



Propriétés chimiques d'actinides en amont et en aval du cycle électronucléaire

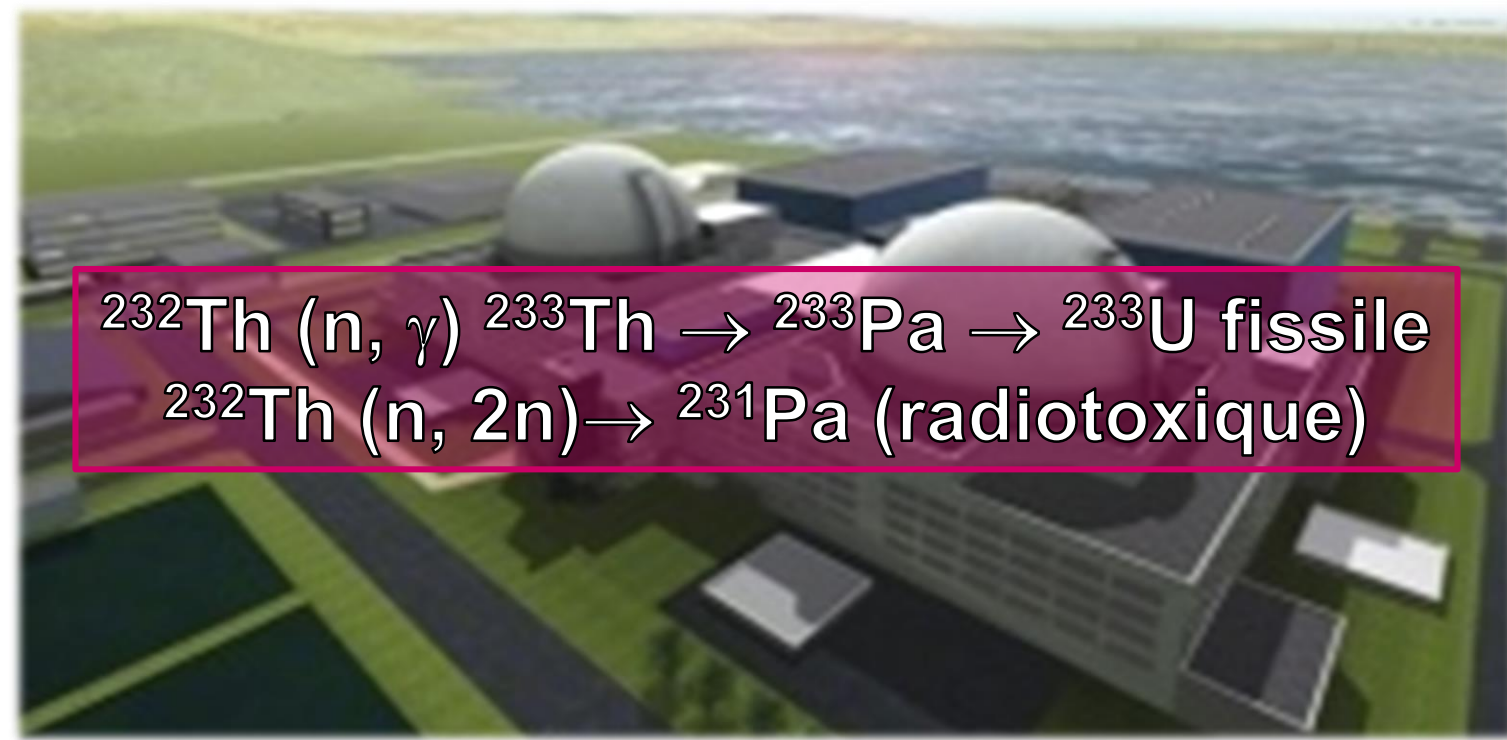
Coralie LUCHINI^{a,b}, Claire LE NAOUR^a, Jean AUPIAIS^b
^aCNRS-IN2P3 Université Paris-Sud, 91406 Orsay, France
^bCEA-DAM-DIF, 91297 Arpajon, France

Introduction

L'isotope ²³¹Pa, descendant de ²³⁵U s'accumule dans les résidus miniers

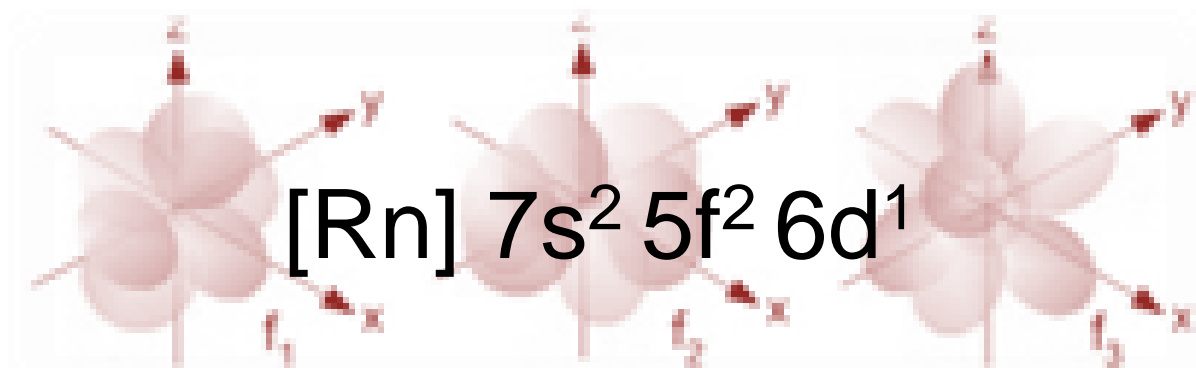


Les isotopes ²³³Pa et ²³¹Pa sont impliqués dans les réacteurs à combustible thorium (Gen IV)



²³²Th (n, γ) → ²³³Th → ²³³Pa → ²³³U fissile
²³²Th (n, 2n) → ²³¹Pa (radiotoxique)

Le protactinium est le premier actinide dont les orbitales 5f sont impliquées dans des liaisons chimiques



Particularités du protactinium en solution

- Degrés d'oxydation le plus stable: +V
- Hydrolyse dès pH = 0 (PaO(OH)²⁺ prédominant en milieu HClO₄ 8 M)
- Sorption sur tout support solide en absence de complexant fort
- Polymérisation (HCl concentré, H₂SO₄ < 4 M)
- Présence ou non d'une liaison **mono-oxo** PaO(C₂O₄)₃³⁻ PaF₇²⁻

Détermination des grandeurs thermodynamiques liées aux équilibres de formation des complexes

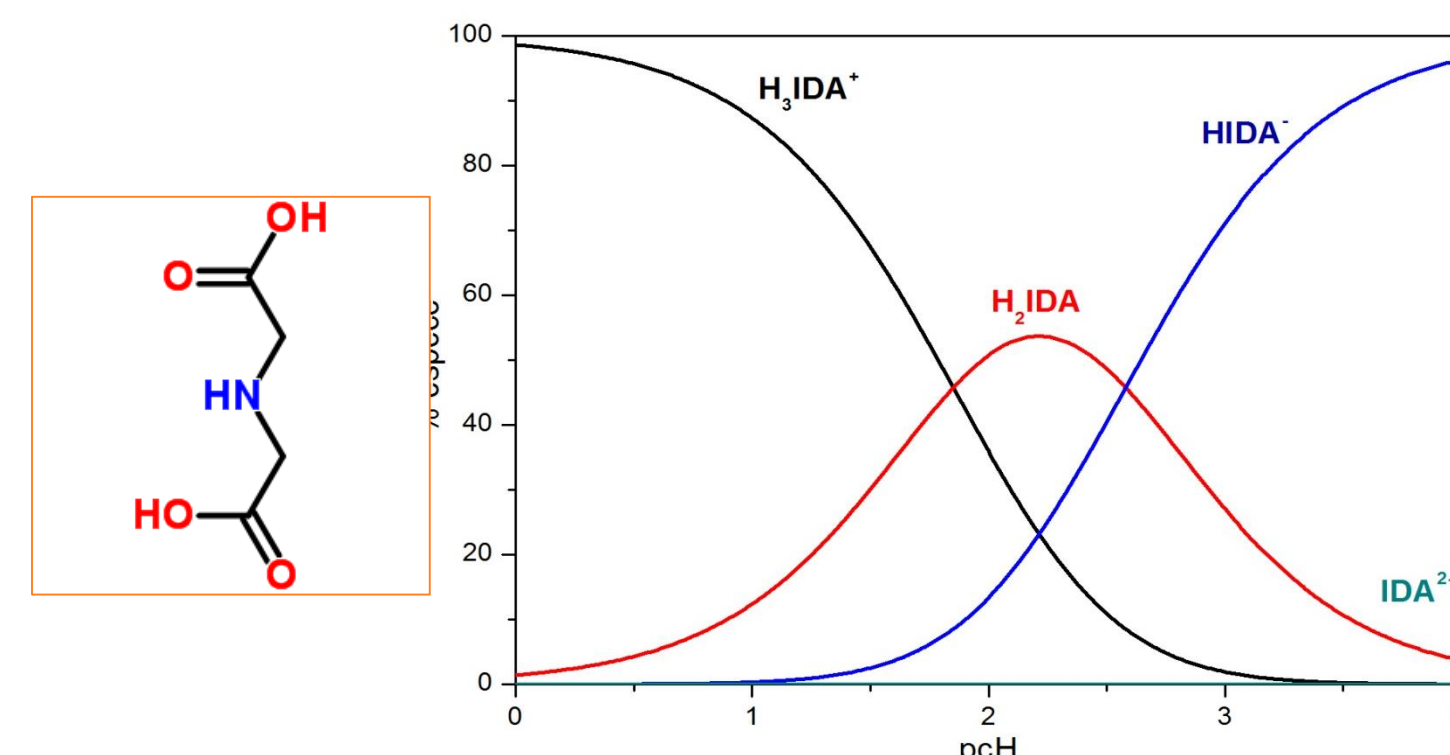
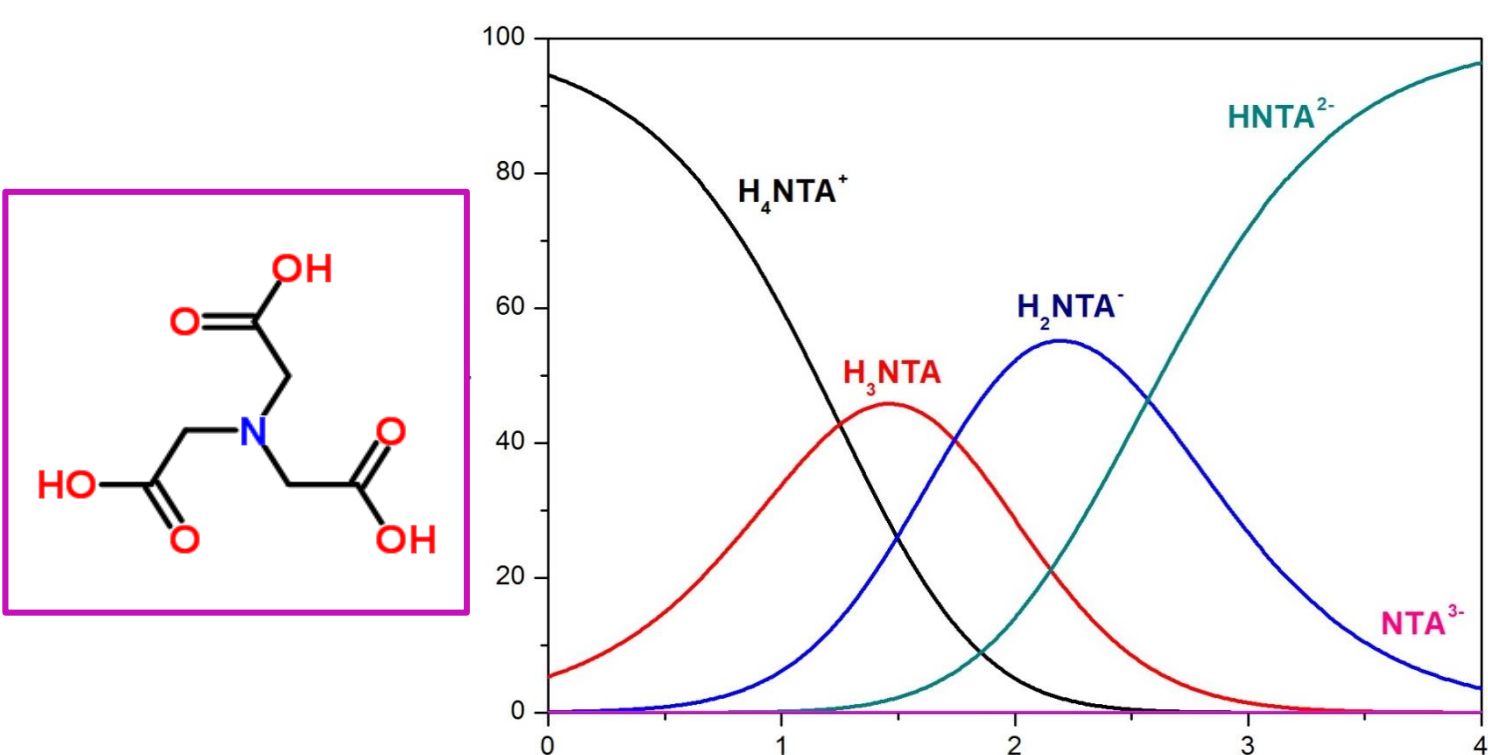
Prédire le comportement migratoire des actinides dans l'environnement et le corps humain

Matériel & Méthodes

Caractéristiques des ligands nitrilotriacétate et iminodiacétate

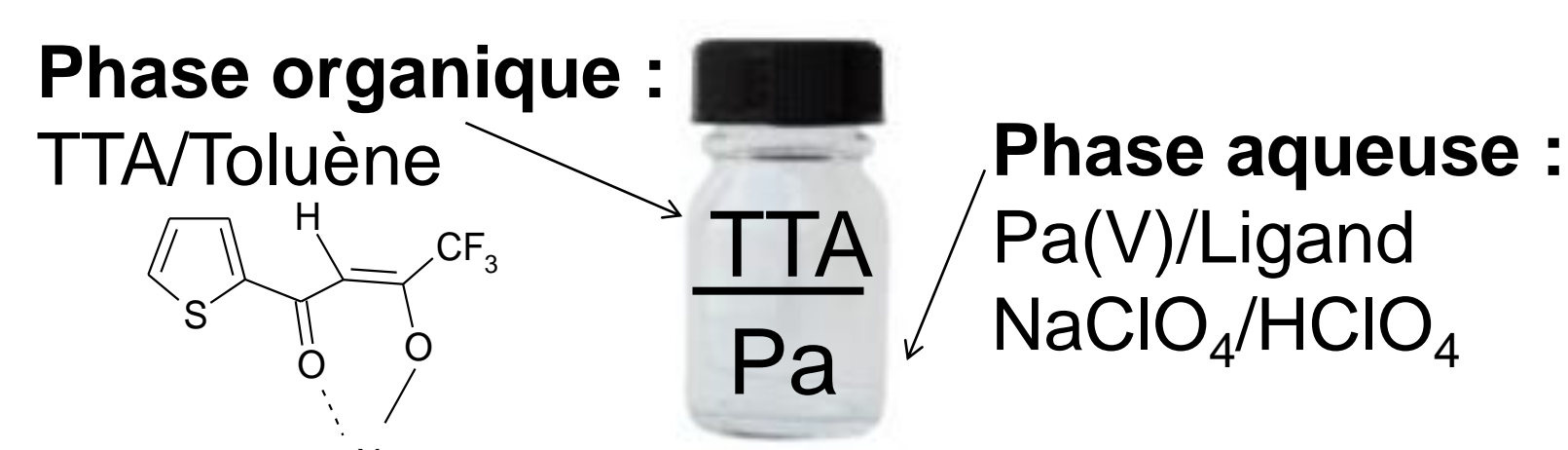
Acide nitrilotriacétique (H₃NTA)
4 K_{ai} (5 espèces)

Acide iminodiacétique (H₂IDA)
3 K_{ai} (4 espèces)

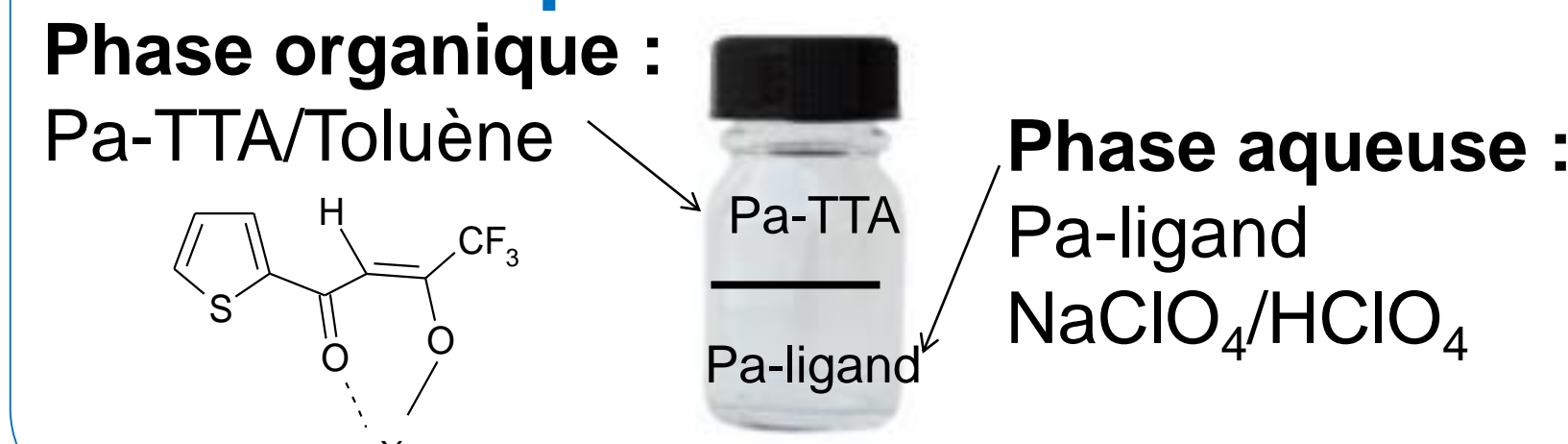


Etude expérimentale par extraction liquide-liquide avec l'isotope ²³³Pa à l'échelle des ultra-traces (C_{Pa} < 10⁻¹⁰M)

Avant contact

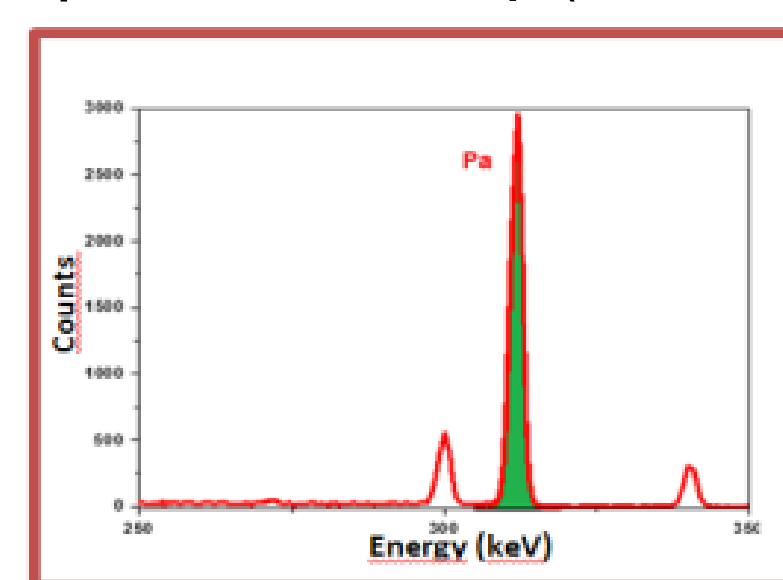


Après contact



- Isotope ²³³Pa: produit par irradiation neutronique de ²³²Th et purifié par chromatographie d'échange d'ions
- Détermination du coefficient de distribution D par spectrométrie γ (311,9 keV)

$$D = \frac{C_{Pa}^{org}}{C_{Pa}^{aq}} = \frac{A_{Pa}^{org}}{A_{Pa}^{aq}}$$



- Détermination de l'ordre maximum des complexes (D = f(Cligand), μ et Θ constants)
- Détermination des constantes de formation conditionnelles par ajustement de (D/D₀-1) avec un polynôme d'ordre 2 pour Pa-NTA et Pa-IDA

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} (\beta_1^{cond} \times C_1 + \beta_2^{cond} \times (C_1)^2)$$

- Détermination des constantes de formation apparentes

$$\beta_1^{app} = \alpha \times \beta_1^{cond}$$

$$\beta_2^{app} = \alpha^2 \times \beta_2^{cond}$$

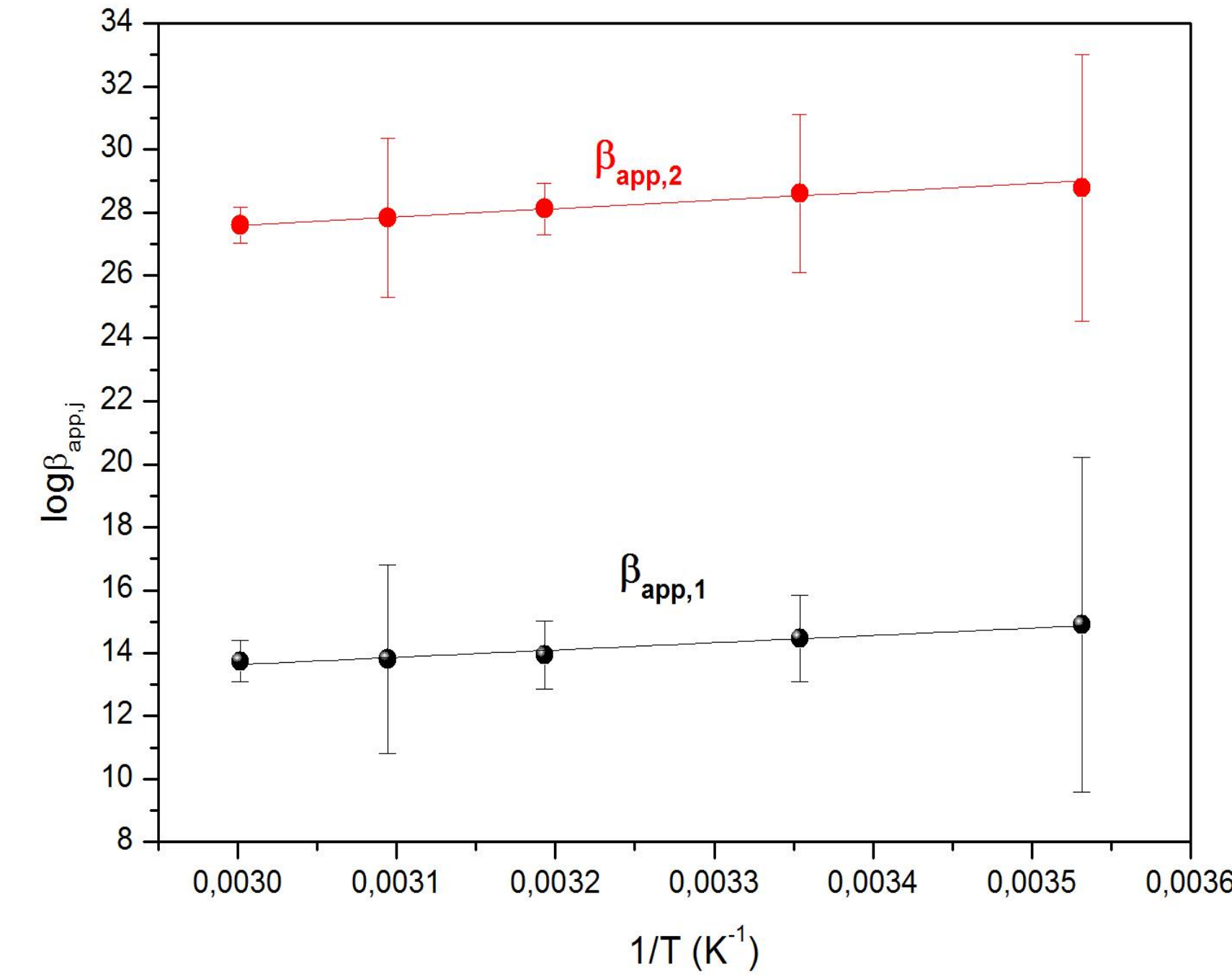
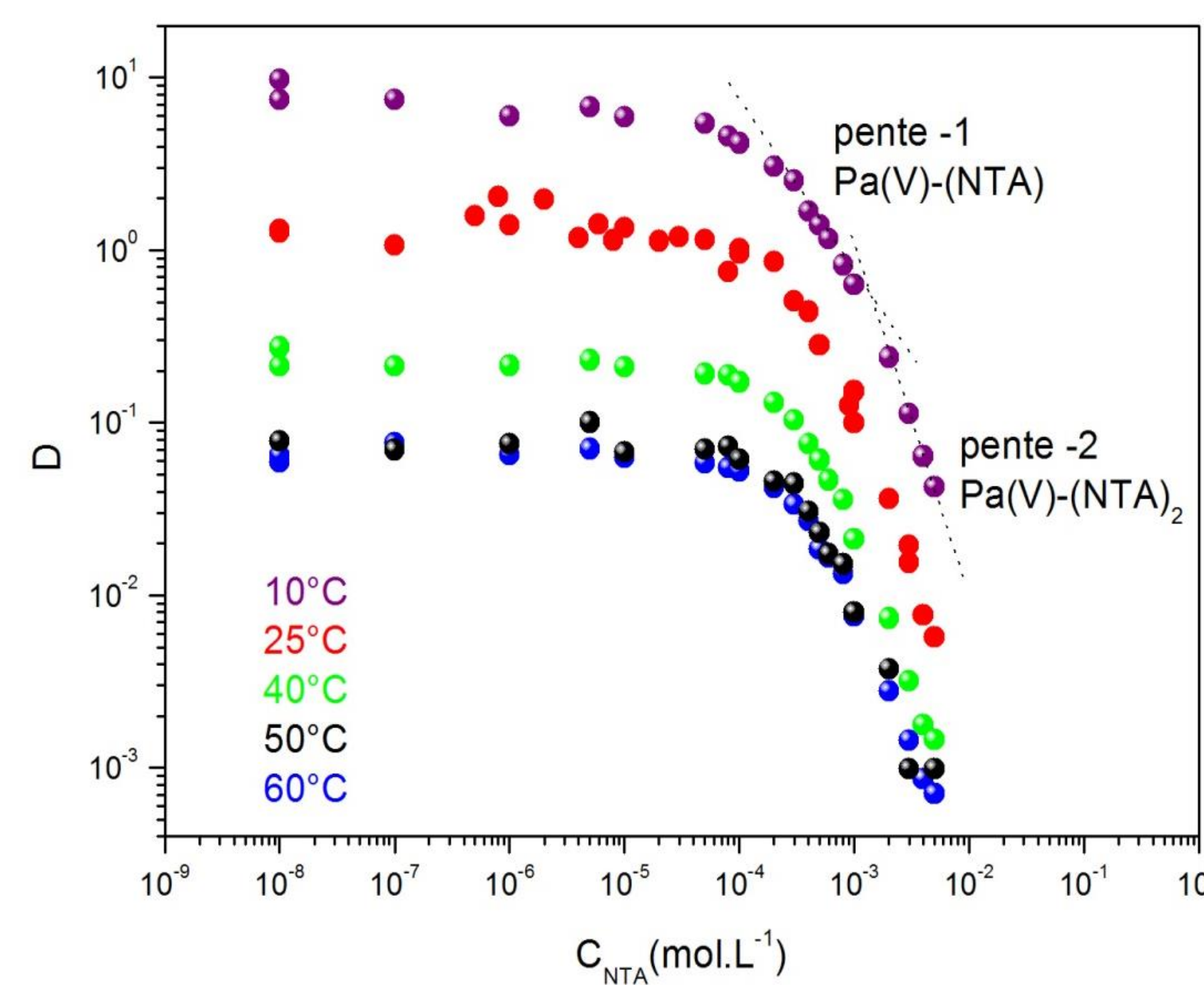
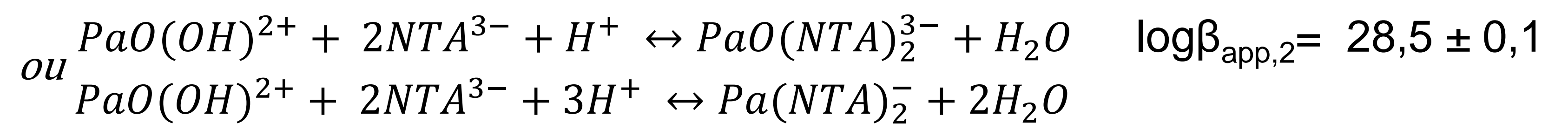
$$\alpha_{NTA^{3-}} = \frac{C_{NTA}}{NTA^{3-}}$$

$$\alpha_{IDA^{2-}} = \frac{C_{IDA}}{IDA^{2-}}$$



Résultats

Acide nitrilotriacétique



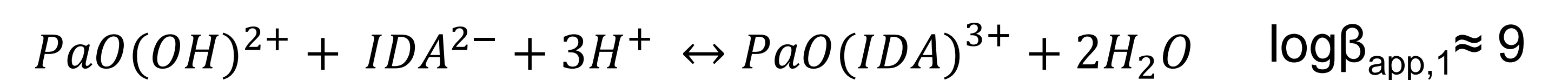
μ = 1 M, [H⁺] = 0,1 M, C_{TTA} = 0,05 M

	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
logβ _{app,1}	-82 ± 29	-44 ± 8	128 ± 28
logβ _{app,2}	163 ± 17	-51 ± 6	376 ± 16

Comparaison avec les autres actinides

- Formation de complexes 1:1 et 1:2 également observés avec les actinides III et IV
- Pa(V) ≠ actinides V et VI

Acide iminodiacétique



	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
logβ _{app,2}	-111 ± 43	-132 ± 12	-70 ± 41

Comparaison avec les autres actinides

- Formation de complexes 1:1 et 1:2 également observés avec les actinides III à VI

Conclusion

Acide nitrilotriacétique

Formation successive de PaO(NTA)⁰ et Pa(NTA)₂⁻
 Réactions de formation **exothermiques** à forte contribution **entropique**

Acide iminodiacétique

Formation successive de PaO(IDA)³⁺ et PaO(IDA)₂⁺

Perspectives

- Etude du système Pa-IDA à compléter
- Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) (distances interatomiques, structures de l'entité An-ligand)
- Calculs DFT (géométrie de coordination de l'actinide dans le complexe)
- Etude par EC-ICP-MS (charge moyenne des complexes d'ordre maximum)

Références

- G. Anderegg, *Inorg. Chim. Acta*, 121, 229 (1986)
 S. Yamada & al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 617 (1976)
 S. Leguay, *Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France* (2012)
 C. Jaussaud, *Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France* (2003)