) | $I_{pc}/[Ce]$ ($\mu\text{A}/\text{mM}$) | $\frac{I_{pa}}{ I_{pc} }$ |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|--|--|---------------------------|
| 14 | 1,10 | 0,98 | 1,04 | 120 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| 15 | 1,12 | 0,99 | 1,06 | 130 | 1,1 | 1,2 | 0,9 |
| 16 | 1,12 | 0,98 | 1,05 | 140 | 1,1 | 1,1 | 1 |
| 17 | 1,11 | 0,97 | 1,04 | 140 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| 18 | 1,11 | 1,02 | 1,07 | 90 | 1,5 | 1,5 | 1 |
| 19 | 1,14 | 1,00 | 1,07 | 140 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| 20 | 1,07 | 1,00 | 1,04 | 70 | 1,5 | 1,5 | 1 |
| 21 | 1,14 | 1,03 | 1,09 | 110 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| A | 1,15 | 1,01 | 1,08 | 140 | 1,2 | 1,2 | 1 |
| B | 1,17 | 1,03 | 1,10 | 140 | 1,1 | 1,1 | 0,9 |
| C | 1,11 | 0,99 | 1,05 | 120 | 0,9 | 0,9 | 1 |
| D | 1,12 | 1,01 | 1,07 | 110 | 1,0 | 1,0 | 1 |
| E | 1,12 | 1,00 | 1,06 | 120 | 0,9 | 1,0 | 0,9 |
| F | 1,13 | 1,01 | 1,07 | 120 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| G | 1,16 | 1,04 | 1,10 | 120 | 1,3 | 1,3 | 1 |
| H | 1,19 | 1,05 | 1,12 | 140 | 1,1 | 1,1 | 1 |
| I | 1,16 | 1,04 | 1,10 | 120 | 1,5 | 1,5 | 1 |
| J | 1,17 | 1,05 | 1,11 | 120 | 1,8 | 1,8 | 1 |
| Moyenne | 1,13 | 1,01 | 1,07 | 122 | 1,11 | 1,12 | / |
| Incertitude (Écart type) | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 60 | 0,2 | 0,2 | / |

Comme déterminé précédemment dans le cas des expériences réalisées à 25°C dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$, l'incertitude sur les valeurs des potentiels de pic (E_{pa} et E_{pc}) et sur les valeurs de demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) dans ce milieu à 40°C liée à la répétabilité des VC est de l'ordre de $0,03 \text{ V}$. L'incertitude ($\Delta\Delta E_p$) associée à la différence de potentiel est de l'ordre de $0,06\text{V}$.

L'incertitude (ΔI_{px}) sur les valeurs d'intensité de courant de pic anodique et cathodique est de l'ordre de 20% de la valeur moyenne dans le cas de l'extractant DEHiBA à 40°C

3. Conclusion

L'étude de VC successifs du cérium enregistrés dans le DEHBA/HNO₃(5M) a montré que les potentiels de pics anodiques et cathodiques ne varient pas lorsque l'électrode de référence est immergée directement dans la solution analytique ce qui est le cas lorsque l'électrode de référence est dans une allonge contenant une solution de DEHBA/HNO₃(5M) ou du DEHBA/HNO₃(5M)/Bu₄NBF₄(0,1M). Pour cette raison, il a donc été décidé que les résultats qui seront exploités dans cette étude seront ceux obtenus sans utilisation de l'allonge.

La répétabilité des VC obtenus dans les trois extractants sans utilisation de l'allonge a été étudiée. Pour les trois extractants, il a été observé que les potentiels et courant de pic (E_p et I_p) des voltampérogrammes cycliques varient peu avec le nombre de cycles. Pour la répétabilité de cycles électrochimiques, une incertitude de 10 mV a été attribuée aux valeurs de la demi-somme des potentiels de pic ($E_{p/2}$) et une incertitude de 10 à 15% aux valeurs d'intensités de courant de pic (I_p).

L'étude de la reproductibilité des mesures dans le DEHiBA (à 25 et 40°C) a également permis de constater une incertitude importante sur les valeurs de potentiel et courant de pic. L'incertitude liée à la reproductibilité des mesures dans le DEHiBA sur les valeurs de la demi-somme des potentiels de pic ($E_{p/2}$) est de l'ordre de 30 mV et celle sur les valeurs d'intensités de courant de pic (I_p) est de l'ordre de 20%. Sachant que les voltampérogrammes cycliques obtenus dans les solutions de DEHDMBA sont moins bien définis que ceux obtenus dans le DEHiBA ou encore dans le DEHBA, l'incertitude associées aux valeurs de $E_{p/2}$ et I_p mesurées dans le DEHDMBA est probablement plus importante.

En conclusion, afin de prendre en compte l'effet de la répétabilité des voltampérogrammes cycliques et de la reproductibilité des mesures dans les trois extractants DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA, une incertitude générale de 60 mV (0,06 V) est associée aux valeurs des demi-sommes des potentiels de pic ($E_{p/2}$ ou $E_{p/2}$) et par conséquent au potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) déterminées dans ces milieux.

Concernant l'intensité de courant du pic Une incertitude de 10% est associée aux valeurs mesurées dans le DEHBA car les voltampérogrammes cycliques obtenus dans ce milieu sont répétables (I_p varie

très peu) et les mesures sont également reproductibles. Dans le cas du DEHiBA et du DEHDMBA, une incertitude de 10% à 30% est associée aux valeurs des intensités de courant de pic mesurées en raison de la plus faible reproductibilité des mesures observée dans ces milieux.

Cas du plutonium

Une faible plus reproductibilité des mesures est observée lors de l'étude du couple Pu(IV)/Pu(III) par rapport au couple Ce(IV)/Ce(III). Une incertitude plus importante est associée aux valeurs de potentiel et de courant dans le cas du plutonium. L'incertitude sur les valeurs de potentiel redox du couple Pu(IV)/Pu(III) est de 0,09 V et celle sur le courant de pic est de 30%.

Annexe 5 : Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA et DEHiBA à 25°C

1. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA à 25°C

La Figure 15 présente les voltampérogrammes cycliques d'une solution de Ce(IV) dans DEHBA à 25°C, à plusieurs vitesses de balayage du potentiel.

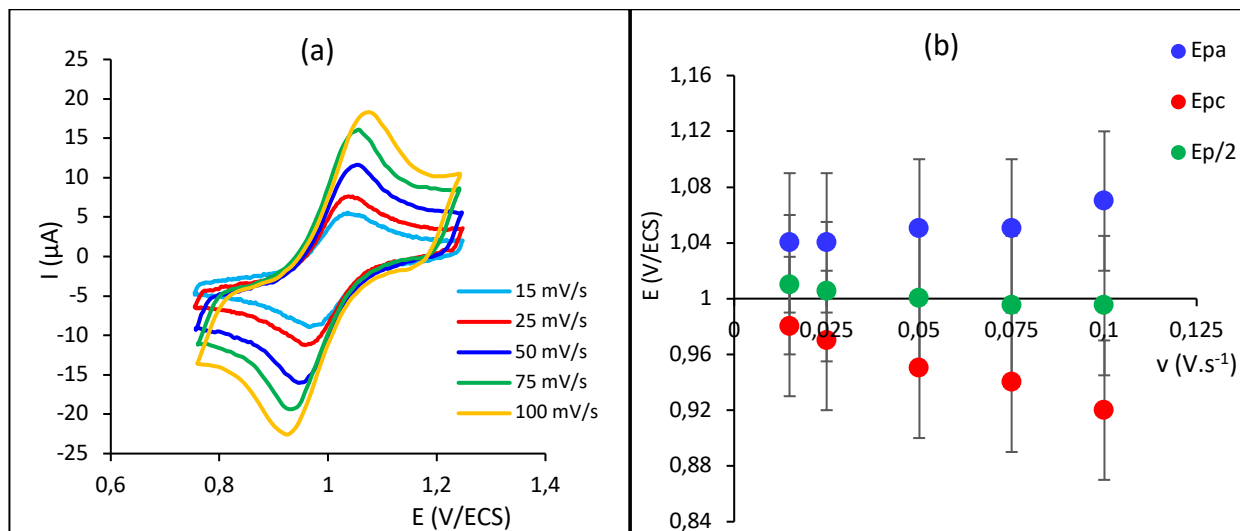


Figure 15 : (a) Voltampérogrammes cycliques du cérium(IV) ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} = 15,3 \text{ mM}$) dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$; (b) variation des potentiels de pic anodique (E_{pa}), cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (7 \pm 1) \text{ k}\Omega$; (Exp 42 DEHBA).

La variation linéaire des intensités des courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) est reportée sur la Figure 16.

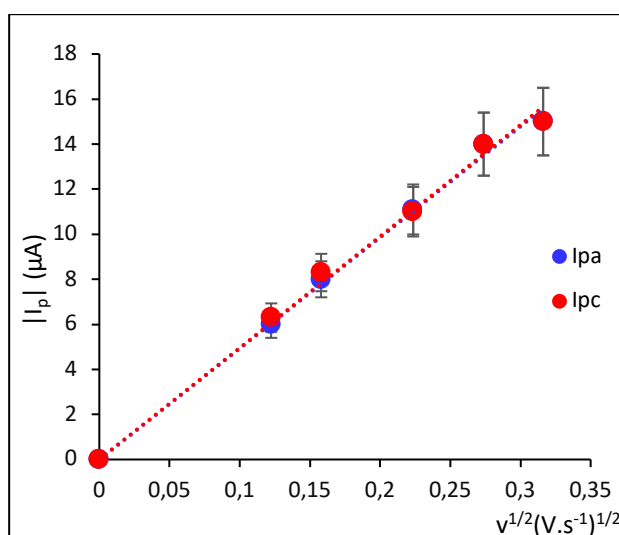


Figure 16 : Variation des courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} = 15,3 \text{ mM}$) ; (Exp 42).

Les valeurs de $E_{p/2m}$ déterminées pour chacune des expériences réalisées dans le DEHBA à 25°C sont comprises entre 1,00 et 1,04 V/ECS (Figure 17) avec une valeur moyenne de l'ordre de $(1,02 \pm 0,04)$ V/ECS qui peut être assimilée au potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA/HNO₃(5 M) à 25°C.

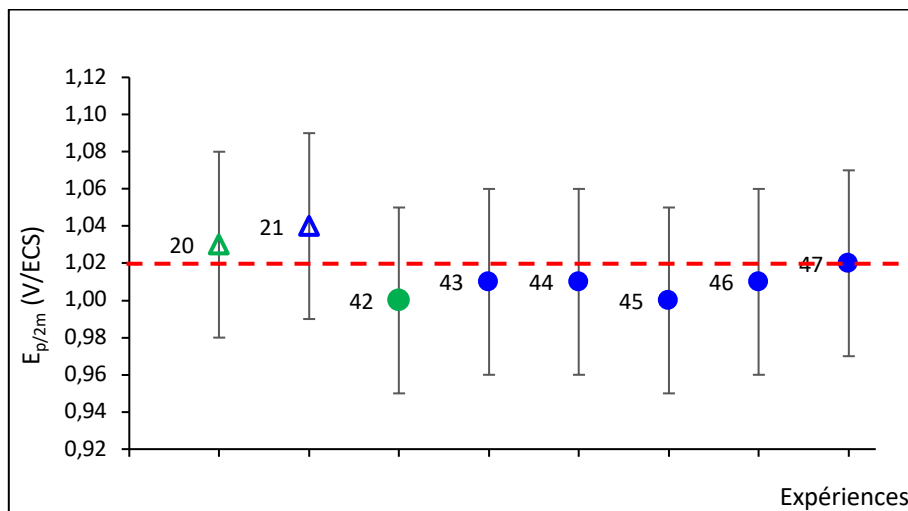


Figure 17 : Valeurs de $E_{p/2m}$ déterminées dans les solutions de Ce/DEHBA/HNO₃(5M) ; T = 25°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge).

Les valeurs des pentes des droites $|I_{pc}| = f(v^{1/2})$ normalisées par la concentration de cérium en phase organique notées par l'expression $I_p \sqrt{v} / [Ce]$, sont comprises entre 2,9 et 3,8 avec une moyenne de $(3,4 \pm 0,3)$ (Figure 18).

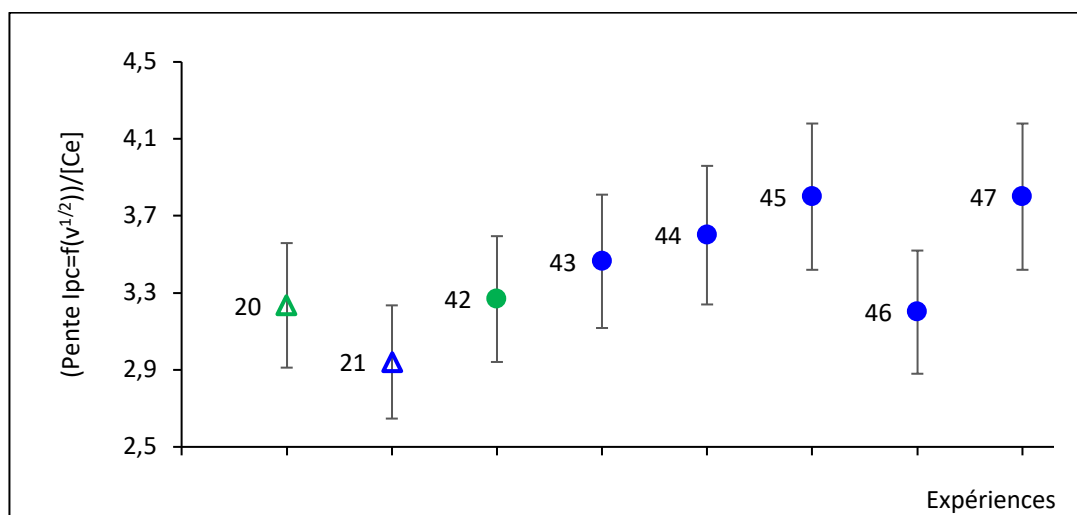


Figure 18 : Rapport $I_p \sqrt{v} / [Ce]$ des expériences réalisées dans les solutions Ce/DEHBA/HNO₃(5M) à T = 25°C. CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge).

- Exp 20 et 21 : dissolution d'un sel de Ce(III) (triangles)
- Exp 42, 43, 44, 45, 46 et 47 : dissolution d'un sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 20 et 42 : CVJ(1) (vert)
- Exp 21, 43, 44, 45, 46 et 47 : CVJ(2) (bleu)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

2. Étude du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA à 25°C

Des voltampérommes cycliques enregistrés une solution de Ce(IV)/DEHiBA/HNO₃(5M) à 25°C à différentes vitesses de balayage du potentiel sont reportée sur la Figure 19. La valeur $E_{p/2m}$ est de $(1,13 \pm 0,05)$ V/ECS.

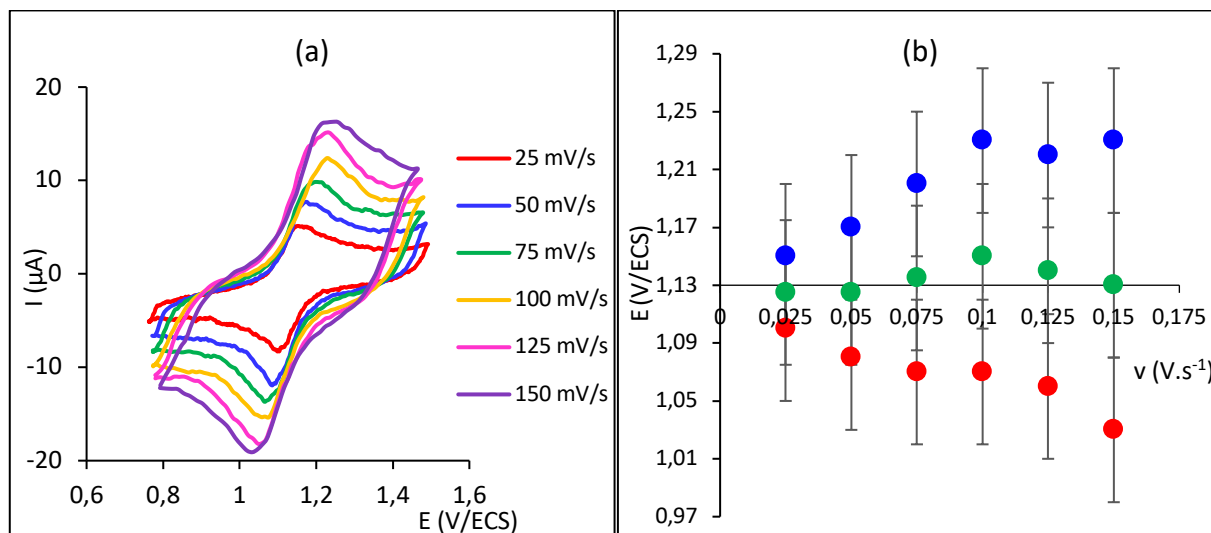


Figure 19 : (a) Voltampérommes cycliques du cérium(IV) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} = 10,1$ mM) ; (b) variation des potentiels de pics anodiques (E_{pa}) et cathodiques (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de vitesse de balayage du potentiel. $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07\text{cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (28 \pm 1)$ k Ω . (Exp 5 DEBA).

La variation linéaire des intensités des courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) est reportée sur la Figure20.

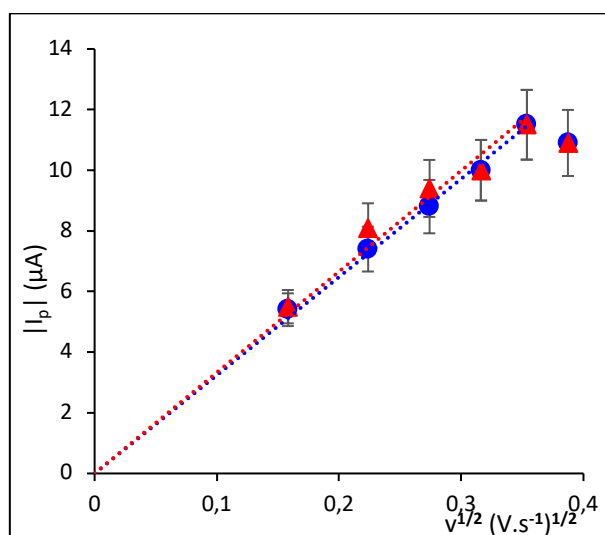


Figure 20 : Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique ($|I_{pc}|$) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($v^{1/2}$) ; ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} = 10,1$ mM) ; $T = 25^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge). (Exp 5 DEHiBA).

Les valeurs de $E_{p/2m}$ des expériences réalisées à 25°C dans le DEHiBA sont comprises entre 1,07 et 1,13 V/ECS (Figure 21) avec une moyenne de l'ordre de $(1,10 \pm 0,06)$ V/ECS qui peut être assimilée au potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/HNO₃(5M) à 25°C.

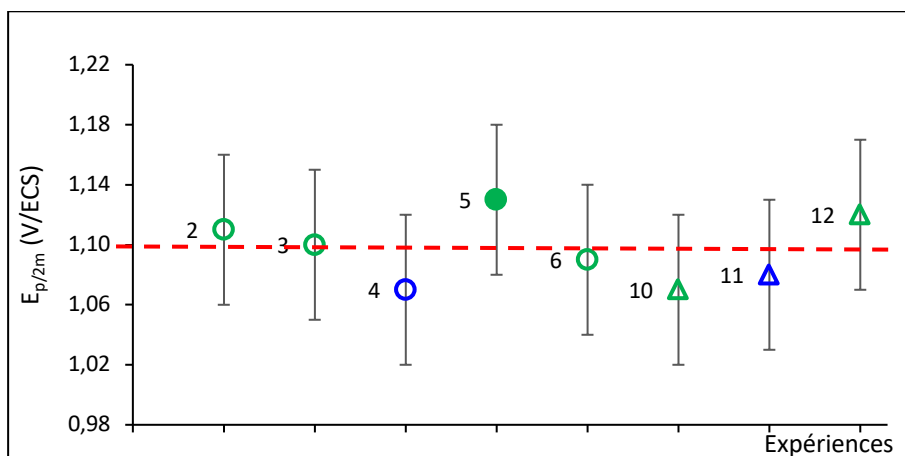


Figure 21 : Valeurs des moyennes des demi-sommes des potentiels ($E_{p/2m}$) des expériences réalisées dans les solutions Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ; T = 25°C ; CVJ (A = 0,07 cm²) ; ECS (sans allonge).

- Exp 2, 3, 4, 5 et 6 : dissolution de sel de Ce(IV) (cercles)
- Exp 10, 11 et 12 : dissolution de sel de Ce(III) (triangles)
- Exp 2, 3, 5, 6, 10 et 12 : CVJ(1) (vert)
- Exp 4 et 11 : CVJ(2) (bleu)
- Solutions d'âge de moins de 5 jours (symbole plein)
- Solutions d'âge de plus de 5 jours (symbole vide)

La moyenne des valeurs de $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ pour toutes les expériences réalisées dans le DEHiBA à 25°C est de l'ordre de $(2,86 \pm 0,29)$ (Figure 22).

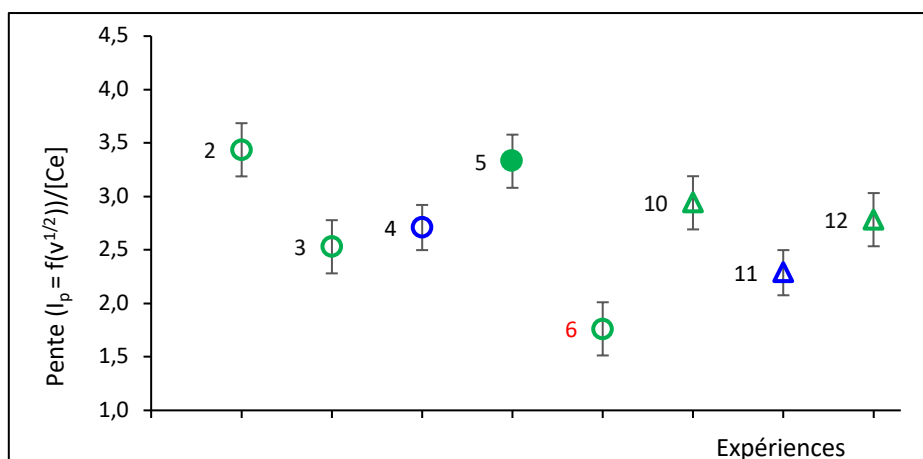


Figure 22 : Rapport $I_p\sqrt{v}/[Ce]$ des expériences réalisées dans les solutions Ce/DEHiBA/HNO₃(5M) ; T = 25°C ; CVJ (A = 0,07cm²) ; ECS (sans allonge).

Annexe 6 : Caractérisation électrochimique du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA sur une électrode d'or et de platine

Des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées avec les électrodes de travail en or ou en platine ont montré une rapide passivation (Au) ou une absence d'électroactivité (Pt) dans le milieu DEHiBA/HNO₃(5M). Des voltampérogrammes cycliques à une électrode de travail en or (à 25°C) d'une solution de cérium(III) ([Ce(III)] = 15,3 mM) obtenue par dissolution d'un sel de cérium(III) dans le DEHiBA pré-équilibrée avec HNO₃ (5M) sont reportés sur les Figure 23a et Figure 23b. Comme on peut l'observer sur la Figure 23a, le voltampérogramme cyclique enregistré avec l'électrode d'or possède un pic anodique assez bien défini vers 1,31 V/ECS et un pic cathodique qui n'est pas défini. La résistance mesurée par le potentiostat pendant l'enregistrement du voltampérogramme cyclique est de l'ordre de 51 kΩ. Il est possible que ce pic anodique soit le pic d'oxydation du cérium(III) en cérium(IV) mais ce résultat montre qu'il est difficile d'observer le signal d'électroactivité de l'électrode d'or dans le milieu DEHiBA/HNO₃(5M) puisqu'une très faible répétabilité été observée sur une série de six voltampérogrammes cycliques successifs enregistrés avec cette électrode (Figure 23b).

Aucun voltampérogramme cyclique n'a pu être enregistré avec l'électrode de platine. La résistance mesurée par le potentiostat fluctue entre 47 et 100 kΩ avec une valeur moyenne très élevée de (66 ± 12) kΩ qui a été interprétée comme une erreur de circuit ouvert par le logiciel.

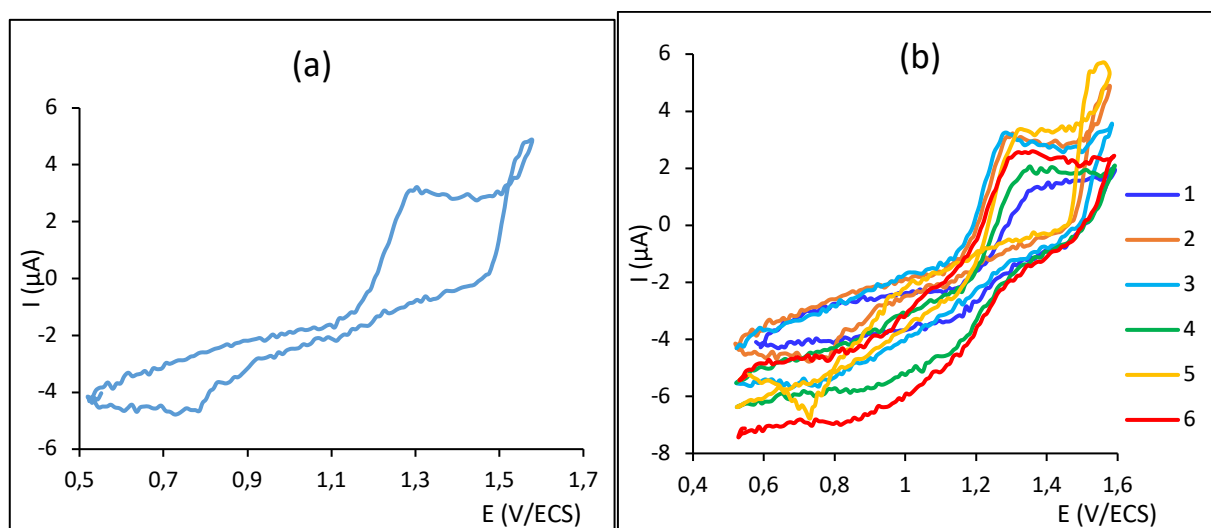


Figure 23 : Voltampérogrammes cycliques de Ce(III)/DEHiBA/HNO₃(5M) ([Ce(III)] = 15,3 mM) à une électrode d'or ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; (a) premier cycle de voltampérométrie cyclique ; (b) série de six voltampérogrammes cycliques enregistrés successivement. $T = 25^\circ\text{C}$; ECS (sans allonge) ; [Ce(III)(NO₃)₃ · 6H₂O]. Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; (a) $R_s = (51 \pm 2) \text{ k}\Omega$; (b) $R_s (66 \pm 12) \text{ k}\Omega$.

Annexe 7 : Dosage du cérium dans les N,N-dialkylamides

1. Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) extrait dans les N,N-dialkylamides

a. Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) extrait dans le DEHBA

L'exploitation des VC du cérium(IV) extrait dans le DEHBA reportés sur les Figures 24a et 24b permet déterminer les valeurs de $E_{p/2m}$ qui sont de l'ordre de $(1,02 \pm 0,05)$ V/ECS à 25°C et de $(0,99 \pm 0,05)$ V/ECS à 40°C . Ces valeurs correspondent effectivement aux potentiels du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ (voir chapitre III.2.1).

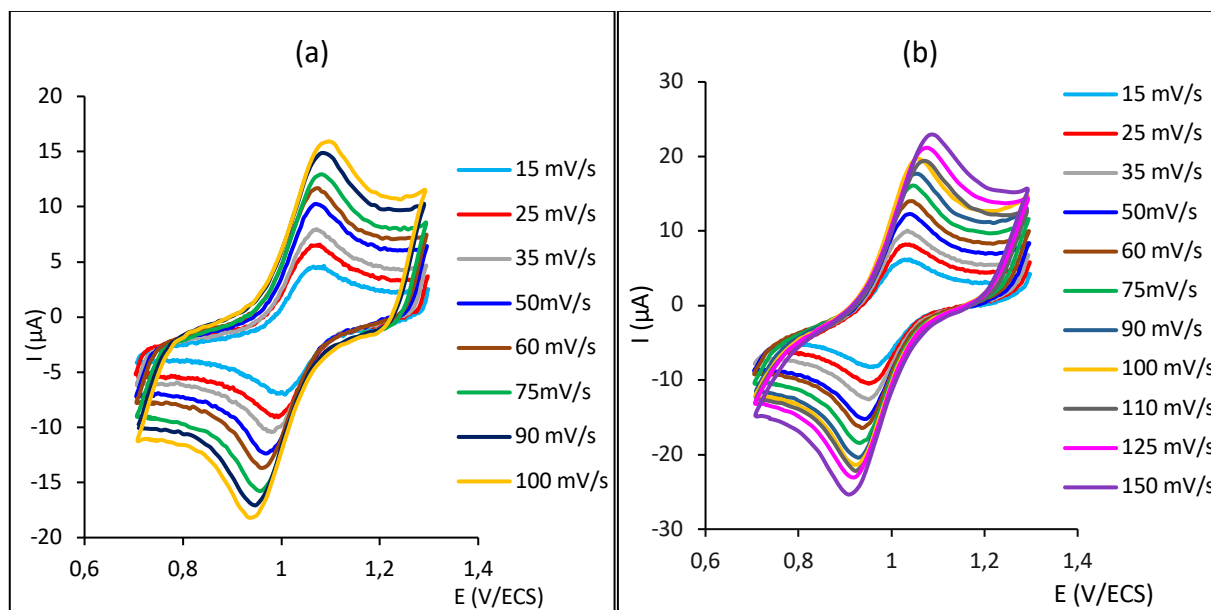


Figure 24 : Voltampérogrammes cycliques de Ce(IV) extrait dans le DEHBA à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5 M (a) à 25°C ; (Exp 18 DEHBA) ; (b) à 40°C ; (Exp 28 DEHBA). ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} \approx 12 \text{ mM}$) ; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge).

b. Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) extrait dans le DEHiBA

L'analyse de la Figure 25 permet déterminer la valeur de $E_{p/2m}$ de Ce(IV) extrait dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ qui est de l'ordre de $(1,07 \pm 0,05)$ V/ECS. Cette valeur correspond bien au potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHiBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ (voir chapitre III.2.2.2).

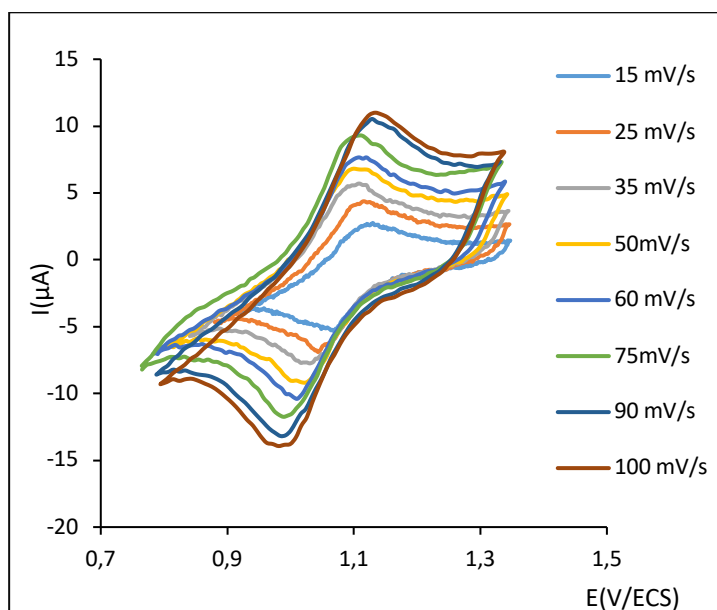


Figure 25 : Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} \approx 11 \text{ mM}$) extrait dans le DEHiBA à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5M ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge) ; (Exp 23 DEHiBA).

c. Voltampérométrie cyclique du Ce(IV) extrait dans le DEHDMBA

L'analyse de la Figure 26 permet déterminer la valeur de $E_{p/2m}$ de Ce(IV) extrait dans le DEHDMBA/ $\text{HNO}_3(5\text{M})$ qui est de l'ordre de $(1,02 \pm 0,05) \text{ V/ECS}$ et correspond bien au potentiel redox du couple Ce(IV)/Ce(III) dans le DEHDMBA à 40°C (voir chapitre III.2.3).

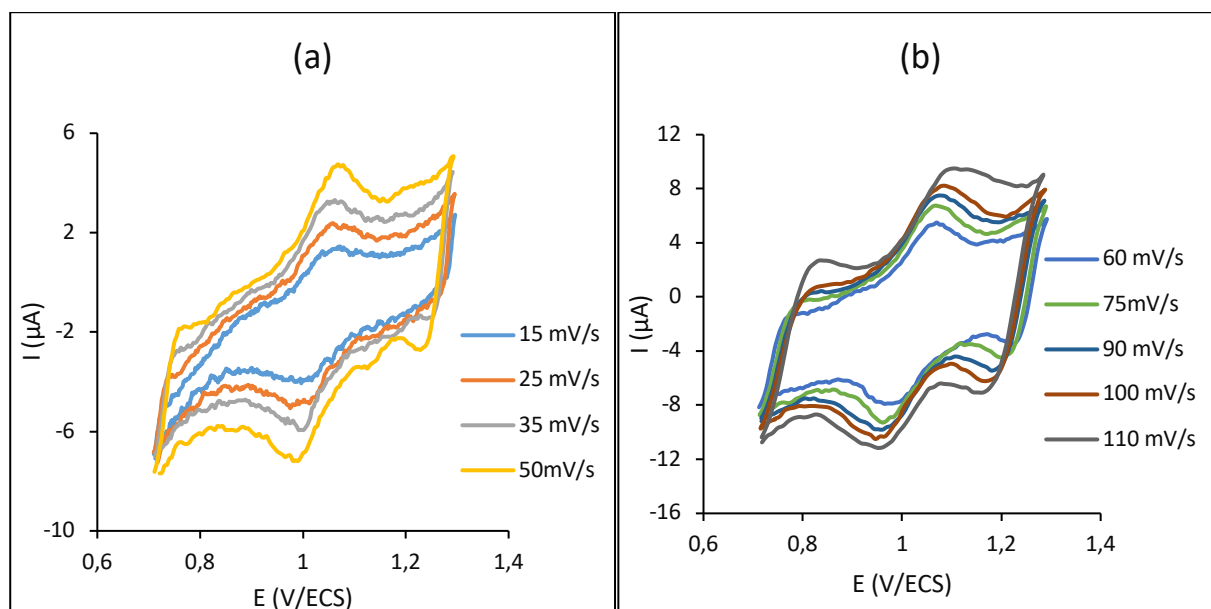


Figure 26 : Voltampérogrammes cycliques du Ce(IV) ($[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}} \approx 10 \text{ mM}$) extrait dans le DEHDMBA à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5M ; $T = 40^\circ\text{C}$; CVJ(1) ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) $R_s = (17 \pm 1) \text{ k}\Omega$. (Exp 9).

2. Résultats dosage ICP-OES du cérium

a. Dosage du cérium par ICP-OES dans la phase aqueuse initiale

La concentration de Ce(IV) dosée par ICP-OES dans la phase aqueuse initiale est en accord avec la concentration de Ce(IV) calculée sur la base de la pesée de l'échantillon de sel de Ce(IV) et du volume de la solution aux incertitudes expérimentales près (Tableau 10).

Tableau 9 : Concentration de Ce(IV) calculée sur la base de la masse de sel de Ce(IV) pesée et du volume de solution et concentration de Ce(IV) mesurées par ICP-OES dans la phase aqueuse initiale ; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5\text{M}$.

| $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}(\text{calc})}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) |
|--|---|
| $15,05 \pm 0,1$ | $15,20 \pm 0,2$ |
| $15,00 \pm 0,1$ | $14,60 \pm 0,4$ |

Dés extraction du cérium

Pour la première solution organique ($S_1^{\text{Monoamide}}$), la dés extraction du cérium a été réalisée en une seule étape par contact de la phase organique et de la phase aqueuse HNO_3 (0,1M) dans la proportion $V_{\text{org}} = 8V_{\text{aq}}$. Pour la seconde solution organique ($S_2^{\text{Monoamide}}$), trois dés extractions successives ont été réalisées. La première et la seconde dés extraction ont été réalisées par un contact $V_{\text{org}} = 5V_{\text{aq}}$ et la troisième dés extraction par un contact $2V_{\text{org}} = 5V_{\text{aq}}$.

b. Dosage par ICP-OES du cérium extrait dans le DEHBA

Le Tableau 11 regroupe les valeurs des concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant et après extraction et les concentrations de cérium des phases organiques de DEHBA/ HNO_3 (5M) calculées par bilan matière.

Tableau 10 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant et après extraction et concentration de cérium dans les phases organiques calculées par bilan matière. Extractant DEHBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|----------------------|---|--|---|
| S_1^{DEHBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $3,0 \pm 0,3$ | $12,2 \pm 0,1$ |
| S_2^{DEHBA} | $14,6 \pm 0,4$ | $2,9 \pm 0,3$ | $11,7 \pm 0,2$ |

Le Tableau 12 regroupe les valeurs des concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant extraction et dans les phases aqueuses de dés extraction ainsi que les valeurs des concentrations de cérium calculées par bilan matière dans les phases aqueuses après extraction.

Tableau 11 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant extraction et dans les phases aqueuses de dés extraction et concentrations de cérium dans les phases aqueuses après extraction calculées par bilan matière. Extractant DEHBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | Solutions de dés extraction | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{eq; aq}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|----------------------|---|-----------------------------|---|--|
| S_1^{DEHBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $11,25 \pm 0,1$ | $11,25 \pm 0,1$ | $3,95 \pm 0,4$ |
| S_2^{DEHBA} | $14,6 \pm 0,4$ | 7,95 | $12,15 \pm 0,1$ | $2,5 \pm 0,3$ |
| | | 4,0 | | |
| | | 0,2 | | |

c. Dosage par ICP-OES du cérium extrait dans le DEHiBA

Dans le cas du DEHiBA, le même protocole a été appliqué. Les Tableau 13 et Tableau 14 regroupent les résultats des dosages selon les deux approches : bilan matière suite aux dosages des phases aqueuses avant et après extraction (Tableau 13) ou aux dosages des phases aqueuses avant extraction et des phases aqueuses de dés extraction (Tableau 14).

Tableau 12 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant et après extraction et concentrations de cérium des phases organiques calculées par bilan matière. Extractant DEHiBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|-----------------------|---|--|---|
| S_1^{DEHiBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $4,2 \pm 0,4$ | $11,0 \pm 0,1$ |
| S_2^{DEHiBA} | $14,6 \pm 0,4$ | $2,55 \pm 0,2$ | $12,05 \pm 0,1$ |

Tableau 13 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant extraction et dans les phases aqueuses de dés extraction et concentrations de cérium des phases aqueuses après extraction calculées par bilan matière. Extractant DEHiBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | Solutions de dés extraction | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{eq; aq}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|-----------------------|---|-----------------------------|---|--|
| S_1^{DEHiBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $11,1 \pm 0,1$ | $11,1 \pm 0,1$ | $4,1 \pm 0,4$ |
| S_2^{DEHiBA} | $14,6 \pm 0,4$ | $10,8 \pm 0,07$ | $11,8 \pm 0,1$ | $2,80 \pm 0,3$ |
| | | $1,0 \pm 0,01$ | | |
| | | $0,03 \pm 0,004$ | | |

d. Dosage par ICP-OES du cérium extrait dans le DEHDMBA

Le même protocole a été appliqué comme dans le cas des deux extractants DEHBA et DEHiBA. Les Tableau 15 et Tableau 16 regroupent les résultats obtenus avec les deux approches.

Tableau 14 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant et après extraction et concentrations de cérium dans les phases organiques calculées par bilan matière. Extractant DEHDMBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|------------------------|---|--|---|
| S_1^{DEHDMBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $5,7 \pm 0,1$ | $9,5 \pm 0,1$ |
| S_2^{DEHDMBA} | $14,6 \pm 0,4$ | $3,75 \pm 0,4$ | $10,85 \pm 0,1$ |

Tableau 15 : Concentrations de cérium mesurées par ICP-OES dans les phases aqueuses avant extraction et dans les phases aqueuses de dés extraction et concentrations de cérium dans les phases aqueuses après extraction calculées par bilan matière. Extractant DEHDMBA.

| Solutions | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$ (mM) | Solutions de dés extraction | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{org}}^{\text{eq}}$ (mM) | $[\text{Ce(IV)}]_{\text{eq; aq}}^{\text{BM}}$ (mM) |
|------------------------|---|-----------------------------|---|--|
| S_1^{DEHDMBA} | $15,2 \pm 0,2$ | $11,2 \pm 1,1$ | $11,2 \pm 0,1$ | $4,0 \pm 0,1$ |
| S_2^{DEHDMBA} | $14,6 \pm 0,4$ | $10,1 \pm 0,18$ | $10,4 \pm 0,2$ | $4,2 \pm 0,3$ |
| | | $0,3 \pm 0,003$ | | |
| | | 0,02 | | |

Annexe 8 : Préparation des solutions de Pu/DEHBA/HNO₃ aux différentes concentrations de plutonium et d'acide nitrique en phase organique

Tableau 16 : Préparation des solutions Pu(IV)/DEHBA/HNO₃(1,8M)

| [Pu(IV)] _{org} (mM) | Composition des solutions |
|---------------------------------|--|
| 29,1 | Extraction de Pu(IV) : Contact de 10mL DEHBA/HNO ₃ (1,8M) avec 10mL Pu(IV)/HNO ₃ (1,8M) - [Pu(IV)] _{aq} ⁱⁿⁱ = 30 mM → [Pu(IV)] _{org} = 29,1mM - Volume total = 10mL |
| 25 | - 7,8 mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} =29,1 mM) - 1,2 mL de DEHBA/HNO ₃ (1,8M) - Volume total = 9 mL |
| 20 | - 7,2 ml de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 25 mM) - 1,8 mL de DEHBA/HNO ₃ (1,8M) - Volume total = 9 mL |
| 15 | - 6,75mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 20 mM) - 2,25 mL de DEHBA/HNO ₃ (1,8M) - Volume total = 9 mL |
| 10 | - 5,3 mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 15 mM) - 2,7 mL de DEHBA/HNO ₃ (1,8M) - Volume total = 8 mL |
| 5 | - 3,5 mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 10 mM) - 3,5 mL de de DEHBA/HNO ₃ (1,8M) - Volume total = 7 mL |
| 7,5 | - 3,5 mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 10 mM) - 3,5 mL de Pu(IV)/DEHBA/HNO ₃ (1,8M) ([Pu(IV)] _{org} = 5 mM) - Volume total = 7 mL |

Annexe 9 : Courbes de variation des potentiels et courant de pic (Pu(IV)/DEHBA)

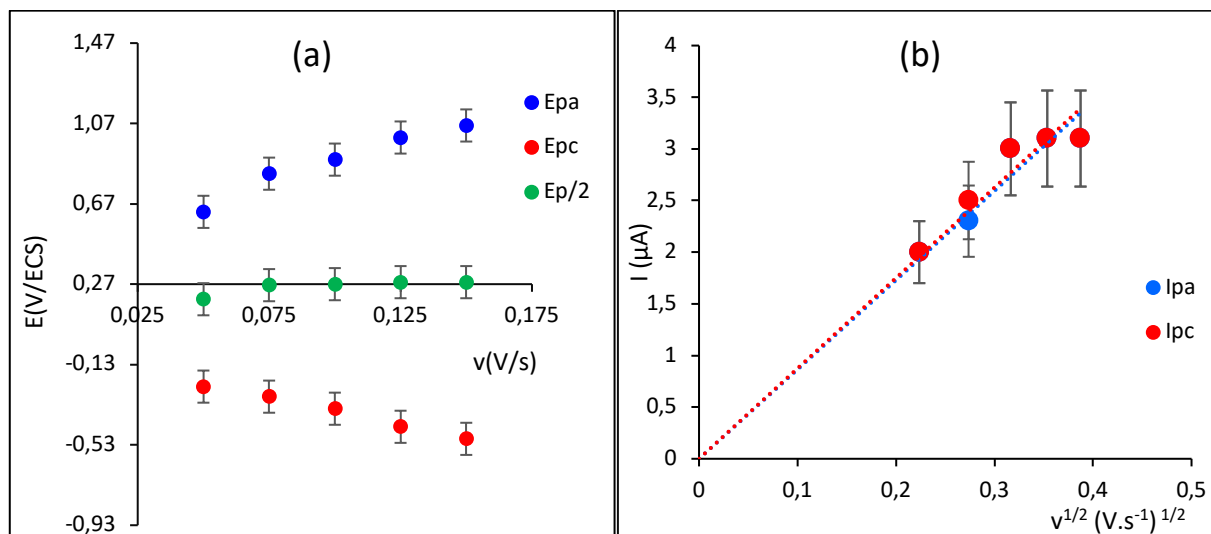


Figure 27 : (a) Variation des potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage ; (b) Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. ($[Pu(IV)]_{org} \approx 4,8$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 0,6$ M) ; $T = 40^\circ C$; CVJ(4) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; ($R_s = 43 \pm 2$) k Ω . (Exp 21 Pu/DEHBA).

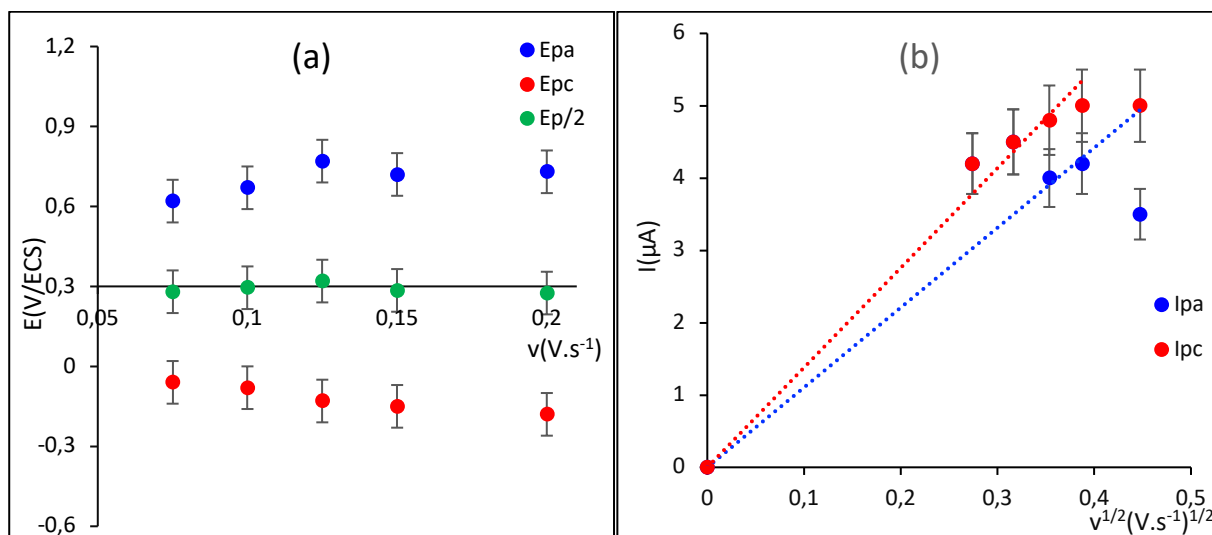


Figure 28 : (a) variation des potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage ; (b) Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. $[Pu(IV)]_{org} \approx 5$ mM ; $[HNO_3]_{org} = 0,88$ M ; $v = 75$ à 200 mV/s ; $T = 40^\circ C$; CVJ(3) ($A = 0,07$ cm²) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; ($R_s = 40 \pm 2$) k Ω ; (Exp 24 Pu/DEHBA).

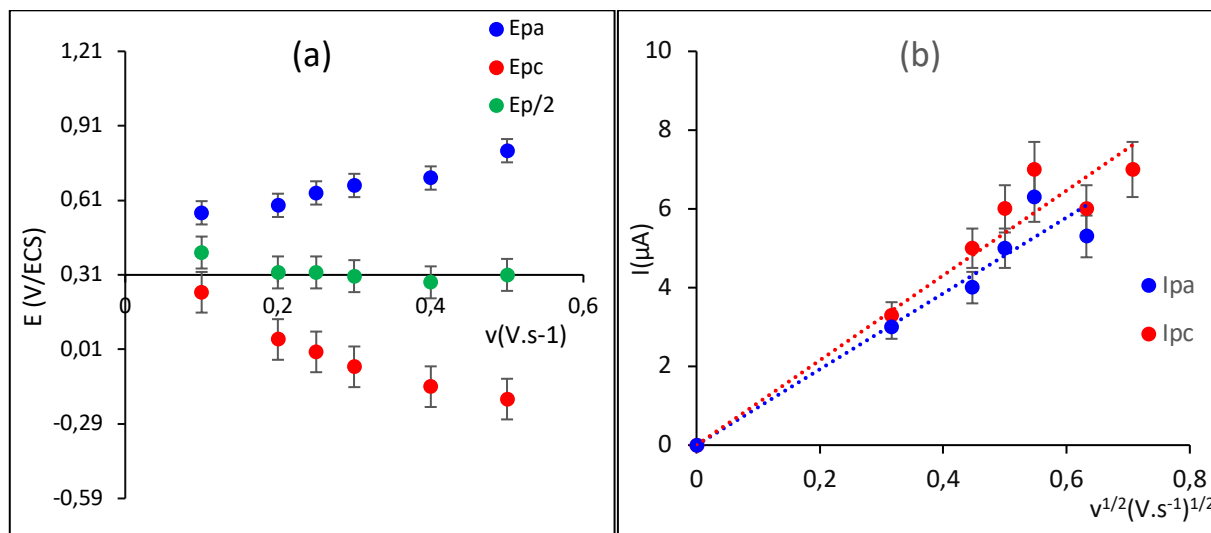


Figure 29 : (a) variation des potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) et de la demi-somme des potentiels ($E_{p/2}$) en fonction de la vitesse de balayage ; (b) Variation des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. ($[Pu(IV)]_{org} \approx 5mM$; $[HNO_3]_{org} = 1,30 M$) ; ($v = 100$ à $500 mV/s$) ; $T = 40^\circ C$; CVJ(X) ($A = 0,07 cm^2$) ; ECS (sans allonge). Correction de la chute ohmique (mode dynamique) ; ($R_s = 22 \pm 2 k\Omega$) ; (Exp 27 Pu/DEHBA).

Annexe 10 : Généralités des techniques électrochimiques et application au cas des milieux monoamides

1. Transfert de matières

Lors des réactions électrochimiques, deux types de phénomènes sont mis en jeu : le transfert de matière qui est responsable de l'approvisionnement en réactif et de l'évacuation des produits à l'électrode et le transfert de charge qui se produit à l'interface de l'électrode [45][80]. Le transfert de matière a lieu dans les solutions suivant trois modes de transport : la migration, la convection et la diffusion. La migration est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode. La convection est le transport des espèces en solution vers l'électrode provoqué par une action mécanique telle qu'une agitation ou un écoulement de la solution. La diffusion est le mouvement spontané des espèces provoqué par un gradient de concentration, c'est-à-dire des régions plus concentrées vers les régions faiblement concentrées afin de minimiser les différences de concentrations créées à la suite de la réaction d'oxydoréduction des espèces électroactives à la surface de l'électrode de travail [45][80].

La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage linéaire du potentiel à partir d'une valeur initiale de potentiel (E_i) à un potentiel final (E_f) puis un balayage retour à un potentiel (E_2), ce dernier pouvant être égal à (E_i). Le potentiel initial E_i est généralement le potentiel à courant nul [80].

Pour cette technique, le processus de transport de matière est la diffusion pure (pas de convection), avec une vitesse de balayage du potentiel constante et généralement supérieure à 75 ou 100 mV/s. Pour un processus électrochimique réversible, les potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) sont constants avec la vitesse de balayage du potentiel et la différence de potentiel ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) est égale à $(58/n)$ mV (n = nombre d'électrons échangés). De plus, cette différence de potentiel (ΔE_p) et la demi-somme des potentiels de pic ($E_{p/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$) sont constantes avec la vitesse de balayage du potentiel.

2. La chute ohmique

Lorsque le potentiel d'une électrode est mesuré par rapport à une électrode de référence non polarisée (telle que l'électrode au calomel saturé ECS utilisée), une chute ohmique de tension (chute ohmique du potentiel) égale à IR est toujours incluse dans cette valeur, avec R la résistance de la solution entre les électrodes [45]. Dans le cas des solutions non aqueuses avec de faibles conductivités, l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes est préférable car cela permet d'éliminer la chute ohmique du potentiel. Toutefois, même avec cette configuration, la chute ohmique du potentiel n'est pas totalement éliminée. Cette chute de potentiel peut être corrigée par le potentiostat pendant l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques. Néanmoins, seulement

environ 80% de la chute ohmique est généralement compensée par le potentiostat [81]. Cette résistance non compensée est notée dans ce travail par le terme « R_s ». Les monoamides représentent des milieux à très faible conductivité. Malgré le fait que leur pré-équilibrage avec l'eau et l'acide permet d'augmenter leur conductivité, ce problème de résistance est récurrent, même si la correction de chute ohmique en « mode dynamique » par le potentiostat pendant l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques a été mise en œuvre.

3. Les processus faradiques et non faradiques

Le courant faradique est le courant résultant d'un changement d'état d'oxydation des espèces électroactives. Ce courant obéit à la loi de Faraday selon laquelle la quantité de réaction chimique causée par un flux de courant est proportionnelle à la quantité d'électricité passée [80]. En effet, le courant faradique est la mesure directe de la vitesse de la réaction redox [45].

Le courant résiduel est un courant faible que peuvent produire le solvant et l'électrolyte support par des réactions sur une large plage de potentiel en absence de l'espèce électroactive. Le courant résiduel est composé d'un courant capacitif et d'un courant résultant de l'oxydation ou de la réduction à faible niveau des composés présents dans la solution (impuretés, oxygène dissout, etc.) appelé courant résiduel faradique. En voltampérométrie cyclique, le courant capacitif augmente avec la vitesse de balayage. Il faut noter que lors de cette étude, l'utilisation d'une électrode de carbone vitreux conduit à un courant capacitif qui peut s'avérer important et de l'ordre de grandeur du courant faradique.

Pour un système électrochimique limité par la diffusion, la variation des intensités des pics est linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. De plus, si le rapport des intensités de courants anodiques et cathodiques est égal à 1 ($|I_{pc}| = |I_{pa}|$) quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel, les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur sont identiques. La valeur du coefficient de diffusion peut être estimée à partir de l'équation de Randles-Sevcik (Eq.II.4) [45] :

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}$$

avec « I_p » l'intensité de pic, « F » la constante de Faraday (96485,4 C), « R » la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), « T » la température (K), « n » le nombre d'électron échangé, « A » l'aire de l'électrode (cm²), « C_0^* » la concentration de l'oxydant (mol.cm⁻³) et « v » la vitesse de balayage du potentiel (V.s⁻¹). Dans le cas des monoamides, eu égard la faible viscosité, le coefficient de diffusion sera faible car la viscosité influence le taux de transfert de masse dans le solvant.

4. Électrolyte support et potentiel de jonction

L'électrolyte support est ajouté à la solution électrolytique soit pour la rendre électriquement conductrice, soit pour éliminer le courant de migration. Typiquement, il permet de contrôler les conditions de réactions en maintenant la force ionique constante et en changeant la structure de la double couche à l'électrode [43][80]. Pour des analyses électrochimiques, l'électrolyte support doit être soluble dans le solvant d'étude et se dissocier en ions pour rendre la solution conductrice, il doit résister à l'oxydation et à la réduction ce qui permet une large fenêtre de potentiel et ne doit pas avoir d'effet sur les réactions se produisant à l'électrode [43]. Dans le cas des monoamides en équilibre avec une solution aqueuse d'acide nitrique, il n'a pas été trouvé d'électrolyte support soluble et stable vis-à-vis de l'acide nitrique.

Les systèmes électrochimiques comprenant des électrodes immergées dans différents électrolytes ne sont pas à l'équilibre car il existe une interface entre ces solutions appelée « jonction liquide » qui est le siège d'un processus de transport de masse conduisant à mélanger les solutés. Si les solutions ne sont pas initialement les mêmes, cette jonction liquide n'est pas à l'équilibre car des flux de masse se produisent continuellement à travers elle. Il existe trois types de jonctions liquides, dont une pour laquelle les deux solutions ne sont pas composées du même électrolyte, ce qui est le cas du système composé par l'électrode de référence ECS et les solutions de monoamides [45].