

# Thèse de Doctorat

**Amaury COSTAGLIOLA**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
**grade de Docteur de l'Université de Nantes**  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale** : Matériaux, Molécules et Matière en Pays de la Loire

**Discipline** : Chimie Organique, Minérale, Industrielle

**Unité de recherche** :

CEA Marcoule – Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse  
Ecole des Mines de Nantes – Laboratoire SUBATECH

**Soutenue le 13 Novembre 2015**

## **Evaluation du comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX**

### **JURY**

Rapporteurs : **Sophie LE CAËR**, Chargé de recherche HDR, CNRS – CEA Saclay  
**Xavier COQUERET**, Professeur, Université de Reims

Examineurs : **Jacques LEBRETON**, Professeur, Université de Nantes  
**Philippe MOISY**, Directeur de recherche, CEA Marcoule  
**James WISHART**, Professeur, Brookhaven National Laboratory (USA)  
**Massoud FATTAHI-VANANI**, Professeur, Université de Nantes

Directeur de Thèse : **Massoud FATTAHI-VANANI**, Professeur, Université de Nantes

Invité(s) : **Laurent VENAULT**, Docteur, CEA Marcoule  
**Nicolas VIGIER**, Docteur, AREVA-NC



# Remerciements

---

Ça y est, au moment où j'écris ces lignes, il est clair que je tire un trait définitif sur ces trois années qui m'ont conduit à la rédaction et la présentation de ces travaux de thèse. Trois années qui ont été enrichissantes sur de multiples plans. Elles m'ont en effet permis de mettre un pied dans le monde extraordinaire de la recherche scientifique. Elles m'ont également permis de découvrir une région fabuleuse de la France, la Provence, qui m'a immédiatement plu. Mais ce que je souhaite souligner avant tout, c'est que la réalisation de ce projet m'a offert la découverte d'un certain nombre de personnes qui méritent clairement mon respect et mes remerciements car elles ont toutes contribué au bon déroulement de ces travaux.

Tout d'abord je souhaite remercier chaleureusement mon encadrement : Massoud Fattahi, mon directeur de thèse qui m'a dès le début accordé toute sa confiance et envers qui je serai toujours redevable ; Laurent Venault, mon co-encadrant qui m'a accompagné au jour le jour durant ces trois années. Je garderai toujours dans un coin de ma tête les séances de manip sur cyclotron qui, bien que fatigants, auront été au final des moments très agréables.

Je tiens également à remercier mes multiples correspondants AREVA : Nicolas Vigier, Stéphanie De Sio, Nathalie Bertrand et Emilie Bossé, qui m'ont permis de mener à bien un projet de recherche académique dans un cadre industriel.

Je souhaite aussi remercier le laboratoire de conversion des actinides et de radiolyse du CEA Marcoule (Aurélié Gauthé, Sylvie Arpigny, Bénédicte Arab-Chapelet, Thibault Delahaye, Eleonore Welcomme, Sébastien Picart, Isabelle Bisel, Marie-Hélène Noiré... ) pour m'avoir accueilli d'aussi belle manière pendant ces trois années.

Il me serait impossible d'oublier de remercier le laboratoire 18 (le meilleur laboratoire d'ATALANTE pour sûr !) : Jérôme Maurin, Jackie Vermeulen et Mireille Guigue. Tous trois m'ont été d'une immense aide à tout moment pendant ma thèse.

Bien sûr, je n'oublie pas l'équipe radiolyse de SUBATECH (Guillaume Blain, le couteau-suisse de l'équipe, Johan Vandendorre pour ses conseils avisés, Mohammad Ghalei et Samuel Noirault) qui m'a toujours bien accueilli lorsque je venais pour les séances d'irradiation au cyclotron ARRONAX.

En parlant de cyclotrons, je tiens à remercier chaleureusement les équipes des cyclotrons ARRONAX et CEMHTI, pour leur soutien technique indispensable.

Je garde bien sûr le meilleur pour la fin. Il me serait inenvisageable de conclure ces remerciements sans faire un clin d'œil à mes compagnons de route, les anciens (ou encore en cours) thésards de Marcoule. Plus que d'être des soutiens lors de ces trois années, ce sont devenus de véritables amis : Sélim Georgette, Guillaume Garaix, Olivia Pêcheur, Jérémy Gaillard, Simon Chapron, Mélina Odorowski, Paul Parant, Sarah Mougnaud, Matthieu Audras, Arnaud Deroche, Elodie Rémy, Anne-Lise Vitart, Jérémy Gracia ainsi que les membres de l'association AISTHER.

Enfin, je me dois de remercier ma famille et mes amis qui m'ont permis dès que nécessaire de sortir du monde de la thèse et ont contribué pour une grande part à la réussite de ce projet.

# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	7
Références.....	11
<b>Chapitre 1 - Etat de l'art</b> .....	13
1 Généralités sur le retraitement du combustible nucléaire.....	15
2 Propriétés chimiques des oximes.....	21
3 La radiolyse dans le retraitement des combustibles nucléaires.....	31
4 Conclusion.....	49
5 Références.....	50
<b>Chapitre 2 - Méthodologie et techniques analytiques</b> .....	57
1 Suivi cinétique de réduction des actinides par la butyraldoxime .....	59
2 Irradiation en cyclotron .....	61
3 Techniques analytiques .....	68
4 Conclusion.....	74
5 Références.....	75
<b>Chapitre 3 - Influence de la butyraldoxime sur le comportement redox de Pu(+IV) et de Np(+VI)</b> .....	77
1 Introduction.....	79
2 Réduction du plutonium (+IV) en milieu acide nitrique.....	80
3 Réduction du neptunium (+VI).....	92
4 Conclusion.....	101
5 Références.....	103
<b>Chapitre 4 - Comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime en phase aqueuse</b> .....	105
1 Introduction.....	107
2 Système eau - butyraldoxime.....	108
3 Système eau - acide nitrique - butyraldoxime.....	125
4 Conclusion.....	145
5 Références.....	147

<b>Chapitre 5 - Comportement sous rayonnement alpha de solutions de butyraldoxime en milieu organique</b> .....	150
1 Introduction.....	151
2 Stabilité radiolytique de la butyraldoxime en milieu organique.....	152
3 Produits de radiolyse en milieu organique.....	155
4 Conclusion.....	175
5 Références.....	177
<b>Conclusion générale</b> .....	181
<b>Annexe 1 : Interaction rayonnement-matière</b> .....	185
1 Particules chargées .....	185
2 Photons .....	189
3 Références.....	194
<b>Annexe 2 : Radiolyse de l'eau</b> .....	195
Références.....	197
<b>Annexe 3 : Réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime en milieu acide nitrique</b> .....	199
1 Bilan de la littérature.....	199
2 Vérification de la loi cinétique de pseudo premier ordre .....	199
3 Influence de la concentration d'acide nitrique .....	201
4 Influence de la concentration d'ions nitrate .....	203
5 Influence de la force ionique.....	203
6 Références.....	204
<b>Annexe 4 : Analyse des oxydes d'azote par spectrométrie infra-rouge</b> .....	205
1 Introduction.....	205
2 Dispositif expérimental.....	207
3 Résultats et discussion .....	209
4 Conclusion.....	215
5 Références.....	216
<b>Table des figures</b> .....	217
<b>Table des tableaux</b> .....	225

# Introduction générale

Le parc électro-nucléaire français comprend 58 réacteurs, d'une puissance totalisant 60 GWe, produisant 410 TWh par an, et couvrant 75% des besoins du pays en électricité [1]. Le combustible nucléaire est constitué d'oxyde d'uranium enrichi en  $^{235}\text{U}$  ou d'un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium (MOx). (Fig. 1)

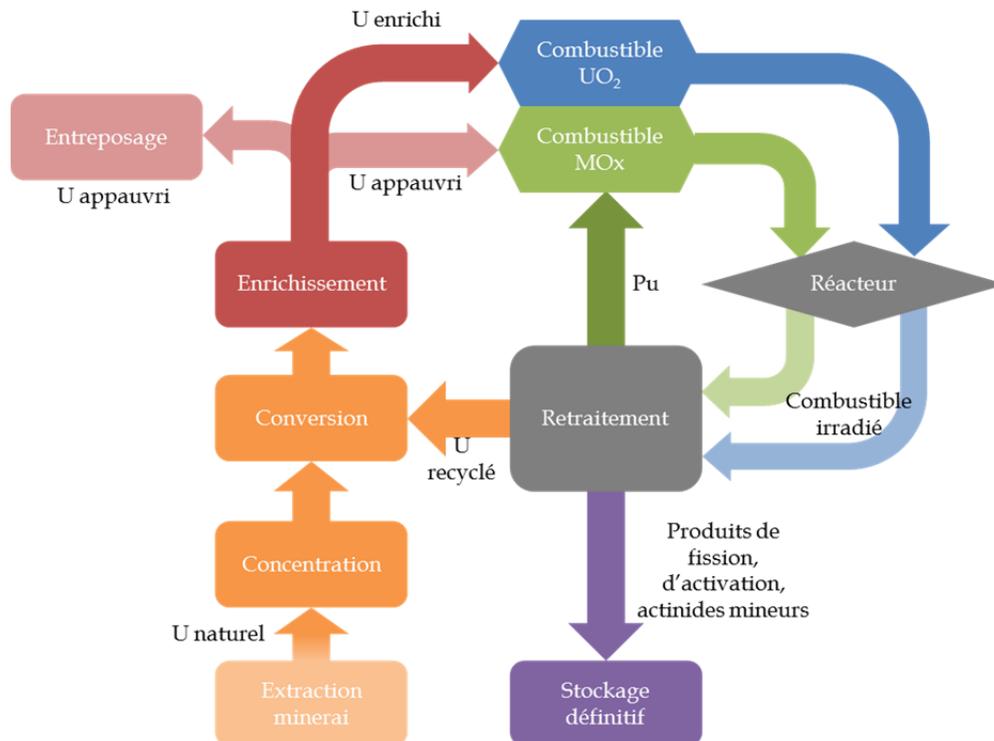


Fig. 1 : Schéma simplifié du cycle du combustible nucléaire [2]

Après trois ans d'utilisation dans une centrale, le rendement neutronique de fission du combustible devient insuffisant. Le taux d'uranium enrichi est en effet inférieur à 1%. Divers produits de fission et transuraniens sont produits (Fig. 2). Toutefois, certaines espèces présentes dans le combustible utilisé sont susceptibles d'être réutilisées en tant que combustible comme l'uranium 235 et le plutonium 239. Par ailleurs, les différents constituants de ce mélange possèdent une radiotoxicité très différente [3]. Pour un recyclage des matières valorisables et une gestion des déchets efficace à long terme, il est donc nécessaire de séparer au mieux les différents constituants du combustible irradié.

Lors du séjour des combustibles en réacteur, suite à des réactions de capture neutronique, des actinides sont créés en faibles proportions, majoritairement du plutonium, ainsi que du neptunium, de l'américium, du curium... Ces éléments, principalement émetteurs alpha, peuvent être hautement radioactifs ou posséder des périodes très longues. Enfin, les neutrons dégagés par la fission des noyaux d'uranium peuvent provoquer l'activation de certains constituants de l'assemblage combustible ou du cœur de réacteur, formant les produits d'activation.

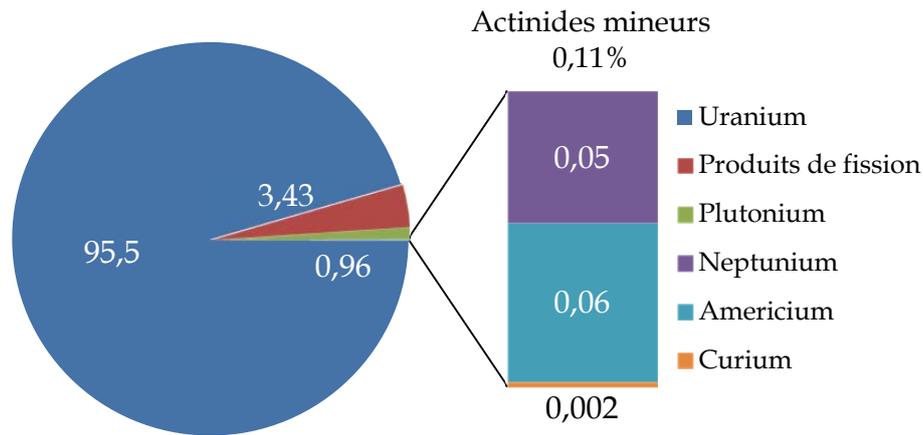


Fig. 2 : Composition d'un combustible  $\text{UO}_2$  enrichi à 3,2% en  $^{235}\text{U}$  irradié en réacteur REP, 33 MWj/kgU. [4]

Le combustible irradié est alors traité selon un procédé chimique appelé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) pour séparer ses différents constituants. Les produits de fission et les actinides mineurs, après séparation, sont actuellement vitrifiés et considérés comme des déchets nucléaires ultimes. L'uranium appauvri est en partie réinjecté dans le cycle avec le plutonium pour la fabrication de combustibles MOx, déjà mis en œuvre dans 20 des 58 centrales françaises. L'autre part de l'uranium est entreposée en vue d'une utilisation future dans les réacteurs de nouvelle génération comme les réacteurs à neutrons rapides. L'évolution de la nature des combustibles (MOx, combustibles pour réacteurs à neutrons rapides) conduit à former de plus en plus de transuraniens, en particulier du  $^{238}\text{Pu}$  lors du séjour en réacteur. En effet, la fission des radionucléides contenus dans ces combustibles est favorisée. Il y a donc davantage de neutrons émis lors du séjour du combustible en réacteur, augmentant la probabilité de former des produits résultant de captures neutroniques.

Le procédé PUREX est fondé sur l'extraction liquide-liquide des constituants du mélange combustible par un solvant organique, le phosphate de tri-n-butyle (TBP). Cette extraction doit être sélective pour pouvoir assurer une séparation efficace des différents constituants. Dans un premier temps, le combustible utilisé est dissout dans une solution d'acide nitrique concentré pour séparer la gaine du combustible des éléments constitutifs de ce dernier. Une fois tous les éléments dissouts en milieu acide nitrique, il est nécessaire de contrôler leur degré d'oxydation pour orienter leur extraction potentielle par le TBP. En effet, ce dernier présente une capacité d'extraction sélective envers les degrés d'oxydation (+VI) et (+IV) par rapport aux degrés d'oxydation (+III) et (+V). L'uranium et le plutonium, stabilisés majoritairement aux degrés d'oxydation (+VI) et (+IV) respectivement dans les solutions concentrées d'acide nitrique, sont alors séparés du reste des espèces (produits de fission et actinides mineurs). La stratégie de séparation U/Pu repose ensuite sur le maintien de ces deux espèces aux degrés d'oxydation U(+VI) et Pu(+III). Cette opération nécessite donc l'utilisation d'un réducteur, notamment U(+IV), pour réduire Pu(+IV) en Pu(+III), et d'un agent anti-nitreux, le nitrate d'hydrazinium ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ). Le rôle de ce dernier est d'empêcher l'accumulation en milieu acide nitrique d'acide nitreux, provenant notamment

de la radiolyse de l'acide nitrique. L'acide nitreux est gênant dans le processus de retraitement du combustible puisqu'il oxyde Pu(+III) en Pu(+IV) et U(+IV) en U(+VI), limitant l'efficacité de la séparation de ces deux éléments. L'utilisation de nitrate d'hydrazinium, qui réagit rapidement avec  $\text{HNO}_2$ , est actuellement indispensable au bon fonctionnement du procédé PUREX.

Cependant, depuis 2007 la directive européenne REACH impose aux industriels une évaluation des impacts toxicologiques des produits qu'ils utilisent. Ainsi, le nitrate d'hydrazinium a été classé comme composé CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) et son utilisation risque d'être interdite dans les années à venir. De plus, le nitrate d'hydrazinium reste toujours en phase aqueuse lors des étapes de séparation U-Pu du procédé PUREX. Une ré-oxydation partielle du Pu(+III) se déroule donc à l'interface entre la phase aqueuse et la phase organique [5], conduisant à une surconsommation d'U(+IV), agent réducteur du Pu(+IV). L'acide nitreux est en effet extractible en phase organique par le TBP [6,7]. Des recherches ont donc débuté pour identifier des substituants possibles au nitrate d'hydrazinium comme agent anti-nitreux [8]. Certains composés se sont révélés extrêmement prometteurs car ils possèdent la propriété d'être extraits en phase organique pour consommer l'acide nitreux présent dans cette phase, à l'inverse du nitrate d'hydrazinium. Une étude préliminaire a permis d'isoler une famille de composés, les oximes, et en particulier la butyraldoxime (Fig. 3)

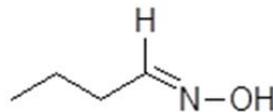


Fig. 3 : Formule chimique de la butyraldoxime

Cependant, pour s'assurer de la compatibilité de ce composé avec le procédé de retraitement, il faut vérifier la stabilité chimique et radiolytique de la butyraldoxime dans les différentes étapes. En effet, au contact des actinides présents en solution, les substituants au nitrate d'hydrazinium risquent d'être sujets à la radiolyse, en particulier due aux rayonnements  $\alpha$  émis par ces éléments. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer une étude de la radiolyse de ces composés pour pouvoir identifier les produits de dégradation formés et ainsi étudier leur impact potentiel sur la chimie des actinides en solution.

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les interactions redox entre la butyraldoxime et les actinides en minimisant l'impact de la radiolyse. Puis, il convient d'étudier la stabilité de la butyraldoxime sous rayonnement  $\alpha$ . La mesure du rendement de dégradation G(-oxime) dans les différents milieux représentatifs du procédé est alors le premier résultat expérimental attendu. Parallèlement, l'identification et la quantification de différents produits de dégradation ont été menées. Il convient alors de distinguer deux types de produits :

- Les produits de dégradation directement liés à la présence de butyraldoxime dans le milieu. Ces composés donnent une information directe sur les modes de transformation de la butyraldoxime lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement ionisant.

- Les produits de dégradation issus de la radiolyse du milieu chimique de référence, sans butyraldoxime. Dans ce cas, une information indirecte est recherchée en considérant l'impact que la butyraldoxime induit sur les rendements de formation de ces composés.

Pour cela, l'accent a été mis sur l'irradiation d'échantillons par voie externe en mettant à profit les faisceaux d'hélions ( $^4\text{He}^{2+}$ ) fournis par deux cyclotrons : celui du CEMHTI (CNRS) à Orléans, et celui d'ARRONAX à Nantes. En effet, l'autre solution envisagée est l'irradiation interne avec des échantillons contenant un radionucléide émetteur  $\alpha$  comme le plutonium. Cependant, cette méthode impose diverses contraintes (domaine d'acidité limité, débit de dose faible...). De plus, il serait extrêmement délicat de découpler les effets chimiques des effets radiolytiques car la butyraldoxime réagit par des réactions d'oxydo-réduction avec le plutonium (+IV).

Le mémoire de thèse s'articule donc autour de cinq grandes parties :

- La première partie dresse l'état de l'art des principales réactions mises en jeu lors du retraitement du combustible dans l'étape de séparation U/Pu. Les principales propriétés chimiques des oximes sont également répertoriées, de même que les mécanismes de la radiolyse de l'eau, de l'acide nitrique et du milieu dodécane - TBP.
- Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre durant cette thèse sont ensuite présentées. L'accent sera notamment mis sur le protocole d'irradiation des solutions dans les installations type cyclotron et sur les différentes méthodes d'analyse associées à la détermination des rendements radiolytiques de disparition ou de formation des espèces chimiques.
- Les interactions chimiques entre la butyraldoxime et les actinides, en insistant sur la réduction du Pu(+IV) et du Np(+VI), constituent la troisième partie du document.
- Le chapitre suivant s'intéresse au comportement des phases aqueuses de butyraldoxime soumises à un faisceau d'hélions. Il conviendra alors de distinguer les phases eau - butyraldoxime et eau - acide nitrique - butyraldoxime.
- Enfin, le dernier chapitre couvre les premières études effectuées sur le comportement sous faisceau d'hélions des solutions de butyraldoxime en phase organique. L'accent est mis sur les produits gazeux formés et sur la production d'acide nitreux.
- La dernière partie du mémoire de thèse permettra finalement de dresser une conclusion des différents résultats obtenus et de proposer des perspectives.

## Références

1. H. Masson, M.-F. Debreuille, and J.-M. Gras, *Comptes Rendus Chimie* **7**, 1227 (2004).
2. J.-M. Gras, *Techniques de L'ingénieur BN3500*, (2010).
3. G. Adlys, in *International Symposium on Biomedical Engineering and Medical Physics, 10-12 October, 2012, Riga, Latvia*, edited by Y. Dekhtyar, A. Katashev, and L. Lancere (Springer Berlin Heidelberg, 2013), pp. 213–216.
4. J. Prawitz and J. Rydberg, *Acta Chem. Scand.* **12**, 377 (1958).
5. Y.-K. Sze, L. J. Clegg, A. F. Gerwing, and G. R. Grant, *Nucl. Technol.* **56**, 527 (1982).
6. D. Gourisse and A. Gautier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 839 (1969).
7. G. Uchiyama, S. Hotoku, and S. Fujine, *Solvent. Extr. Ion Exch.* **16**, 1177 (1998).
8. V. I. Marchenko, K. N. Dvoeglazov, and V. I. Volk, *Radiochemistry* **51**, 329 (2009).



# Chapitre 1 - Etat de l'art

---

1	Généralités sur le retraitement du combustible nucléaire.....	15
1.1	Principe .....	15
1.2	Chimie du retraitement .....	16
1.2.1	L'acide nitrique .....	16
1.2.2	Chimie des actinides en milieu acide nitrique .....	17
1.2.2.1	Le plutonium.....	17
1.2.2.2	L'uranium .....	18
1.2.2.3	Le neptunium.....	19
1.3	Influence de l'acide nitreux en phase organique .....	20
2	Propriétés chimiques des oximes .....	21
2.1	Réaction avec l'acide nitreux .....	21
2.1.1	Réaction en milieu acide.....	21
2.1.2	Réaction en milieu organique .....	23
2.2	Réactions redox avec les actinides .....	24
2.2.1	Réactions en phase aqueuse.....	24
2.2.1.1	Réduction de Np(+VI) .....	24
2.2.1.2	Réduction de Pu(+IV) .....	26
2.2.2	Réactions en phase organique .....	27
2.2.2.1	Réduction de Np(+VI) .....	27
2.2.2.2	Réduction de Pu(+IV) .....	28
2.3	Autres réactions .....	29
3	La radiolyse dans le retraitement du combustible nucléaire .....	31
3.1	Interaction rayonnement-matière .....	31
3.1.1	Interaction des particules chargées lourdes [83-87].....	31
3.1.2	Trace d'une particule dans la matière [86-89].....	33
3.2	Radiolyse en phase aqueuse .....	34
3.2.1	Notion de rendement radiolytique [90].....	34
3.2.2	Radiolyse de l'eau.....	34
3.2.3	Influence de l'acidité sur les rendements radiolytiques.....	35

3.2.4	Influence du TEL sur les rendements radiolytiques.....	35
3.2.5	Influence de capteurs chimiques.....	36
3.2.6	Influence de l'acide nitrique.....	37
3.2.6.1	Production d'acide nitreux.....	37
3.2.6.2	Influence sur le peroxyde d'hydrogène .....	38
3.2.6.3	Influence de l'acide nitrique sur la production de H <sub>2</sub> .....	39
3.3	Radiolyse en phase organique .....	40
3.3.1	Radiolyse des hydrocarbures.....	40
3.3.1.1	Schéma général .....	40
3.3.1.2	Production de dihydrogène et de méthane .....	42
3.3.2	Radiolyse du système TBP 30% vol./dodécane .....	45
3.4	Radiolyse des oximes .....	48
4	Conclusion.....	49
5	Références.....	50

# 1 Généralités sur le retraitement du combustible nucléaire

## 1.1 Principe

Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) de retraitement des combustibles nucléaires irradiés met en œuvre une séparation par extraction liquide-liquide au moyen d'un extractant spécifique, le phosphate de tri-n-butyle (TBP). Ce dernier présente une affinité particulière pour les degrés d'oxydation +IV et +VI des actinides qu'il permet ainsi d'extraire sous forme de complexes nitrato, et ainsi, les séparer de la majorité des produits de fission.

Pour permettre la séparation des différents éléments constitutifs du combustible nucléaire, le procédé PUREX se propose d'opérer selon le schéma général suivant : (Fig. 4)

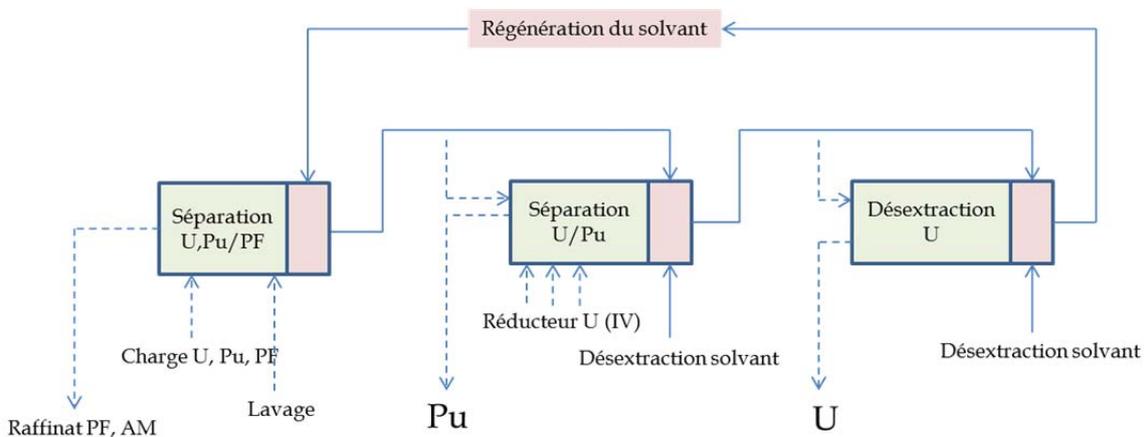
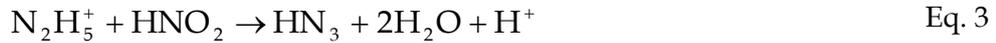
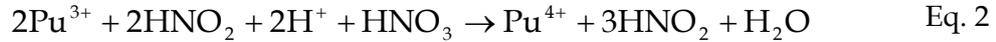


Fig. 4 : Schéma simplifié du procédé PUREX. PF = Produits de fission, AM = Actinides mineurs (Np, Am, Cm).

Après dissolution du combustible dans les dissolvants rotatifs, un mélange d'uranium, de plutonium, de produits de fission et d'actinides mineurs se trouve en solution dans de l'acide nitrique 3 M. La mise en contact de cette phase avec du TBP à 30 % en volume dans un diluant aliphatique, le TPH (Tetrapropylène hydrogéné), un mélange d'hydrocarbures dont la chaîne carbonée varie de 8 à 12 atomes de carbone, constitue la première phase du procédé PUREX au cours de laquelle l'uranium et le plutonium sont séparés du reste des constituants de la solution de dissolution. Cette séparation est rendue possible grâce à la sélectivité du TBP pour les degrés d'oxydation +VI et +IV des actinides. En effet, dans les conditions du procédé ( $[\text{HNO}_3]=3 \text{ mol.L}^{-1}$ ), le plutonium se trouve au degré d'oxydation +IV et l'uranium au degré d'oxydation +VI, alors que tous les autres constituants se trouvent à des degrés d'oxydation moins favorables à une extraction par le TBP. Dans la deuxième étape, le plutonium est réextrait en phase aqueuse en jouant sur les conditions expérimentales permettant de réduire celui-ci au degré d'oxydation +III, non extractible par le TBP. Cette opération est réalisée à faible acidité ( $[\text{HNO}_3]\sim 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et température modérée ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) en utilisant l'uranium (+IV) réducteur du plutonium (+IV) (Eq. 1). La présence d'acide nitreux en milieu acide nitrique induit une réoxydation du plutonium (+III) en plutonium (+IV) (Eq. 2). L'emploi d'un agent anti-nitreux, c'est-à-dire. un composé chimique réagissant

rapidement avec l'acide nitreux, comme le nitrate d'hydrazinium (Eq. 3), est nécessaire pour stabiliser Pu(+III).



## 1.2 Chimie du retraitement

### 1.2.1 L'acide nitrique

L'acide nitrique est instable thermodynamiquement. Il se décompose lentement en peroxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) [1] (Eq. 4) qui dismute alors rapidement en acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) et en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (Eq. 5) :



L'acide nitreux est également connu pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) éventuellement présent en solution aqueuse. En milieu acide, les deux espèces réagissent selon l'équation (Eq. 6) : [2]

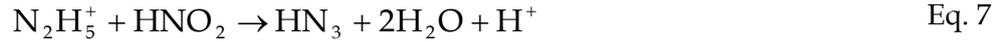


La constante de vitesse de cette réaction dépend de l'acidité du milieu. Le Tab. 1 regroupe les valeurs de ces constantes pour une large gamme d'acidité.

[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Constante cinétique	Référence
(2 - 5) × 10 <sup>-5</sup>	4000 (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	[3]
< 10 <sup>-4</sup>	4600 (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	[2]
10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-2</sup>	3000 (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	[4]
1,0	2500 (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	[5]
2,0	7500 (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	[6]
3,0	12000 (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	[6]

Tab. 1 : Constantes de vitesse de réaction entre l'acide nitreux et le peroxyde d'hydrogène.

Comme spécifié dans le paragraphe précédent, la présence d'acide nitreux en milieu acide nitrique perturbe la séparation U/Pu. En effet,  $\text{HNO}_2$  agit comme oxydant de Pu(+III). Pour permettre la stabilisation de Pu(+III), un agent anti-nitreux est ajouté. Actuellement, il s'agit du nitrate d'hydrazinium ( $\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{NO}_3^-$ ) qui réduit  $\text{HNO}_2$  par la réaction [7] très rapide (Eq. 7) :



En supposant que cette réaction est un acte élémentaire, la loi cinétique associée est (Eq. 8): [8,9]

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k[\text{HNO}_2][\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad \text{Eq. 8}$$

avec  $k=1,1 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [8]. L'acide hydrazoïque formé au cours de la réaction précédente réagit à son tour avec l'acide nitreux en excès pour former du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (Eq. 9) : [10]



$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k[\text{HNO}_2][\text{HN}_3] \quad \text{Eq. 10}$$

La cinétique de cette réaction (Eq. 10) est légèrement plus lente que la précédente,  $k=1,3 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [10].

## 1.2.2 Chimie des actinides en milieu acide nitrique

### 1.2.2.1 Le plutonium

Le plutonium possède une grande variété de degrés d'oxydation en solution aqueuse d'acide nitrique (Fig. 5). Les degrés d'oxydation les plus stables dans ce milieu sont Pu(+IV) et Pu(+VI).

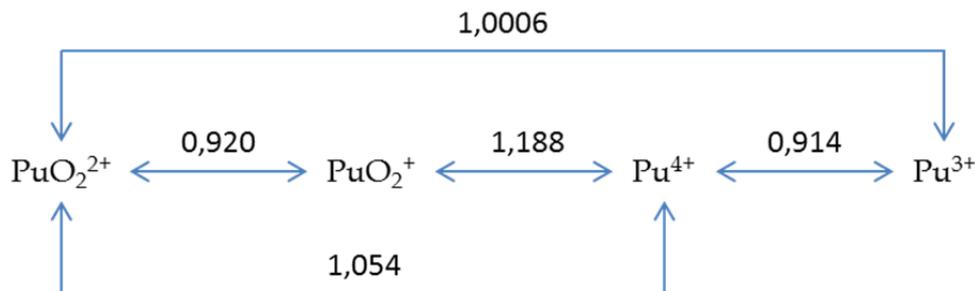


Fig. 5 : Potentiels redox (V/ENH) des couples du plutonium à  $25^\circ\text{C}$  dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [11]

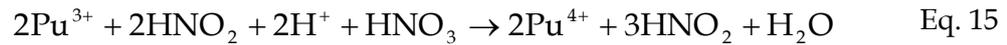
Le plutonium (+III) est instable en milieu acide nitrique en présence d'acide nitreux. Il s'oxyde en plutonium (+IV) en formant de l'acide nitreux (Eq. 11) : [12]



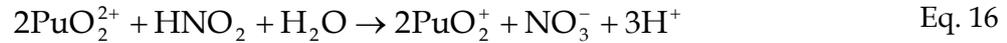
Le plutonium (+III) subit, en plus de l'oxydation par l'acide nitrique (Eq. 11), une oxydation par l'acide nitreux. Il s'agit d'une réaction auto-catalytique, c'est-à-dire que l'acide nitreux consommé lors de celle-ci est régénéré à la dernière étape du mécanisme (Eq. 12 à Eq. 14) : [13]



Ainsi,  $\text{HNO}_2$  n'est pas directement l'espèce qui oxyde  $\text{Pu}(+III)$ . Il s'agit en fait du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) formé par l'équilibre rapide de  $\text{HNO}_2$  (Eq. 12). L'étape d'oxydation de  $\text{Pu}(+III)$  par  $\text{NO}_2$  est l'étape limitante. Le bilan global est décrit par la réaction (Eq. 15) :



L'acide nitreux a également comme propriété d'être réducteur de  $\text{Pu}(+VI)$  (Eq. 16): [14]

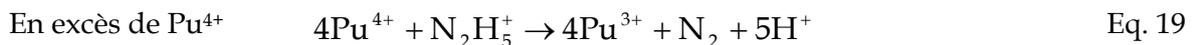


L'uranium (+IV) s'est rapidement imposé comme un réducteur performant pour  $\text{Pu}(+IV)$  dans le procédé PUREX (Eq. 17) : [15-19]



En effet, l'utilisation d'uranium (+IV) n'introduit pas de nouveau composé chimique dans le milieu de retraitement. L'oxydation d' $\text{U}(+IV)$  par  $\text{Pu}(+IV)$  forme de l'uranium (+VI) qui est ensuite extrait par le TBP.

L'hydrazine a l'avantage d'être également un réducteur de  $\text{Pu}(+IV)$  [20]. La stoechiométrie de la réaction diffère en excès d'hydrazine (Eq. 18) ou en excès de plutonium (Eq. 19) :



### 1.2.2.2 L'uranium

Le degré d'oxydation le plus stable de l'uranium en solution d'acide nitrique est  $\text{U}(+VI)$ . L'uranium (+IV) est stable dans un milieu dépourvu d'agent oxydant. En revanche,  $\text{U}(+IV)$  subit une oxydation lente par le milieu acide nitrique selon la réaction (Eq. 20) :



L'acide nitreux produit par la réaction oxyde également l'uranium (+IV), ce qui fait de l'oxydation de  $\text{U}(+IV)$  en milieu acide nitrique une réaction autocatalytique (Eq. 21-Eq. 22) : [22]

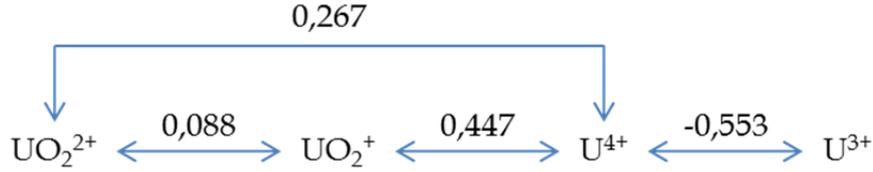


Fig. 6 : Potentiels redox (V/ENH) des couples de l'uranium à 25°C en milieu acide [21]

A l'instar de Pu(+IV), U(+IV) peut être stabilisé en solution d'acide nitrique par ajout de nitrate d'hydrazinium.

### 1.2.2.3 Le neptunium

Les degrés d'oxydation les plus stables en milieu acide nitrique sont Np(+V) et Np(+VI). En milieu modérément acide, la forme prédominante est Np<sup>+v</sup>. En absence de nitrate d'hydrazinium, Np(+IV) est instable en milieu acide nitrique et peut s'oxyder en Np(VI) selon les réactions (Eq. 23-Eq. 24) avec l'acide nitrique et l'acide nitreux [23] :

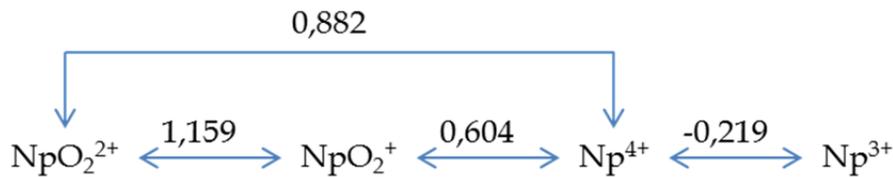
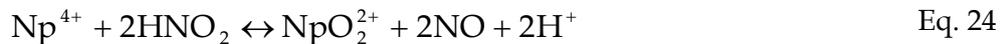
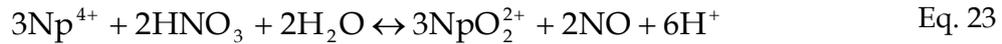
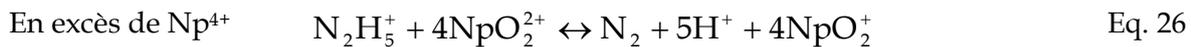
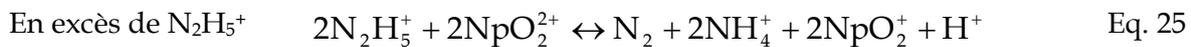


Fig. 7 : Potentiels redox (V/ENH) des couples du neptunium à 25°C en milieu acide [21]

En présence de nitrate d'hydrazinium, le neptunium (+VI) est réduit selon les réactions (Eq. 25-Eq. 26) : [24]



Le Tab. 2 récapitule la stabilité des différents degrés d'oxydation des trois actinides considérés en milieu acide nitrique. Les degrés d'oxydation stables de ces trois composés dans ce milieu sont U(+VI), Np(+V), Np(+VI), Pu(+IV) et Pu(+VI). Les produits de fission et actinides mineurs, quant-à-eux sont stabilisés au degré d'oxydation (+III) majoritairement.

Degré d'oxydation	U	Np	Pu
<b>+III</b>	Instable (oxydation)	Instable (oxydation)	Stable avec anti-nitreux
<b>+IV</b>	Stable avec anti-nitreux	Stable avec anti-nitreux	Stable
<b>+V</b>	Instable (dismutation)	Stable	Instable (dismutation)
<b>+VI</b>	Stable	Stable	Stable

Tab. 2 : Stabilité des différents degrés d'oxydation de l'uranium, du plutonium et du neptunium en milieu acide nitrique

### 1.3 Influence de l'acide nitreux en phase organique

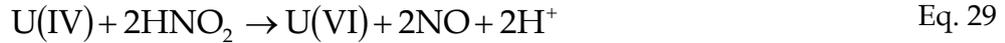
L'acide nitreux est extrait en phase organique par le phosphate de tributyle selon (Eq. 27) : [25]



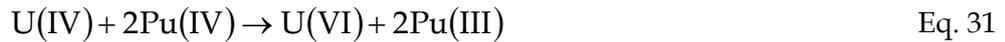
Des coefficients de distribution de l'acide nitreux entre une phase aqueuse d'acide nitrique et la phase organique ont été mesurés. Uchiyama *et al* [26] ont montré que pour un système d'extraction TBP 30% / dodécane à partir d'une phase aqueuse d'acide nitrique 2,4 mol.L<sup>-1</sup>, le coefficient de distribution de l'acide nitreux est indépendant de sa concentration et vaut environ  $D_{\text{HNO}_2} = 10$ . Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les coefficients de distribution du nitrate d'uranyle lors d'une extraction par du TBP à 19 % vol. dans le dodécane [27-29]. Le plutonium (+III) peut donc être ré-oxydé à l'interface entre la phase aqueuse et la phase organique par l'acide nitreux extrait. Sze *et al* [30] ont observé que des pertes en plutonium allant de 12 à 17 % pouvaient s'opérer dans les mélangeurs décanteurs par le fait que Pu(+III) est oxydé en Pu(+IV) en phase organique. Cela provient du fait que le nitrate d'hydrazinium n'est pas extrait en phase organique. L'acide nitreux peut donc s'accumuler dans cette phase sans être réduit par le nitrate d'hydrazinium. L'oxydation de Pu(+III) à l'interface avec la phase organique [31,32] mène donc à une surconsommation d'agent réducteur U(+IV). D'autre part, l'oxydation de Pu(+III) étant autocatalytique, elle forme plus d'acide nitreux qu'elle n'en consomme, ce qui induit une surconsommation de nitrate d'hydrazinium.

L'uranium (+IV) présent en phase organique pour assurer la réduction de Pu(+IV) dans ce milieu est également soumis à des réactions d'oxydation par l'acide nitrique et l'acide nitreux [33]. Le schéma de réaction admis est le suivant<sup>1</sup> : (Eq. 28-Eq. 30)

<sup>1</sup> Pour simplifier l'écriture, les molécules de TBP ont été enlevées. En théorie la première réaction s'écrirait :  $\text{U}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} + \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP} + \text{TBP} \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP} + \text{HNO}_2 \cdot \text{TBP} + 2\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$



Il s'agit d'un mécanisme auto-catalytique présentant une cinétique très complexe [34,35]. Cette réaction est très lente en milieu TBP. Cependant, elle est catalysée par la présence de plutonium [36] : (Eq. 31-Eq. 34)



Les réactions (Eq. 31) et (Eq. 34) constituent les étapes cinétiquement limitantes dans ce mécanisme. L'étape d'oxydation du plutonium par l'acide nitreux est en l'occurrence une étape extrêmement rapide en milieu TBP. Ce mécanisme induit donc une nette surconsommation en uranium IV lors de la phase de dés extraction réductrice du plutonium. En effet, U(+IV) réduit Pu(+IV) en Pu(+III) dans un premier temps. Puis, Pu(+III) est oxydé par HNO<sub>2</sub> en Pu(+IV). De même, U(+IV) est oxydé par HNO<sub>2</sub> en U(+VI). Il y a donc besoin de plus d'uranium (+IV) que la stoechiométrie de réaction entre U(+IV) et Pu(+IV) ne nécessite.

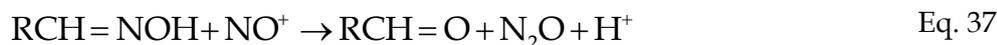
L'utilisation d'un agent anti-nitreux dans le procédé PUREX est absolument nécessaire pour assurer la stabilité de Pu(+III) et U(+IV). Cependant, l'emploi du nitrate d'hydrazinium pourrait être compromis dans l'avenir. C'est pourquoi il est nécessaire de chercher un substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium qui soit performant en termes de réduction de l'acide nitreux aussi bien en phase aqueuse qu'en phase organique. Une famille de composés s'est révélée prometteuse : les composés de type oxime.

## 2 Propriétés chimiques des oximes

### 2.1 Réaction avec l'acide nitreux

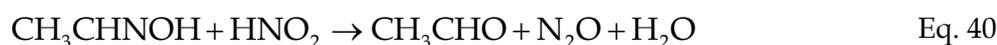
#### 2.1.1 Réaction en milieu acide

Les composés à fonction oxime réagissent en milieu acide avec l'acide nitreux [37] sous la forme NO<sup>+</sup> (Eq. 35 - Eq. 36) pour former du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) (Eq. 37) et du diazote (N<sub>2</sub>) (Eq. 38). Le NO<sub>2</sub><sup>+</sup> formé peut être éliminé par réaction avec l'acide nitreux en formant N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, un précurseur de l'acide nitrique et de l'acide nitreux (Eq. 39)



Ce type de mécanisme a été avancé par plusieurs auteurs [38,39].

Pour une acidité  $[\text{HNO}_3] < 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , la stoechiométrie de réaction de l'acétaldoxime avec l'acide nitreux est : (Eq. 40)



Cette réaction suit une loi cinétique de la forme (Eq. 41) : [40]

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHNOH}]}{dt} = k'[\text{CH}_3\text{CHNOH}][\text{HNO}_2][\text{HNO}_3] \quad \text{Eq. 41}$$

avec  $k' = 24 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Pour une acidité  $[\text{HNO}_3] > 1,4 \text{ M}$ , une seconde réaction vient concurrencer la réaction précédente : (Eq. 42)



La loi cinétique suivie par cette réaction est de la même forme que la précédente (Eq. 41)

La vitesse globale de consommation de  $\text{HNO}_2$  par réaction avec l'acétaldoxime est alors la différence entre les vitesses des deux réactions précédentes. Les valeurs des constantes de vitesse de la réaction globale en fonction de l'acidité nitrique du milieu sont reportées dans le Tab. 3.

$[\text{HNO}_3] \text{ mol.L}^{-1}$	0,2	0,4	0,8	1,0	1,4	2,0	2,5	3,0
<b>k (mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	170	330	720	770	990	630	330	270

Tab. 3 : Constantes de vitesse globale de réaction entre l'acétaldoxime et l'acide nitreux en fonction de l'acidité du milieu [40].

Cependant, sous certaines conditions d'acidité, l'ordre partiel de réaction par rapport à  $\text{HNO}_3$  augmente très fortement pour les deux réactions d'oxydation considérées (Eq. 40-Eq. 42). Aucune loi permettant de relier l'ordre de réaction aux conditions expérimentales n'a cependant été mise en évidence [41].

Les oximes présentent un intérêt comme substituants au nitrate d'hydrazinium dans le procédé de retraitement des combustibles. En effet Sze *et al* [42] ont montré que les oximes

permettent de stabiliser Pu(III) en phase organique. Ainsi l'acétaldoxime permettrait de stabiliser le Pu(III) pendant plus de 1440 min, et la butyraldoxime pendant 80 min. Les temps de séjour de telles phases dans les équipements industriels tels que des extracteurs centrifuges (quelques dizaines de secondes) ou des colonnes pulsées (quelques dizaines de minutes) sont alors largement compatibles avec ces durées de stabilisation.

Dans un souci d'une adaptation simple au procédé de retraitement, il apparaît important de ne considérer que les monoximes aliphatiques non chélatantes ( $RR'CNOH$  avec R et R' chaînes alkyles) car d'autres oximes peuvent présenter des propriétés gênantes de complexation avec des cations métalliques par exemple :

- Les hydroxyoximes utilisées en hydrométallurgie pour l'extraction des métaux [43,44].
- Les amidoximes et les imidoximes complexants de l'uranium +VI [45,46]...

Une étude préliminaire a permis de comparer les performances anti-nitreuses de différentes monoximes aliphatiques N-substituées commerciales pour orienter le choix de la molécule à utiliser dans le procédé de retraitement (Tab. 4). La réaction des oximes avec l'acide nitreux est fortement dépendante de la concentration du milieu en acide nitrique. En règle générale, la constante de vitesse de la réaction est d'autant plus faible que la solution est moins acide. De plus la réactivité des oximes vis-à-vis de  $HNO_2$  semble dépendre de l'encombrement stérique de la chaîne alkyle. Ainsi les aldoximes sont nettement plus réactives que les cétooximes, et parmi les aldoximes, l'acétaldoxime est plus réactive en milieu nitrique que la butyraldoxime en raison de la longueur de leur chaîne carbonée respective.

$[HNO_3]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1	0,1	0,01
<b>Acétaldoxime</b>	Immédiate	Immédiate	6,84 min <sup>-1</sup>
<b>Acétone oxime</b>	2,26 min <sup>-1</sup>	1,77 min <sup>-1</sup>	1,59 min <sup>-1</sup>
<b>Butyraldoxime</b>	Immédiate	Immédiate	4,01 min <sup>-1</sup>
<b>Butan-2-one oxime</b>	6,17 min <sup>-1</sup>	1,76 min <sup>-1</sup>	1,32 min <sup>-1</sup>
<b>4-méthylpentan-2-one oxime</b>	0,49 min <sup>-1</sup>	-	-
<b>Heptan-2-one oxime</b>	2,33 min <sup>-1</sup>	Non soluble	Non soluble

Tab. 4 : Constantes de vitesse de destruction de  $HNO_2$  en milieu nitrique par différentes oximes à température ambiante.

De plus, il a été constaté que les coefficients de distribution des oximes entre une phase organique TBP 30 % vol. dans le dodécane et une phase aqueuse composée d'acide nitrique augmentent de façon exponentielle avec le nombre d'atomes de carbone. Ainsi, un composé comme l'acétaldoxime est inextractible en phase organique, à l'inverse de la butyraldoxime qui est légèrement extraite, ce qui permet d'envisager une action de cette dernière sur l'acide nitreux à la fois présent en phase aqueuse et organique.

### 2.1.2 Réaction en milieu organique

Le mécanisme précédemment proposé (Eq. 35-Eq. 39) faisant intervenir des protons, il ne peut donc être transposé en milieu organique car peu de protons libres y sont disponibles. Kliegman et Barnes [37] proposent alors un mécanisme radicalaire faisant intervenir le

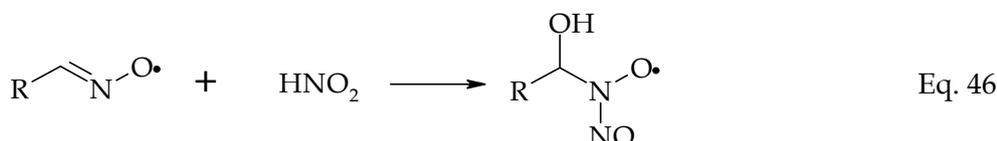
radical iminoxy  $\text{RCH}=\text{NO}^\bullet$  déjà observé dans d'autres réactions d'oxydation des oximes (Eq. 43) : [47,48]



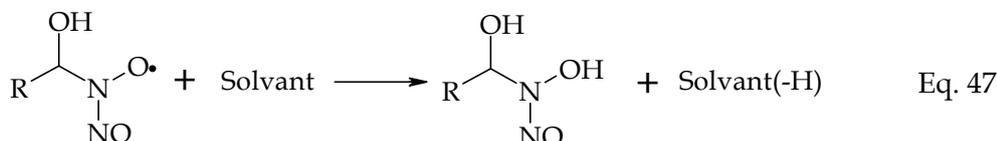
Ce radical est stabilisé par mésomérie (Eq. 44) :



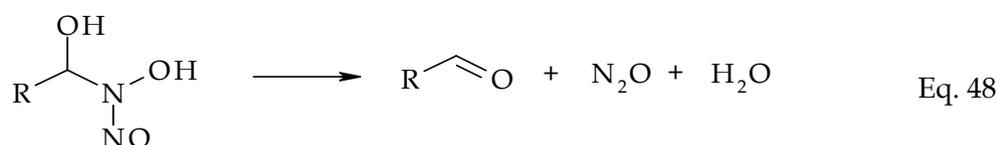
Un mécanisme similaire a été proposé par Longstaff et Singer pour expliquer l'oxydation de l'acide formique par l'acide nitreux en milieu aqueux faiblement acide [49]. Deux évolutions sont alors possibles pour ce radical iminoxy. Il peut capter un atome d'hydrogène du solvant pour reformer l'oxime de base (Eq. 45), ou réagir de nouveau avec l'acide nitreux par une réaction d'addition sur la double liaison de l'oxime (Eq. 46).



Le radical ainsi formé (Eq. 46) peut alors capter un atome d'hydrogène du solvant pour former l'intermédiaire réactionnel déjà observé dans le cas du milieu acide (Eq. 47) :



De la même façon, cet intermédiaire réactionnel évolue alors pour former l'aldéhyde correspondant (Eq. 48). La principale différence du mécanisme en phase organique réside dans le fait que seul  $\text{N}_2\text{O}$  est formé lors de cette dernière étape.  $\text{N}_2$  n'est formé qu'en phase aqueuse.



## 2.2 Réactions redox avec les actinides

### 2.2.1 Réactions en phase aqueuse

#### 2.2.1.1 Réduction de $\text{Np}(+\text{VI})$

Peu de données existent dans la littérature concernant les réactions redox entre les oximes et les actinides. Le Tab. 5 compile des constantes de vitesse de réaction entre le  $\text{Np}(+\text{VI})$  et

quelques substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium. Dans tous les cas, la loi de vitesse peut s'exprimer de la façon suivante (Eq. 49) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{Red}]}{[\text{H}^+]^n} \quad \text{Eq. 49}$$

Réducteur	Force ionique	n(H <sup>+</sup> )	k(25°C) en mol <sup>n-1</sup> .L <sup>1-n</sup> .s <sup>-1</sup>	Référence
Nitrate d'hydrazinium	2	1,1	0,22	[24]
Acétaldoxime	2	1	4,13	[40,50]
Butyraldoxime	2	1	3,83	[51]
Méthylhydrazine	2	1	0,88	[52]
Ethylhydrazine	2	1	0,50	[53]
1,2-Diméthylhydrazine	2	0,8	1,97	[54]
Hydroxylamine	2	1	4,85	[55]
Isopropylhydroxylamine	2	0,8	0,66	[56]
N,N-diméthylhydroxylamine	2	0,65	4,03	[57]
N-méthylhydroxylamine	2	0,4	0,58	[58]
N,N-diéthylhydroxylamine	2	0,84	0,38	[59]

Tab. 5 : Constantes de vitesse à 25°C des réactions de réduction de Np(+VI) en Np(+V) par quelques substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium en milieu acide nitrique.

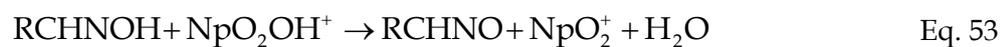
En comparaison aux autres substituants, les oximes réagissent relativement rapidement avec le neptunium (+VI). En particulier, ce sont de meilleurs réducteurs que le nitrate d'hydrazinium. Le mécanisme de la réaction des oximes avec Np(+VI) a été détaillé dans le cas de l'acétaldoxime [50]. En présence d'un excès de neptunium (Eq. 50) :



En présence d'un excès d'oxime, la réaction devient (Eq. 51) :



La réaction de réduction du neptunium au degré d'oxydation +VI par les oximes fait intervenir les espèces hydrolysées du neptunium, ce qui permet aux auteurs de justifier l'ordre partiel -1 par rapport à H<sup>+</sup> dans la loi cinétique correspondante (Eq. 52-Eq. 55) :

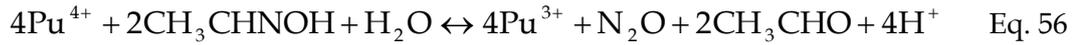




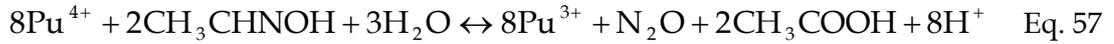
Le mécanisme de réduction du neptunium (+VI) par la butyraldoxime a été déterminé dans la littérature par analogie avec celui faisant intervenir l'acétaldoxime [51].

### 2.2.1.2 Réduction de Pu(+IV)

La réduction du plutonium(+IV) par l'acétaldoxime a été étudiée par analogie à l'étude de la réduction de Np(+VI) [50]. La stoechiométrie obtenue en présence d'un excès d'oxime vérifie (Eq. 56) :



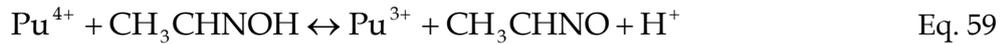
En présence d'un excès d'oxydant, Pu(+IV), la réaction s'écrit alors (Eq. 57) :



La loi cinétique correspondant aux réactions ci-dessus est (Eq. 58) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{CH}_3\text{CHNOH}]^{1,1}}{[\text{Pu}(+III)][\text{HNO}_3]^{2,2}} \quad \text{Eq. 58}$$

avec  $k=0,42 \text{ mol}^{1,1} \cdot \text{L}^{-1,1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $19,5^\circ\text{C}$  [60]. Le mécanisme proposé par les auteurs consiste dans un premier temps en un équilibre rapide (Eq. 59) suivi d'une étape cinétiquement déterminante d'action du radical ainsi formé sur une espèce hydrolysée du plutonium (+IV) (Eq. 60), et enfin d'une réaction de recombinaison de HNO (Eq. 61).



Des résultats similaires en termes de cinétique ont été rapportés avec la butyraldoxime [61]. Cependant, l'influence de l'acidité du milieu est moins marquée (Eq. 62) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 62}$$

La constante cinétique a ainsi été déterminée égale à  $k=6,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $20,2^\circ\text{C}$  et pour une force ionique de 2. Il apparaît que la butyraldoxime est légèrement moins réactive que l'acétaldoxime en milieu nitrique vis-à-vis du plutonium (+IV).

## 2.2.2 Réactions en phase organique

### 2.2.2.1 Réduction de Np(+VI)

Les oximes permettent également de réduire Np(+VI) en phase organique [62,63]. Le Tab. 6 compile les constantes de vitesse apparentes de réduction du Np<sup>+VI</sup> par divers substituants au nitrate d'hydrazinium. Ces réactions n'ont été étudiées qu'en milieu TBP 100% prééquilibré avec de l'acide nitrique. Une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à Np(+VI) a été observée dans tous les cas : (Eq. 63)

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Np}(+VI)] \quad \text{Eq. 63}$$

Réducteur	[Red] (10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (25°C) en (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Tert-butylhydrazine</b>	1,7	0,15	3,8
<b>Dibenzylhydrazine</b>	1,7	0,025	12,6
<b>N-méthylhydroxylamine</b>	1,7	0,08	50
		0,75	5,0
<b>N,N-Dibenzylhydrazine</b>	1,8	0,05	>33
		0,8	30
<b>Butyraldoxime</b>	1,0	0,05	25
		1,0	2,5
<b>Glutardialdoxime</b>	1,8	0,05	25
		0,9	13
<b>n-butyraldéhyde</b>	1,8	0,05	2,5×10 <sup>-2</sup>
		1,0	<1,7×10 <sup>-2</sup>
<b>N,N-dibutylhydroxylamine</b>	1,8	0,1	>83

Tab. 6 : Constantes de vitesse apparentes de réduction du neptunium (+VI) par différents substituants au nitrate d'hydrazinium en milieu TBP 100% prééquilibré HNO<sub>3</sub>. [62]

La réaction de réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu TBP 100% s'écrit (Eq. 64) :



La loi cinétique établie par les auteurs est de la forme (Eq. 65) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HNO}_3]^{0,5}} \quad \text{Eq. 65}$$

avec  $k=9,6 \times 10^{-4} \text{ L}^{2,5} \cdot \text{mol}^{-2,5} \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C [62]. La vitesse de réduction de Np(+VI) est d'autant plus faible que l'acidité extraite est grande. En effet, l'acide nitrique présent dans la phase aqueuse est partiellement extrait par le TBP (Eq. 66) : [26,64]



Il est à noter que la butyraldoxime présente une constante de vitesse de réduction de Np(+VI) du même ordre de grandeur que celle déterminée pour les autres réducteurs envisagés. L'acétaldoxime est le réducteur le plus rapide de Np(+VI) en phase organique mentionné parmi ces composés anti-nitreux [63]. La loi cinétique vérifiée par cette réaction de réduction de Np(+VI) par l'acétaldoxime est (Eq. 67) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{CH}_3\text{CHNOH}]}{[\text{HNO}_3]} \quad \text{Eq. 67}$$

avec  $k=1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à 22°C.

### 2.2.2.2 Réduction de Pu(+IV)

La réduction de Pu(+IV) en Pu(+III) en phase organique a également fait l'objet de quelques travaux [62,63]. Comme dans le cas du neptunium, le milieu étudié est constitué de TBP pur (100%) prééquilibré avec HNO<sub>3</sub>. Le Tab. 7 donne les constantes de vitesse apparentes de réduction de Pu(+IV) par divers substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium en considérant une loi cinétique de la forme (Eq. 68) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Pu}(+IV)][\text{Red}] \quad \text{Eq. 68}$$

Réducteur	[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (25°C) en (s <sup>-1</sup> )
<b>Dibenzylhydroxylamine</b>	0,08	4,8
	0,6	>25
<b>N-méthylhydroxylamine</b>	0,08	43
	0,3	10
<b>Glutardialdoxime</b>	0,08	3,3
<b>Butyraldoxime</b>	0,08	6,2×10 <sup>-2</sup>
	0,5	8,3×10 <sup>-3</sup>
<b>N,N-dibutylhydroxylamine</b>	0,1	>8,3×10 <sup>-2</sup>

Tab. 7 : Constantes de vitesse apparentes de réduction du plutonium (+IV) par différents substituants au nitrate d'hydrazinium en milieu TBP 100% prééquilibré avec HNO<sub>3</sub>. [62]

La butyraldoxime réagit plus lentement que certains autres réducteurs comme les dérivés de l'hydroxylamine. La stoechiométrie de cette réaction de réduction est identique à celle déterminée pour la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique en présence d'un excès de butyraldoxime (Eq. 56). La loi cinétique associée s'écrit (Eq. 69) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}]}{[\text{Pu}(III)][\text{H}^+]^2} \quad \text{Eq. 69}$$

avec  $k=1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 20°C [63].

Il convient de souligner que la réduction du Pu(+IV) en Pu(+III) par l'acétaldoxime n'a jamais été observée dans un milieu TBP.

### 2.3 Autres réactions

Quelques réactions particulières des oximes sont répertoriées dans la littérature :

- Equilibre tautomère :

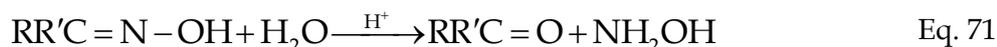
D'une façon générale, les oximes sont en équilibre tautomère avec leur forme nitroso (Eq. 70) : [65]



L'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'espèce nitroso en présence d'un groupement électrodonneur en alpha de la fonction oxime. Ainsi la forme nitroso sera plus probable pour les cétooximes que pour les aldoximes [66].

- Hydrolyse acide :

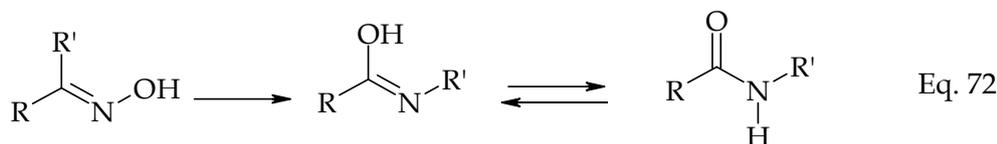
En présence d'un acide minéral comme l'acide chlorhydrique, l'oxime subit une hydrolyse acide menant à la formation de l'aldéhyde ou de la cétone correspondant et d'hydroxylamine (Eq. 71) : [67,68]



Cette réaction se déroule aussi dans le cas de phases organiques mises en contact avec une solution aqueuse d'acide minéral [69]. L'hydrolyse n'a pas été étudiée spécifiquement dans le cas de l'acide nitrique, mais elle semble indépendante du contre-ion présent en solution. Dans les domaines d'acidité où l'acide nitrique est majoritairement dissocié, cette réaction devrait par conséquent avoir lieu.

- Transposition de Beckmann :

Cette réaction, découverte par Beckmann [70] est spécifique des oximes et les convertit en amides substituées sous l'influence de réactifs très variés comme les acides de Lewis,  $PCl_5$ , les acides forts ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) voire même certains acides faibles comme l'acide acétique en solution organique (Eq. 72) : [67,68,71-74]



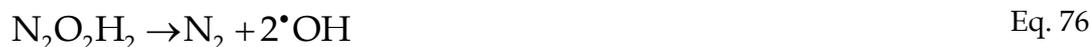
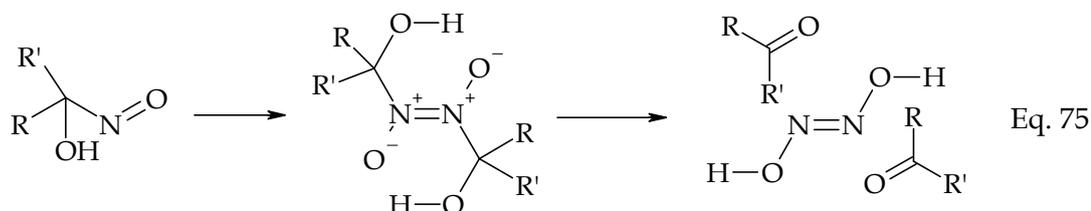
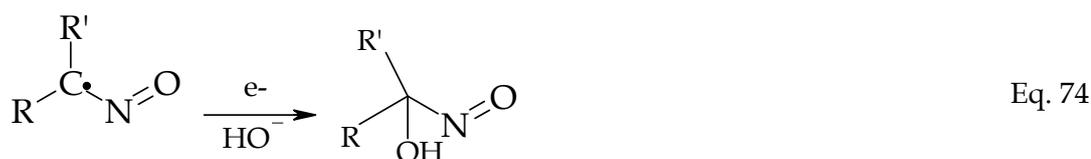
Bien que non mentionnée jusqu'à lors, rien ne permet de stipuler que cette réaction ne puisse également se dérouler en milieu  $HNO_3$ .

- Oxydo-réduction :

Diverses réactions d'oxydoréduction mettant en jeu les oximes sont mentionnées dans la littérature [75-80]. En particulier, les oximes sont oxydées par le cérium (+IV) ou le tétra-acétate de plomb pour former le radical iminoxy  $C_3H_7 - \dot{C}H - N = O$  (Eq. 73) :

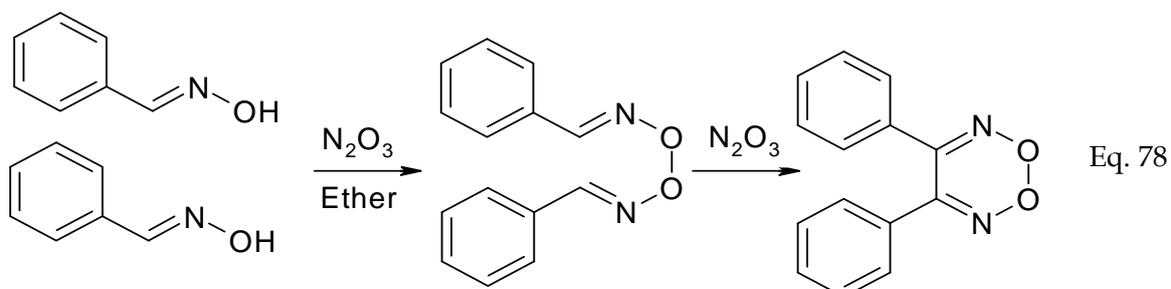


Une seconde oxydation peut alors avoir lieu pour former l'intermédiaire hydroxy-nitroso (Eq. 74). Ce composé peut ensuite dimériser [81] avant de se dissocier en acide hyponitreux ( $N_2H_2O_2$ ) et en aldéhyde (ou cétone) correspondant à l'oxime mise en jeu (Eq. 75). L'acide hyponitreux se décompose ensuite rapidement en diazote ( $N_2$ ) (Eq. 76) ou en protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) (Eq. 77) [82].



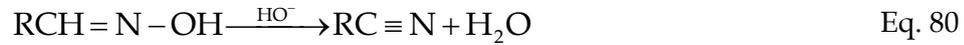
- Formation de peroxydes :

Divers oxydants peuvent conduire par réaction avec les oximes à la formation de peroxydes, notamment l'acide nitreux, l'acide nitrique, le ferricyanure de potassium et les ions hypochlorite [67]. A titre d'exemple, la benzaldoxime en présence d'anhydride nitreux en solution étherée, forme le peroxyde de benzaldoxime puis le peroxyde de benzyldioxime (Eq. 78) :



- Déshydratation :

Enfin, les aldoximes sont connues pour se déshydrater en formant le nitrile correspondant en milieu acide (Eq. 79) ou basique (Eq. 80) : [65]



Les oximes, et en particulier la butyraldoxime, montrent des propriétés intéressantes en vue d'une substitution du nitrate d'hydrazinium dans le cadre du retraitement des combustibles. Cependant, l'analyse bibliographique fait apparaître que la chimie des oximes en milieu acide nitrique et TBP 30% vol./ dodécane n'a été encore que peu abordée.

### 3 La radiolyse dans le retraitement des combustibles nucléaires

La présence de nombreux radionucléides dans les solutions de retraitement des combustibles nucléaires irradiés va provoquer des phénomènes de radiolyse dans le milieu. En effet, les particules émises lors des désintégrations de ces noyaux vont déposer leur énergie dans le milieu et ainsi induire des modifications chimiques.

#### 3.1 Interaction rayonnement-matière

##### 3.1.1 Interaction des particules chargées lourdes [83-87]

Ce paragraphe n'aborde que le cas des particules alpha ou hélions ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ), c'est-à-dire à des particules chargées lourdes. Une description plus détaillée des interactions rayonnement-matière est donnée en annexe 1.

La perte d'énergie d'une particule chargée lourde traversant un milieu matériel consiste essentiellement en une succession de phénomènes d'ionisation/excitation des atomes du milieu. Il y a transfert d'énergie de la particule aux électrons des cortèges électroniques des atomes constitutifs du milieu. Une particule chargée lourde traversant la matière transfère ainsi progressivement de l'énergie au milieu, et par conséquent, perd de l'énergie tout au long sa trajectoire. Pour quantifier cette perte d'énergie, la grandeur usuelle est le transfert d'énergie linéique (TEL), représentant la perte d'énergie par unité de longueur due aux chocs avec les électrons du milieu :  $-\frac{dE}{\rho dx}$  exprimé en  $\text{MeV}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Dans le cas de particules

chargées lourdes, cette grandeur se calcule par la formule de Bethe-Bloch (Eq. 81) :

$$-\frac{dE}{\rho dx} = K \left( \frac{z}{\beta} \right)^2 \left( \frac{Z}{A} \right) \left( \ln \left( \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{I} \right) - \beta^2 \right) \quad \text{Eq. 81}$$

où :

- $K=4\pi r_e^2 N_A m_e c^2 = 0,307 \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $I$  est le potentiel moyen d'ionisation des atomes du milieu.
- $A$  représente le nombre de masse du matériau traversé

- $Z$  est le numéro atomique du matériau
- $z$  constitue la charge des particules chargées lourdes incidentes
- $\beta=v/c$  est le rapport de la vitesse de la particule incidente à la célérité de la lumière dans le vide
- $\gamma = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}}$  est le facteur de Lorentz de la particule

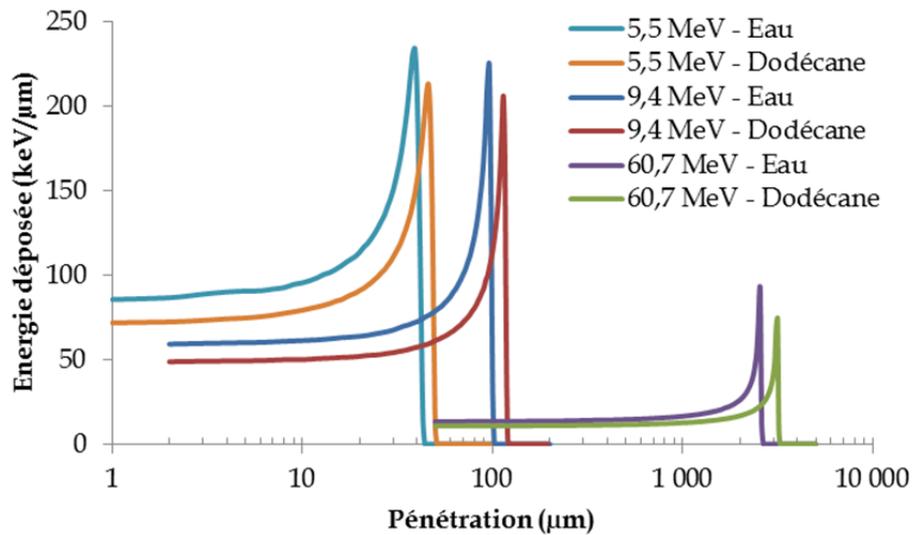


Fig. 8 : Perte d'énergie d'une particule  $^4\text{He}^{2+}$  dans l'eau ou le dodécane pour différentes énergies initiales. Calculs réalisés à l'aide de SRIM2008.

La Fig. 8 présente la variation de l'énergie déposée par une particule  $^4\text{He}^{2+}$  en fonction de la pénétration dans l'eau ou le dodécane pour plusieurs énergies incidentes. Suite aux phénomènes d'excitation/ionisation le long du trajet de la particule dans la matière, celle-ci dépose progressivement son énergie. La section efficace d'interaction de la particule avec les électrons constitutifs du milieu augmente alors avec la diminution de l'énergie de la particule. Le TEL de la particule croît donc au fur et à mesure que la particule pénètre dans la matière jusqu'à atteindre un pic appelé pic de Bragg. Il s'agit d'un maximum d'ionisation correspondant à la fin du trajet de la particule dans le milieu.

Energie incidente (MeV)	TEL dans l'eau (keV.μm <sup>-1</sup> )	TEL dans le dodécane (keV.μm <sup>-1</sup> )
5,5	130	110
9,4	95	80
60,7	23	19

Tab. 8 : TEL moyen d'hélions de différentes énergies dans l'eau et dans le dodécane. Calculs réalisés à l'aide de SRIM2008.

La Fig. 8 permet de vérifier que la particule est d'autant plus pénétrante que son énergie incidente est grande. Le TEL moyen, c'est-à-dire la valeur moyenne du TEL des particules long du trajet, est alors d'autant plus élevé. Par ailleurs, la particule  $^4\text{He}^{2+}$  cède l'intégralité de son énergie sur une plus courte distance dans l'eau que dans le dodécane pour une énergie initiale donnée. Plus la densité du matériau est grande, plus le TEL de la particule incidente est important. Le TEL moyen des particules présentées sur la Fig. 8 est récapitulé dans le Tab. 8.

### 3.1.2 Trace d'une particule dans la matière [86-89]

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, lorsqu'une particule chargée traverse la matière, des phénomènes d'ionisation/excitation se produisent. En fait, ce processus s'opère tout le long de la trajectoire de la particule et donne naissance à une succession de zones d'ionisation et d'excitation appelées grappes. L'ensemble des grappes constitue la trace de la particule.

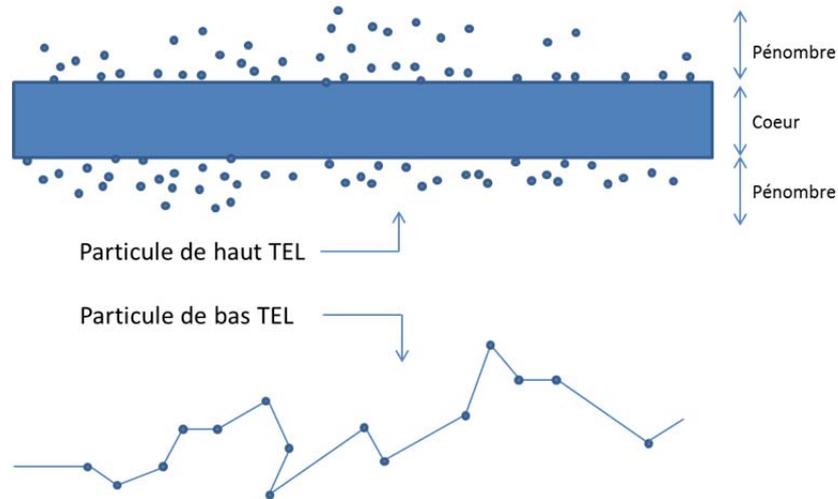


Fig. 9 : Schéma simplifié de l'influence du TEL sur la trajectoire et la trace de la particule. En haut, particule chargée lourde ayant une trajectoire courte (TEL supérieur à quelques dizaines de  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ). En bas, électron ou rayonnement  $\gamma$  (TEL inférieur à  $1 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) présentant une trajectoire erratique et formant des grappes d'ionisation.

Cependant, des différences majeures existent au niveau de la structure de ces traces de particules (Fig. 9), résultant principalement du mode d'interaction des particules et des différences de TEL.

Une caractéristique est toutefois commune à tous les types de particule. En effet, à chaque fois qu'un électron est éjecté du cortège électronique d'un atome (électron  $\delta$ ), si l'énergie qui lui est transférée est suffisamment importante, celui-ci va à son tour interagir dans la matière en créant une trace secondaire d'ionisation/excitation.

- Les particules chargées lourdes (ex :  $\alpha$ , p...) (TEL supérieur à quelques dizaines de  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) interagissent principalement par collision avec les électrons du milieu. La différence de masse avec ces derniers est telle que la trajectoire d'une particule chargée lourde est rectiligne dans la matière. Ainsi, la trace d'une particule chargée lourde sera constituée d'une succession de zones d'excitation/ionisation réparties le long d'une droite. De plus, le TEL des particules chargées lourdes est généralement très important, ce qui signifie que les grappes vont être très rapprochées les unes des autres jusqu'à former ce que l'on appelle une trajectoire courte, assimilée à un cylindre contenant une forte densité d'espèces radiolytiques. Deux zones sont à distinguer : le cœur, qui correspond à l'action directe de la particule chargée lourde, est une zone de forte densité en espèces ionisées et excitées ; et la pénombre, qui correspond à l'action ionisante des électrons  $\delta$ .
- Les rayonnements électromagnétiques ( $\gamma$  ou X) déposent leur énergie de façon très disparate dans la matière car leur TEL est beaucoup plus faible ( $\sim 0,2 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) que

les particules mentionnées précédemment. En toute rigueur le TEL n'est défini que pour les particules chargées. Ici, il s'agit donc d'un abus de langage pour désigner le TEL des électrons secondaires émis lors du passage du rayonnement. Ainsi, la trace des photons dans la matière sera constituée d'une succession de grappes éloignées les unes des autres. De la même façon que pour l'électron et le positron, la trajectoire d'un photon dans la matière n'est pas rectiligne car il subit le phénomène de diffusion Compton sur les électrons du milieu.

## 3.2 Radiolyse en phase aqueuse

### 3.2.1 Notion de rendement radiolytique [90]

Les processus d'ionisation/excitation liés au dépôt d'énergie par un rayonnement ionisant peuvent se traduire par des modifications chimiques aboutissant à la consommation ou la formation d'espèces chimiques. Le rendement radiolytique est la grandeur utilisée pour quantifier le nombre d'espèces formées ou disparues par unité d'énergie déposée dans le milieu irradié : (Eq. 82)

$$G(X) = \frac{dn(X)}{dE} \quad \text{Eq. 82}$$

$G(X)$  est le rendement de l'espèce  $X$  en  $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ,  $n(X)$  est la quantité de matière de l'espèce  $X$  en mol, et  $E$  est l'énergie déposée dans la matière en J. Il convient de distinguer différents types de rendements radiolytiques :

- Le rendement radiolytique apparent  $G_{\text{app}}(X)$ , correspondant au rendement mesuré expérimentalement pour une dose totale déposée donnée. Il ne s'agit pas d'un rendement au sens strict, cependant il n'est pas rare de le retrouver dans d'anciennes publications.
- Le rendement radiolytique primaire  $g(X)$ , correspondant au rendement de  $X$  dans les traces d'ionisation-excitation, avant l'étape chimique, c'est-à-dire avant que les phénomènes de diffusion permettent aux produits de radiolyse de réagir avec les solutés présents dans l'eau (voir annexe 2).
- Le rendement radiolytique initial  $G(X)$ , correspondant au rendement mesuré expérimentalement extrapolé à dose nulle (voir Chapitre 2) [91-93]

### 3.2.2 Radiolyse de l'eau

Le mécanisme de la radiolyse de l'eau est largement décrit dans la littérature [90,91,93]. Le détail est donné en annexe 2. Le bilan de la radiolyse de l'eau est donc le suivant : (Eq. 83)



Deux types d'espèce sont générés :

- Les espèces moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), mesurables sur des temps longs
- Les espèces radicalaires ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ ) qui n'existent en solution que sur des temps courts

Dans les solutions aqueuses soumises à un rayonnement ionisant, toutes ces espèces vont interagir avec les solutés présents. Les réactions induites par l'action de ces composés constituent les phénomènes de radiolyse indirecte induit sur le soluté.

### 3.2.3 Influence de l'acidité sur les rendements radiolytiques

Les différentes espèces formées lors de la radiolyse de l'eau sont impliquées dans des équilibres acido-basiques [88,94] : (Eq. 84-Eq. 87)

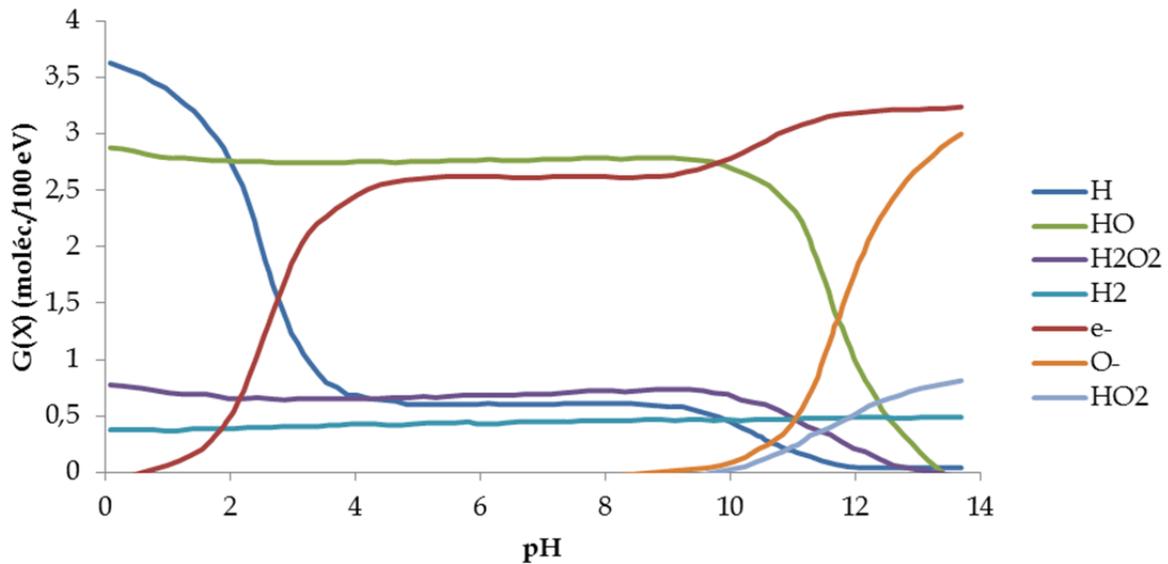
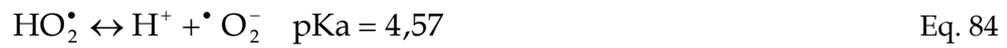


Fig. 10 : Evolution des rendements radiolytiques dans l'eau en fonction du pH de la solution [90].

Le rendement radiolytique des produits de la radiolyse de l'eau sera donc affecté par le pH de la solution (Fig. 10). Ainsi, pour un pH inférieur à 3, l'espèce chimique majoritaire dans le couple  $\text{H}^{\bullet}/\text{e}_{\text{aq}}^-$  sera  $\text{H}^{\bullet}$ . De même pour un pH inférieur à 10,  $\text{OH}^{\bullet}$  est très nettement majoritaire par rapport à  $\text{O}^{\bullet -}$ . Enfin, il faut noter que l'influence du pH sur les produits moléculaires est relativement limitée pour des pH inférieurs à 10. En particulier,  $G(\text{H}_2)$  reste constant sur toute cette gamme. Dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le rendement a tendance à augmenter légèrement pour des pH inférieurs à 4 [94].

### 3.2.4 Influence du TEL sur les rendements radiolytiques

Comme indiqué précédemment (voir § 3.1.2), le TEL des particules ionisantes a une influence directe sur la structure des traces d'ionisation/excitation dans le milieu. L'augmentation du

TEL entraîne une augmentation de la densité des zones d'hétérogénéité et donc des recombinaisons entre radicaux libres.

La valeur de TEL des rayonnements de type  $\gamma$  et électrons est relativement faible. Les dépôts d'énergie ont lieu dans des zones qui prennent la forme de grappes ayant une géométrie sphérique. La densité d'ionisation est faible donc la probabilité que deux radicaux réagissent entre eux au sein de la grappe est plus faible que pour des rayonnements de TEL plus élevé. Les espèces radicalaires peuvent donc diffuser dans le milieu.

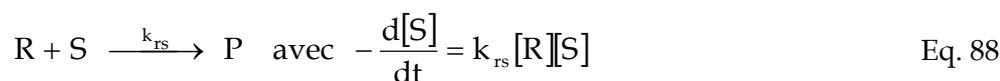
Particule	$g(e^-_{aq})$	$g(H_2)$	$g(H)$	$g(OH)$	$g(H_2O_2)$	$g(HO_2)$
<b><math>e^-</math> accélérés / <math>\gamma</math></b>	2,59	0,47	0,58	2,59	0,73	0,021
<b><math>^1H</math> - 1 MeV</b>	0,50	0,97	0,32	0,69	0,94	0,062
<b><math>^2He</math> - 5 MeV</b>	0,27	1,16	0,12	0,39	0,98	0,104
<b>Ions lourds*</b>	0,12	2,09	0	0	1,00	0,58

Tab. 9 : Rendements radiolytiques primaires à  $1 \mu s$  (en  $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) des produits de radiolyse de l'eau pour différents types de rayonnements. \*Valeur extrapolée à TEL infini. [95]

Lorsque le TEL des rayonnements augmente, les grappes formées sont de plus en plus proches les unes des autres. Il en ressort que la probabilité de recombinaison entre radicaux augmente d'où une diminution des concentrations des espèces radicalaires. Au contraire, les rendements des espèces moléculaires augmentent suite aux recombinaisons inter-radicalaires (Tab. 9). Le seul cas particulier est le radical hydroperoxyde ( $HO_2^\circ$ ) qui résulte de l'action de radicaux sur l'oxygène dissout en solution. Ce radical est donc d'autant plus susceptible de se former que la diffusion des radicaux primaires ( $H^\circ$ ,  $HO^\circ$  et  $e^-_{aq}$ ) est importante.

### 3.2.5 Influence de capteurs chimiques

Les capteurs chimiques (« scavengers ») sont des solutés présents en solution et susceptibles de réagir avec les espèces radicalaires issues de la radiolyse de l'eau [87,90,93]. Il est commun dans la littérature de décrire les réactions de capture chimique par les lettres R, S et P qui définissent respectivement le radical issu de la radiolyse de l'eau, le soluté utilisé comme capteur chimique et le produit de la réaction selon la réaction : (Eq. 88)



avec  $k_{rs}$  en  $L.mol^{-1}.s^{-1}$ . L'efficacité avec laquelle le soluté S réagit avec le radical R est caractérisée par le pouvoir de capture de S exprimé en  $s^{-1}$  et défini comme : (Eq. 89)

$$\text{Pouvoir de capture} = k_{rs} \times [S] \quad \text{Eq. 89}$$

Divers capteurs chimiques sont cités dans la littérature et permettent de favoriser ou défavoriser l'existence d'une espèce radiolytique. Le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ), par exemple, est un capteur d'électrons hydratés [96-102] : (Eq. 90)



La présence de  $\text{N}_2\text{O}$  en solution va d'une part, défavoriser l'accumulation d'électrons solvatés, et d'autre part, augmenter la production radiolytique de radicaux  $\cdot\text{HO}$ . Les ions nitrate sont quant à eux des capteurs de radicaux  $\cdot\text{H}$  [103,104] : (Eq. 91)



Les composés organiques peuvent également être des scavengers de radicaux. En particulier, les fonctions alcool sont connues pour subir une capture d'hydrogène par les radicaux hydroxyles (Tab. 10) [88,105]. Les alcools secondaires réagissent plus lentement que les alcools primaires ( $k = 2,8 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le butan-1-ol contre  $k = 1,9 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le butan-2-ol). Les groupements hydroxyle primaires sont donc plus facilement sujets aux réactions de capture d'hydrogène.

Alcool	Constante de vitesse de réaction avec $\cdot\text{OH}$ ( $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Ethanol	1,9
Propan-1-ol	2,8
Propan-2-ol	1,9
Butan-1-ol	4,2
Butan-2-ol	3,1

Tab. 10 : Constantes de vitesse de réaction de radicaux  $\cdot\text{OH}$  avec quelques alcools. [105]

### 3.2.6 Influence de l'acide nitrique

Dans les conditions du procédé de retraitement des combustibles nucléaires, il convient de tenir compte de la présence d'acide nitrique en solution [91]. Celui-ci va avoir d'une part un impact sur la production des espèces radiolytiques de l'eau comme  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et d'autre part va conduire à la production de nouvelles espèces radiolytiques comme l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ .

#### 3.2.6.1 Production d'acide nitreux

L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , ou sa forme basique, l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  sont formés au cours de la radiolyse de solutions contenant des ions nitrate par interaction entre les radicaux libres formés lors de la radiolyse de l'eau et les ions nitrate [92,106-113]. Dans un premier temps il y a formation de radicaux intermédiaires.

En milieu neutre : (Eq. 92)



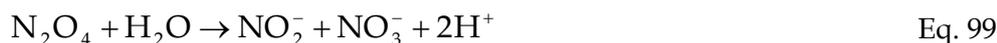
En milieu acide : (Eq. 93)



Ces radicaux formés sont en équilibre acido-basique (Eq. 94). Ils sont de plus très instables et évoluent rapidement vers la formation de  $\text{NO}_2^\bullet$  (Eq. 95-Eq. 97) :



Le radical  $\text{NO}_2^\bullet$  peut alors dimériser pour donner  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Eq. 98). Finalement  $\text{N}_2\text{O}_4$  s'hydrolyse rapidement avec formation d'ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  et nitrate  $\text{NO}_3^-$  (Eq. 99) :



Pour les solutions concentrées en ions nitrate ( $[\text{NO}_3^-] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  [91]), l'effet direct du rayonnement sur la décomposition radiolytique des ions nitrate doit être pris en compte [92,114-117]. Dans ce cas il y a formation soit du radical  $\text{NO}_3^\bullet$  (Eq. 100), soit de l'atome d'oxygène dans un état électronique excité (Eq. 101).



### 3.2.6.2 Influence sur le peroxyde d'hydrogène

En milieu acide,  $\text{HNO}_2$  réagit avec le peroxyde d'hydrogène selon la réaction [2] : (Eq. 102)



Sous l'effet des rayonnements ionisants se propageant dans l'acide nitrique, seule l'espèce formée majoritairement pourra s'accumuler (Fig. 11). Ainsi, pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , le peroxyde d'hydrogène peut s'accumuler en solution. Au-delà de cette concentration, l'acide nitreux devient prépondérant [92].

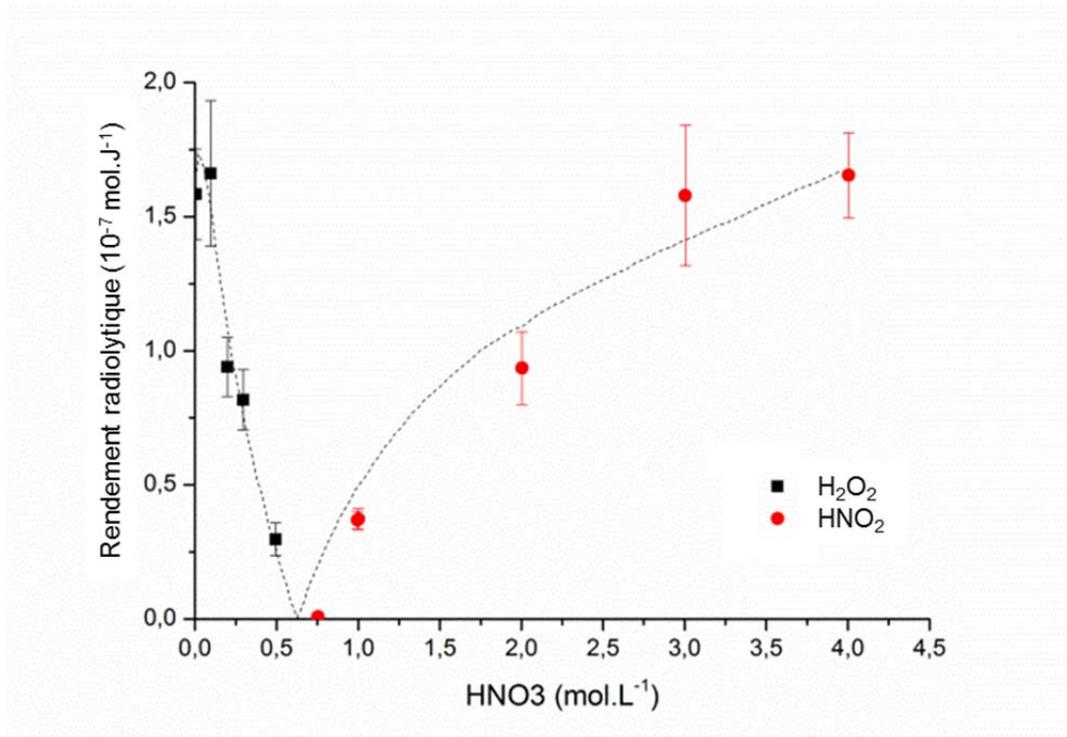


Fig. 11 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur les rendements de production d'acide nitreux et de peroxyde d'hydrogène ( $E_a=13,5 \text{ MeV}$ ,  $D=2000 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , solution aérée, température ambiante) [92].

### 3.2.6.3 Influence de l'acide nitrique sur la production de $\text{H}_2$

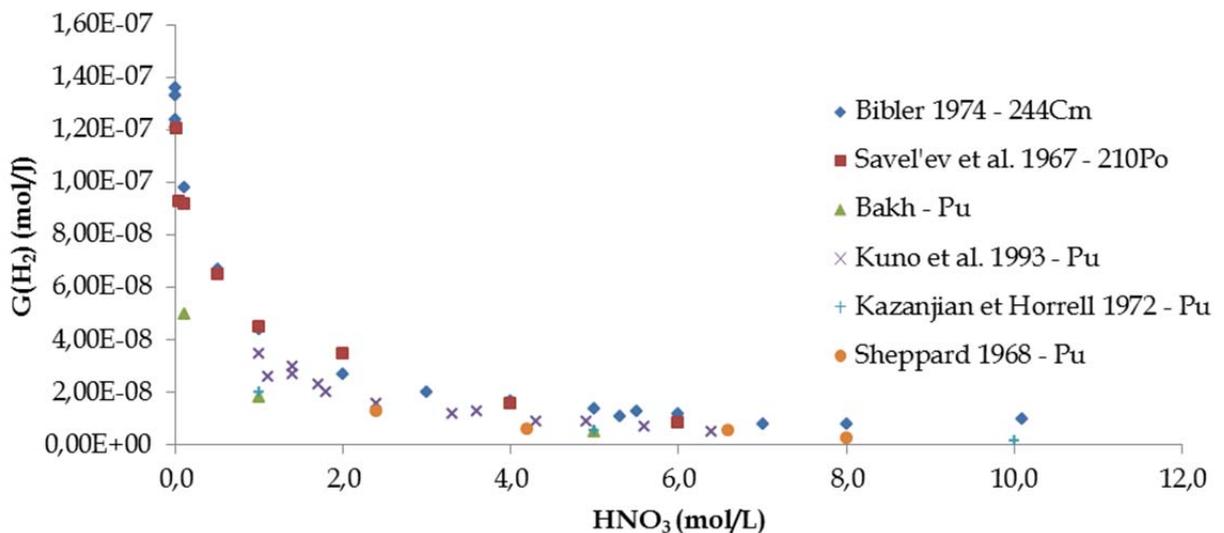


Fig. 12 : Evolution du rendement radiolytique de production de  $\text{H}_2$  en fonction de la concentration d'acide nitrique. [103-105,112,118,119]

Plusieurs études se sont intéressées à la production de dihydrogène par radiolyse de solutions d'acide nitrique (Fig. 12) [103-105,112,118,119]. La présence d'acide nitrique provoque une nette diminution du rendement de dihydrogène par rapport à celui mesuré dans l'eau pure. Une diminution notable de  $G(\text{H}_2)$  est observée pour des concentrations d'acide nitrique augmentant de 0 à 2 mol.L<sup>-1</sup>. Pour des concentrations plus importantes,  $G(\text{H}_2)$  continue à diminuer mais cette diminution est moins nette.

Les principaux mécanismes de formation de H<sub>2</sub> par radiolyse de l'eau sont : (Eq. 103-Eq. 104)



La diminution du rendement de production de dihydrogène en présence d'acide nitrique est par conséquent due au scavenging des radicaux H<sup>o</sup>, précurseurs de H<sub>2</sub>, par les ions nitrate (Eq. 105) [103,104]. De plus, l'augmentation de l'acidité du milieu tend à favoriser la formation des radicaux H<sup>o</sup> au détriment de l'électron hydraté e<sub>aq</sub><sup>-</sup> (Eq. 106) :



Lorsque la concentration d'acide nitrique augmente, deux phénomènes s'additionnent pour induire une diminution de rendement de H<sub>2</sub>. D'une part, l'augmentation de l'acidité augmente la proportion de radicaux H<sup>o</sup>, et d'autre part, ces radicaux sont d'autant plus captés suite à l'augmentation de la concentration d'ions nitrate.

Il convient de noter que lorsque la radiolyse de HNO<sub>3</sub> est induite par du plutonium en solution, les rendements de H<sub>2</sub> sont plus faibles toutes conditions égales par ailleurs. Le plutonium semble jouer par conséquent aussi le rôle de scavenger de H<sup>o</sup> (Eq. 107) : [119]



### 3.3 Radiolyse en phase organique

#### 3.3.1 Radiolyse des hydrocarbures

##### 3.3.1.1 Schéma général

D'une façon générale, l'effet des rayonnements ionisants sur les hydrocarbures peut être décrit par le schéma réactionnel (Eq. 108-Eq. 128) : [88]



La réaction (Eq. 108) correspond au processus primaire lors du passage d'un rayonnement dans la matière. Le rayonnement dépose son énergie par des phénomènes d'excitation/ionisation. La proportion relative des deux phénomènes peut être prévue en tenant compte de la constante diélectrique ε du milieu. Ainsi, dans un milieu où la constante diélectrique est faible, la réaction (Eq. 109) de recombinaison géminée entre l'électron et son

ion parent est très probable. En effet, le rayon d'Onsager, c'est-à-dire la distance à laquelle l'interaction électrostatique est égale à l'excitation thermique, augmente lorsque la constante diélectrique du milieu diminue. Ainsi, lorsque le rayon d'Onsager est grand, il est de plus en plus difficile pour l'électron d'échapper par diffusion à l'attraction de son ion parent (Eq. 110). Dans le cas du dodécane,  $\epsilon = 2$  à 293 K. Pour une telle constante diélectrique, l'intégralité des électrons éjectés lors des ionisations se recombinaient avec leur ion parent. Par conséquent, seules les réactions découlant des phénomènes d'excitation sont à prendre en compte. Dans le cas du TBP,  $\epsilon = 8$  à 303 K. Ici encore, il s'agit d'une faible constante diélectrique. Ainsi, la radiolyse du TBP est essentiellement contrôlée par l'évolution de ses états excités, mais il faut toujours prendre en compte une faible composante d'évolution du système cation - électron.



Les réactions (Eq. 111-Eq. 112) se produisent à l'intérieur des grappes d'ionisation et correspondent à la dissociation de l'ion moléculaire  $\text{RH}_2^+$  pour former soit le radical  $\text{H}^\bullet$ , soit le dihydrogène  $\text{H}_2$  avec un carbocation de type alcène.



La réaction (Eq. 113) est une réaction ion-molécule au sein de la grappe entre une molécule d'hydrocarbure et un ion moléculaire.

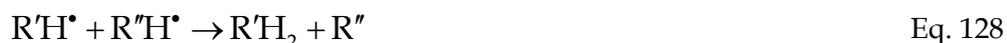
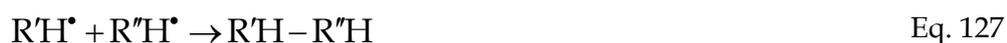


Les réactions (Eq. 114-Eq. 117) concernent le devenir de la molécule d'hydrocarbure dans un état excité. Celle-ci peut dissiper son énergie par radiation, ou encore se dissocier pour former des radicaux, voire se dissocier pour former deux produits moléculaires, l'dihydrogène et l'alcène R correspondant. Une coupure homolytique de liaison C-C peut

également avoir lieu, provoquant la formation de radicaux à chaîne carbonée plus courte. Enfin les radicaux formés au sein de la grappe ( $\text{RH}^\circ$  et  $\text{H}^\circ$ ) peuvent se comporter de deux manières. Ils peuvent réagir et se recombiner à l'intérieur de celle-ci (Eq. 118-Eq. 119), ou diffuser à l'extérieur (Eq. 120-Eq. 121).



Après la diffusion des espèces radiolytiques à l'extérieur des grappes, des réactions avec d'autres entités du milieu peuvent intervenir. Il s'agit de l'étape chimique. En général, cette étape a lieu  $10^{-8}$  s après l'acte primaire d'ionisation/excitation. L'espèce ionique  $\text{RH}_3^+$  formée par la réaction (Eq. 113) aura tendance à se neutraliser avec un électron solvaté (Eq. 122-Eq. 123). La réaction (Eq. 124) est typique de la chimie radicalaire en milieu organique. Il s'agit de la capture d'un atome d'hydrogène par le radical  $\text{H}^\circ$  sur l'alcane  $\text{RH}_2$ . Par ailleurs, les radicaux  $\text{RH}^\circ$  auront tendance à se recombiner pour former un dimère (Eq. 125) ou à dismuter pour former la molécule parent et un alcène R (Eq. 126). Enfin, les radicaux à chaîne plus courte ( $\text{R}'\text{H}^\circ$  et  $\text{R}''\text{H}^\circ$ ) peuvent de la même façon se recombiner pour former des hydrocarbures linéaires ou ramifiés possédant le nombre correspondant d'atomes de carbone (Eq. 127). Par analogie avec la dismutation des radicaux  $\text{RH}^\circ$ , ceux-ci peuvent également réagir pour former un alcane et un alcène à chaînes courtes.



Le bilan des espèces formées par la radiolyse des hydrocarbures à l'issue à l'étape chimique est le suivant :

- Formation de radicaux  $\text{H}^\circ$  et  $\text{RH}^\circ$
- Formation d'espèces moléculaires  $\text{H}_2$ , alcanes (ramifiés ou non) à chaînes plus ou moins longues et alcènes.

### 3.3.1.2 Production de dihydrogène et de méthane

L'effet des rayonnements sur les hydrocarbures a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Lind et al [121], en 1926, ont étudié la radiolyse alpha d'hydrocarbures gazeux en utilisant la radioactivité naturelle du radon. Au début des années 1930, Schoepfle et Fellows [122] ont analysé la dégradation d'une grande gamme de composés de type hydrocarbure (saturés, insaturés, aromatiques...) sous l'effet d'une décharge d'électrons produite par un tube

cathodique. Burton [120,123], en 1947, a publié une synthèse des tendances observées concernant la radiolyse des hydrocarbures reprenant notamment les travaux de Schoepfle et Fellows. Les gaz formés par radiolyse des hydrocarbures sont l'dihydrogène en grande majorité, ainsi que tous les alcanes gazeux ( $C_1$  à  $C_4$ ). La quantité de gaz formée par radiolyse des hydrocarbures saturés et insaturés mesurée par Burton est rapportée (Tab. 11). La présence d'une insaturation inhibe très nettement la production de gaz de radiolyse.

Hydrocarbure	$G_g$ ( $\mu\text{mol.J}^{-1}$ )	$G_p$ ( $\mu\text{mol.J}^{-1}$ )
<b>Benzène</b>	0,004	0,052
<b>Heptane</b>	0,44	0,18
<b>Cyclohexane</b>	0,41	0,12
<b>Cyclohexène</b>	0,10	0,44
<b>Méthylcyclohexane</b>	0,47	0,44
<b>Toluène</b>	0,009	0,073

Tab. 11 : Irradiation d'hydrocarbures saturés et insaturés par des électrons accélérés.  $G_g$  est le rendement en espèces gazeuses formées.  $G_p$  est le rendement en espèces liquides converties en polymères [120].

Les rendements radiolytiques de  $H_2$  et  $CH_4$  issus de la dégradation d'alcanes linéaires (Tab. 12) informent sur la rupture de liaisons dans les hydrocarbures par action d'un rayonnement ionisant. En première approximation, toutes les liaisons C-C d'une part, et C-H d'autre part ont une probabilité équivalente de se rompre [88]. Lors de l'irradiation d'un alcane, une coupure aléatoire d'une de ses liaisons chimiques peut donc se produire. En analysant les rendements radiolytiques des différents n-alcanes trouvés dans la littérature, il apparaît que la quantité de  $H_2$  produit par radiolyse est constante quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée. Ce résultat provient du fait que la proportion de liaisons C-H est quasiment identique dans tous les alcanes linéaires, et tend à confirmer la notion de rupture aléatoire des liaisons chimiques dans de tels composés.

Alcane	$G(H_2)$		$G(CH_4)$
	e- 800 keV[124]	RX[125]	e- 800 keV[124]
<b>Pentane</b>	0,44	0,66	0,041
<b>Hexane</b>	0,52[126]	0,55	0,016
<b>Heptane</b>	0,49	0,63	0,009
<b>Octane</b>	0,50	0,64	0,008
<b>Nonane</b>	0,52	0,63	0,007
<b>Décane</b>	0,54	0,51	0,006
<b>Dodécane</b>	0,51	-	0,005
<b>Hexadécane</b>	0,50	-	0,004

Tab. 12 : Rendements radiolytiques ( $\mu\text{mol.J}^{-1}$ ) en dihydrogène et méthane pour différents n-alcanes.

En revanche, la quantité de méthane formé suite à l'action d'un rayonnement ionisant sur un hydrocarbure linéaire est très fortement dépendante de la longueur de sa chaîne carbonée. Ainsi pour une série d'alcanes  $C_nH_{2n+2}$ , plus  $n$  augmente, plus le rendement en méthane diminue. Ceci s'explique par le fait que le méthane provient de la rupture d'une liaison C- $CH_3$ . Lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente, la proportion de liaisons C- $CH_3$  diminue, provoquant ainsi une nette diminution de la probabilité de rupture de telles liaisons, et, par conséquent une chute de  $G(CH_4)$ . Dans le cas d'hydrocarbures insaturés, deux types d'insaturations sont à considérer :

- La présence d'un cycle :
  - Le rendement de dihydrogène des alcanes et de leur cyclane correspondant reste proche quel que soit le type de rayonnement utilisé (Tab. 13). La proportion de liaisons C-H reste en effet à peu près identique avec ou sans cycle.
  - Concernant le rendement de CH<sub>4</sub>, pour un même type de rayonnement, G(CH<sub>4</sub>) est apparemment plus faible dans le cas des cyclanes par rapport aux alcanes linéaires correspondant. Cela s'explique par le fait qu'il n'y a plus de groupement méthyle dans le cyclane, donc moins de radicaux méthyle peuvent être formés par coupure d'une liaison R-CH<sub>3</sub>.
- La présence d'une double liaison :
  - Le rendement de dihydrogène diminue fortement pour les alcènes. Le nombre de liaisons C-H n'est plus le seul facteur à prendre en compte. La présence de la double liaison a une influence directe sur les mécanismes. En effet, les oléfines jouent le rôle de capteurs de radicaux H°. L'aromaticité du composé irradié est également un facteur important pour la production de dihydrogène. Le rendement de dihydrogène issu d'un composé possédant un noyau aromatique diminue fortement. Ainsi, G(H<sub>2</sub>)=0,59 μmol.J<sup>-1</sup> pour le cyclohexane (électrons 1,5 MeV) et G(H<sub>2</sub>)=4.10<sup>-3</sup> μmol.J<sup>-1</sup> pour le benzène dans les mêmes conditions d'irradiation. Le cycle aromatique joue un rôle d'inhibiteur sur la formation de H<sub>2</sub> car le rendement G(H<sub>2</sub>) dans le cas du dodécylbenzène reste très nettement inférieur à celui obtenu par irradiation du dodécane.
  - La présence de doubles liaisons ou de cycles aromatiques induit également une diminution du rendement de CH<sub>4</sub> par rapport à l'alcane linéaire correspondant.

Ces phénomènes, sont liés à la réactivité du radical H° dans un milieu organique. Ainsi le radical H° peut réagir de trois façons compétitives [125] :

- Par capture d'un atome d'hydrogène du solvant : (Eq. 129)



- Par addition sur un soluté S : (Eq. 130)



- Par capture d'un atome d'hydrogène du soluté S : (Eq. 131)



Les réactions (Eq. 129) et (Eq. 131) favorisent la formation de H<sub>2</sub> par réaction du radical hydrogène avec le solvant ou un soluté, alors que la réaction d'addition (Eq. 130) défavorise la formation de H<sub>2</sub>. Typiquement, un capteur de radicaux H° est une espèce favorisant les réactions d'addition, telles les espèces possédant une double liaison de type alcène. Les

constantes de vitesses des réactions (Eq. 129-Eq. 131) ont été déterminées pour quelques composés en milieu organique (Tab. 14).

Composé	Mode d'irradiation	G(H <sub>2</sub> ) μmol.J <sup>-1</sup>	G(CH <sub>4</sub> ) μmol.J <sup>-1</sup>	Réf
Pentane	RX	0,66	N.D.	[127]
Cyclopentane	RX	0,60	0,002	
Hexane	RX	0,55	0,011	
Cyclohexane	RX	0,58	0,005	
	e <sup>-</sup> 1,5 MeV	0,59	0,0093	[128]
Cyclohexène	e <sup>-</sup> 1,5 MeV	0,12	0,0020	
Hex-1-ène	N.D.	0,09	0,003	[129-131]
Hex-2-ène	N.D.	0,14	0,013	
Hex-3-ène	N.D.	0,17	0,024	
Benzène	e <sup>-</sup> 1,5 MeV	0,004	0,0001	[128]
Benzène	β <sup>90</sup> Sr	0,004	N.D.	[132]
Toluène	e <sup>-</sup> 1,5 MeV	0,013	0,0008	[128]
Toluène	γ	0,015	N.D.	[133]
Ethylbenzène	γ <sup>60</sup> Co	0,017	0,0027	[134]
Dodecylbenzène	γ	0,069	N.D.	[135]
o-Xylène	γ <sup>60</sup> Co	0,024	0,0018	[134]
m-Xylène	γ <sup>60</sup> Co	0,019	0,0015	
p-Xylène	γ <sup>60</sup> Co	0,022	0,0015	
1,3,5-triméthylbenzène	e <sup>-</sup> 1,6 MeV	0,025	N.D.	[136]

Tab. 13 : Rendements radiolytiques en dihydrogène et méthane de quelques composés organiques insaturés. Comparaison avec l'hexane et le pentane.

Composé	k <sub>1</sub> (x10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (x10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub> (%)
Esters aliphatiques	0,86	0,04	4,7
Acide butyrique	5,8	1,6	28
Acide benzoïque	29	8,3	29
Aldéhydes	6,6	2,8	42
Acétone	3,2	1,6	50
Acétophénone	12	0,6	5,0
Benzène	1,8	0,1	5,6
Toluène	2,9	0,1	3,4
Hex-1-ène[137]	7,9	2,4	30
Hex-2-ène[137]	5,2	1,3	24

Tab. 14 : Constantes de vitesse de réaction du radical H<sup>•</sup> avec divers solutés organiques à T=23°C[138].  
k<sub>1</sub>=réaction d'addition, k<sub>2</sub>=réaction de capture.

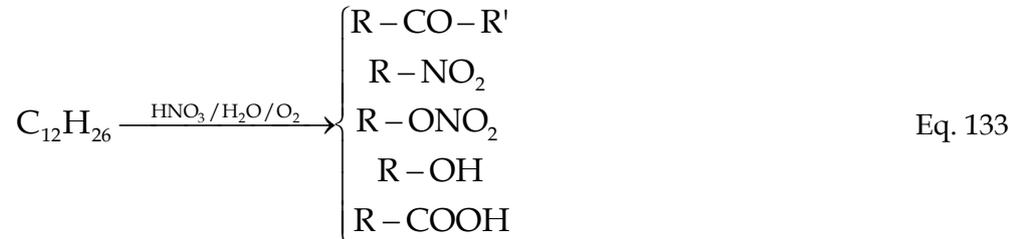
### 3.3.2 Radiolyse du système TBP 30% vol./dodécane

La radiolyse du système TBP 30% vol./ dodécane (Fig. 13) fait intervenir les mécanismes de dégradation du diluant dodécane dans un premier temps [140-154]. Ainsi, les principaux

produits de dégradation du dodécane sont H<sub>2</sub> et des alcanes linéaires comportant une chaîne carbonée plus courte (jusqu'à C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>). Le dodécane peut également conduire à la formation d'hydrocarbures possédant une chaîne carbonée plus longue résultant de la recombinaison de deux radicaux de longueur de chaîne carbonée différente. Le cas particulier de la recombinaison de deux radicaux °C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> permet la formation de dimères. Il peut également y avoir formation de composés insaturés : (Eq. 132)



Dans le cas où le système est prééquilibré avec une phase aqueuse d'acide nitrique, d'autres produits de dégradation sont à prendre en compte. Ils proviennent de l'oxydation et de la nitration du diluant par l'acide nitrique, l'oxygène, l'eau et leurs produits de radiolyse [155-165] : (Eq. 133)



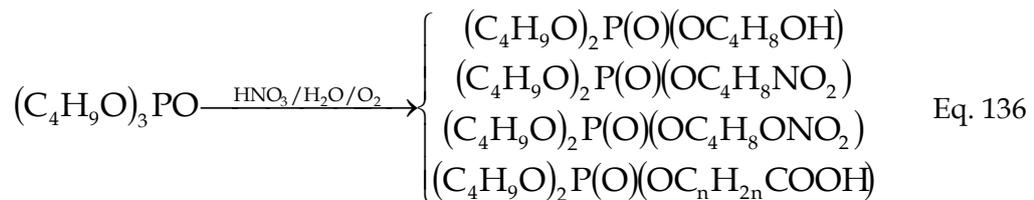
Le TBP peut subir de multiples modes de dégradation [165-178]. Une rupture homolytique des liaisons C-C sur les chaînes butyle donne lieu à la formation d'autres trialkylphosphates dissymétriques : (Eq. 134)



Les radicaux formés par ces ruptures de liaison C-C peuvent également se recombinaison pour former des diphosphates : (Eq. 135)

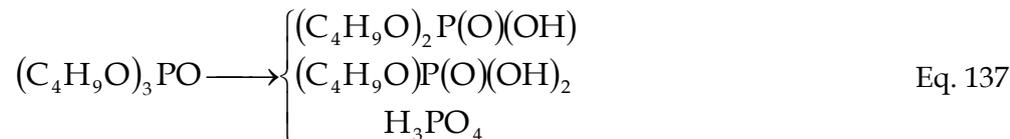


De même que le dodécane, le TBP peut subir des réactions de nitration et d'oxydation dans le cas où la radiolyse a lieu en présence d'acide nitrique : (Eq. 136)

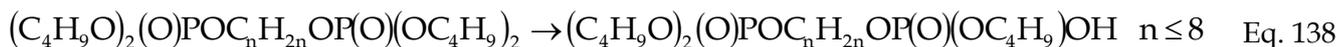


L'hydrolyse du TBP conduit à la rupture d'une liaison C-O pour former le dibutyl phosphate (HDBP) et le butanal. Le premier est le produit majeur de dégradation du TBP en présence

d'eau. Une série d'hydrolyses successives peut alors conduire au monobutyl phosphate ( $H_2MBP$ ), voire même à l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) : (Eq. 137)



Les diphosphates (Eq. 135) sont également sujets à l'hydrolyse : (Eq. 138)



La rupture d'une liaison P-O lors de la radiolyse permet la formation de radicaux phosphonates  $(C_4H_9O)_2(O)P^\bullet$ , dont la recombinaison avec les radicaux provenant de la rupture d'une liaison C-C forme une multitude d'isomères phosphate-phosphonate. La position de la nouvelle liaison P-C varie d'un isomère à l'autre : (Eq. 139)

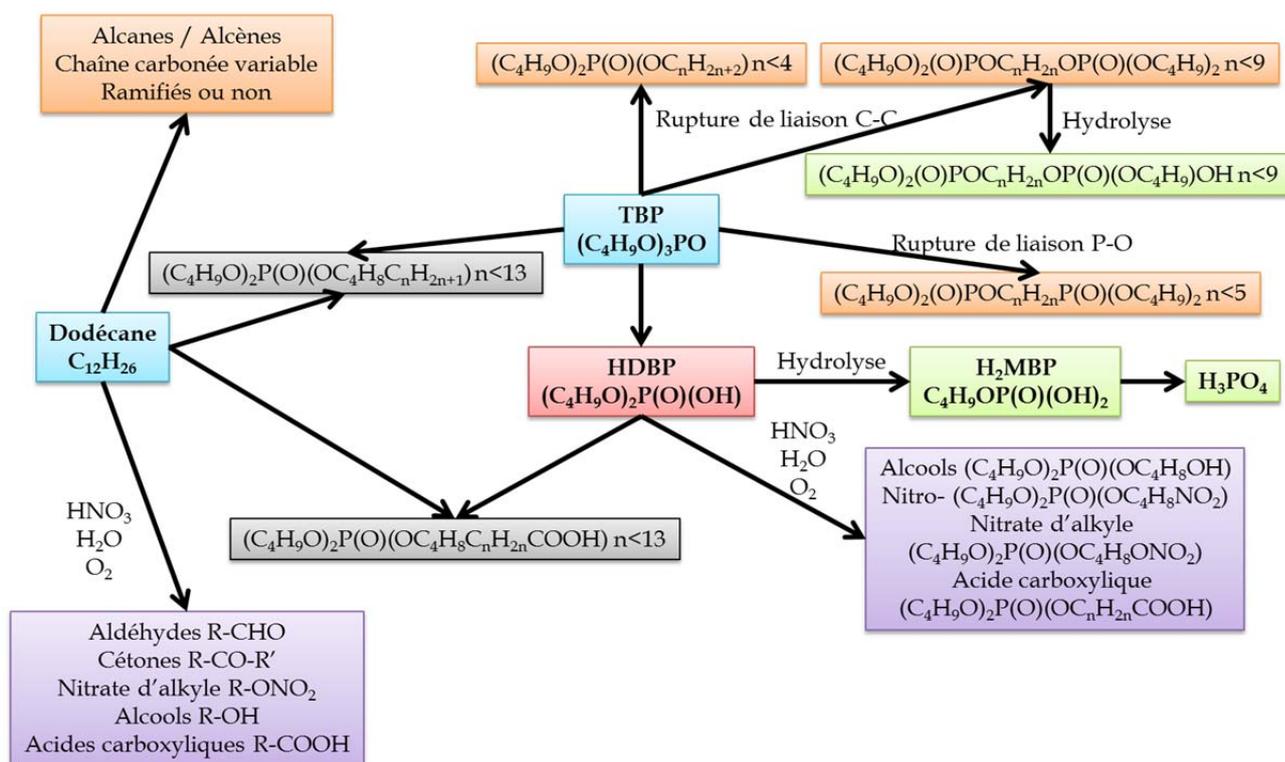


Fig. 13 : Schéma résumé des différents produits de dégradation accumulés lors de la radiolyse d'un système TBP 30% vol./ dodécane.

Finalement, des produits de dégradation peuvent provenir de la recombinaison de radicaux alkyle issus de la radiolyse du dodécane, et de radicaux issus de la radiolyse du TBP. Suite à une rupture de liaison C-H sur une des chaînes butyle, le TBP peut alors se transformer de la manière suivante : (Eq. 140)



Enfin, des chaînes acide carboxylique peuvent se greffer suite à une interaction entre le HDBP et les radicaux issus de la radiolyse du dodécane : (Eq. 141)



Durant toutes ces étapes des produits secondaires plus légers sont formés. Les principaux sont :

- Dihydrogène  $\text{H}_2$
- Méthane  $\text{CH}_4$
- Oxydes de carbone  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$
- Acide nitreux  $\text{HNO}_2$
- Oxydes d'azote  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$
- Azote  $\text{N}_2$

### 3.4 Radiolyse des oximes

La recherche bibliographique n'a pas permis de trouver mention d'études concernant la radiolyse de composés à fonction oxime. Le comportement sous rayonnement des composés oximes n'a apparemment à ce jour fait l'objet d'aucune étude. Or dans la perspective de la mise en œuvre de ces composés dans les opérations de retraitement des combustibles nucléaires, la radiolyse de ces composés est à considérer. Il apparaît donc indispensable de mener des études pour évaluer le comportement sous rayonnements des oximes dans des solutions représentatives de celles utilisées pour le retraitement des combustibles.

## 4 Conclusion

Dans l'optique d'une substitution du nitrate d'hydrazinium par les oximes dans le procédé de retraitement des combustibles nucléaires irradiés, l'analyse bibliographique a permis de montrer que les oximes présentent des propriétés potentiellement intéressantes. En effet, elles réagissent rapidement avec l'acide nitreux en milieu acide nitrique et en phase organique. De plus, les oximes sont parmi les plus performants des substituants envisagés en termes de réduction des actinides (Np(+VI) et Pu(+IV)). Parmi ces composés, les aldoximes sont celles qui possèdent la meilleure réactivité vis-à-vis de l'acide nitreux. Le choix s'est alors porté sur une des deux aldoximes disponibles commercialement, la butyraldoxime. Elle présente l'avantage d'être en partie extractible en phase organique contrairement à l'acétaldoxime.

Par ailleurs, l'utilisation potentielle des oximes en présence de radionucléides émetteurs alpha conduit à s'interroger sur le comportement sous rayonnement de ces composés. En effet, la radiolyse de l'eau et de l'acide nitrique génère des radicaux libres ( $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^- \dots$ ) et des espèces moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2 \dots$ ) susceptibles d'interagir avec la butyraldoxime. Si la radiolyse de l'eau est bien décrite dans la littérature, les données sont beaucoup plus éparses concernant les solutions d'acide nitrique, et aucune étude mentionnant la radiolyse des oximes n'a pu être dégagée lors de l'analyse bibliographique réalisée. De même, en milieu organique, la radiolyse du dodécane et du TBP, en présence d'eau et d'acide nitrique, va créer une multitude d'espèces pouvant réagir avec la butyraldoxime.

Dans un premier temps, l'interaction chimique entre la butyraldoxime et les actinides potentiellement présents dans le milieu de retraitement sera envisagée dans le but de vérifier la compatibilité des oximes pour une substitution au nitrate d'hydrazinium. Il est en effet nécessaire de comprendre le comportement de la butyraldoxime dans le milieu de retraitement en absence de rayonnements ionisants avant de s'intéresser à l'influence de la radiolyse sur la chimie du procédé.

Ensuite, le comportement sous rayonnement des oximes sera envisagé en étudiant l'évolution de systèmes chimiques contenant de la butyraldoxime sous faisceau d'hélium. L'analyse de la dégradation de la molécule ainsi que celle des produits radiolytiques formés sera entreprise.

L'étude de l'effet de l'irradiation par faisceau d'hélium sera dans un premier temps effectuée en phase aqueuse pour mettre en évidence et tenter de comprendre les mécanismes de radiolyse indirecte induits par les radicaux issus de la radiolyse de l'eau sur la butyraldoxime. La même approche sera ensuite développée dans le cas des solutions d'acide nitrique pour étudier l'influence de l'acidité ou des ions nitrate sur la stabilité de la molécule ou sur les produits formés sous irradiation. Enfin, l'étude du comportement sous rayonnement de la butyraldoxime sera menée en milieu organique (dodécane, TBP 30% vol./dodécane préalablement contacté ou non avec de l'acide nitrique).

## 5 Références

1. M. D. Sanghvi and W. B. Kay, *J. Chem. Eng. Data* **4**, 121 (1959).
2. P. K. Bhattacharyya and R. Veeraraghavan, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 629 (1977).
3. E. Halfpenny and P. L. Robinson, *J. Chem. Soc. (Resumed)* 928 (1952).
4. D. Thomas, J. Vanderschuren, and M. Barigand, *J. Chim. Phys.* **95**, 523 (1998).
5. M. V. Vladimirova, *Sov. Radiochem.* **34**, 721 (1993).
6. M. V. Vladimirova, *Radiochemistry* **35**, 145 (1993).
7. A. W. Browne and O. R. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 285 (1916).
8. E. V. Belova and G. F. Egorov, *At. Energy* **83**, 622 (1997).
9. V. S. Koltunov and V. I. Marchenko, *J. Catal.* **7**, 97 (1967).
10. J. R. Perrott and G. Stedman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 325 (1977).
11. P. I. Artyukhin, A. D. Gel'man, and V. I. Medvedovskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. Vol: 120*, (1958).
12. D. L. Clark, S. S. Hecker, G. D. Jarvinen, and M. P. Neu, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (Springer Netherlands, 2008), p. 813.
13. V. S. Koltunov and V. I. Marchenko, *Sov. Radiochem.* **15**, 787 (1973).
14. A. A. Ryabova, V. S. Koltunov, and V. I. Marchenko, *Radiokhimiya* **22**, 254 (1980).
15. E. Lopez-Menchero, L. Salomon, G. Bardone, and J. Lopez de Manterola, European Company for the Chemical Processing of Irradiated Fuels, Mol (Belgium) **NP--17661; ETR--184**, (1966).
16. V. I. Marchenko and V. S. Koltunov, *Sov. Radiochem.* **16**, 479 (1974).
17. T. W. Newton, *J. Phys. Chem.* **63**, 1493 (1959).
18. J. Rydberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 79 (1957).
19. C. S. Schlea, M. R. Caverly, H. E. Henry, and W. J. Jenkins, Du Pont de Nemours (E.I.) & Co. Savannah River Lab., Aiken, S.C. **DP-808**, (1963).
20. V. S. Koltunov and G. I. Zhuravleva, *Sov. Radiochem.* **16**, 80 (1974).
21. L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements.*, 4th ed. (2010).
22. A. L. Slade, Du Pont de Nemours (E.I.) & Co. Savannah River Lab., Aiken, S.C. **DP-554**, (1961).
23. A. V. Ananiev, V. P. Shilov, P. Moisy, and C. Madic, *Radiochimica Acta* **91**, 499 (2003).
24. V. S. Koltunov and M. F. Tikhonov, *Sov. Radiochem.* **15**, 190 (1973).
25. D. Gourisse and A. Gautier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 839 (1969).

26. G. Uchiyama, S. Hotoku, and S. Fujine, *Solvent. Extr. Ion Exch.* **16**, 1177 (1998).
27. K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford, and H. A. C. McKay, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 328 (1958).
28. T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 188 (1959).
29. T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 334 (1958).
30. Y.-K. Sze, L. J. Clegg, A. F. Gerwing, and G. R. Grant, *Nucl. Technol.* **56**, 527 (1982).
31. V. V. Revyakin, V. I. Marchenko, E. S. Gitkovich, N. A. Korableva, and V. P. Varykhanov, *Sov. Radiochem.* **25**, 336 (1983).
32. V. S. Koltunov, K. M. Frolov, and M. Y. Sinev, *Sov. Radiochem.* **33**, 638 (1991).
33. V. I. Marchenko, V. S. Koltunov, and K. N. Dvoeglazov, *Radiochemistry* **52**, 111 (2010).
34. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, V. I. Marchenko, O. A. Savilova, and K. N. Dvoeglazov, *Radiochim. Acta* **92**, 387 (2004).
35. V. S. Koltunov, V. I. Marchenko, K. N. Dvoeglazov, O. A. Savilova, R. J. Taylor, and I. May, *Radiochim. Acta* **86**, 41 (1999).
36. V. S. Koltunov, G. I. Zhuravleva, V. I. Marchenko, K. N. Dvoeglazov, O. A. Savilova, G. V. Koltunov, R. J. Taylor, and M. Bankhead, *Radiochim. Acta* **95**, 559 (2007).
37. J. M. Kliegman and R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **37**, 4223 (1972).
38. G. Kainz and H. Huber, *Mikrochim. Acta* **47**, 337 (1959).
39. T. Wieland and D. Grimm, *Chem. Ber.* **96**, 275 (1963).
40. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, in *Int. Conf. Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the* (2000), pp. 24–26.
41. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* **3**, 878 (2002).
42. Y.-K. Sze and J. A. Gosselin, *Nucl. Technol.* **63**, 431 (1983).
43. A. W. Ashbrook, *Coordination Chemistry Reviews* **16**, 285 (1975).
44. A. W. Ashbrook, *Hydrometallurgy* **1**, 5 (1975).
45. L. Astheimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Separ. Sci. Technol.* **18**, 307 (1983).
46. H. Wanglin, Z. Xiangyou, L. Chunhua, Z. Junlin, and H. Chongyuan, *Chinese Nuclear Society* 171 (1996).
47. J. W. Bird and D. G. M. Diaper, *Can. J. Chem.* **47**, 145 (1969).
48. M. M. Frojmovic and G. Just, *Can. J. Chem.* **46**, 3719 (1968).
49. J. V. Longstaff and K. Singer, *J. Chem. Soc* 2604 (1954).
50. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and I. May, *Radiochim. Acta* **88**, 65 (2000).

51. V. S. Koltunov, E. A. Mezhov, and S. M. Baranov, *Radiochemistry* **43**, 342 (2001).
52. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and T. P. Zharova, *Sov. Radiochem.* **29**, 142 (1987).
53. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and M. F. Tikhonov, *Sov. Radiochem.* **31**, 41 (1989).
54. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and M. F. Tikhonov, *Sov. Radiochem.* **31**, 167 (1989).
55. V. S. Koltunov and M. F. Tikhonov, *Radiokhimiya* **19**, 611 (1977).
56. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and T. P. Zharova, *Sov. Radiochem.* **35**, 402 (1993).
57. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, T. P. Zharova, and E. V. Abramina, *Sov. Radiochem.* **35**, 408 (1993).
58. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, T. P. Zharova, and M. P. Shapovalov, *Sov. Radiochem.* **35**, 429 (1994).
59. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, T. P. Zharova, and E. V. Abramova, *Sov. Radiochem.* **35**, 436 (1994).
60. V. S. Koltunov and S. M. Baranov, *Sov. Radiochem.* **35**, 413 (1993).
61. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and V. G. Pastushchak, *Radiochemistry* **43**, 346 (2001).
62. V. I. Marchenko, V. S. Koltunov, O. A. Savilova, and G. I. Zhuravleva, *Radiochemistry* **43**, 276 (2001).
63. V. S. Koltunov, V. I. Marchenko, G. I. Zhuravleva, and O. A. Savilova, *Radiochemistry* **43**, 334 (2001).
64. R. G. Wymer and B. L. Vondra, Oak Ridge National Laboratory **CONF-790332-1**, (1977).
65. M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (John Wiley & Sons, 2007).
66. J. A. Long, N. J. Harris, and K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **66**, 6762 (2001).
67. V. Grignard, G. Dupont, and R. Locquin, *Traité de Chimie Organique* (Masson, Paris, 1948).
68. Y. Yamaguchi, N. Yasutake, and M. Nagaoka, *J. Mol. Struc-THEOCHEM* **639**, 137 (2003).
69. L. D. Redden and R. D. Groves, *Separ. Sci. Technol.* **28**, 201 (1993).
70. E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 2580 (1887).
71. L. De Luca, G. Giacomelli, and A. Porcheddu, *J. Org. Chem.* **67**, 6272 (2002).
72. R. E. Gawley, in *Organic Reactions* (John Wiley & Sons, Inc., 2004).
73. E. C. Horning and V. L. Stromberg, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5151 (1952).
74. D. Li, F. Shi, S. Guo, and Y. Deng, *Tetrahedron Lett.* **46**, 671 (2005).
75. M. Bethoux, A. Rassat, and H. Lemaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985 (1964).
76. B. C. Gilbert and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. B* 123 (1968).
77. B. C. Gilbert and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. B* 86 (1966).
78. J. W. Lown, *J. Chem. Soc. B* 441 (1966).

79. J. W. Lown, *J. Chem. Soc. B* **644** (1966).
80. J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1446 (1964).
81. B. G. Gowenlock and W. Lüttke, *Chem. Soc. Rev.* **12**, 321 (1958).
82. J. R. Buchholz and R. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 509 (1963).
83. C. Bourgeois, *Techniques de L'ingénieur* **af3530**, (1998).
84. D. Blanc, *Précis de Physique Nucléaire*, 2nd ed. (Dunod, Paris, 1999).
85. C. L. Sech and C. Ngô, *Physique nucléaire - 2e éd.: Des quarks aux applications - Cours et exercices corrigés* (Dunod, 2014).
86. H. Nikjoo, S. Uehara, and D. Emfietzoglou, *Interaction of Radiation with Matter* (CRC Press, 2012).
87. C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, *Can. J. Chem.* **77**, 1542 (1999).
88. J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry* (John Wiley and Sons Inc., New York, NY (USA), 1990).
89. A. Mozumder, *Fundamentals of Radiation Chemistry* (Elsevier, 1999).
90. C. Ferradini, *Biologie de L'action Des Rayonnements Ionisants* (Masson, Paris, 1997).
91. G. Garaix, *Radiolyse Alpha de Solutions Aqueuses D'acide Nitrique*, Thèse de l'université de Montpellier II, 2014.
92. G. Garaix, L. Venault, A. Costagliola, J. Maurin, M. Guigue, R. Omnee, G. Blain, J. Vandendorre, M. Fattahi, N. Vigier, and P. Moisy, *Rad. Phys. Chem.* **106**, 394 (2015).
93. F. Crumière, *Etudes de L'effet de TEL Lors de La Radiolyse de L'eau : Rendements Radiolytiques de L'hydrogène Moléculaire*, Thèse de l'université de Nantes, 2012.
94. O. Roth and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A* **115**, 700 (2011).
95. A. Mozumder and Y. Hatano, *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications* (CRC Press, 2003).
96. F. S. Dainton and S. R. Logan, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 715 (1965).
97. F. S. Dainton and D. B. Peterson, *Proc. R. Soc. Lond. A* **267**, 443 (1962).
98. F. S. Dainton and D. C. Walker, *Proc. R. Soc. Lond. A* **285**, 339 (1965).
99. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, and J. K. Thomas, *Discuss. Faraday Soc.* **36**, 193 (1963).
100. D. Head and D. C. Walker, *Nature* **207**, 517 (1965).
101. G. Scholes and M. Simic, *J. Phys. Chem.* **68**, 1731 (1964).
102. E. Janata and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **86**, 2078 (1982).
103. A. R. Kazanjian and D. R. Horrell, *Radiat. Eff.* **13**, 277 (1972).
104. J. C. Sheppard, Battelle-Northwest, Richland, Wash. Pacific Northwest Lab. **BNWL-751**, (1968).

105. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **17**, 513 (1988).
106. M. Daniels and E. Wigg, *J. Phys. Chem.* **71**, 1024 (1967).
107. A. R. Kazanjian, F. J. Miner, A. K. Brown, P. G. Hagan, and J. W. Berry, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2192 (1970).
108. I. A. Kulikov and M. V. Vladimirova, *High Energ. Chem.* **9**, 199 (1975).
109. I. A. Kulikov and M. V. Vladimirova, *High Energ. Chem.* **9**, 465 (1975).
110. F. J. Miner, A. R. Kazanjian, A. K. Brown, P. G. Hagan, and J. W. Berry, Dow Chemical Co., Golden, Colo. Rocky Flats Div. **RFP--1299**, (1969).
111. F. J. Miner and J. R. Seed, *Chem. Rev.* **67**, 299 (1967).
112. Y. I. Savel'ev, Z. V. Ershova, and M. V. Vladimirova, *Radiokhimiya* **9**, 225 (1967).
113. M. V. Vladimirova, *Russ. Chem. Rev.* **33**, 212 (1964).
114. M. Daniels, *J. Phys. Chem.* **70**, 3022 (1966).
115. P.-Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Yotsuyanagi, Y. Katsumura, and K. Ishigure, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 93 (1994).
116. Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **95**, 4435 (1991).
117. H. A. Mahlman, *J. Phys. Chem.* **67**, 1466 (1963).
118. N. E. Bibler, *J. Phys. Chem.* **78**, 211 (1974).
119. Y. Kuno, T. Hina, and J. Masui, *J. Nucl. Sci. Technol.* **30**, 919 (1993).
120. M. Burton, *J. Phys. Chem.* **51**, 786 (1947).
121. S. C. Lind and D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2335 (1926).
122. C. S. Schoepfle and C. H. Fellows, *Ind. Eng. Chem.* **23**, 1396 (1931).
123. M. Burton, *J. Phys. Chem.* **51**, 611 (1947).
124. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **61**, 1466 (1957).
125. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **65**, 101 (1961).
126. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **62**, 15 (1958).
127. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 1611 (1962).
128. J. P. Manion and M. Burton, *J. Phys. Chem.* **56**, 560 (1952).
129. L. Wojnarovits and G. Foldiak, *Radiochem. Radioa. Let.* **23**, 343 (1975).
130. G. Cserep and G. Foldiak, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **83**, 171 (1974).
131. G. Cserep and G. Foldiak, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **83**, 185 (1974).
132. E. A. Cherniak, E. Collinson, and F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1408 (1964).

133. J. Weiss and C. H. Collins, *Radiat. Res.* **28**, 1 (1966).
134. D. Verdin, *J. Phys. Chem.* **67**, 1263 (1963).
135. J. Weiss and H. M. Rao, *Radiation Research: Official Journal of the Radiation Research Society* (1967).
136. G. Földiák, *Rad. Phys. Chem.* **16**, 451 (1980).
137. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 291 (1962).
138. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 117 (1962).
139. G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 501 (1957).
140. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritari, and A. Y. Shil'nikov, *Kerntechnik* **55**, 133 (1990).
141. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, R. I. Lyubtsev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritari, and A. Y. Shil'nikov, *Sov. Radiochem.* **29**, (1988).
142. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritari, and A. Y. Shipol'nikov, *Radiokhimiya* **34**, 189 (1992).
143. A. V. Bellido and M. N. Rubenich, *Radiochim. Acta* **36**, 61 (1984).
144. L. L. Burger and E. D. McClanahan, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 153 (1958).
145. L. L. Burger, in *Progress In Nuclear Energy* (Pergamon Press New York, 1958), p. 307.
146. J. Canva and M. Pages, *Radiochim. Acta* **4**, 88 (1965).
147. G. F. Egorov, O. P. Afanas'ev, B. Y. Zilberman, and M. N. Makarychev-Mikhailov, *Radiochemistry* **44**, 151 (2002).
148. J. P. Holland, J. F. Merklin, and J. Razvi, *Nucl. Instrum. Meth.* **153**, 589 (1978).
149. T. Ishihara, T. Tsujino, and Y. Yamamoto, *J. Atomic Energy Soc. Japan* **Vol: 2**, (1960).
150. J. C. Neace, *Separ. Sci. Technol.* **18**, 1581 (1983).
151. Z. Nowak and M. Nowak, *Radiochem. Radioa. Let.* **38**, 377 (1979).
152. Z. Nowak, *Nukleonika* **22**, 155 (1977).
153. J. Razvi and J. F. Merklin, *Nucl. Instrum. Meth.* **169**, 223 (1980).
154. T. Tsujino and T. Ishihara, *J. Nucl. Sci. Technol.* **3**, 144 (1966).
155. E. V. Barelko and I. P. Solyanina, *At Energy* **35**, 898 (1973).
156. E. V. Barelko and I. P. Solyanina, *At Energy* **38**, 25 (1975).
157. M. V. Krishnamurthy and A. T. Sipahimalani, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **199**, 197 (1995).
158. M. V. Krishnamurthy and R. Sampathkumar, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **166**, 421 (1992).
159. B. J. Mincher, G. Modolo, and S. P. Mezyk, *Solvent. Extr. Ion Exch.* **27**, 1 (2009).
160. Z. Nowak, M. Nowak, and A. Seydel, *Radiochem. Radioa. Let.* **38**, 343 (1979).

161. Z. Nowak and M. Nowak, *Radiochem. Radioa. Let.* **14**, 161 (1973).
162. S. C. Tripathi, P. Bindu, and A. Ramanujam, *Separ. Sci. Technol.* **36**, 1463 (2001).
163. S. C. Tripathi, A. Ramanujam, K. K. Gupta, and P. Bindu, *Separ. Sci. Technol.* **36**, 2863 (2001).
164. S. C. Tripathi and A. Ramanujam, *Separ. Sci. Technol.* **38**, 2307 (2003).
165. F. Vaufrey, C. Berthon, C. Chachaty, and C. Madic, *J. Chim. Phys.* **91**, 806 (1994).
166. E. P. Barelko, I. P. Solyanina, and Z. I. Tsvetkova, *At Energy* **21**, 946 (1966).
167. E. V. Barelko and I. P. Solyanina, *Proceedings of the Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry* **1**, 105 (1972).
168. P. Boček, V. Dolník, M. Deml, and J. Janák, *J. Chromatogr. A* **195**, 303 (1980).
169. J. G. Burr, *Radiat. Res.* **8**, 214 (1958).
170. A. Dodi and G. Verda, *J. Chromatogr. A* **920**, 275 (2001).
171. T. Ladrielle, P. Wanet, D. Lemaire, and D. J. Apers, *Radiochem. Radioa. Let.* **59**, 355 (1983).
172. C. Lamouroux, H. Virelizier, C. Moulin, J. C. Tabet, and C. K. Jankowski, *Anal. Chem.* **72**, 1186 (2000).
173. R. P. Lash and C. J. Hill, *J. Liq. Chromatogr.* **2**, 417 (1979).
174. D. Lesage, H. Virelizier, C. K. Jankowski, and J. C. Tabet, *Spectroscopy* **13**, 275 (1997).
175. D. Lesage, H. Virelizier, C. K. Jankowski, and J. C. Tabet, *Eur. Mass. Spectrom.* **4**, 47 (1998).
176. D. Lesage, H. Virelizier, J. C. Tabet, and C. K. Jankowski, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 1947 (2001).
177. N. Uetake, *Analyst* **112**, 445 (1987).
178. R. M. Wagner, E. M. Kinderman, and L. H. Towle, *Ind. Eng. Chem.* **51**, 45 (1959).

# Chapitre 2 - Méthodologie et techniques analytiques

---

1	Suivi cinétique de réduction des actinides par la butyraldoxime .....	59
1.1	Préparation des solutions de Pu(+IV) et Np(+VI) .....	59
1.2	Méthode de suivi cinétique .....	59
2	Irradiation en cyclotron .....	61
2.1	Généralités sur les cyclotrons .....	61
2.2	Protocole d'irradiation.....	62
2.2.1	Calibration du faisceau .....	62
2.2.2	Description des échantillons .....	63
2.2.3	Irradiation des échantillons.....	63
2.3	Spécificités des cyclotrons utilisés.....	64
2.4	Dosimétrie .....	65
2.5	Méthodologie pour la détermination des rendements.....	67
3	Techniques analytiques .....	68
3.1	Dosages spectrophotométriques .....	68
3.1.1	Dosage du peroxyde d'hydrogène par complexation de Ti <sup>IV</sup> .....	68
3.1.2	Dosage de l'acide nitreux et des ions nitrites par colorimétrie au réactif de Griess .....	69
3.1.3	Dosage direct de l'acide nitreux .....	70
3.2	Chromatographie en phase gazeuse.....	70
3.2.1	Analyse de la dégradation de la butyraldoxime par GC-MS.....	70
3.2.2	Mesure des gaz de radiolyse par $\mu$ GC ou $\mu$ GC-MS.....	73
4	Conclusion.....	74
5	Références.....	75

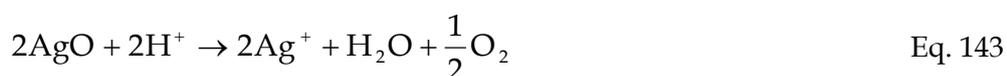
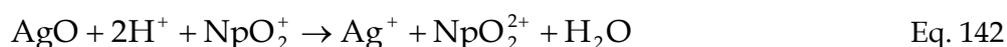


## 1 Suivi cinétique de réduction des actinides par la butyraldoxime

### 1.1 Préparation des solutions de Pu(+IV) et Np(+VI)

Plusieurs solutions de plutonium (+IV) sont préparés par dilution de solutions mères de plutonium (+IV) dans l'acide nitrique.

Concernant le neptunium (+VI), il est nécessaire dans un premier temps de préparer une solution mère de Np(+VI) en partant de  $\text{NpO}_2\text{OH}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Après dissolution dans l'acide nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , une première solution de Np(+V) à une concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est obtenue. Np(+V) est alors oxydé en Np(+VI) par ajout d'oxyde d'argent (Eq. 142). Deux équivalents d'oxyde d'argent AgO sont nécessaires à l'oxydation totale du Np(+V) car AgO est en partie réduit en milieu acide en ions argent  $\text{Ag}^+$  (Eq. 143).



Après oxydation complète de Np(+V) en Np(+VI), les ions  $\text{Ag}^+$  sont éliminés par précipitation avec l'acide chlorhydrique HCl (Eq. 144) :



Les échantillons contenant les oximes (butyraldoxime et acétaldoxime) sont préparées directement par dilution à partir de solutions d'oxime commerciale (Accros Organics).

### 1.2 Méthode de suivi cinétique

Les solutions ont été analysées en boîte à gants en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu UV-3150. Un agitateur magnétique miniature est mis en place pour assurer l'homogénéité des solutions au sein de la cuve spectrophotométrique.

Le plutonium (+IV) et le plutonium (+III) absorbent dans le visible (Fig. 14). Il s'est avéré que les cinétiques étudiées sont extrêmement rapides. En effet, dans certaines conditions, l'avancement de la réaction atteint 90 % en quelques dizaines de secondes. Il est donc impossible de faire un suivi cinétique de la réaction en enregistrant la totalité des spectres sur un large domaine de longueur d'onde à intervalles de temps réguliers. Il a donc été choisi d'opérer à longueur d'onde fixe pour suivre l'évolution du système. En solution d'acide nitrique  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Pu+IV possède un maximum d'absorption à 476 nm. Le suivi cinétique de la réaction de réduction du plutonium (+IV) en plutonium (+III) peut donc s'effectuer en mesurant la diminution de l'absorbance du plutonium (+IV) à 476 nm.

Toutefois, l'allure des spectres de Pu(+IV) et Pu(+III) dépend très fortement des conditions expérimentales. Ainsi, l'augmentation de la concentration d'acide nitrique du milieu s'accompagne d'une part d'un léger décalage du maximum d'absorption vers l'infrarouge, et

d'autre part d'une diminution du coefficient d'extinction molaire du plutonium (+IV) au maximum d'absorption [1-3]

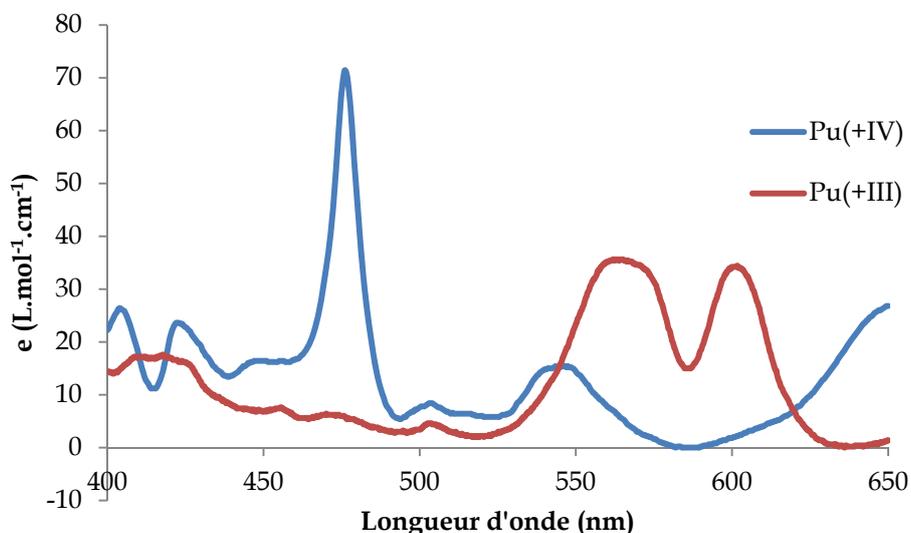


Fig. 14 : Spectres du Pu<sup>+IV</sup> et du Pu<sup>+III</sup> en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup>.

De plus, la modification de la concentration en ions nitrate dans le milieu induit une variation nette de la ligne de base du spectre. Il est donc nécessaire de suivre la concentration de Pu(+IV) en suivant la différence d'absorption entre le pic au maximum d'absorption et la vallée à 492 nm. Pour des concentrations inférieures à 3 mol.L<sup>-1</sup>, le maximum d'absorption reste à 476 nm. Il a donc été décidé d'étudier des systèmes chimiques tels que [HNO<sub>3</sub>] < 3 mol.L<sup>-1</sup> et de fixer deux longueurs d'onde de travail (476 nm et 492 nm) sur le spectrophotomètre, et de mesurer la différence d'absorption entre ces deux longueurs d'onde.

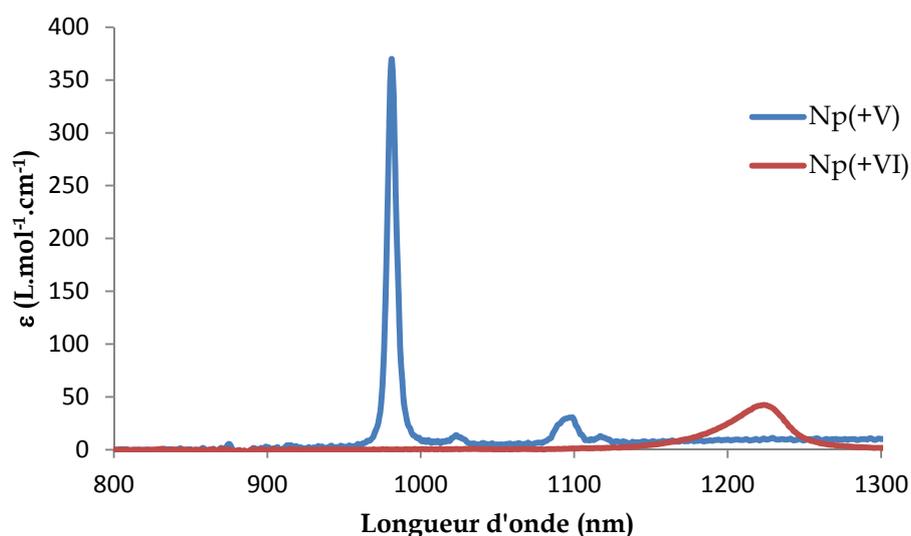


Fig. 15 : Spectres du Np<sup>+V</sup> et du Np<sup>+VI</sup> en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'intensité de la bande d'absorption du neptunium (+VI) dans le domaine du proche infra-rouge est faible ( $\epsilon=43$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 1220 nm). En revanche, la bande d'absorption du neptunium (+V) à 981 nm est intense ( $\epsilon=375$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 980 nm). Ainsi, pour étudier la

réduction de Np(+VI) en Np(+V), il est plus précis de suivre la formation de Np(+V). De la même façon que pour le plutonium (+IV), le suivi cinétique de la formation de Np(+V) s'effectue en faisant la différence entre le maximum du pic à 980 nm et le minimum de la vallée à 1000 nm.

## 2 Irradiation en cyclotron

### 2.1 Généralités sur les cyclotrons

Les premiers dispositifs ayant permis d'accélérer des particules sont les accélérateurs à tension continue. Une différence de potentiel continue est appliquée entre deux électrodes pour accélérer la particule. Cependant, un générateur de tension ne peut dépasser 100 kV, ce qui limite l'utilisation de ce type de dispositif. Des appareils plus complexes comme l'accélérateur de Cockcroft-Walton [4] ou de Van de Graaf [5] ou encore le tandem [6] permettent d'obtenir une tension d'accélération plus importante mais il est impossible de dépasser 25 MV (Tandem de l'IPN d'Orsay).

L'application d'un seul champ électrique ne permet pas d'accélérer les particules au-delà de 25 MeV/nucléon. Par suite il est nécessaire d'en imposer plusieurs consécutivement (accélérateurs linéaires ou linac) [7] ou encore d'utiliser le même champ électrique plusieurs fois. Ainsi, un champ magnétique peut permettre d'incurver la trajectoire de la particule et la faire traverser à plusieurs reprises la zone accélératrice dans laquelle est appliqué le champ électrique. La vitesse de rotation d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  dans un champ magnétique  $B$  pour un rayon  $R$  est telle que (Eq. 145) :

$$v = \frac{R|q|B}{m} \quad \text{Eq. 145}$$

Deux technologies existent alors :

- Les cyclotrons : Technologie où le champ magnétique est fixe.
- Les synchrotrons : Technologie où le rayon de la trajectoire de la particule est fixe.

Le cyclotron [8] est constitué d'un électroaimant à pôles circulaires dans l'entrefer duquel se loge une chambre d'accélération maintenue sous vide. A l'intérieur de cette chambre sont disposées deux électrodes (minimum) appelées « Dees » car elles avaient à l'origine la forme d'un « D » (Fig. 16).

Les ions sont produits au centre du dispositif au moyen d'une source constituée d'un gaz qui fournit des ions sous l'action d'un fort potentiel. Seuls des ions positifs sont produits au moyen de ce dispositif. Les particules générées sont accélérées par la différence de potentiel imposée dans la chambre accélératrice entre les deux « dees ». Ensuite, à l'intérieur du dee, la particule est soumise à un champ magnétique lui conférant une trajectoire circulaire. A la sortie du « dee », la particule est à nouveau accélérée sous l'effet du champ électrique. Elle pénètre ensuite dans le second « dee » où la trajectoire est à nouveau déviée sous l'effet du champ magnétique. La succession des passages dans le champ électrique et le champ magnétique impose au final une trajectoire en spirale.

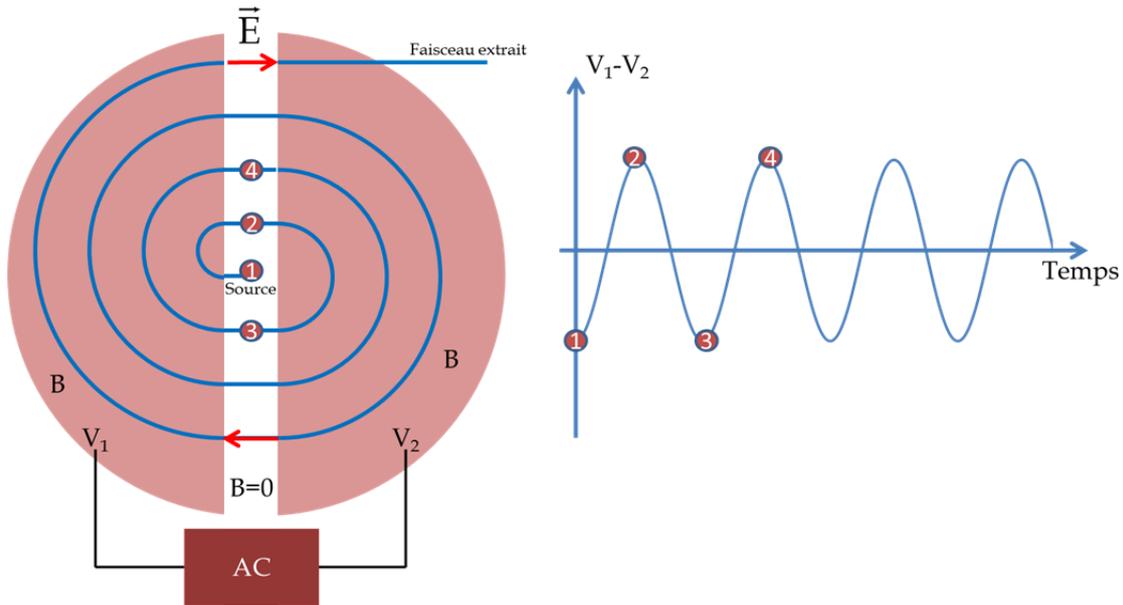


Fig. 16 : Schéma simplifié d'un cyclotron et de l'évolution de la différence de potentiel entre les Dees.

L'efficacité de ce dispositif réside sur le fait qu'à chaque passage entre les « dees », le champ soit accélérateur, c'est-à-dire qu'il faut que la fréquence de la tension alternative HF soit égale à la fréquence de rotation (Eq. 146) ou soit un multiple harmonique de celle-ci.

$$f = k \cdot \frac{|q|B}{2\pi m}, \quad k \text{ entier non nul} \quad \text{Eq. 146}$$

Par exemple, pour des hélions  ${}^4\text{He}^{2+}$ , la fréquence HF doit être telle que  $f(\text{MHz})=k \cdot 7,62 \cdot B(\text{T})$  où  $k$  est un nombre entier. Les ions parcourent plusieurs tours de cette façon avant d'être extraits de l'accélérateur. Ils sont ainsi défléchis vers l'extérieur de l'électroaimant, à l'entrée des voies de faisceau qui permettent de les conduire jusqu'à la cible grâce à des quadrupoles magnétiques permettant de focaliser le faisceau.

## 2.2 Protocole d'irradiation

### 2.2.1 Calibration du faisceau

Pour calibrer le faisceau, un dispositif doit être mis en place avant toute séance d'irradiation. En amont du faisceau, une chambre d'ionisation suivie d'une cage de Faraday permet à l'opérateur de suivre l'intensité du faisceau. Cependant cette valeur ne correspond pas à celle en sortie de faisceau. En effet, le faisceau est atténué entre la chambre d'ionisation et la sortie de faisceau, notamment par une feuille de titane placée en bout de ligne pour assurer l'étanchéité du vide. Pour corrélérer les deux, un dispositif de mesure de courant est placé en sortie de faisceau pour mesurer le courant sortant. Dans le cadre de cette étude, le faisceau est calibré de sorte que l'intensité sur cible soit égale à 70 nA. Cette valeur sert de référence lors de chaque expérience d'irradiation pour maintenir un débit de dose à peu près constant entre chaque séance. Au cours des irradiations, l'intensité du faisceau est ajustée par mesure de courant sur la cage de Faraday en début et en fin de tir, le rapport de l'intensité mesurée

sur la cage de Faraday sur l'intensité mesurée sur cible étant constant au cours d'une séance d'irradiation. Il est nécessaire de calibrer le faisceau à chaque séance de manière à obtenir l'intensité souhaitée en sortie de faisceau. L'intensité sur la cage de Faraday peut donc être modifiée.

Il est également important de vérifier la calibration spatiale du faisceau. Pour cela, une feuille d'alumine est placée sur une cible à l'endroit que le faisceau doit irradier. La feuille d'alumine fluoresce lors du passage d'un faisceau de particules, ce qui permet à l'opérateur de calibrer le faisceau en observant le dispositif au moyen d'une caméra.

### 2.2.2 Description des échantillons

Les échantillons liquides sont irradiés dans une cellule en PEEK (Fig. 17), matériau polymère présentant une excellente résistance aux attaques chimiques. Cette cellule dispose d'une fenêtre en verre borosilicaté de  $145 \pm 15 \mu\text{m}$  d'épaisseur et 20 mm de diamètre maintenue par deux joints en viton. Elle contient 20 mL d'une solution agitée sous 21 mL d'atmosphère d'air. Pour permettre la mesure ultérieure des gaz, l'ensemble est surmonté d'une tubulure en verre équipé d'une vanne métallique pour assurer la fermeture et l'étanchéité du système.

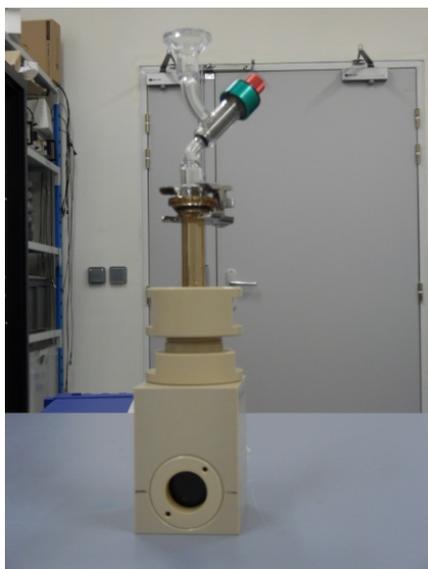


Fig. 17 : Cellule d'irradiation en PEEK avec dispositif de rétention des gaz.

### 2.2.3 Irradiation des échantillons

Une fois que le faisceau est calibré, la cellule contenant l'échantillon à irradier est placée en sortie de faisceau. Un agitateur magnétique situé sous la cellule permet d'assurer l'agitation dans la solution irradiée. Un tir de particules  ${}^4\text{He}^{2+}$  est alors effectué pendant une durée déterminée, correspondant à une dose (voir §2.4). Après quelques minutes d'attente pour laisser le temps à l'activité de l'échantillon irradié de décroître, l'échantillon est retiré pour effectuer différentes analyses chimiques (voir § 3). L'opération est alors renouvelée sur un nouvel échantillon à une dose différente. Le suivi des différentes espèces formées ou consommées pendant l'irradiation en fonction de la dose constitue alors le cœur de cette étude (voir § 2.5).

### 2.3 Spécificités des cyclotrons utilisés

Les cyclotrons ARRONAX (Fig. 18) et CEMHTI (Fig. 19) sont conçus pour délivrer diverses particules chargées lourdes. Dans cette étude, seuls les hélions  $^4\text{He}^{2+}$  ont été utilisés. Les énergies disponibles diffèrent selon l'installation. Le Tab. 15 décrit les caractéristiques des faisceaux de particules utilisés pour cette étude.



Fig. 18 : Ligne AX4 du cyclotron ARRONAX.

Cyclotron	Energie initiale (MeV)	Energie à l'entrée de la solution (MeV)	TEL moyen ( $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )
ARRONAX	68	$60,7 \pm 0,3$	$23,3 \pm 0,3$
CEMHTI	28	$9,4 \pm 1,3$	$95 \pm 9$

Tab. 15 : Caractéristique des faisceaux employés lors de cette étude.

Le Tab. 15 indique également que l'énergie à l'entrée de la solution diffère fortement de l'énergie initiale du faisceau. En effet, le faisceau doit traverser une série de milieux matériels sur la ligne avant d'atteindre l'échantillon liquide contenu à l'intérieur de la cellule. Tous ces obstacles ont pour conséquence de dégrader l'énergie du faisceau de particules. A titre d'exemple, le schéma de la ligne de faisceau du cyclotron CEMHTI est présenté en Fig. 20.

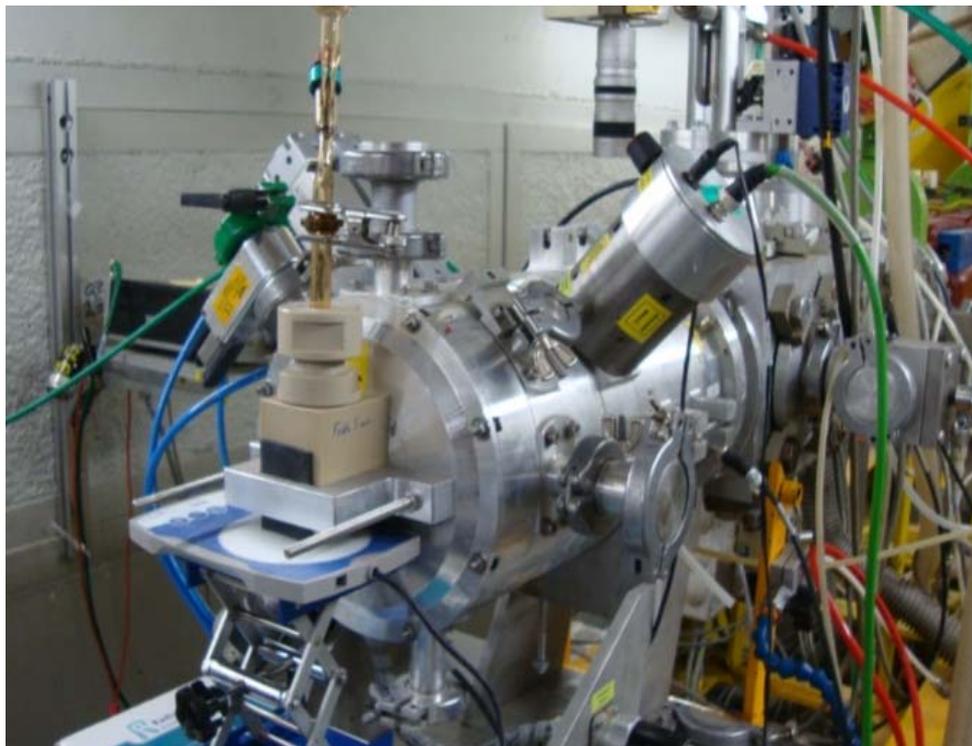


Fig. 19 : Ligne de faisceau utilisée au cyclotron CEMHTI.

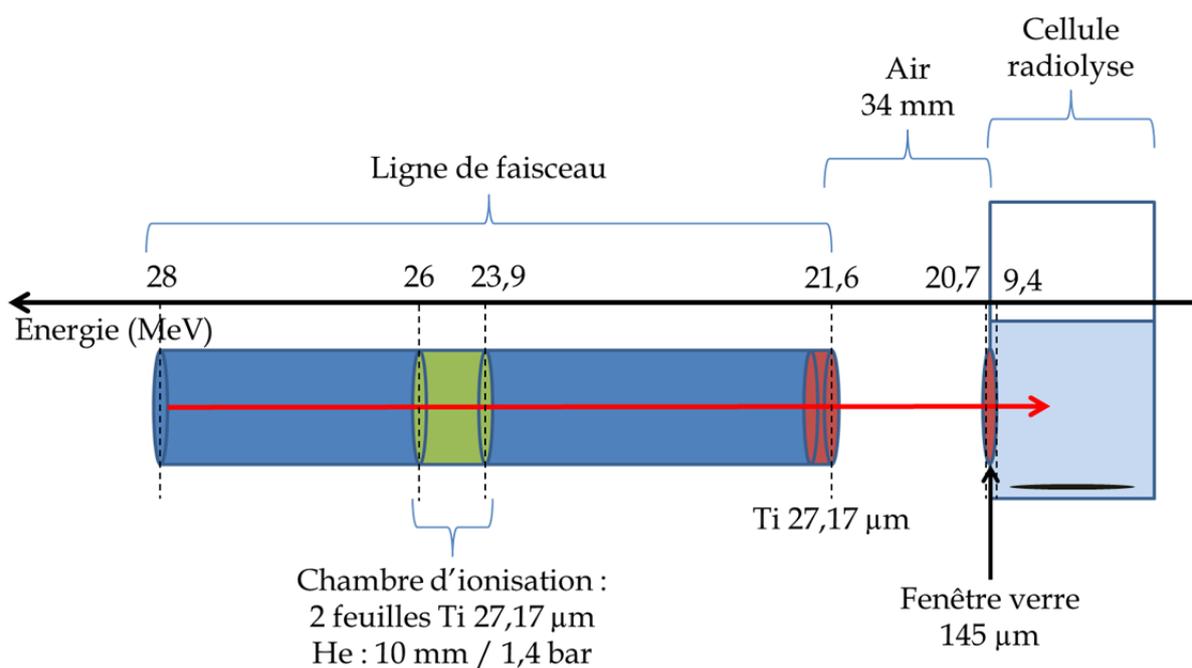


Fig. 20 : Schéma détaillé de la ligne de faisceau alpha 28 MeV du cyclotron CEMHTI. Influence des différents milieux matériels sur la dégradation en énergie du faisceau.

## 2.4 Dosimétrie

Pour l'ensemble de cette étude, la dose déposée en solution est déterminée en utilisant un dosimètre chimique, le dosimètre de Fricke [9]. Ce dosimètre permet de mesurer la dose absorbée par un échantillon en suivant les transformations chimiques dans cet échantillon.

Les ions Fe(+II) contenus dans la solution de Fricke sont oxydés en ions Fe(+III) par l'action du rayonnement ionisant : (Eq. 147-Eq. 149)

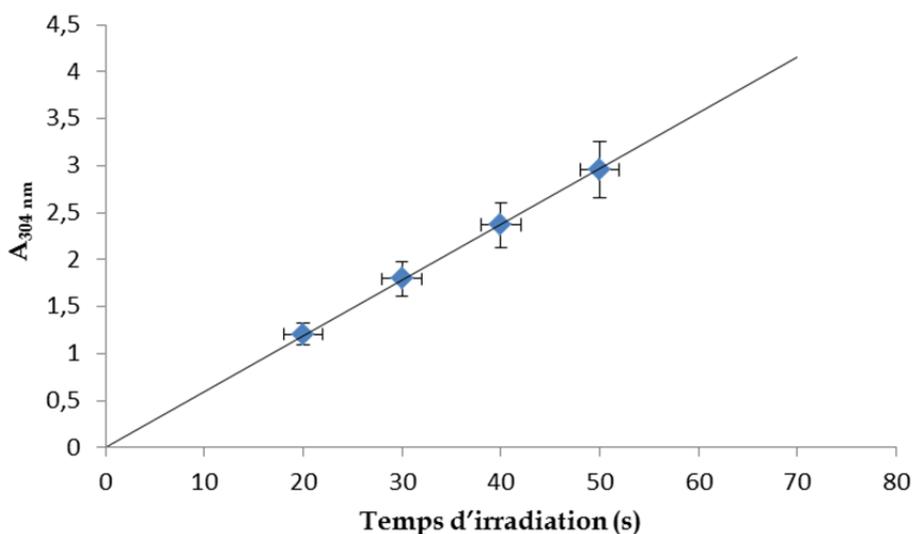
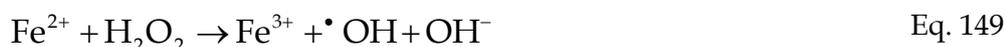


Fig. 21 : Exemple de détermination du débit de dose au cyclotron du CEMHTI par irradiation d'une solution de super-Fricke ( $E_a=9,4$  MeV) :  $dA/dt=0,059$  s<sup>-1</sup>.

Les ions Fe<sup>3+</sup> absorbent dans le domaine de l'ultraviolet à 304 nm, ce qui permet de suivre leur apparition par spectrophotométrie. Le coefficient d'extinction molaire des ions Fe<sup>3+</sup> est  $\epsilon=2197$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [10]. Dans le cas d'une utilisation du dosimètre de Fricke lors d'une irradiation par un faisceau dont le débit de dose est très élevé (typiquement le cas pour une irradiation à 70 nA aux cyclotrons CEMHTI et ARRONAX), il est nécessaire d'augmenter la concentration en fer (II) par rapport au dosimètre de Fricke traditionnel. Le dosimètre utilisé est appelé « super-Fricke » et sa composition est détaillée ci-dessous :

- Milieu acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,4 mol.L<sup>-1</sup>
- Sel de Mohr (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O) 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- NaCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour minimiser l'effet des éventuelles impuretés.

Deux techniques ont été employées pour le suivi de l'évolution de l'absorbance de la solution de Fricke irradiée. Au cyclotron ARRONAX, l'absorbance est mesurée in-situ lors de l'irradiation en utilisant une sonde UV-visible et un jeu de fibres optiques. Au cyclotron du CEMHTI, la technique employée est une mesure ex-situ. Une série de cellules de radiolyse contenant le dosimètre de Fricke sont irradiés à différentes doses. Les solutions irradiées sont par la suite analysées. L'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la Fig. 21. La pente de la droite ( $\dot{A}$  exprimé en s<sup>-1</sup>) permet alors de remonter au débit de dose : (Eq. 150)

$$\dot{D}_{\text{Fricke}} = \frac{\dot{A}}{\varepsilon \cdot \ell \cdot \rho_{\text{Fricke}} \cdot G(\text{Fe}^{3+})} \text{ en Gy} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 150}$$

où,  $\varepsilon$  (exprimé en  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire du fer (+III) à 304 nm ;  $\ell$  (exprimé en cm) est la longueur du trajet optique du faisceau dans la solution dans le cas d'une mesure in-situ ou la largeur de la cuve spectrophotométrique dans le cas d'une mesure ex-situ ;  $G(\text{Fe}^{3+})$  est le rendement en fer (+III) (exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ), c'est-à-dire la quantité de Fe(+II) convertie en Fe(+III) par unité d'énergie déposée dans la matière ; et  $\rho_{\text{Fricke}}$  est la masse volumique du dosimètre (en  $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le rendement radiolytique de l'oxydation de Fe(+II) en Fe(+III) dépend fortement de l'énergie des particules pénétrant dans le dosimètre de super-Fricke. Les valeurs de  $G(\text{Fe}^{3+})$  ont été extrapolées à partir des données de la littérature [10-13]. Ainsi, dans le cas du cyclotron ARRONAX,  $G(\text{Fe}^{3+})=11,6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , et dans le cas du cyclotron CEMHTI,  $G(\text{Fe}^{3+})=5,7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

Les milieux étudiés sont constitués d'une part de phases aqueuses d'acide nitrique dont les caractéristiques en termes de pénétration des rayonnements seront proches du dosimètre de Fricke, et d'autre part, de phases organiques (dodécane et TBP). Le Tab. 16 indique que le parcours des particules dans ces milieux ne dépasse pas 3,2 mm pour des irradiations avec des hélions d'énergie 60,7 MeV. Dans tous les cas, le rayonnement pénétrant dans le milieu d'étude dépose l'intégralité de son énergie. Par suite, il n'est pas nécessaire d'appliquer un facteur de correction intégrant la différence d'atténuation du rayonnement entre les deux milieux (aqueux et organique).

Milieu	Parcours dans la matière ( $\mu\text{m}$ )	
	$E_{\alpha}=9,4 \text{ MeV}$	$E_{\alpha}=60,7 \text{ MeV}$
Eau	99,3	2540
Dodécane	117	3130
TBP 30% vol./ dodécane	112	2970

Tab. 16 : Parcours des particules alpha dans différents milieux aux énergies employées durant cette étude. Calculs effectués à l'aide du logiciel SRIM-2008 [14]

## 2.5 Méthodologie pour la détermination des rendements

Pour la détermination des rendements  $G(X)$  il s'avère plus pertinent d'exprimer le débit de dose dans la solution irradiée en  $\text{J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce débit de dose est directement relié au débit de dose tiré de la relation (Eq. 150) par l'équation (Eq. 151) :

$$\dot{D} = \rho \cdot \dot{D}_{\text{Fricke}} \quad \text{Eq. 151}$$

$\dot{D}$  ( $\text{J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le débit de dose dans la solution irradiée,  $\rho$  ( $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est la masse volumique de la solution.

Une première solution à irradier est introduite dans une cellule en PEEK, puis placée sous faisceau d'hélions pendant un temps donné correspondant par conséquent à une dose déposée donnée. L'échantillon est ensuite retiré du faisceau et les différents composés

d'intérêt sont analysés et identifiés. Un nouvel échantillon fraîchement préparé est alors irradié à une dose déposée différente. En général, quatre à six échantillons du même milieu chimique sont irradiés à des doses différentes pour tracer l'évolution de la concentration des composés d'intérêt en fonction de la dose déposée en solution.

Un exemple de détermination du rendement de dihydrogène produit par irradiation de solutions de dodécane au cyclotron ARRONAX ( $E_\alpha=60,7$  MeV) est représenté sur la Fig. 22. Le rendement  $G(H_2)$  est donné par la pente de la tangente à l'origine à la courbe cinétique de production du produit de radiolyse en fonction de la dose absorbée. Dans le cas de la Fig. 22, il vient  $G(H_2)=(12,5\pm 0,6)\times 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>. Cette approche est appliquée pour tous les produits d'intérêt. Dans le cas de la détermination du rendement de consommation de la butyraldoxime  $G(-ox)$ , la quantité d'oxime dégradée est mesurée en fonction de la dose absorbée.

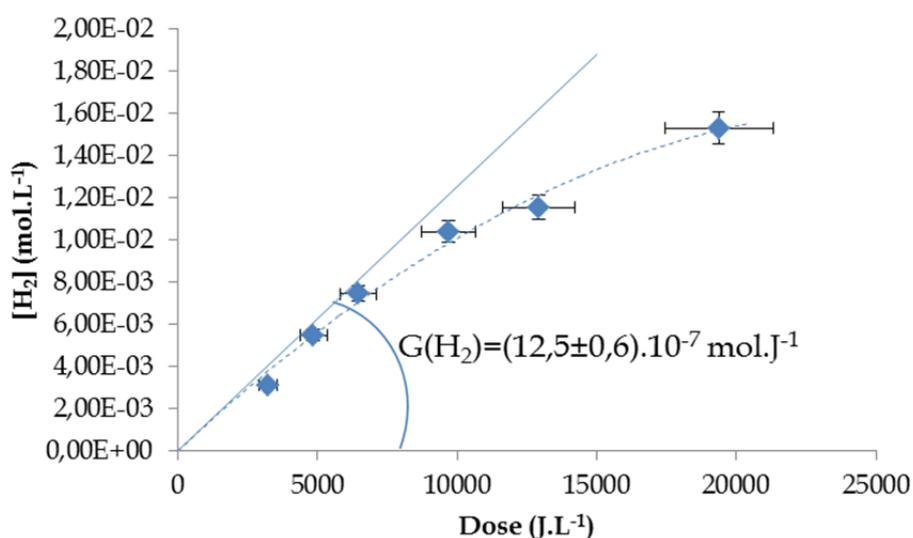


Fig. 22 : Cinétique de production de dihydrogène moléculaire par irradiation de dodécane au cyclotron ARRONAX ( $E_\alpha=60,7$  MeV,  $I=70$  nA).

### 3 Techniques analytiques

#### 3.1 Dosages spectrophotométriques

La quantification du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitreux a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible au moyen d'un spectrophotomètre Agilent (Cary-60 au CEMHTI, Cary-4000 à ARRONAX).

##### 3.1.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène par complexation de Ti<sup>IV</sup>

Le titane (+IV) forme, en milieu acide, plusieurs complexes orangés de Ti(+IV)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [15-18]. Ces complexes sont très stables et présentent une bande d'absorption dans le domaine du visible ( $\lambda_{max}=407-408$  nm,  $\epsilon\sim 700$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). La limite de quantification de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de l'ordre de  $3.10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le principe de ce dosage repose sur la réaction de solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentration connue avec un excès de Ti(+IV) (Fig. 23).

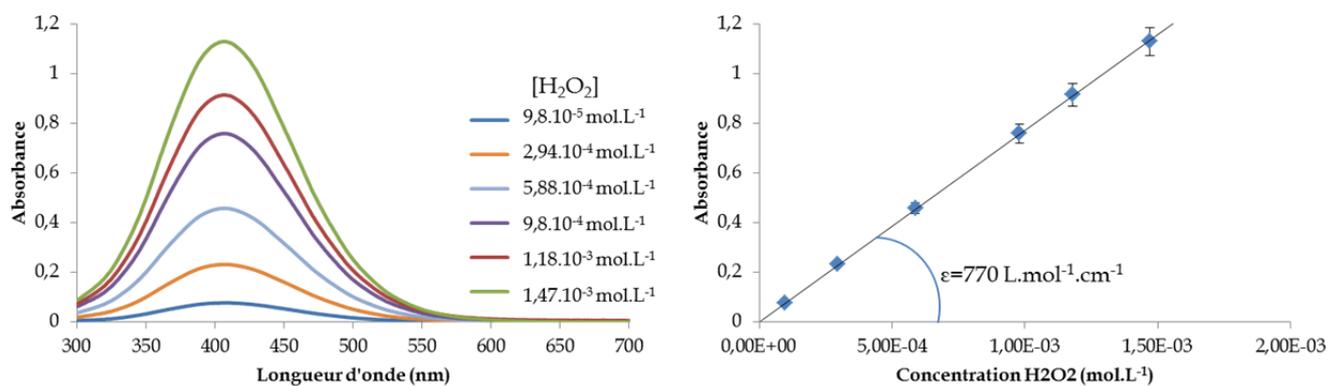


Fig. 23 : Etalonnage pour le dosage du peroxyde d'hydrogène par complexation du  $Ti^{IV}$ . A gauche : spectres du complexe  $Ti^{IV}-H_2O_2$  pour des concentrations de  $H_2O_2$  variant de  $9,8 \times 10^{-5}$  à  $1,47 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A droite : Droite d'étalonnage associée.

### 3.1.2 Dosage de l'acide nitreux et des ions nitrites par colorimétrie au réactif de Griess

Les ions nitrite réagissent avec une amine (Eq. 152) pour former un ion diazonium. Cet ion réagit alors avec une seconde amine aromatique pour former un colorant azoïque (Eq. 153) [17-19].

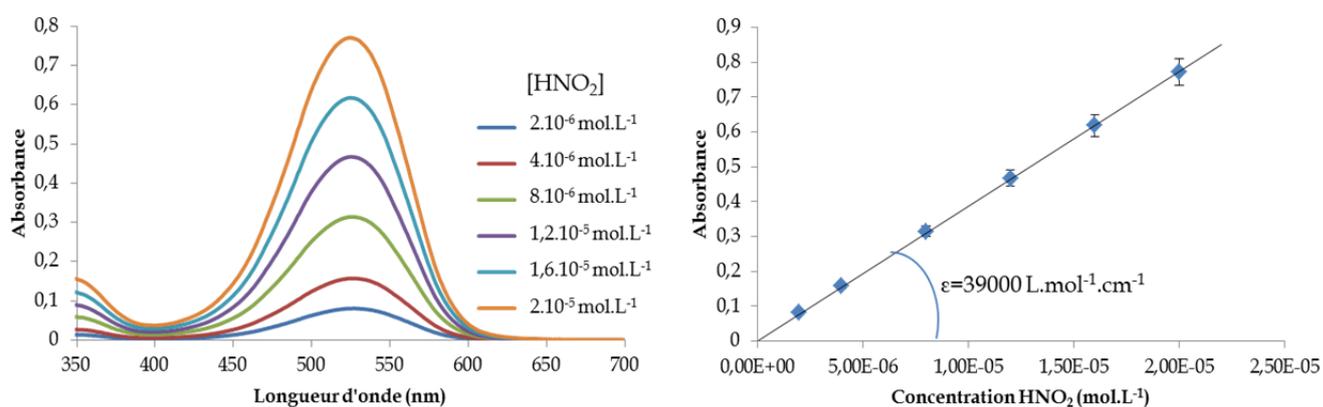
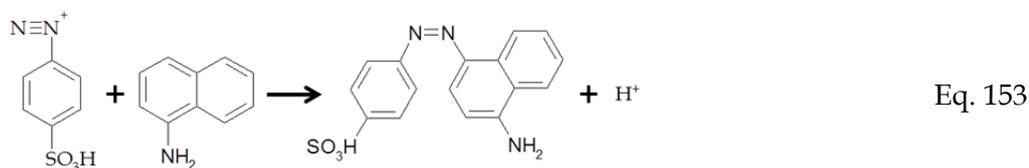
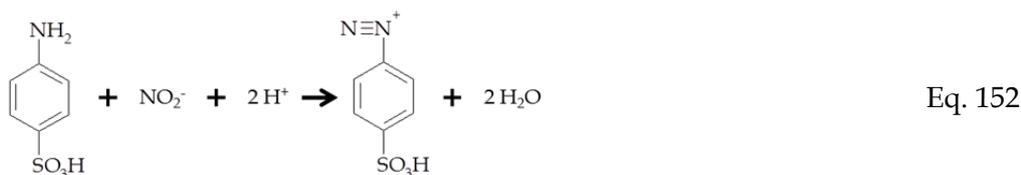


Fig. 24 : Etalonnage pour le dosage des ions nitrites par colorimétrie au réactif de Griess. A gauche : Spectres du colorant azoïque formé pour des concentrations de  $HNO_2$  variant de  $2 \times 10^{-6}$  à  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A droite : Droite d'étalonnage associée.

Le réactif de Griess commercial (Chemlab) contient de l'acide sulfanilique et de l' $\alpha$ -naphtylamine. Le colorant azoïque formé est stable sur quelques heures et absorbe dans le

domaine du visible ( $\lambda_{\max}=530$  nm,  $\epsilon\sim 40000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Le principe de ce dosage repose sur la réaction des ions nitrite avec un excès de réactif de Griess (Fig. 24).

### 3.1.3 Dosage direct de l'acide nitreux

L'acide nitreux en solution peut également être mesuré par spectrophotométrie directe. En effet, l'acide nitreux absorbe dans le proche UV (Fig. 25). Cependant le coefficient d'absorption molaire du pic le plus intense est assez faible ( $\lambda_{\max}=375$  nm,  $\epsilon\sim 75$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). La limite de quantification de cette technique est de 3.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> environ contre 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour le dosage par la méthode de Griess. Aussi, dans la majorité des cas, la méthode de Griess est privilégiée. Toutefois, si la concentration d'acide nitreux est suffisamment importante, le dosage direct présente l'avantage de permettre le suivi in-situ de la production d'acide nitreux. Ainsi, l'évolution de l'absorbance à 375 nm est suivie au moyen d'une sonde UV-Visible plongée dans la solution étudiée tout au long de l'irradiation et reliée au spectrophotomètre au moyen de fibres optiques.

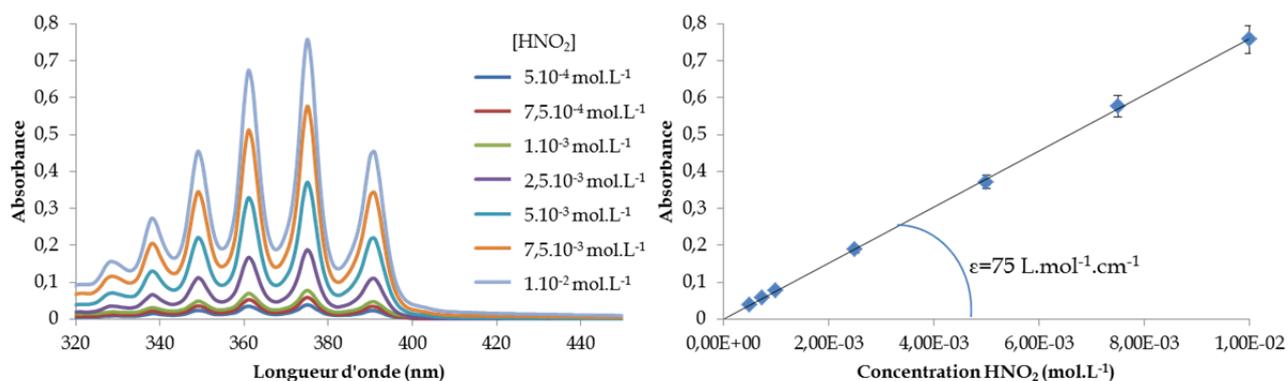


Fig. 25 : Etalonnage pour le dosage de l'acide nitreux en phase organique (TBP 30% vol./ dodécane) par absorption directe dans le domaine du proche UV. A gauche : spectres de l'acide nitreux pour une gamme de concentration variant de 5×10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. A droite : Droite d'étalonnage associée.

## 3.2 Chromatographie en phase gazeuse

### 3.2.1 Analyse de la dégradation de la butyraldoxime par GC-MS

La butyraldoxime est quantifiée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890A couplé à un détecteur de masse à impact électronique Agilent 5975C. L'injection s'effectue à travers un septum en caoutchouc au moyen d'une seringue. Cette opération d'injection est automatisée à l'aide d'un passeur d'échantillons automatique (ALS) Agilent 7693A.

Deux colonnes différentes sont utilisées suivant la nature de la phase analysée (aqueuse ou organique) :

- Le milieu organique est composé de butyraldoxime dilué dans le dodécane ou un mélange dodécane - TBP. Les températures d'ébullition de ces composés sont très différentes (160°C pour la butyraldoxime, 216°C pour le dodécane, et 293°C pour le TBP). Une séparation selon la température d'ébullition des composés est ainsi réalisée sur une colonne Agilent HP-5MS apolaire.

- Les phases aqueuses sont constituées d'acide nitrique à une concentration comprise entre 0 et 1 mol.L<sup>-1</sup>. Une colonne DB-WAX à structure polyéthylène glycol polaire a été retenue.

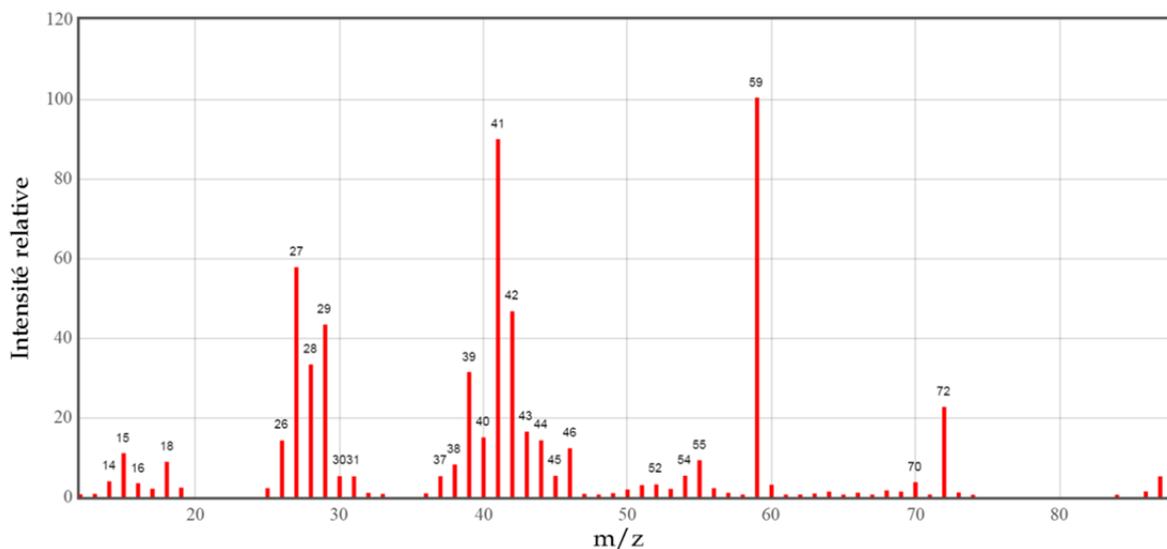
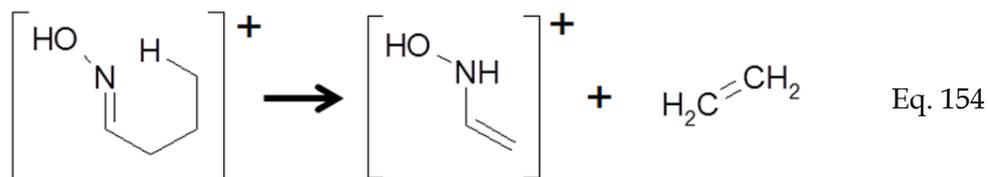


Fig. 26 : Spectre de masse de référence de la butyraldoxime à 70 eV<sup>2</sup>.

La détection par spectrométrie de masse est une technique de choix pour analyser la butyraldoxime. Cette molécule s'ionise facilement et son spectre de masse en ionisation électronique est répertorié dans la base de données du NIST (Fig. 26). Le pic de l'ion moléculaire (m/z=87) est peu intense. En revanche, un pic très intense à m/z=59 indique clairement un réarrangement de type Mc Lafferty, spécifique à cette molécule (Eq. 154).



Dans chaque cas, deux méthodes d'analyse sont appliquées. La première est une méthode qualitative permettant de séparer de façon optimale la majorité des constituants du mélange. L'intégralité des masses sont scannées lors de l'acquisition du spectre (mode SCAN). La seconde méthode est une méthode quantitative, où seule la masse m/z=59 est analysée, augmentant nettement le rapport signal/bruit (mode SIM) (Fig. 27). La butyraldoxime possède deux isomères (E) et (Z) autour de la double liaison C=N. La forme (E) est légèrement majoritaire dans les échantillons de butyraldoxime commerciale (environ 65%) et est moins retenue sur la colonne que la forme (Z). Les paramètres des différentes méthodes mises en oeuvre sont donnés dans le Tab. 17.

<sup>2</sup> Spectre de masse tiré de la base de données NIST Standard Reference Database 69 : NIST Chemistry WebBook. NIST MS n°125450

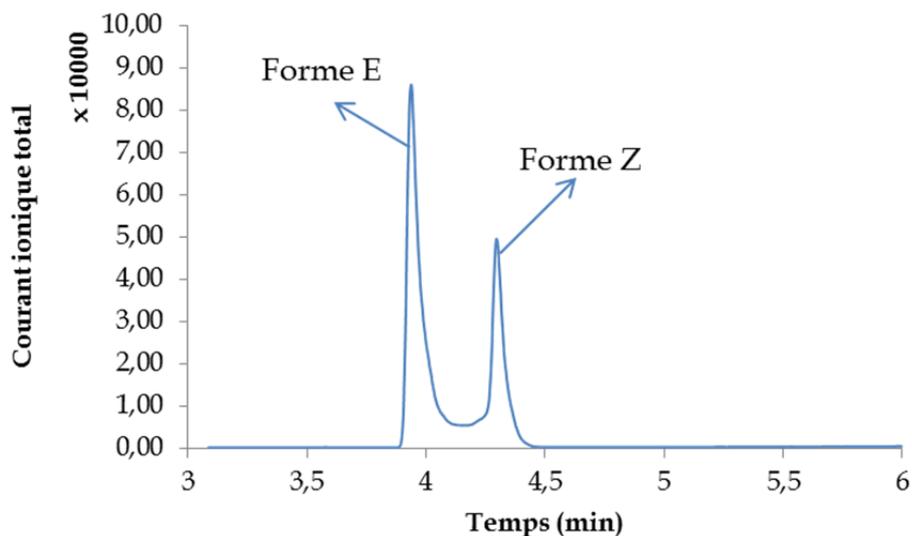


Fig. 27 : Chromatogramme d'une solution de butyraldoxime  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans l'eau. Méthode SIM (m/z=59).

Paramètres	Phase aqueuse		Phase organique	
	SCAN	SIM	SCAN	SIM
Volume injecté (μL)	1	1	1	1
Température insert (°C)	240	240	250	240
Ratio split	5 : 1	10 : 1	10 : 1	5 : 1
Colonne	DB-WAX	DB-WAX	HP-5MS	HP-5MS
Pression colonne (mL.min <sup>-1</sup> )	1	1	1	1
Température four	40°C (3 min) puis 10°C/min à 220°C (3min) Total 24 min	120°C (3 min) puis 10°C/min à 150°C (0 min) Total 6 min	40°C (1 min) puis 10°C/min à 250°C (3 min) Total 25 min	60°C (3 min) puis 20°C/min à 200°C (3 min) Total 13 min

Tab. 17 : Paramètres des différentes méthodes d'analyse utilisées pour le suivi de la dégradation de la butyraldoxime par GC-MS

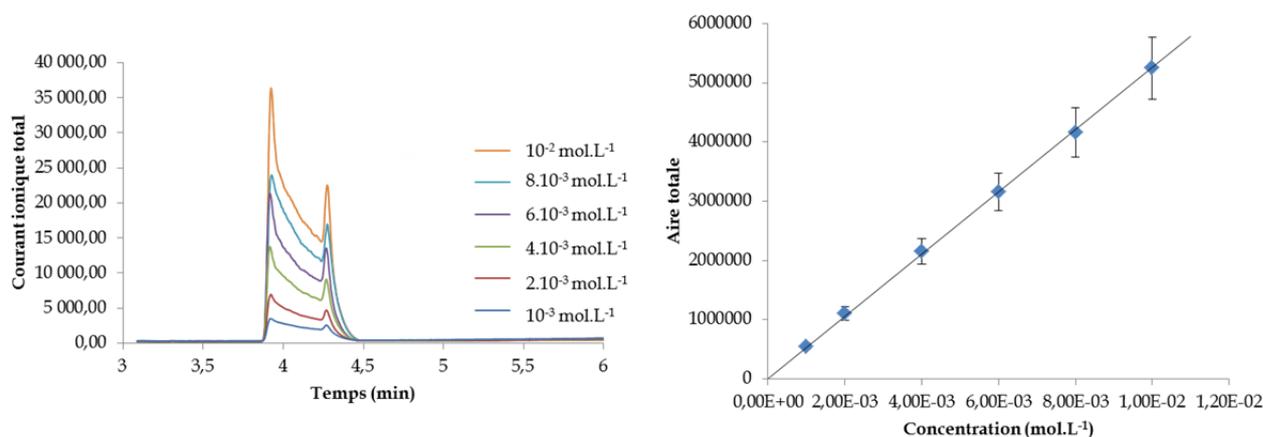


Fig. 28 : Etalonnage pour le dosage de la butyraldoxime en milieu acide nitrique  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. A gauche, chromatogrammes des différentes solutions. A droite, droite d'étalonnage associée en considérant l'aire totale des deux pics chromatographiques de la butyraldoxime.

Un étalonnage pour le dosage de la butyraldoxime a été réalisé dans les différents milieux étudiés. La Fig. 28 donne par exemple la droite d'étalonnage établie pour le dosage de la butyraldoxime en milieu acide nitrique  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Toutefois, pour quantifier la dégradation de la butyraldoxime, un étalonnage n'est pas forcément nécessaire. Il suffit de mesurer le

$$\text{rapport } \frac{\text{Aire(Oxime irradiée)}}{\text{Aire(Oxime non irradiée)}}$$

### 3.2.2 Mesure des gaz de radiolyse par $\mu$ GC ou $\mu$ GC-MS

La plupart des gaz issus de la radiolyse des systèmes étudiés peuvent être analysés à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse équipé d'une boucle d'injection spécifique pour les échantillons gazeux, permettant des injections de très faibles volumes. La température de l'injecteur est fixée à 100°C. Deux équipements de  $\mu$ GC ont été utilisés au cours de ces travaux. Leurs caractéristiques ainsi que les gaz qui ont été suivis au cours de cette étude sont détaillées dans le Tab. 18.

Appareil	Agilent 490 $\mu$ GC	SRA Instruments $\mu$ GC3000
Détecteur	TCD	TCD
Colonnes	CP-Molsieve 5A	HP 5-MS Poraplot U Poraplot Q OV-1
Gaz analysés	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Hydrocarbures légers, N <sub>2</sub> O, butanal...
Couplage	Non	Détecteur de masse Agilent 5975C à impact électronique

Tab. 18 : Caractéristiques des deux appareillages de  $\mu$ GC utilisés.

Un exemple d'étalonnage pour le dosage du dihydrogène par  $\mu$ GC est présenté Fig. 29. L'étalonnage a été réalisé dans les conditions des expériences d'irradiation. Dans un premier temps, plusieurs cellules de radiolyse contenant un volume d'eau de 20 mL ont été conditionnées par circulation pendant 20 minutes d'un mélange de gaz contenant le gaz étalon à une concentration connue. Les cellules sont par la suite connectées à la boucle d'injection de la  $\mu$ GC pour être analysées. L'opération est répétée pour chaque gaz analysé pour quatre concentrations différentes au minimum.

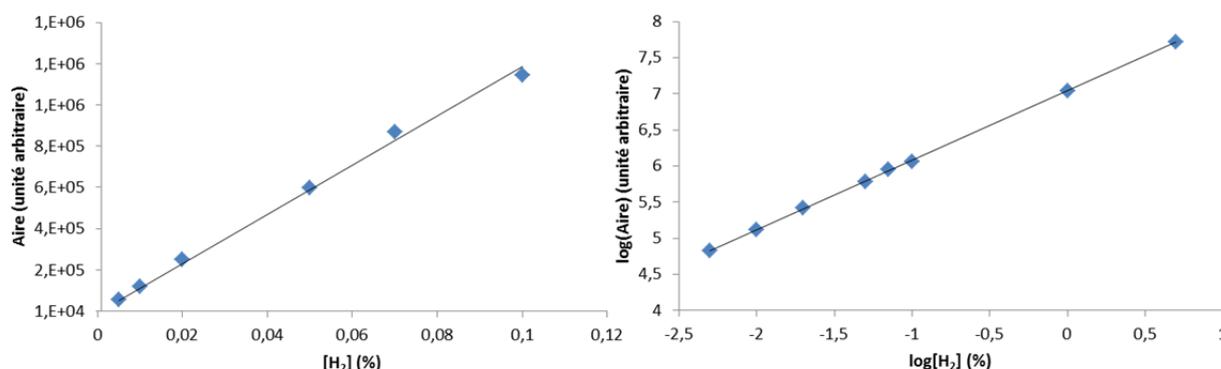


Fig. 29 : Etalonnage de H<sub>2</sub> par  $\mu$ GC.

## 4 Conclusion

Deux approches sont à considérer d'un point de vue expérimental. D'un côté, le suivi par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible de la réduction des actinides par la butyraldoxime implique la mise en œuvre d'éléments radioactifs. Les expériences sont nécessairement réalisées en boîte à gants et supposent le respect de règles strictes en termes de radioprotection. Par suite, ces essais sont relativement contraignants et longs à réaliser. Pratiquement, la butyraldoxime est injectée dans des solutions de Pu(+IV) et Np(+VI) directement dans une cuve spectrophotométrique sous agitation. La réaction se déroule directement dans la cuve spectrophotométrique et la quantification est réalisée en ligne.

Par ailleurs des expériences d'irradiation sont réalisées sur deux installations de type cyclotron : ARRONAX à Nantes et CEMHTI à Orléans. La principale difficulté pour mener ces essais résulte en l'accès limité et restreint dans le temps sur ces installations. Il convient par conséquent de faire le nécessaire pour essayer de rentabiliser au maximum chaque créneau d'irradiation mis à disposition. Une séance d'irradiation en cyclotron a pour principal but la détermination de rendements radiolytiques de production ou de dégradation des différentes espèces impliquées dans les mécanismes de radiolyse des systèmes étudiés. Par suite, la variation de ces rendements en fonction de différents paramètres (concentration de butyraldoxime, d'acide nitrique...) est caractérisée pour permettre de remonter aux mécanismes mis en jeu dans le milieu soumis à irradiation. Dans un premier temps, le débit de dose délivré par le faisceau est contrôlé à l'aide d'un dosimètre de Fricke. Différentes solutions sont ensuite irradiées (phases aqueuses d'acide nitrique, phases organiques contenant TBP-dodécane) au moyen du faisceau de particules alpha délivré par ces cyclotrons. Chaque système est irradié à minima quatre fois à des doses différentes pour permettre de mesurer la variation de quantités de matière produite ou consommée en fonction de la dose déposée. Les produits en solution et les gaz libérés sont ensuite analysés au moyen de différentes techniques (spectrophotométrie, GC,  $\mu$ GC). Les rendements radiolytiques peuvent ainsi être déterminés à partir de courbes cinétiques de formation ou de dégradation des produits de radiolyse.

La suite du document présente les résultats expérimentaux obtenus en mettant en œuvre ces deux approches et la méthodologie décrite dans ce chapitre.

## 5 Références

1. J. J. Katz, G. T. Seaborg, and J. M. Manning, *The Transuranic Elements* (New York, Toronto, London: McGraw Hill Book Co., Inc, 1949).
2. L. V. Lipis, B. G. Pozharskii, and V. V. Fomin, *J. Struct. Chem.* **1**, 125 (1960).
3. J. L. Ryan, *J. Phys. Chem.* **64**, 1375 (1960).
4. P. J. Bryant, Cern European Organization for Nuclear Research-Reports-Cern 1 (1994).
5. R. J. van de Graaff, J. G. Trump, and W. W. Buechner, *Rep. Prog. Phys.* **11**, 1 (1947).
6. R. J. Van De Graaff, *Nucl. Instrum. Meth.* **8**, 195 (1960).
7. D. H. Sloan and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.* **38**, 2021 (1931).
8. E. O. Lawrence and M. S. Livingston, *Phys. Rev.* **40**, 19 (1932).
9. H. Fricke and E. J. Hart, *Chemical Dosimetry, Radiation Dosimetry*, Academic Press (New York, NY (USA), 1966).
10. C. Costa, J. Vandenborre, F. Crumière, G. Blain, R. Essehli, and M. Fattahi, *Am. J. Anal. Chem.* **03**, 6 (2012).
11. M. Matsui, H. Seki, T. Karasawa, and M. Imamura, *J. Nucl. Sci. Technol.* **7**, 97 (1970).
12. J. A. LaVerne and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **91**, 5770 (1987).
13. R. D. Saini and P. K. Bhattacharyya, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C* **29**, 375 (1987).
14. J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 1818 (2010).
15. H. A. Schwarz and A. J. Salzman, *Radiat. Res.* **9**, 502 (1958).
16. L. Venault, *De L'influence Des Ultrasons Sur La Reactivite de L'uranium (U(IV)/U(VI)) et Du Plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) En Solution Aqueuse Nitrique*, Paris XI - Orsay, 1997.
17. G. Garaix, *Radiolyse Alpha de Solutions Aqueuses D'acide Nitrique*, Montpellier II, 2014.
18. G. Garaix, L. Venault, A. Costagliola, J. Maurin, M. Guigue, R. Omnee, G. Blain, J. Vandenborre, M. Fattahi, N. Vigier, and P. Moisy, *Rad. Phys. Chem.* **106**, 394 (2015).
19. M. B. Shinn, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, 33 (1941).



# Chapitre 3 - Influence de la butyraldoxime sur le comportement redox de Pu(+IV) et de Np(+VI)

---

1	Introduction.....	79
2	Réduction du plutonium (+IV) en milieu acide nitrique.....	80
2.1	Bilan de la littérature.....	80
2.2	Méthodologie.....	81
2.3	Influence de la concentration d'oxime.....	82
2.4	Influence de la concentration de H <sup>+</sup> .....	84
2.5	Influence de la concentration d'ions nitrate.....	87
2.6	Influence de la force ionique.....	88
2.7	Discussion.....	89
3	Réduction du neptunium (+VI).....	92
3.1	Réaction en phase aqueuse acide.....	92
3.1.1	Influence de la concentration d'oxime.....	94
3.1.2	Influence de la concentration de H <sup>+</sup> .....	97
3.2	Réaction en phase organique.....	99
4	Conclusion.....	101
5	Références.....	103



## 1 Introduction

Dans l'optique d'une substitution du nitrate d'hydrazinium par un composé de la famille des oximes dans le procédé de retraitement des combustibles nucléaires irradiés, il est nécessaire de bien comprendre le comportement chimique des oximes avec les constituants du milieu. En effet, dans le cas d'une utilisation des oximes dans le procédé, celles-ci seraient mises en contact d'actinides et des réactions chimiques entre les actinides (en particulier, le plutonium et le neptunium) et les oximes pourraient avoir lieu.

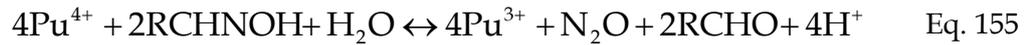
Ce chapitre présente les interactions redox des actinides avec la butyraldoxime. La réactivité des actinides vis-à-vis des composés de la famille des oximes a fait l'objet de quelques études dans la littérature. La plupart des données disponibles concernent la réduction du plutonium (+IV) et du neptunium (+VI) en milieu acide nitrique par l'acétaldoxime [1-3] et la butyraldoxime [4,5]. La réduction du neptunium (+VI) par l'acétaldoxime a été étudiée en milieu acide perchlorique [6]. Enfin quelques données concernent la réduction des actinides (Np(+VI) et Pu(+IV)) par la butyraldoxime et l'acétaldoxime en phase organique TBP 100% [7,8].

Eu égard au peu d'études provenant d'équipes de recherche différentes concernant le comportement redox des composés de la famille des oximes vis-à-vis des actinides, la réduction du plutonium (+IV) et du neptunium (+VI) par la butyraldoxime a été dans un premier temps abordée selon une approche paramétrique, ce dans le but de mieux cerner les interactions entre la butyraldoxime et les actinides dans des conditions proches de celles représentatives du procédé de retraitement des combustibles nucléaires irradiés et de servir de référence pour de futures études en présence de solutions de butyraldoxime irradiée.

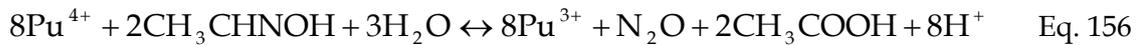
## 2 Réduction du plutonium (+IV) en milieu acide nitrique

### 2.1 Bilan de la littérature

La réduction du plutonium (+IV) en milieu acide nitrique par l'acétaldoxime et la butyraldoxime a été étudiée par Koltunov *et coll.* [2-4]. La stoechiométrie de cette réaction en présence d'un excès d'oxime est (Eq. 155) :



En présence d'un excès de plutonium, le bilan de la réaction devient (Eq. 156) :



La loi cinétique apparente, dans le cas d'un excès de réducteur oxime, est identique pour ces deux réactions (Eq. 157) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 157}$$

L'intégration de cette équation donne (Eq. 158) :

$$\frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - \ln \frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - 1 = k_{\text{app}} t \quad \text{Eq. 158}$$

Une étude paramétrique effectuée par les auteurs a alors permis de déterminer les lois cinétiques globales correspondant à la réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime (Eq. 159) et par la butyraldoxime (Eq. 160). Les constantes de vitesse correspondantes sont  $k_{159}=0,42 \text{ mol}^{1,1} \cdot \text{L}^{-1,1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 19,5°C et  $k_{160}=6,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à 20,2°C.

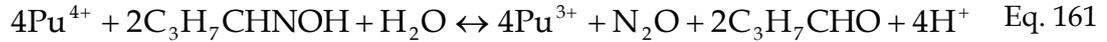
$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{159} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{CH}_3\text{CHNOH}]^{1,1}}{[\text{Pu}(+III)][\text{HNO}_3]^{2,2}} \quad \text{Eq. 159}$$

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{160} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 160}$$

Or, de premières expériences réalisées au laboratoire ont permis de constater que la réaction de réduction du plutonium (+IV) en présence de butyraldoxime était nettement plus rapide que ce qui était attendu par l'application des lois cinétiques établies par Koltunov. Aussi, il a été décidé de reprendre l'intégralité de l'étude paramétrique pour acquérir des données correspondant à nos conditions expérimentales. De plus, l'influence de certains paramètres, comme par exemple la concentration des ions nitrate dans le milieu, n'a pas été considérée par Koltunov.

## 2.2 Méthodologie

Ce paragraphe détaille la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime en présence d'un excès d'oxime. La stoechiométrie de la réaction a été déterminée par Koltunov *et coll.* [4] et est admise (Eq. 161) :



Le protocole expérimental mis en œuvre est détaillé dans le chapitre 2. Le système considéré est le suivant :

- $[\text{Pu}(+IV)] = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{butyraldoxime}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$
- Force ionique  $\mu = 2$

La Fig. 30 représente l'évolution de la fraction molaire de  $\text{Pu}^{+IV}$  après ajout de butyraldoxime dans les conditions précisées ci-dessus.

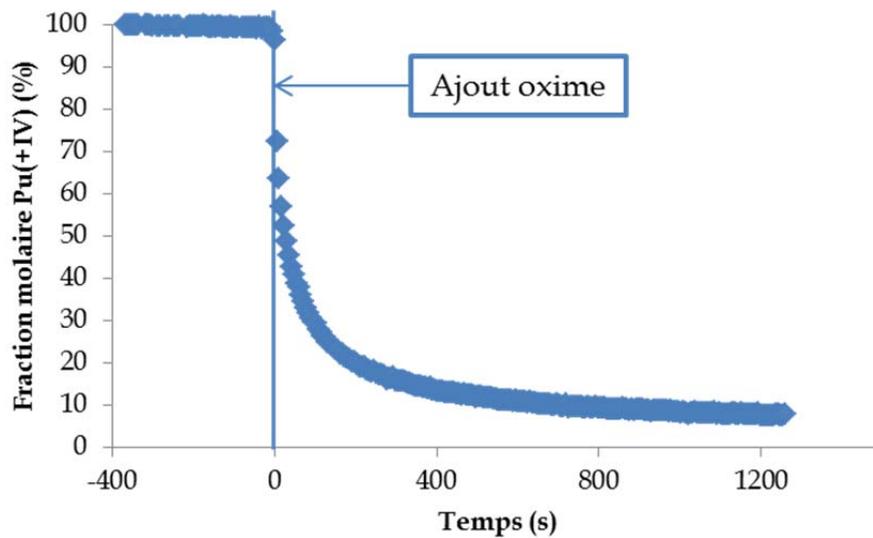


Fig. 30 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) ( $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ) après ajout de butyraldoxime ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  en milieu acide nitrique  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ajout d'oxime est effectué à  $t=0$ .

La loi cinétique proposée par Koltunov *et coll.* [4] est : (Eq. 162)

$$\frac{-d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{162} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 162}$$

Si la butyraldoxime est en net excès par rapport à Pu(+IV), il est alors possible d'appliquer la technique de dégénérescence d'ordre. La loi cinétique de pseudo premier ordre associée est (Eq. 163) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 163}$$

Ainsi, dans les conditions retenues, l'évolution de la concentration de Pu(+IV) doit vérifier la loi (Eq. 164) : (Fig. 31)

$$L(t) = \frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - \ln \frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - 1 = k_{\text{app}} t \quad \text{Eq. 164}$$

où  $[\text{Pu}^{+IV}]_0$  et  $[\text{Pu}^{+IV}]_t$  représentent les concentrations de  $\text{Pu}^{+IV}$  respectivement à l'état initial et au temps  $t$  ;  $k_{\text{app}}$  est la constante cinétique apparente de la réaction.

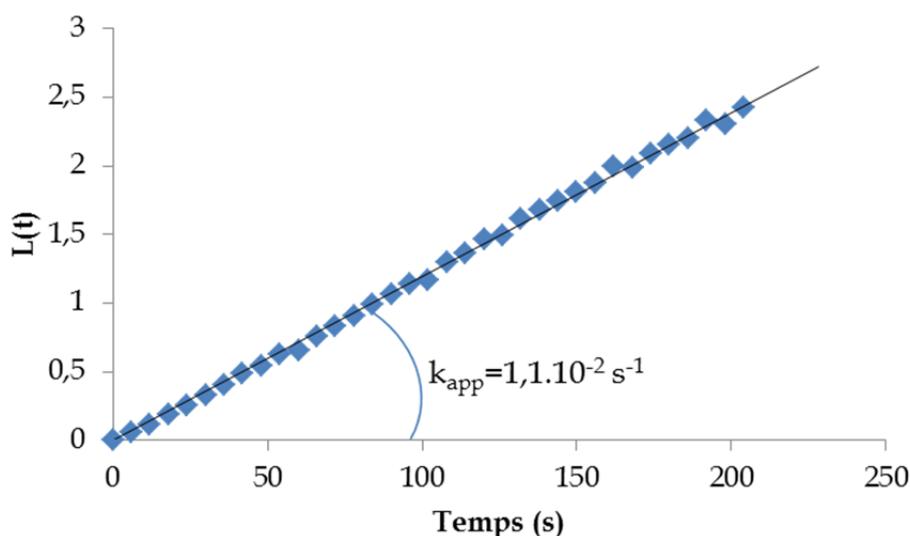


Fig. 31 : Loi cinétique vérifiée par la concentration de Pu(+IV) lors de la réduction de cette espèce par la butyraldoxime à 25°C.  $[\text{Pu}(+IV)]_0=0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Butyraldoxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3]=2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La loi cinétique proposée par Koltunov *et coll.* [4] est bien vérifiée. La pente de la droite tracée Fig. 31 donne la constante apparente de réaction pour les conditions retenues. Il vient,  $k_{\text{app}}=1,1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Dans des conditions a priori identiques ( $[\text{Pu}(+IV)]_0=0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{oxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{HNO}_3]=2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\mu=2$ ), la constante de vitesse déterminée par Koltunov *et coll.* est égale à  $k_{\text{app}}=3,1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  [4]. Il y a donc une différence d'un ordre de grandeur par rapport aux données extraites de la littérature. Il a par conséquent été décidé de refaire les expériences réalisées par Koltunov pour tenter d'élucider les différences de réactivité observées. Dans la suite de l'étude, la même procédure est mise en œuvre en faisant varier différents paramètres (concentration d'oxime, d'acide nitrique...) pour analyser leur influence sur la cinétique de la réaction de Pu(IV) par la butyraldoxime.

### 2.3 Influence de la concentration d'oxime

Dans ce paragraphe, le système chimique considéré est le suivant :

- $[\text{Pu}(+IV)]=0,004 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{H}^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{NO}_3^-]=2 \text{ mol.L}^{-1}$

- $\mu=2$

L'influence de la concentration de butyraldoxime sur la cinétique de réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci dans une gamme allant de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à 1 mol.L<sup>-1</sup>. La Fig. 32 montre que la réduction de Pu(+IV) est d'autant plus rapide que la concentration initiale de butyraldoxime est élevée.

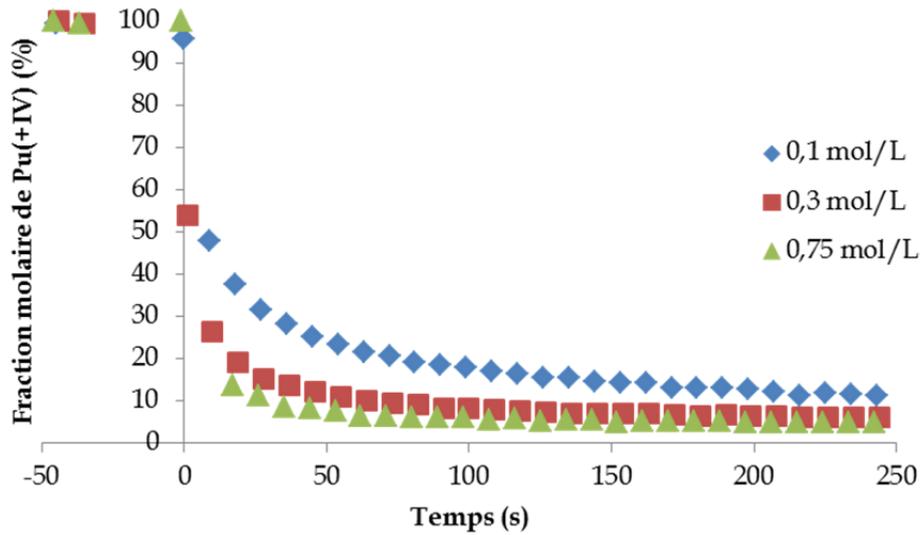


Fig. 32 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout de butyraldoxime à 25°C pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>,  $\mu=2$ .

La loi cinétique de réduction du plutonium (+IV) par la butyraldoxime s'écrit donc (Eq. 165) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k' \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]^\beta}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 165}$$

Les valeurs des constantes de vitesse apparentes correspondant à la loi cinétique obtenue par application de la méthode de dégénérescence d'ordre (Eq. 166-Eq. 167) sont données dans le Tab. 19.

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(\text{ox})} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 166}$$

$$k_{\text{app}}^{(\text{ox})} = k' [\text{butyraldoxime}]^\beta \quad \text{Eq. 167}$$

Le logarithme de la constante de vitesse suit alors une loi affine par rapport au logarithme de la concentration d'oxime (Eq. 168) : (Fig. 33)

$$\ln k_{\text{app}}^{(\text{ox})} = \ln k' + \beta \ln [\text{butyraldoxime}] \quad \text{Eq. 168}$$

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> <sup>(ox)</sup> (s <sup>-1</sup> )
0,10	3,1.10 <sup>-2</sup>
0,15	6,0.10 <sup>-2</sup>
0,20	8,3.10 <sup>-2</sup>
0,30	1,2.10 <sup>-1</sup>
0,75	2,0.10 <sup>-1</sup>
1,0	2,8.10 <sup>-1</sup>

Tab. 19 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime pour différentes concentrations de butyraldoxime. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

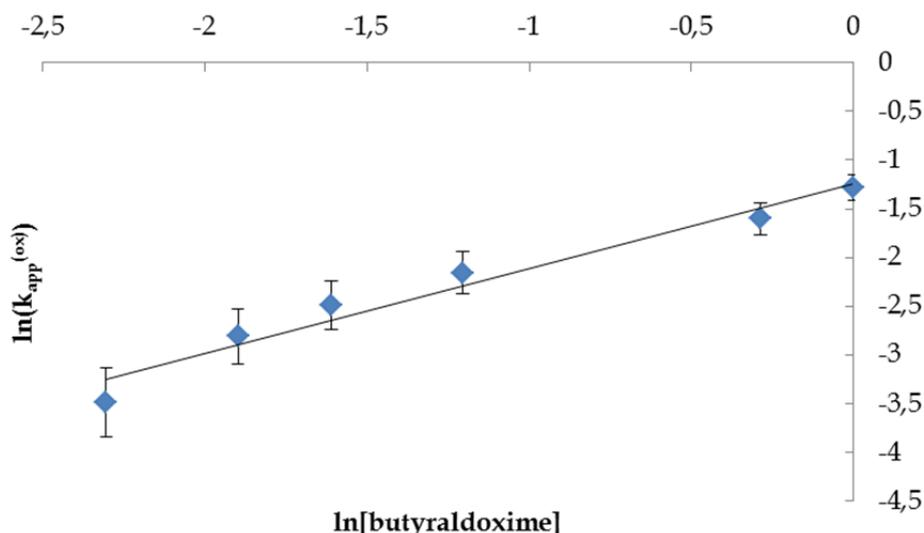


Fig. 33 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction de Pu(+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

Cette relation permet de déterminer l'ordre partiel de réaction par rapport à la butyraldoxime à partir de la pente de la droite représentée Fig. 33. Il vient ainsi  $\beta = 0,9 \pm 0,1$ . L'ordre partiel par rapport à la butyraldoxime déterminé dans la littérature est  $\beta_{\text{litt}} = 1$  [4]. Compte tenu des incertitudes expérimentales, ces deux valeurs sont en accord. La loi cinétique s'écrit alors (Eq. 169) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k' \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 169}$$

Le tracé de la Fig. 33 permet également de déterminer la constante  $k'$  :  $k' = 0,29 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur de constante de vitesse est élevée par rapport à la littérature [4] :  $k'_{\text{litt}} = 0,060 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime est donc plus rapide dans le cadre de cette étude par rapport aux données extraites des travaux de Koltunov. La constante de vitesse  $k'$  ne représente toutefois pas la constante de vitesse globale de la réaction. L'influence de certains paramètres comme la concentration d'ions H<sup>+</sup> n'a pas encore été prise en compte.

## 2.4 Influence de la concentration de H<sup>+</sup>

Dans cette partie le système chimique considéré est le suivant :

- [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>
- [Butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>
- μ=2

La concentration d'ions H<sup>+</sup> est ajustée par addition d'acide nitrique. Pour maintenir une force ionique et une concentration d'ions nitrate constantes, du nitrate de sodium est ajouté au système. La Fig. 34, montre que la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime est d'autant plus lente que la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans le milieu est élevée.

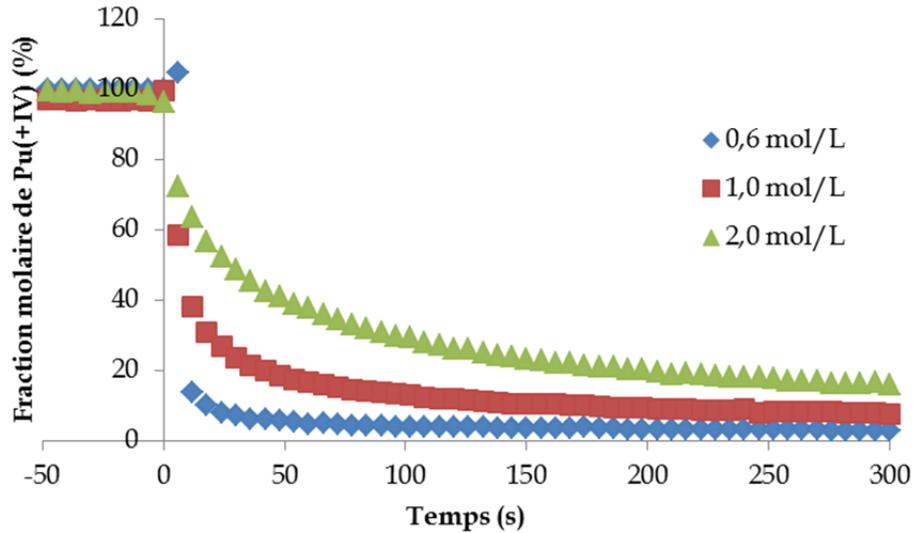


Fig. 34 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout de butyraldoxime à 25°C pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

La loi cinétique globale de la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime peut donc s'écrire (Eq. 170) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)]} [\text{H}^+]^\gamma \quad \text{Eq. 170}$$

où γ est l'ordre partiel de réaction par rapport à [H<sup>+</sup>]. Dans le cas présent, les concentrations de butyraldoxime et de H<sup>+</sup> sont élevées par rapport à la concentration de Pu<sup>+IV</sup>. Il est donc possible d'appliquer la méthode de dégénérescence d'ordre (Eq. 171) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(H)} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 171}$$

avec (Eq. 172) :

$$k_{\text{app}}^{(H)} = k [\text{butyraldoxime}] [\text{H}^+]^\gamma \quad \text{Eq. 172}$$

[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> <sup>(H)</sup> (s <sup>-1</sup> )
0,6	1,5.10 <sup>-1</sup>
0,8	9,5.10 <sup>-2</sup>
1,0	5,3.10 <sup>-2</sup>
1,6	1,8.10 <sup>-2</sup>
1,8	1,2.10 <sup>-2</sup>
2,0	1,1.10 <sup>-2</sup>

Tab. 20 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

Le Tab. 20 récapitule les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues en faisant varier la concentration de H<sup>+</sup>.

La Fig. 35 présente la variation de la constante de vitesse apparente k<sup>(H)</sup><sub>app</sub> en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans le milieu.

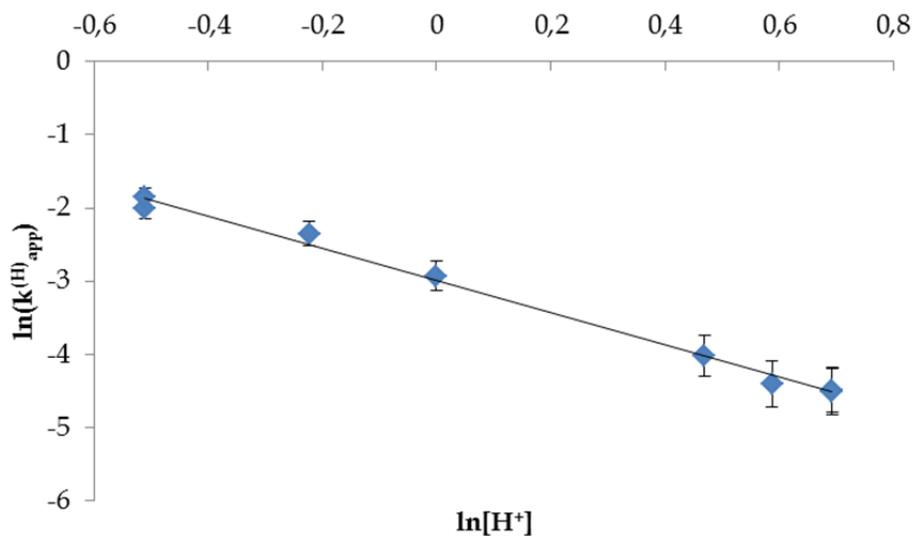


Fig. 35 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup>. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

La courbe représentative de la variation de lnk<sup>(H)</sup><sub>app</sub> en fonction de ln[H<sup>+</sup>] est une droite de pente γ et d'ordonnée à l'origine ln(k×[butyraldoxime]) (Eq. 173). En effet, la concentration de butyraldoxime est considérée comme constante devant la concentration de plutonium au cours de la réaction.

$$\ln k_{\text{app}}^{(H)} = \ln(k[\text{butyraldoxime}]) + \gamma \ln[\text{H}^+] \quad \text{Eq. 173}$$

L'ordre partiel de réaction par rapport à H<sup>+</sup> est alors γ=-2±0,2, la constante de vitesse k de la réaction vaut k=0,50 mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

La loi cinétique décrivant la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime s'écrit alors (Eq. 174) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]^2} \quad \text{Eq. 174}$$

Les valeurs d'ordre partiel de réaction par rapport à  $\text{H}^+$  et de constante cinétique déterminées dans la littérature sont  $\gamma_{\text{litt}}=-1$  et  $k_{\text{litt}}=0,061 \text{ s}^{-1}$  [4]. L'ordre partiel de réaction par rapport à  $\text{H}^+$  est donc clairement différent dans le cadre de cette étude par rapport aux travaux antérieurs. Par conséquent, il est impossible de comparer directement les constantes cinétiques dans les deux cas. En revanche, en utilisant les ordres partiels de réaction déterminés par rapport à la butyraldoxime et à  $\text{H}^+$ , il est possible de se ramener à un système équivalent ( $[\text{butyraldoxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et ainsi comparer les constantes apparentes correspondantes :  $k^{(\text{H})}_{\text{app}}=0,20 \text{ s}^{-1}$  et  $k^{(\text{H})}_{\text{app(litt)}}=6,1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Pour une acidité plus grande ( $[\text{H}^+]=2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), les constantes apparentes deviennent  $k^{(\text{H})}_{\text{app}}=1,2.10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $k^{(\text{H})}_{\text{app(litt)}}=3,1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La différence entre les résultats obtenus ici et la littérature est donc d'autant plus forte que l'acidité du milieu est faible (Fig. 36).

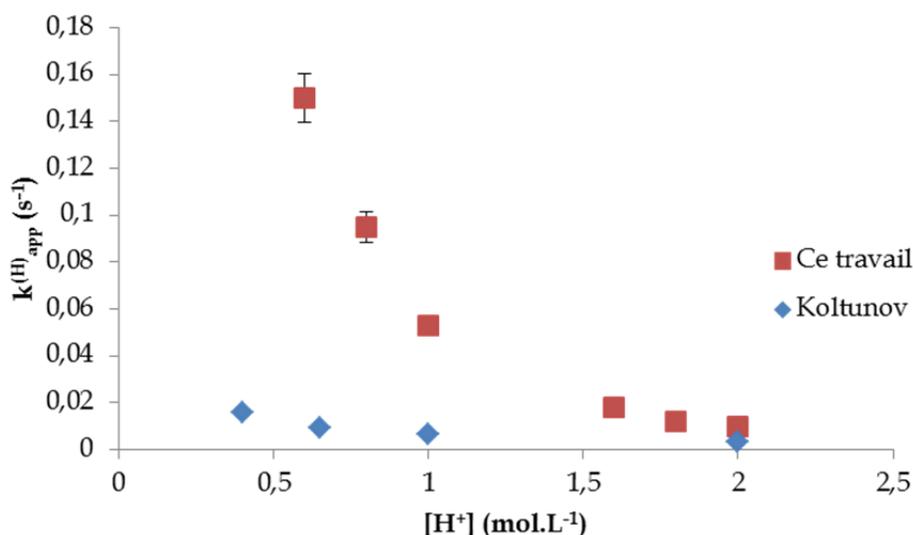


Fig. 36 : Comparaison de la variation des constantes cinétiques apparentes ( $[\text{butyraldoxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Pu}(+IV)]_0=0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\mu=2$ ) déterminées dans cette étude et dans la littérature [4] par rapport à la concentration d'ions  $\text{H}^+$  dans le milieu.

## 2.5 Influence de la concentration d'ions nitrate

Dans cette partie, le système chimique considéré est le suivant :

- $[\text{Pu}(+IV)]=0,004 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{Butyraldoxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{H}^+]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\mu=2$

La concentration en  $\text{H}^+$  est fixée à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  par ajout de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration des ions nitrate est ensuite ajustée de  $0,5$  à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  par ajout de  $\text{NaNO}_3$ . Enfin, la force ionique du milieu est fixée à 2 par ajout de perchlorate de sodium  $\text{NaClO}_4$ . Le Tab. 21 récapitule les constantes cinétiques obtenues pour différentes concentrations d'ions nitrate. Selon le même principe que dans les paragraphes précédents, les concentrations de

butyraldoxime et de H<sup>+</sup> étant considérées constantes lors de la réduction, les constantes de vitesse apparentes obtenues en faisant varier la concentration des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont notées k<sup>(N)</sup><sub>app</sub> et vérifient la relation suivante (Eq. 175) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(N)} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 175}$$

avec (Eq. 176) :

$$k_{\text{app}}^{(N)} = k^{(N)} \frac{[\text{butyraldoxime}]}{[\text{H}^+]^2} [\text{NO}_3^-]^\delta \quad \text{Eq. 176}$$

[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sup>(N)</sup> <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )
1	0,18
1,25	0,16
1,5	0,19
1,75	0,18
2	0,17

**Tab. 21 : Influence de la concentration d'ions nitrate sur la constante de vitesse apparente de réduction de Pu<sup>+IV</sup> à 25°C par la butyraldoxime. [Pu<sup>+IV</sup>]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=0,5 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.**

Dans le domaine de concentration d'ions nitrate exploré, la vitesse de réaction de réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime ne varie pas avec la concentration d'ions nitrate. En effet la constante cinétique apparente est constante égale à k<sup>(N)</sup><sub>app</sub>=0,17±0,02 s<sup>-1</sup>. L'ordre partiel de réaction par rapport aux ions nitrates est donc δ=0. Les ions nitrate ne jouent donc aucun rôle dans le mécanisme de réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime.

La valeur de la constante de vitesse obtenue est cohérente avec les résultats présentés dans le paragraphe 2.4. En effet, pour une acidité de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, la loi cinétique déterminée (Eq. 174) donne une constante de vitesse apparente k<sup>(H)</sup><sub>app</sub>=0,20 s<sup>-1</sup>.

La loi cinétique globale de réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime s'écrit finalement (Eq. 177) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]^2} \quad \text{Eq. 177}$$

## 2.6 Influence de la force ionique

Dans cette partie, le système chimique considéré est le suivant :

- [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>
- [Butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- [H<sup>+</sup>]=1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=1,0 mol.L<sup>-1</sup>

La force ionique du milieu a ensuite été ajustée par ajout de perchlorate de sodium. Les constantes de vitesse apparentes mesurées pour différentes forces ioniques sont regroupées

dans le Tab. 22. La vitesse de réduction du plutonium (+IV) par la butyraldoxime semble diminuer lorsque la force ionique augmente. La constante de vitesse apparente de réduction du plutonium (+IV) par la butyraldoxime semble diminuer de façon linéaire avec la force ionique du milieu (Fig. 37) : (Eq. 178)

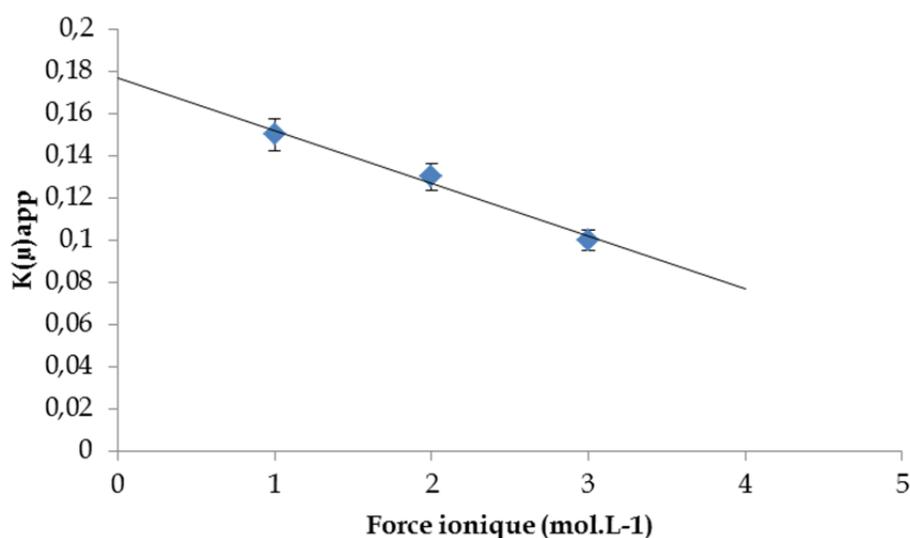
$$k_{app}^{(\mu)} = \lambda\mu + k_0 \quad \text{Eq. 178}$$

avec  $\lambda = -0,025 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $k_0 = 0,18 \text{ s}^{-1}$ .

Cela implique que l'augmentation de la concentration d'ions en solution stabilise les réactifs. La vitesse à laquelle les réactifs réagissent est alors diminuée.

Force ionique (mol.L <sup>-1</sup> )	1	2	3
$k_{app}^{(\mu)}$ (s <sup>-1</sup> )	0,15	0,13	0,10

**Tab. 22 : Influence de la force ionique du milieu sur la réduction de Pu(+IV) à 25 °C par la butyraldoxime en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup>. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>. L'ajustement de la force ionique est effectué à l'aide de perchlorate de sodium.**



**Fig. 37 : Variation de la constante cinétique apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la force ionique du milieu.**

## 2.7 Discussion

La loi cinétique déterminée dans cette étude est (Eq. 179) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]^2} \quad \text{Eq. 179}$$

avec  $k = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La seule étude concernant la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime rapportée dans la littérature propose la loi cinétique suivante (Eq. 180) : [4]

$$\frac{-d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{litt}} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{butyraldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 180}$$

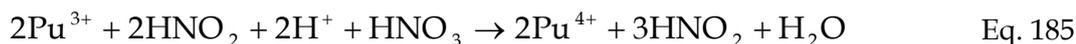
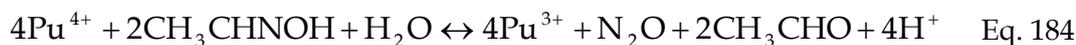
La constante cinétique vaut alors  $k_{\text{litt}}=0,11 \text{ s}^{-1}$  à 25°C. Dans les deux cas le milieu a été maintenu à une même force ionique ( $\mu=2$ ). Cependant, quelques déviations sont observées entre les deux lois cinétiques. En se plaçant dans des conditions d'acidité équivalentes ( $[\text{H}^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la vitesse de réaction déterminée dans cette étude est donc 5 fois plus élevée que celle rapportée dans la littérature. De même dans le cadre de cette étude, la réaction atteint 90% d'avancement au bout de quelques secondes à quelques centaines de secondes au maximum. Dans les travaux de Koltunov, les temps caractéristiques sont plutôt de quelques minutes voire dizaines de minutes. L'écart majeur observé par rapport à la littérature est l'ordre partiel de réaction par rapport à  $\text{H}^+$ . En effet, dans le cas présent, il est mesuré à -2 contre -1 dans la littérature.

Le protocole opératoire mis en œuvre par Koltunov *et coll.* n'est pas intégralement détaillé. Dans la mesure du possible des conditions opératoires identiques ont été conservées entre ces deux études :

- Force ionique fixée à 2 dans chaque expérience.
- Température de 25°C
- Concentration initiale de plutonium (+IV) égale à 0,004 mol.L<sup>-1</sup>

Plusieurs conditions expérimentales ne sont cependant pas explicitement mentionnées ou diffèrent légèrement dans les travaux de Koltunov [4] :

- Le suivi de la réaction est effectué à longueur d'onde fixe en mesurant l'absorbance à 477 nm dans la littérature mais il n'est pas précisé quant à une prise en compte potentielle de dérive de ligne de base. Ainsi, il se peut que les absorbances mesurées soient surévaluées, conduisant à un apparent ralentissement de la réaction.
- Dans le cadre de cette étude, la réaction a été initiée à l'intérieur d'une cuve spectrophotométrique, alors que ce point n'est pas précisé dans les travaux de Koltunov. Ici, les réactifs sont mis en contact en mélangeant deux volumes équivalents, l'un contenant la butyraldoxime diluée et l'autre contenant le plutonium également dilué. Si la butyraldoxime est ajoutée trop concentrée au milieu, des phénomènes de surconcentration locale peuvent survenir et accélérer la réduction.
- Enfin, l'isotopie du plutonium utilisé dans le cadre des travaux de Koltunov n'est pas connue. Il se peut que le plutonium utilisé soit plus fortement émetteur alpha. Dans ce cas, des phénomènes de radiolyse peuvent venir perturber les résultats. En effet, de l'acide nitreux est formé par radiolyse de l'acide nitrique (Eq. 181-Eq. 183). Il y a alors compétition entre la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime (Eq. 184) et l'oxydation de Pu(+III) par l'acide nitreux (Eq. 185). De plus la butyraldoxime est oxydée par l'acide nitreux (Eq. 186).



Toutefois, la rapidité des réactions mises en jeu rend délicate la détermination précise des constantes cinétiques. Aussi, pour valider ces résultats, il serait intéressant d'effectuer ces expériences en utilisant un dispositif stopped-flow, qui comprend un mélangeur rapide plus adapté à des réactions dont les temps caractéristiques sont aussi courts, et un détecteur à barrettes de diode permettant de tracer les spectres de Pu(+IV) au cours du temps pour s'affranchir d'éventuels décalages de bandes.

Le même travail a été réalisé dans le cadre de cette étude avec un autre composé de la famille des oximes, l'acétaldoxime (voir annexe 3). La loi cinétique obtenue est de la même forme que dans le cas de la butyraldoxime : (Eq. 187)

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{acétaldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][\text{H}^+]^2} \quad \text{Eq. 187}$$

avec  $k=0,48 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Dans la littérature, la loi cinétique obtenue est (Eq. 188) : [3]

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{litt}} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{acétaldoxime}]^{1,1}}{[\text{Pu}(+III)][\text{HNO}_3]^{2,2}} \quad \text{Eq. 188}$$

avec  $k_{\text{litt}}=0,42 \text{ mol}^{1,1}.\text{L}^{-1,1}.\text{s}^{-1}$ . La forme de la loi cinétique est différente dans la littérature. L'ordre partiel de réaction par rapport à l'acétaldoxime est noté à 1,1 et la concentration d'ions nitrate n'a pas été maintenue constante lors de l'étude de l'influence de l'acidité. Il en résulte que la loi cinétique est exprimée en fonction de  $[\text{HNO}_3]$  et non  $[\text{H}^+]$ . Les ordres de réaction déterminés dans les deux cas sont cependant proches. En se plaçant dans des conditions équivalentes ( $[\text{acétaldoxime}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HNO}_3]=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), alors  $k_{\text{app}}=0,048 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{\text{litt}}=0,033 \text{ s}^{-1}$ . Les constantes de vitesse sont alors du même ordre de grandeur. Il y a donc moins de différences entre les résultats de cette étude par rapport à la littérature dans le cas de l'acétaldoxime que dans le cas de la butyraldoxime.

La constante de vitesse déterminée ici dans le cas de la butyraldoxime est égale à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . En comparaison avec la valeur de  $k=0,48 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  obtenue dans le cas de l'acétaldoxime, la longueur de la chaîne carbonée semble donc avoir peu d'impact sur la vitesse de réduction de Pu<sup>+IV</sup> par les oximes. Dans la littérature, il est cependant stipulé que

la vitesse de réduction de Pu(+IV) diminue lorsque la longueur de chaîne carbonée augmente [2–4]

Réducteur	$k_{app}$ (s <sup>-1</sup> )	Réf.
<b>Hydrazinium</b>	$1,4 \times 10^{-5}$	[9]
<b>Uranium (+IV)</b>	3,0	[10]
<b>Butyraldoxime</b>	0,011	[4]
	0,050	Ce travail
<b>Hydroxylammonium</b>	$5,3 \times 10^{-5}$	[11,12]

Tab. 23 : Comparaison de la constante cinétique de réduction de Pu(+IV) à 25°C par la butyraldoxime avec quelques réducteurs classiques. [réducteur]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Par comparaison avec d'autres réducteurs classiquement utilisés pour la réduction du plutonium (+IV) en plutonium (+III) (Tab. 23), la butyraldoxime réduit le plutonium (+IV) de façon relativement rapide. Ce composé réduit Pu(+IV) environ 1000 fois plus vite que l'ion hydrazinium et l'ion hydroxylammonium. En revanche, il est moins performant que l'uranium (+IV) actuellement utilisé dans le procédé de retraitement du combustible nucléaire irradié. L'avantage de la butyraldoxime par rapport à U(+IV) reste cependant la stabilisation de Pu(+III) par son action anti-nitreuse. De plus, la butyraldoxime peut, à l'inverse de l'uranium (+IV) jouer potentiellement le rôle de réducteur de Pu(+IV) en phase organique.

### 3 Réduction du neptunium (+VI)

#### 3.1 Réaction en phase aqueuse acide

La réaction étudiée est la réduction du neptunium (+VI) en neptunium (+V) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique. Les systèmes chimiques présentés ici mettent en jeu un excès d'oxime. La stoechiométrie de réaction est tirée des travaux de Koltunov [5] (Eq. 189).



Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre 3. Dans un premier temps, le système chimique considéré est le suivant :

- [Np(+VI)]=0,002 mol.L<sup>-1</sup>
- [butyraldoxime]=0,05 mol.L<sup>-1</sup>
- [H<sup>+</sup>]=1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2,0 mol.L<sup>-1</sup>
- μ=2

Le suivi de l'évolution de Np(+V) permet d'établir la loi cinétique de réduction de Np(+VI) en Np(+V) (Fig. 38).

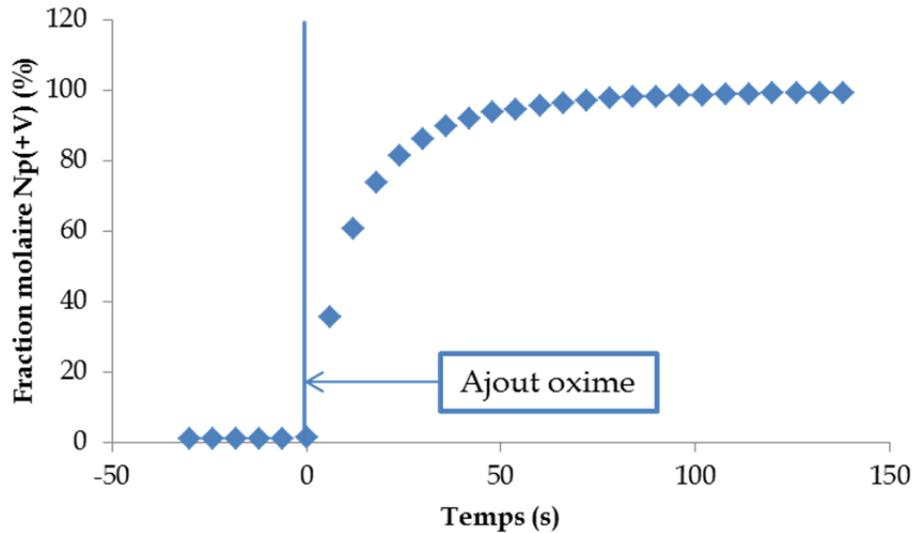


Fig. 38 : Evolution de la fraction molaire de Np(+V) après ajout de butyraldoxime (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) à 25°C en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> (μ=2) contenant initialement 0,002 mol.L<sup>-1</sup> de Np(+VI).

La réduction de Np(+VI) suit la loi cinétique suivante (Eq. 190), identique à celle proposée par Koltunov [5] :)

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Np}(+VI)] \quad \text{Eq. 190}$$

Il est possible de démontrer alors que : (Eq. 191)

$$M(t) = \ln\left(\frac{[\text{Np}(+V)]_f - [\text{Np}(+V)]_t}{[\text{Np}(+V)]_f}\right) = k_{\text{app}}t \quad \text{Eq. 191}$$

où  $[\text{Np}(+V)]_f$  et  $[\text{Np}(+V)]_t$  représentent la concentration de Np(+V) respectivement à l'état final de la réaction et au temps t.

La Fig. 39 présente l'évolution de la quantité  $M(t)$  définie ci-dessus.  $M(t)$  varie linéairement en fonction du temps. La réduction de Np(VI) par la butyraldoxime suit donc une loi cinétique d'ordre 1. La constante de vitesse apparente de réduction de Np<sup>+VI</sup> par la butyraldoxime dans ces conditions vaut alors  $k_{\text{app}}=0,067 \text{ s}^{-1}$ . Dans le cas de la réduction de Np(+VI), il n'a pas été possible de se placer dans les mêmes conditions que dans les travaux de Koltunov [5] car la concentration initiale de Np(+VI) n'est pas précisée. Cependant, en se basant sur la loi cinétique déterminée par Koltunov (Eq. 192), pour des conditions similaires ( $[\text{H}^+]=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{butyraldoxime}]=0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\mu=2$ ), la constante apparente de la littérature devrait être égale à  $k_{\text{app(litt)}}=0,19 \text{ s}^{-1}$ . La réaction de réduction du neptunium (+VI) par la butyraldoxime semble donc moins rapide dans cette étude par rapport à la littérature.

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k_{\text{litt}} \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{butyraldoxime}]}{[\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 192}$$

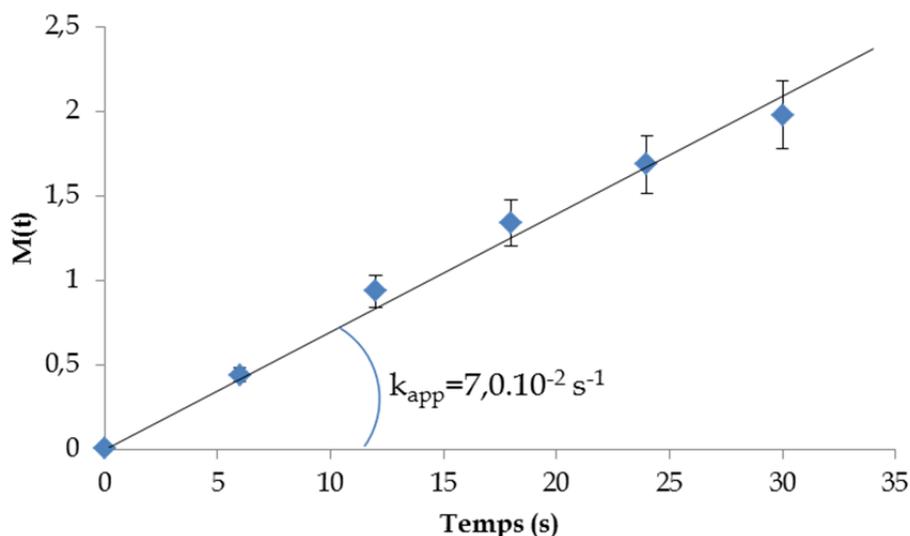


Fig. 39 : Variation de M(t) ( $M(t) = f([Np^{VI}])$ ) en fonction du temps lors de la réduction de Np(+VI) à 25°C par la butyraldoxime à 25°C.  $[Np(+VI)]_0 = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Butyraldoxime] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HNO_3] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\mu = 2$ .

### 3.1.1 Influence de la concentration d'oxime

Dans cette partie, le système chimique considéré est:

- $[Np(+VI)] = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[H^+] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[NO_3^-] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\mu = 2$

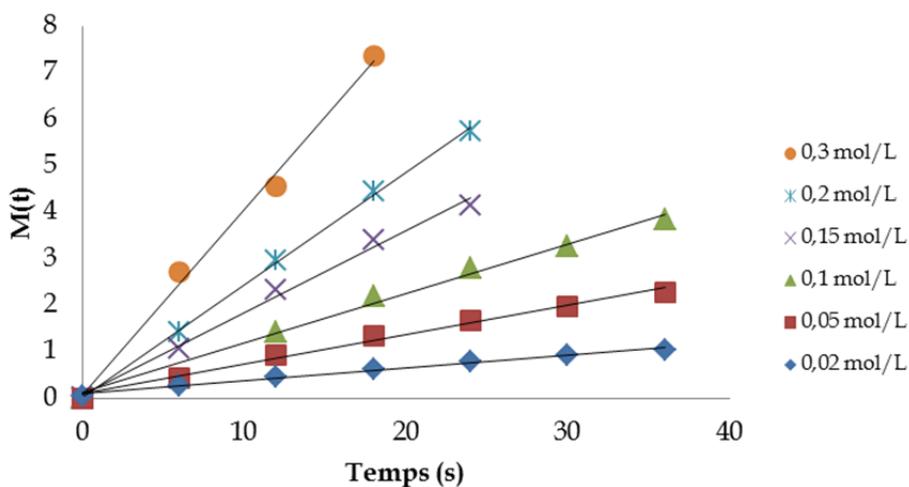


Fig. 40 : Variation de M(t) ( $M(t) = f([Np^{VI}])$ ) en fonction du temps lors de la réduction du Np(+VI) ( $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 25°C pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime.  $[H^+] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[NO_3^-] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\mu = 2,0$ .

L'influence de la concentration de butyraldoxime sur la cinétique de réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci dans une gamme allant de  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La loi cinétique apparente du système est définie par (Eq. 193) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(\text{ox})}[\text{Np}(+VI)] \quad \text{Eq. 193}$$

où  $k_{\text{app}}^{(\text{ox})}$  est relié à la concentration de butyraldoxime par la relation (Eq. 194) :

$$k_{\text{app}}^{(\text{ox})} = k'[\text{butyraldoxime}]^{\beta} \quad \text{Eq. 194}$$

La Fig. 40 regroupe les variations de  $M(t)$  en fonction du temps vérifiées par la concentration de  $\text{Np}(+V)$  correspondant au système étudié pour différentes concentrations de butyraldoxime. L'examen de la Fig. 40 montre que l'augmentation de la concentration d'oxime accélère la réaction de réduction de  $\text{Np}^{+VI}$ .

La constante de vitesse apparente dans chaque cas considéré est donnée par la pente de la droite correspondante. Les constantes de vitesse sont regroupées dans le Tab. 24.

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	$k_{\text{app}}^{(\text{ox})}$ (s <sup>-1</sup> )
0,020	1,3.10 <sup>-2</sup>
0,050	6,7.10 <sup>-2</sup>
0,10	9,9.10 <sup>-2</sup>
0,15	1,8.10 <sup>-1</sup>
0,20	2,4.10 <sup>-1</sup>
0,30	4,0.10 <sup>-1</sup>

Tab. 24 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de  $\text{Np}(+VI)$  par la butyraldoxime pour différentes concentrations de butyraldoxime.  $[\text{Np}(+VI)]=0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_3^-]=2 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\mu=2$ .

L'ordre partiel de réaction par rapport à la butyraldoxime est déterminé à partir de l'évolution de  $\ln k_{\text{app}}^{(\text{ox})}$  en fonction de  $\ln[\text{butyraldoxime}]$  (Fig. 41).

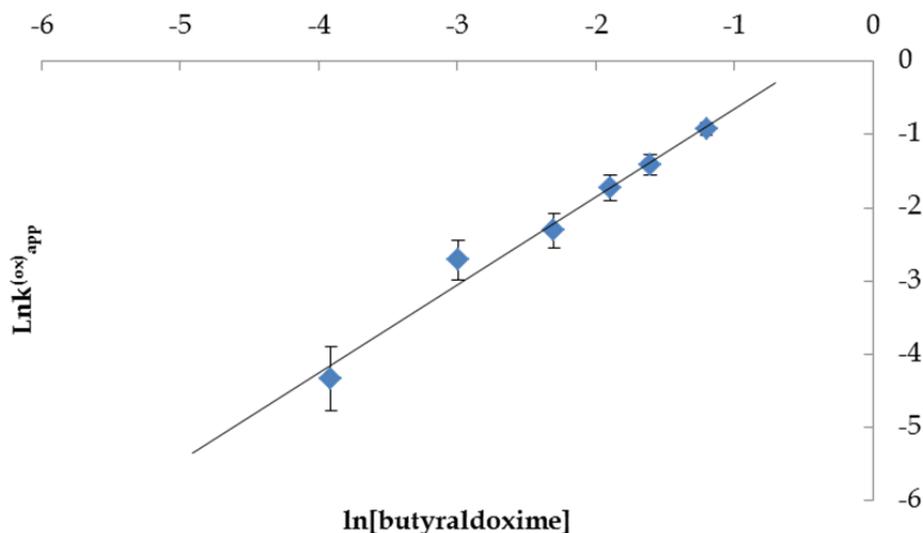


Fig. 41 : Evolution de la constante apparente de réduction de  $\text{Np}(+VI)$  à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime.

D'après la Fig. 39, il vient alors  $\beta=1,2\pm 0,2$ . Etant donné l'incertitude sur la valeur de  $\beta$ , il est probable que l'ordre de réaction soit le même que celui déterminé dans la littérature [5]. La

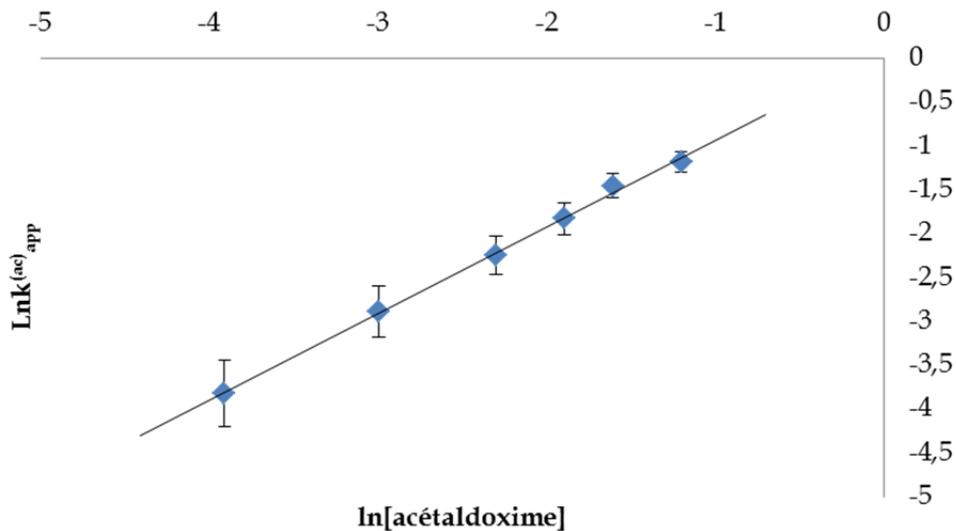
valeur retenue est donc  $\beta=1$ . La loi cinétique correspondant à la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique 1,0 mol.L<sup>-1</sup> s'écrit alors : (Eq. 195)

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k'[\text{Np}(+VI)][\text{butyraldoxime}] \quad \text{Eq. 195}$$

Par suite, il vient  $k'=1,74 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La constante de vitesse déterminée par Koltunov est  $k'_{\text{litt}}=4,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Des expériences similaires ont été réalisées pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne carbonée en déterminant la constante de vitesse apparente de la réaction de réduction de Np(VI) par l'acétaldoxime. Les conditions opératoires considérées sont :

- $[\text{Np}(+VI)]=0,002 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{H}^+]=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{NO}_3^-]=2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\mu=2$



**Fig. 42 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction de Np(+VI) à 25°C par l'acétaldoxime en fonction de la concentration d'oxime.**

L'influence de la concentration d'acétaldoxime sur la cinétique de réaction a alors été étudiée en faisant varier celle-ci dans une gamme de concentration variant de 0,02 mol.L<sup>-1</sup> à 0,3 mol.L<sup>-1</sup>. La Fig. 42 présente l'évolution de la constante cinétique apparente de réduction du neptunium (+VI) par l'acétaldoxime. L'ordre partiel de réaction par rapport à l'acétaldoxime est  $\beta=0,98\pm 0,05$ . Par suite, la loi cinétique vérifiée par cette réaction est alors :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k'[\text{Np}(+VI)][\text{acétaldoxime}] \quad \text{Eq. 196}$$

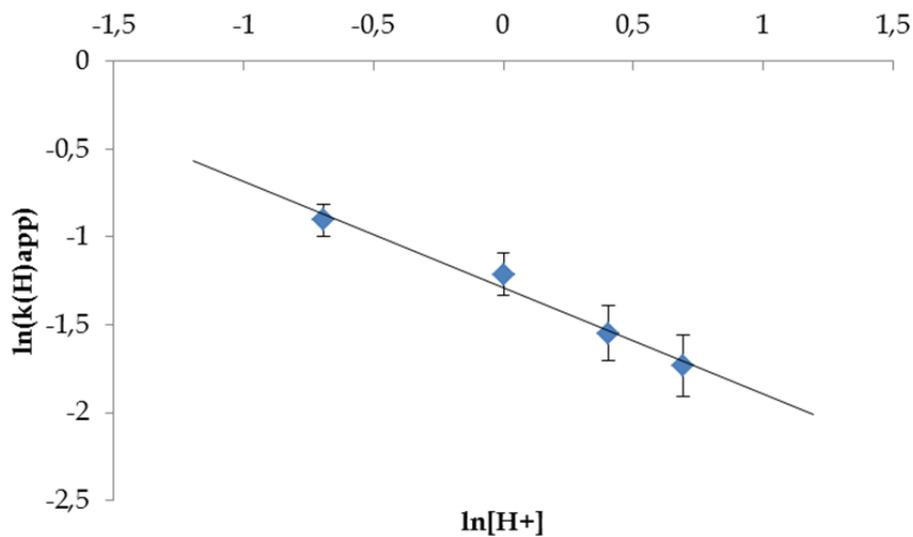
avec  $k'=1,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La butyraldoxime est donc d'une efficacité comparable à l'acétaldoxime pour la réduction du neptunium (+VI). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Koltunov *et coll.* [2,5]. En effet les auteurs ont montré que la butyraldoxime

( $k=4,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) était un réducteur aussi performant que l'acétaldoxime ( $k=4,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) vis-à-vis de Np(+VI) en phase aqueuse d'acide nitrique.

### 3.1.2 Influence de la concentration de H<sup>+</sup>

Dans cette partie, le système chimique considéré est le suivant :

- [Np(+VI)]=0,002 mol.L<sup>-1</sup>
- [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2,0 mol.L<sup>-1</sup>
- $\mu=2$



**Fig. 43 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction du neptunium (+VI) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup>.**

La concentration d'ions H<sup>+</sup> est ajustée par ajout d'acide nitrique. Pour maintenir une force ionique et une concentration d'ions nitrate constantes, du nitrate de sodium est ajouté au système.

La loi cinétique apparente du système est définie par : (Eq. 197)

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(H)}[\text{Np}(+VI)] \quad \text{Eq. 197}$$

avec : (Eq. 198)

$$k_{\text{app}}^{(H)} = k[\text{butyraldoxime}][\text{H}^+]^{\gamma} \quad \text{Eq. 198}$$

Les valeurs de constante apparente obtenues pour les différentes concentrations de H<sup>+</sup> sont regroupées dans le Tab. 25.

[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> <sup>(H)</sup> (s <sup>-1</sup> )
0,5	4,0.10 <sup>-1</sup>
1,0	3,0.10 <sup>-1</sup>
1,5	2,1.10 <sup>-1</sup>
2,0	1,8.10 <sup>-1</sup>

**Tab. 25 :** Constantes de vitesses apparentes correspondant à la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Np(+VI)]=0,002 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

L'évolution de la constante de vitesse apparente de réaction en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup> indique qu'une augmentation de l'acidité est défavorable à la réaction de réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime (Fig. 43).

L'ordre partiel de la réaction par rapport à la concentration de H<sup>+</sup>, est égal à γ=-0,6±0,1. La loi cinétique globale pour cette réaction, est alors (Eq. 199) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{butyraldoxime}]}{[\text{H}^+]^{0,6}} \quad \text{Eq. 199}$$

La constante globale de vitesse vaut alors : k=2,76 L<sup>0,4</sup>.mol<sup>-0,4</sup>.s<sup>-1</sup>.

Dans la littérature, la loi cinétique de réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique proposée par Koltunov [5] est : (Eq. 200)

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = k \frac{[\text{Np}(+VI)][\text{butyraldoxime}]}{[\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 200}$$

avec k=3,8 s<sup>-1</sup>. Un léger écart est noté avec la loi cinétique déterminée dans cette étude, notamment au niveau de l'ordre partiel de réaction par rapport à H<sup>+</sup>. L'influence de H<sup>+</sup> est donc moins marquée dans nos expériences que dans les expériences de Koltunov. En se plaçant à une concentration identique en H<sup>+</sup> pour chacune des lois cinétiques Eq. 197 et Eq. 198, les constantes de vitesse peuvent être directement comparées. Dans le cas où [H<sup>+</sup>]=1 mol.L<sup>-1</sup>, k'=2,76 L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et k'<sub>litt</sub>=3,8 L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Les constantes de vitesse sont donc du même ordre de grandeur lorsque la réaction s'effectue dans les mêmes conditions.

Réducteur	k <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )	Réf.
<b>Hydrazinium</b>	0,022	[13]
<b>Hydroxylammonium</b>	0,49	[14]
<b>Butyraldoxime</b>	0,38	[5]
	0,28	Ce travail
<b>N,N'-diméthylhydrazine</b>	0,20	[15]
<b>N,N-diméthylhydroxylamine</b>	0,038	[16]

**Tab. 26 :** Comparaison des constantes de vitesse de réduction de Np<sup>+VI</sup> à 25°C par la butyraldoxime et quelques réducteurs. [réducteur]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

En comparaison à d'autres réducteurs, la butyraldoxime offre des performances parmi les plus intéressantes concernant la réduction du Np(+VI) en Np(+V) (Tab. 26). En effet, ce

composé est un meilleur réducteur que les ions hydrazinium ou que les dérivés de l'hydrazine. En revanche les ions hydroxylammonium sont légèrement plus performants.

L'influence de la force ionique et de la concentration d'ions nitrate sur la cinétique de réduction du neptunium (+VI) par la butyraldoxime n'a pas été étudiée. Cependant, il est peu probable que le résultat soit très différent de celui obtenu dans le cas de la réduction du plutonium (+IV). Les ions nitrate n'ont aucune influence sur la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime alors qu'une augmentation de la force ionique ralentit la cinétique de réaction. Il serait toutefois pertinent de vérifier expérimentalement l'influence de ces deux paramètres dans le cas de la réduction de Np(+VI)

### 3.2 Réaction en phase organique

Une seule étude concernant la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en phase organique est rapportée dans la littérature [8]. Or, cette étude a été effectuée en milieu 100% TBP, non directement représentatif du procédé PUREX. Il a donc été retenu d'étudier la cinétique de réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./dodécane. La réaction étudiée est la suivante (Eq. 201). La stoechiométrie de réaction a été admise en se fondant sur les travaux de Koltunov [8].

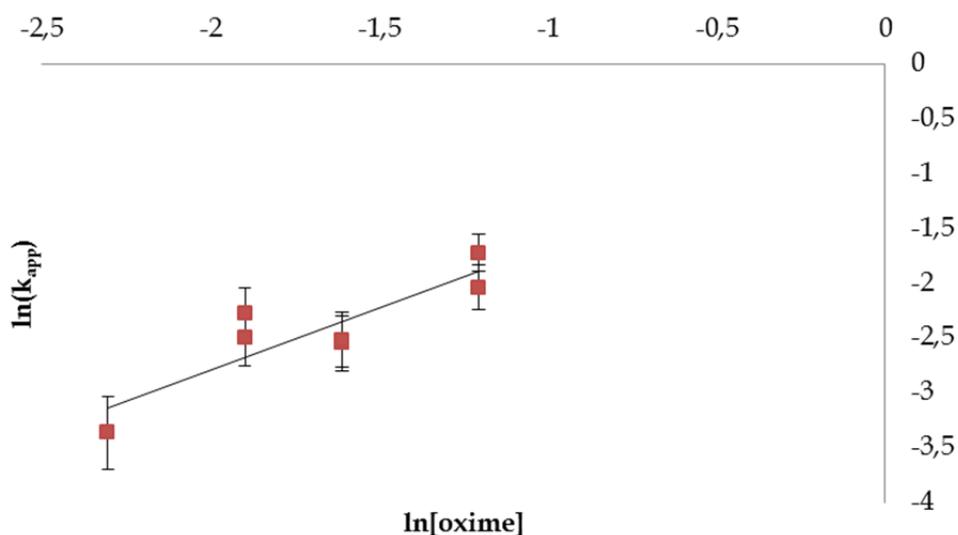


Fig. 44 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction de Np(+VI) (en min<sup>-1</sup>) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime en milieu TBP 30% vol./dodécane.

La même méthodologie que celle utilisée pour l'étude de la cinétique de réduction de Np(VI) dans les solutions aqueuses d'acide nitrique a été appliquée. Dans ce cas particulier, seule l'influence de la concentration d'oxime a été abordée. Une solution de Np(+VI) en milieu TBP 30% vol./ dodécane a été préparée à partir d'une solution mère de Np(+VI) 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans l'acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> par contact avec une phase organique de TBP 30% vol./ dodécane contacté au préalable avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>. La concentration de Np(+VI) en phase organique a été mesurée égale à 8,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Un volume de cette solution est alors mélangé directement dans une cuve spectrophotométrique

agitée avec une solution de butyraldoxime à différentes concentrations en milieu TBP 30% vol./dodécane prééquilibrée par de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>. Cette solution de butyraldoxime est préparée juste avant l'ajout direct dans le milieu organique.

La réaction étudiée suit une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à Np(VI) (Eq. 202) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Np}(+V)] \quad \text{Eq. 202}$$

La Fig. 44 présente la variation du logarithme de la constante  $k_{\text{app}}$  en fonction de celui de la concentration d'oxime. De la même manière qu'en phase aqueuse, l'augmentation de la concentration en oxime conduit à une augmentation de la vitesse de réduction du neptunium (+VI). D'après la Fig. 44, l'ordre partiel de réaction par rapport à la butyraldoxime est de 1,0. La loi cinétique de réduction de Np(+VI) en Np(+V) en milieu TBP 30% vol./ dodécane peut donc s'écrire (Eq. 203) :

$$-\frac{d[\text{Np}(+VI)]}{dt} = \frac{d[\text{Np}(+V)]}{dt} = k'[\text{Np}(+VI)][\text{butyraldoxime}] \quad \text{Eq. 203}$$

avec  $k'=9,9.10^{-3}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

La concentration d'acide nitrique en phase organique TBP 30% vol./ dodécane après contact de cette dernière avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> est [HNO<sub>3</sub>]=0,8 mol.L<sup>-1</sup> et la concentration d'eau est [H<sub>2</sub>O]=0,24 mol.L<sup>-1</sup> [17]. En milieu TBP 30% vol./ dodécane, la butyraldoxime est un réducteur de Np(+VI) moins rapide qu'en phase aqueuse d'acide nitrique. En effet, la réaction en milieu acide nitrique 0,8 mol.L<sup>-1</sup> a une constante de vitesse  $k'=0,87$  L.mol.s<sup>-1</sup>. Cette constante de vitesse est donc près de 100 fois supérieure à celle mesurée en milieu TBP 30% vol./dodécane. L'extraction d'acide nitrique et d'eau joue un rôle dans la réduction de Np(+VI) en phase organique. Il est possible de se comparer à la littérature en injectant les concentrations d'acide nitrique et d'eau extraites dans la loi cinétique déterminée par Koltunov dans le cas du TBP 100% [8]. Ainsi, la constante de vitesse obtenue dans la littérature est égale à  $k'_{\text{litt}}=3,7.10^{-3}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette constante de vitesse est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude.

Un travail important est à effectuer pour compléter cette étude de la réduction des actinides en phase organique. Le rôle de la concentration de TBP n'est pas connu. De même, la concentration d'acide nitrique et d'eau extraite doit être prise en compte dans la loi cinétique. Il serait également intéressant de comparer ces résultats avec des cinétiques de réaction déterminées à partir de solutions préparées avec un autre acide minéral comme l'acide perchlorique.

## 4 Conclusion

L'objectif à terme de cette étude étant d'analyser l'impact de la radiolyse alpha de la butyraldoxime sur le comportement redox des actinides en solutions aqueuses et organiques, il est apparu essentiel, dans un premier temps de reprendre des travaux sur le comportement chimique de la butyraldoxime non irradiée vis-à-vis des actinides. L'étude présentée dans ce chapitre se proposait donc dans une première étape de vérifier les lois cinétiques de réduction de Np(+VI) et Pu(+IV) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique. Dans les conditions de cette étude, ces réactions suivent une loi cinétique proche de celles rapportées dans la littérature. Des différences avec la littérature sont cependant à noter concernant l'ordre partiel de réaction par rapport à  $H^+$  dans le cas de la réduction de Pu(+IV) et Np(+VI). De même, la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime s'est avérée plus rapide d'un ordre de grandeur que dans la littérature. La réduction de ces actinides par la butyraldoxime est favorisée par la concentration de butyraldoxime, alors qu'une augmentation de la concentration d'acide nitrique diminue la vitesse de réaction. Par ailleurs aucun impact de la concentration d'ions nitrate n'a été observé.

La butyraldoxime s'est avérée très performante vis-à-vis de la réduction des actinides par rapport aux autres composés de la littérature. En particulier dans le cadre de cette étude, l'acétaldoxime se révèle moins performante. La réduction du plutonium (+IV) s'opère cependant nettement plus lentement que celle du neptunium (+VI).

La réaction de réduction du Np(+VI) en phase TBP 30% vol./dodécane a également été sommairement abordée. Cette réaction est nettement plus lente qu'en milieu acide nitrique comprenant une concentration équivalente d'acide nitrique. Les données recensées dans la littérature se focalisent uniquement sur le milieu TBP 100%. La constante de vitesse de réduction semble être du même ordre de grandeur que celle déterminée dans la littérature. Le rôle du TBP sur la cinétique de réaction n'est donc pas clairement établi.

Des interrogations subsistent quant aux différences entre les résultats de la littérature et ceux présentés dans ce chapitre. L'utilisation d'un dispositif de mélange plus adapté à des cinétiques de réaction aussi rapides pourrait permettre de confirmer les résultats obtenus ici en augmentant la précision des mesures. Pour compléter l'étude, il convient également de compléter les résultats obtenus en phase organique. D'une part, il serait utile d'étudier l'influence d'une variation de la concentration de TBP, et d'autre part de prééquilibrer les solutions de TBP dans le dodécane à différentes acidités. De plus l'influence de la température n'a pas été abordée. Il convient finalement d'effectuer le même travail avec le plutonium et étudier le cas de mélanges Pu-Np.

Cependant, dans le cadre d'une étude sur l'impact de la radiolyse des substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium, en particulier les oximes, sur la chimie redox des actinides, le point le plus important sera d'étudier la réduction des actinides par des solutions d'oximes irradiées. Toutefois, ce point n'a pas été abordé au cours de cette thèse. En effet, la compréhension des phénomènes chimiques potentiellement induits par la radiolyse de solutions d'oxime sur les actinides passe par une étude plus fondamentale des mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en phases aqueuse et organique soumises à un

rayonnement ionisant. Dans cette optique, il a été choisi alors de focaliser plus précisément les efforts sur l'étude du comportement de la butyraldoxime en milieu aqueux et organique sous rayonnement. Ces travaux font l'objet des chapitres suivants de cette thèse.

## 5 Références

1. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, *J. Nucl. Sci. Technol.* **Suppl. 3**, 878 (2002).
2. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, in *Int. Conf. Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the* (2000), pp. 24–26.
3. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and I. May, *Radiochim. Acta* **88**, 65 (2000).
4. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and V. G. Pastushchak, *Radiochemistry* **43**, 346 (2001).
5. V. S. Koltunov, E. A. Mezhov, and S. M. Baranov, *Radiochemistry* **43**, 342 (2001).
6. V. P. Shilov, N. N. Krot, and Stepanova E. S., *Sov. Radiochem.* **18**, 314 (1976).
7. V. I. Marchenko, V. S. Koltunov, O. A. Savilova, and G. I. Zhuravleva, *Radiochemistry* **43**, 276 (2001).
8. V. S. Koltunov, V. I. Marchenko, G. I. Zhuravleva, and O. A. Savilova, *Radiochemistry* **43**, 334 (2001).
9. V. S. Koltunov and G. I. Zhuravleva, *Sov. Radiochem.* **16**, 80 (1974).
10. V. I. Marchenko and V. S. Koltunov, *Sov. Radiochem.* **16**, 485 (1974).
11. V. S. Koltunov and S. M. Baranov, *Radiochemistry* **35**, 622 (1993).
12. V. S. Koltunov and G. I. Zhuravleva, *Sov. Radiochem.* **20**, 73 (1978).
13. V. S. Koltunov and M. F. Tikhonov, *Sov. Radiochem.* **15**, 190 (1973).
14. V. I. Marchenko, K. N. Dvoeglazov, O. A. Savilova, and V. I. Volk, *Radiochemistry* **54**, 459 (2012).
15. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, and M. F. Tikhonov, *Sov. Radiochem.* **31**, 167 (1989).
16. V. S. Koltunov, S. M. Baranov, T. P. Zharova, and E. V. Abramina, *Sov. Radiochem.* **35**, 408 (1993).
17. W. J. Davis, *Nucl. Sci. Eng.* **14**, 159 (1962).



# Chapitre 4 - Comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime en phase aqueuse

---

1	Introduction.....	107
2	Système eau - butyraldoxime.....	108
2.1	Stabilité de la butyraldoxime en phase aqueuse.....	108
2.2	Produits radiolytiques en solution.....	114
2.2.1	Peroxyde d'hydrogène.....	114
2.2.2	Ions nitrite.....	116
2.3	Produits radiolytiques gazeux.....	118
2.3.1	Dihydrogène.....	118
2.3.2	Protoxyde d'azote.....	120
2.3.3	Autres gaz.....	122
3	Système eau - acide nitrique - butyraldoxime.....	125
3.1	Stabilité de la butyraldoxime en solution aqueuse d'acide nitrique.....	125
3.2	Produits radiolytiques en solution.....	130
3.2.1	Peroxyde d'hydrogène.....	130
3.2.2	Acide nitreux.....	133
3.3	Produits radiolytiques gazeux.....	137
3.3.1	Dihydrogène.....	138
3.3.2	Protoxyde d'azote.....	141
3.3.3	Autres gaz.....	143
4	Conclusion.....	145
5	Références.....	147



## **1 Introduction**

La présence d'actinides dans les solutions de retraitement des combustibles nucléaires irradiés induit des phénomènes radiolytiques résultant de la radioactivité (en particulier alpha) de tels radionucléides. En particulier, en phase aqueuse, des espèces réactives radicalaires ou moléculaires se forment par radiolyse de l'eau et de l'acide nitrique. Ainsi, dans le cadre de la recherche d'un substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium, il est nécessaire de prendre en compte ces phénomènes pour vérifier d'une part, la stabilité des substituants envisagés lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements, et d'autre part, identifier les produits radiolytiques formés et caractériser leur incidence potentielle sur le procédé de retraitement des combustibles nucléaires irradiés. Or le comportement sous rayonnement des oximes n'a apparemment à ce jour fait l'objet d'aucune étude.

Ainsi, des échantillons de butyraldoxime en phase aqueuse (eau – butyraldoxime et eau – acide nitrique – butyraldoxime) ont été irradiés au moyen des faisceaux de particules  $^4\text{He}^{2+}$  des cyclotrons ARRONAX ( $E_\alpha = 60,7 \text{ MeV}$ ) et CEMHTI ( $E_\alpha = 9,4 \text{ MeV}$ ). En effet, pour s'affranchir de l'effet chimique du plutonium sur les oximes, il a été choisi dans un premier temps d'employer un faisceau externe d'hélium ( $^4\text{He}^{2+}$ ) de différentes énergies pour simuler l'impact de particules alphas émises par des actinides.

L'évolution de la quantité de butyraldoxime ainsi que de certains produits radiolytiques en phase liquide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ...) ou gazeuse ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ...) a été suivie par les différentes techniques analytiques présentées dans le chapitre 2. L'acquisition de ces données expérimentales doit permettre de remonter aux mécanismes de radiolyse résultant du dépôt d'énergie par un rayonnement alpha dans de tels milieux.

## 2 Système eau – butyraldoxime

### 2.1 Stabilité de la butyraldoxime en phase aqueuse

La première partie de ce travail consiste à étudier la stabilité radiolytique de la butyraldoxime en phase aqueuse eau – butyraldoxime sous l'effet d'une irradiation par un faisceau de particules  ${}^4\text{He}^{2+}$ . La Fig. 45 montre la variation de la concentration de butyraldoxime (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la dose déposée (exprimée en  $\text{J.L}^{-1}$ ). La Fig. 46 montre la variation de la consommation de butyraldoxime (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la dose déposée (exprimée en  $\text{J.L}^{-1}$ ) en solution aqueuse pour une concentration initiale de butyraldoxime de  $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ces données sont tirées d'expériences réalisées sur le cyclotron ARRONAX ( $E_\alpha=60,7 \text{ MeV}$ ,  $D=3500 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime dans ces conditions est calculé à partir de la représentation de la Fig. 46. La pente de la tangente à l'origine de cette courbe donne alors comme rendement radiolytique de consommation :  $G(-\text{butyraldoxime})=(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

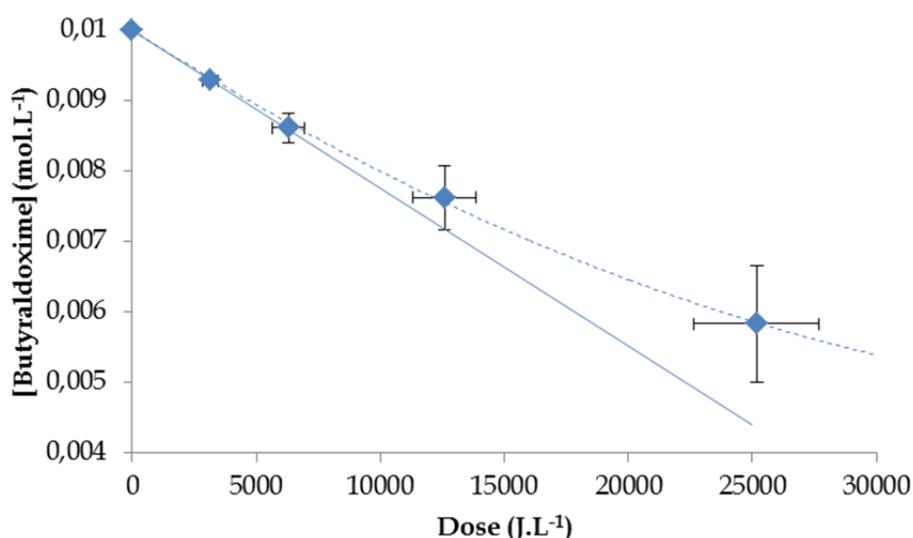


Fig. 45 : Variation de la concentration de butyraldoxime en milieu eau – butyraldoxime ( $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) soumis à irradiation par un faisceau d'hélium en fonction de la dose ( $E_\alpha=60,7 \text{ MeV}$  et  $D=3500 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Il est impossible de comparer directement cette valeur de  $G(-\text{butyraldoxime})$  avec des données extraites de la littérature faute d'études publiées. Cependant, ce rendement peut être comparé avec les rendements radiolytiques de dégradation d'autres composés organiques. Quelques rendements de dégradation radiolytique de composés organiques en phase aqueuse tirés de la littérature sont regroupés dans le Tab. 27. Il convient de noter que ces rendements sont systématiquement tirés d'expériences sous irradiation  $\gamma$ . Toutefois, l'analyse du Tab. 27 montre que le rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime est du même ordre de grandeur que celui de composés contenant un groupement hydroxyle comme le glucose, le mannitol ou l'éthanol. Les mécanismes de dégradation de ces composés sont liés à des réactions avec les radicaux produits par la radiolyse de l'eau.

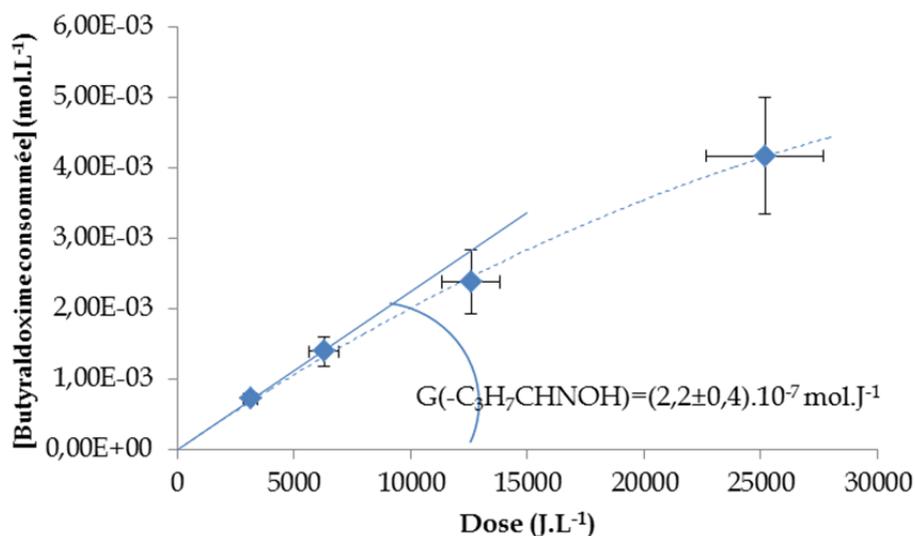


Fig. 46 : Détermination du rendement de dégradation radiolytique de la butyraldoxime en milieu eau – butyraldoxime ( $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) soumis à un faisceau d'hélium ( $E_a=60,7 \text{ MeV}$  et  $D=3500 \text{ J.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Composé organique X	G(-X) ( $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) $\gamma - ^{60}\text{Co}$	Concentration initiale ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Référence
D-Glucose	3,6	$5 \cdot 10^{-2}$	[1]
D-Mannitol	2,3 <sup>a</sup>	$5 \cdot 10^{-3}$	[2]
Ascorbic Acid	8,1	$3 \cdot 10^{-3}$	[3]
Ethanol	2,7 <sup>a</sup> (RX 200 kV)	$3,4 \cdot 10^{-2}$	[4]
Acetonitrile	2,6 <sup>a</sup>	$10^{-2}$	[5]
Uracile	3,3	$10^{-3}$	[6]
Cysteine	9,6	$10^{-3}$	[7]
2,2,2-trichloro-1,1-ethanediol	10-1000 <sup>a</sup>	$10^{-2-1}$	[8-10]

Tab. 27 : Rendements radiolytiques de consommation de quelques composés organiques. (a) : Valeur approximée à partir des produits radiolytiques les plus importants.

Par exemple, le mécanisme de dégradation radiolytique de l'éthanol, de même que tous les alcools primaires, est similaire au mécanisme de dégradation radiolytique du méthanol [11]. Le méthanol agit comme scavenger de radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HO}^\bullet$  (Eq. 204-Eq. 207) :

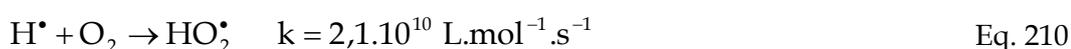
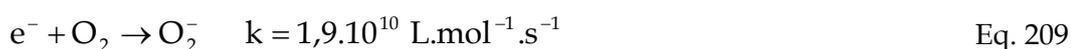


La constante de vitesse associée à la capture de  $\text{H}^\bullet$  est  $k_{\text{H}}=2,6 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [12], et celle associée à la capture des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est égale à  $k_{\text{OH}}=9,7 \cdot 10^8 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [13]. Le ratio des constantes de vitesse associées aux réactions (Eq. 205) et (Eq. 204) est  $k_{205}/k_{204}=0,15$  [14]. De

même, le ratio des constantes de vitesse associées aux réactions (Eq. 207) et (Eq. 206) est  $k_{207}/k_{206}=0,075$  [11]. La capture d'un atome d'hydrogène est donc favorisée sur la chaîne carbonée par rapport à la fonction alcool. En revanche, la réaction entre les alcools et l'électron hydraté (Eq. 208) beaucoup plus lente :  $k_e < 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .



En solution aqueuse aérée, l'oxygène dissous ( $s=0,25 \text{ mol.m}^{-3}$ ) est un capteur d'électrons (Eq. 209) et de radicaux hydrogène (Eq. 210). La majeure partie de la dégradation de la butyraldoxime en solution aérée sera donc contrôlée par sa réactivité avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .



[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	G(-butyraldoxime) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	
	CEMHTI – 95 keV.μm <sup>-1</sup> 9,4 MeV	ARRONAX – 23,3 keV.μm <sup>-1</sup> 60,7 MeV
<b>1,04.10<sup>-3</sup></b>	2,6 ± 0,4	1,9 ± 0,2
<b>1,04.10<sup>-2</sup></b>	3,9 ± 0,5	2,2 ± 0,4
<b>1,04.10<sup>-1</sup></b>	18 ± 2	12 ± 2

**Tab. 28 : Rendements radiolytiques de consommation de la butyraldoxime sous faisceau d'hélions dans l'eau pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime.**

Le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime augmente très fortement avec la concentration initiale. Le Tab. 28 donne les valeurs des rendements radiolytiques de consommation de butyraldoxime pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime tirées d'expériences réalisées sur les cyclotrons ARRONAX ( $E_\alpha=60,7 \text{ MeV}$ ) et CEMHTI ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$ ). La (Fig. 47) présente l'évolution du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime.

La dégradation radiolytique de la butyraldoxime peut ainsi être observée même à très faible concentration. Le rendement radiolytique G(-butyraldoxime) n'est pas proportionnel à la concentration initiale de butyraldoxime. A faible concentration ( $[\text{butyraldoxime}] \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime augmente très lentement avec la concentration : de  $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à  $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  et de  $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à  $(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  respectivement pour les faisceaux des cyclotrons ARRONAX et CEMHTI. Dans ce domaine de concentration, le mécanisme de dégradation de la butyraldoxime résulte de la réaction de radicaux issus de la radiolyse de l'eau avec la butyraldoxime.

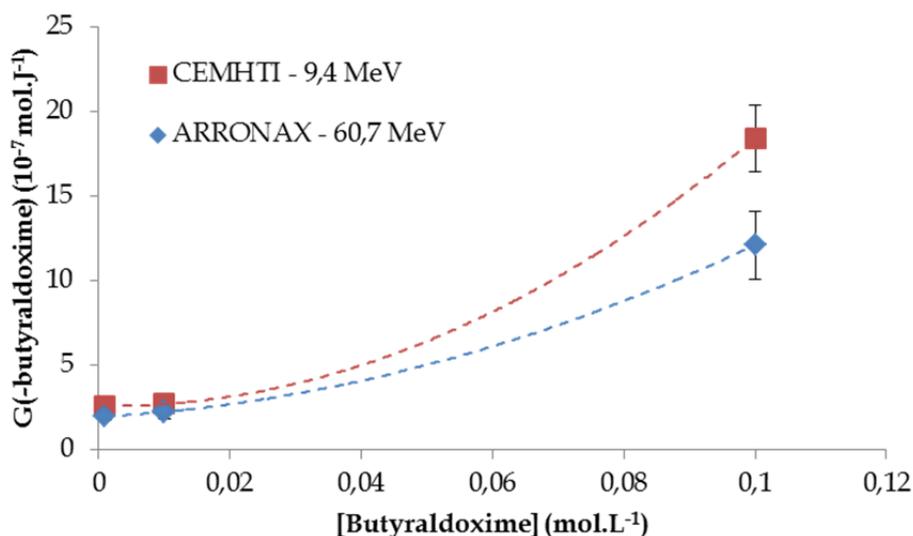


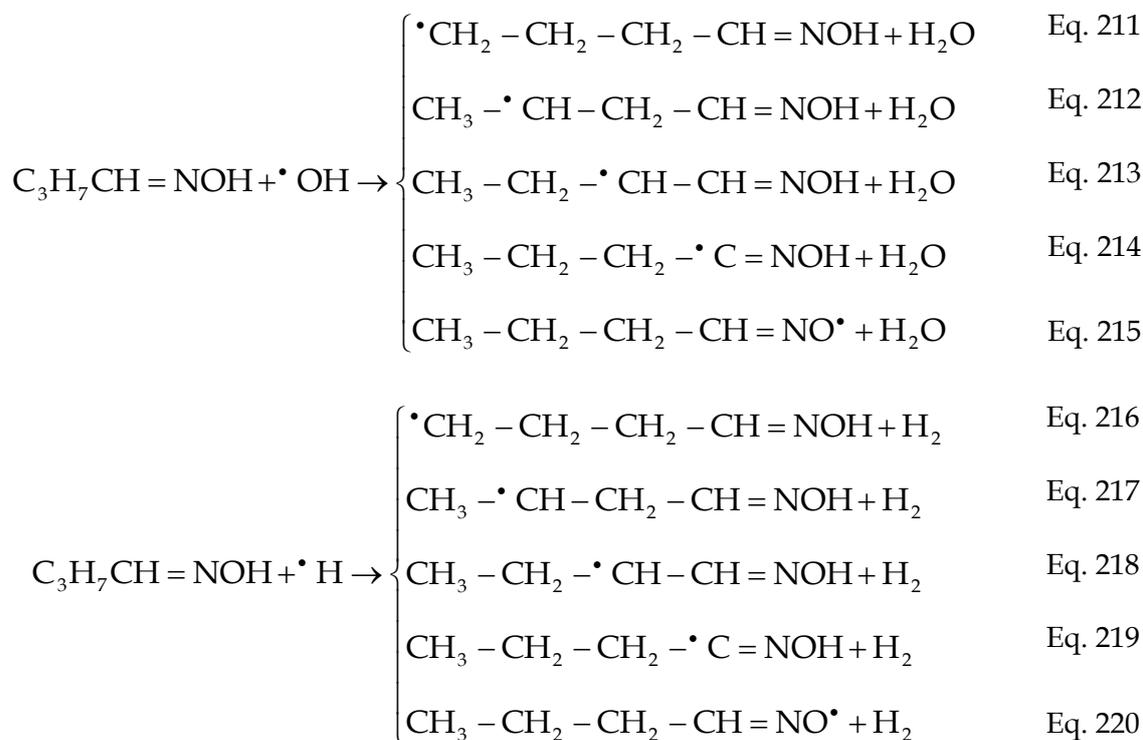
Fig. 47 : Effet de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de dégradation de la butyraldoxime par irradiation de solutions eau - butyraldoxime. Les échantillons ont été irradiés aux cyclotrons ARRONAX ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3500$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

A forte concentration ( $[butyraldoxime]=10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>), le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime augmente brusquement pour atteindre  $(12 \pm 2) \cdot 10^{-7}$  dans le cas d'une irradiation avec un faisceau de 60,7 MeV et  $(18 \pm 2) \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le cas d'une irradiation avec un faisceau de 9,4 MeV. Cette forte variation résulte de l'effet direct des hélions sur le soluté. En effet, la probabilité d'une rupture de liaison par action directe du rayonnement ionisant augmente fortement lorsque la concentration du soluté organique augmente. Les données de la littérature permettent également de mettre en évidence une dépendance du rendement de consommation des solutés organiques avec la concentration initiale en solution. Par exemple, le rendement radiolytique G(-2,2,2-trichloro-1,1-éthanediol) augmente avec la concentration (Tab. 27) d'un facteur 100 lorsque cette dernière passe de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Cet effet est principalement dû à l'action directe des rayonnements sur la molécule, effet négligeable aux faibles concentrations [12]. Il est cependant difficile de déterminer une limite entre les effets indirects et directs de façon générale car celle-ci dépend du soluté. Par exemple, dans le cas de la radiolyse des ions nitrate, les effets directs ne sont à prendre en compte qu'à partir de  $[NO_3^-]=0,5$  mol.L<sup>-1</sup> [15]. L'effet direct des rayonnements sur l'acide sulfurique n'est pas répertorié dans la littérature pour des concentrations inférieures à 0,4 mol.L<sup>-1</sup> [16]. Dans le cas de l'acide acétique, les premiers produits de dégradation résultant de l'effet direct des rayonnements n'ont été observés dans la littérature qu'à partir de  $[CH_3COOH]>1$  mol.L<sup>-1</sup> [17,18]. Il est donc nécessaire d'affiner l'allure de la courbe obtenue (Fig. 47) par des expériences avec des solutions comportant des concentrations de butyraldoxime intermédiaires entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

L'analyse du Tab. 28 fait apparaître une différence entre les rendements radiolytiques de consommation de la butyraldoxime obtenus avec les faisceaux de 9,4 et de 60,7 MeV à forte concentration de butyraldoxime ( $[butyraldoxime]=0,1$  mol.L<sup>-1</sup>). Une consommation radiolytique de butyraldoxime plus importante est observée pour les particules de plus faible énergie. Alors que l'énergie de la particule diminue, le TEL augmente. Ainsi, le TEL dans l'eau des hélions de 60,7 MeV est de 23,3 keV.μm<sup>-1</sup> alors que celui des hélions de 9,4 MeV est

de 95 keV.μm<sup>-1</sup>. Lors du passage d'une particule dont le TEL est de 95 keV.μm<sup>-1</sup>, les traces d'ionisation/excitation seront plus denses dans la matière que lors du passage d'un faisceau d'hélium dont le TEL est égal à 23,3 keV.μm<sup>-1</sup>. Les effets directs des rayonnements sur la butyraldoxime sont donc plus importants à fort TEL, ce qui est cohérent avec une accentuation de la dégradation de la butyraldoxime à forte concentration.

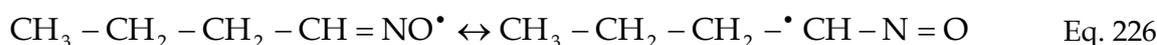
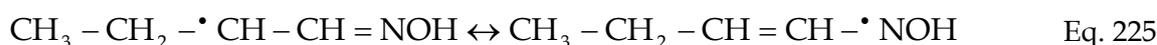
La radiolyse des solutés en solution aqueuse fait donc intervenir deux types de mécanismes : les mécanismes directs et indirects [12,19]. La lente évolution du rendement de consommation de la butyraldoxime à faible concentration (Tab. 28) indique que les effets indirects sont prédominants jusqu'à une concentration intermédiaire entre 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> d'oxime. Cela renforce l'hypothèse d'une prédominance d'effets indirects à basse concentration. Ce composé subit alors des réactions chimiques avec les radicaux formés par la radiolyse de l'eau. La littérature concernant l'effet des rayonnements sur des solutés organiques en solution aqueuse précise que les radicaux réagissent plutôt par des réactions de capture et d'addition sur la chaîne carbonée, alors que les ions ou complexes réagissent préférentiellement par des processus de transfert d'électrons [12].



En fait, les radicaux H° et HO° réagissent préférentiellement par des mécanismes de capture d'hydrogène sur les composés saturés (Eq. 211-Eq. 215 et Eq. 216-Eq. 220), et par addition sur des composés insaturés (Eq. 221-Eq. 224) Dans le cas de la butyraldoxime, tous ces mécanismes peuvent intervenir, compte-tenu de la structure de la molécule. La butyraldoxime possède en effet une chaîne carbonée saturée, mais une insaturation est présente entre le dernier atome de carbone de la chaîne et l'atome d'azote.

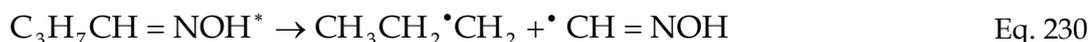
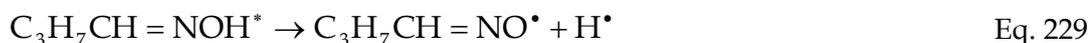
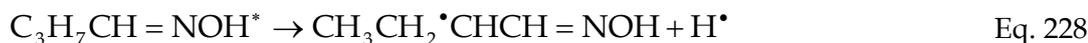


Deux des radicaux formés par les réactions de capture de  $\cdot\text{OH}$  et de  $\text{H}^\circ$  sont vraisemblablement plus stables de par la conjugaison avec la double liaison, permettant une délocalisation d'électrons (Eq. 225-Eq. 226) :



Par analogie avec les alcools, le radical majoritairement formé devrait être le radical issu de la réaction Eq. 225. Cependant, la formation du radical iminoxy  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-}^\circ\text{CH-N=O}$  apparaissant dans l'Eq. 226 a déjà été mentionné dans de nombreux travaux [20-25]. Ce radical est connu comme étant le premier produit de l'oxydation des oximes. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est donc prématuré de définir lequel de ces deux mécanismes de capture sera majoritaire.

Cependant, toujours par analogie avec les alcools (Eq. 227), il est peu probable que l'électron hydraté réagisse rapidement avec l'atome d'hydrogène de la liaison O-H de la butyraldoxime car la constante de vitesse de réaction de l'électron hydraté avec le méthanol est faible ( $k < 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



Enfin, les effets directs de la radiolyse des oximes peuvent conduire à diverses ruptures de liaison sur la molécule. Les ruptures de liaison menant aux produits vraisemblablement les plus stables sont la liaison C-H en alpha de la fonction oxime (Eq. 228), la liaison O-H (Eq. 229) et la liaison C-C en alpha de la fonction oxime (Eq. 230) car les radicaux formés sont stabilisés par conjugaison.

## 2.2 Produits radiolytiques en solution

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime, il est nécessaire de s'intéresser à la formation de certains produits de radiolyse en phase aqueuse, notamment H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

### 2.2.1 Peroxyde d'hydrogène

Le principal produit en phase liquide issu de la radiolyse de l'eau est le peroxyde d'hydrogène [26,27]. Des rendements radiolytiques de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau sous irradiation à différents TEL ont été rapportés dans la littérature (Tab. 29) [15,28]. Lorsque le TEL de la particule augmente, le rendement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente également pour atteindre un maximum autour de 100 keV.μm<sup>-1</sup>. G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) diminue au-delà d'un TEL de 100 keV.μm<sup>-1</sup>. La variation de G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en fonction du TEL de la particule peut être décrite par le fait que les densités d'excitation/ionisation augmentent avec le TEL de la particule [12]. Les réactions de recombinaisons entre les radicaux HO° (Eq. 231) sont alors favorisées lorsque le TEL de la particule augmente. Lorsque le TEL de la particule devient élevé (au-delà de 100 keV.μm<sup>-1</sup>), des réactions intra-trace avec le peroxyde d'hydrogène formé peuvent alors avoir lieu (Eq. 232) et ainsi diminuer le rendement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



TEL (keV.μm <sup>-1</sup> )	Rayonnement employé	G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	Référence
0,2	γ	1,03	[28]
7,9	<sup>1</sup> H <sup>+</sup> 9,9 MeV	1,34	[15]
13,2	<sup>1</sup> H <sup>+</sup> 5 MeV	1,37	[28]
23,3	<sup>4</sup> He <sup>2+</sup> 60,7 MeV	1,53	[15]
		1,57 ± 0,06	Ce travail
34,2	<sup>4</sup> He <sup>2+</sup> 36,3 MeV	1,50	[15]
75	<sup>4</sup> He <sup>2+</sup> 13,5 MeV	1,55	[15]
95	<sup>4</sup> He <sup>2+</sup> 9,4 MeV	1,61 ± 0,18	Ce travail
132	<sup>4</sup> He <sup>2+</sup> 5 MeV	1,37	[28]
680	<sup>12</sup> C <sup>6+</sup> 10 MeV	0,78	[28]

**Tab. 29 : Rendements radiolytiques de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous irradiation alpha dans l'eau par des particules de TEL différent.**

Dans un premier temps, des échantillons d'eau pure ont été irradiés au moyen des faisceaux des cyclotrons ARRONAX et CEMHTI, dans les mêmes conditions que les expériences d'irradiation de solutions de butyraldoxime. Les rendements de peroxyde d'hydrogène mesurés dans l'eau pure sont : G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = (1,61 ± 0,18).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> et G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = (1,57 ± 0,06).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> pour 9,4 MeV et 60,7 MeV respectivement. Une autre étude réalisée au cyclotron du CEMHTI [29] (E<sub>α</sub>=13,5 MeV et D=2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) mentionne un rendement de formation de peroxyde d'hydrogène très proche : G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1,55.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. Les rendements radiolytiques de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> déterminés dans cette étude sont cohérents avec les résultats de la littérature (Tab. 29).

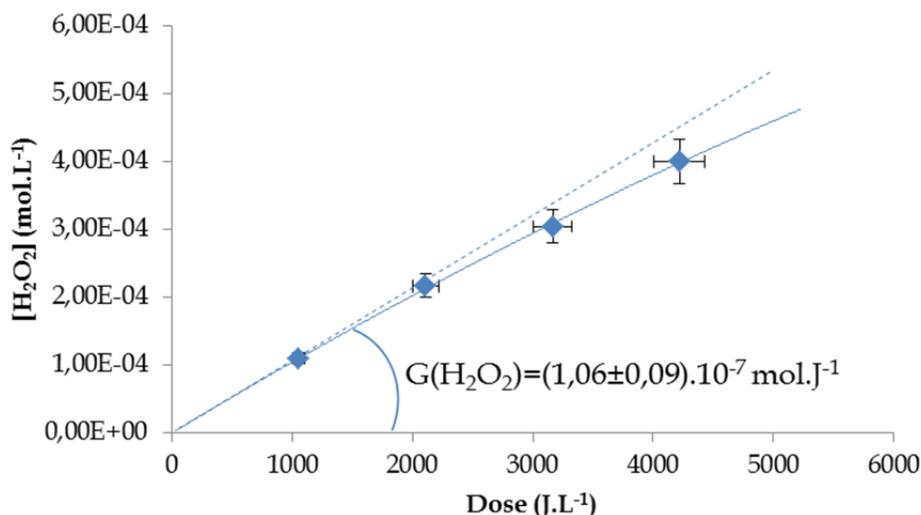


Fig. 48 : Production radiolytique de peroxyde d'hydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) en fonction de la dose déposée au cyclotron ARRONAX ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

En présence de butyraldoxime, la production de peroxyde d'hydrogène est toujours observée (Fig. 48). La variation de  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  par irradiation de solutions eau – butyraldoxime en fonction de la concentration initiale de butyraldoxime est représentée Fig. 49.

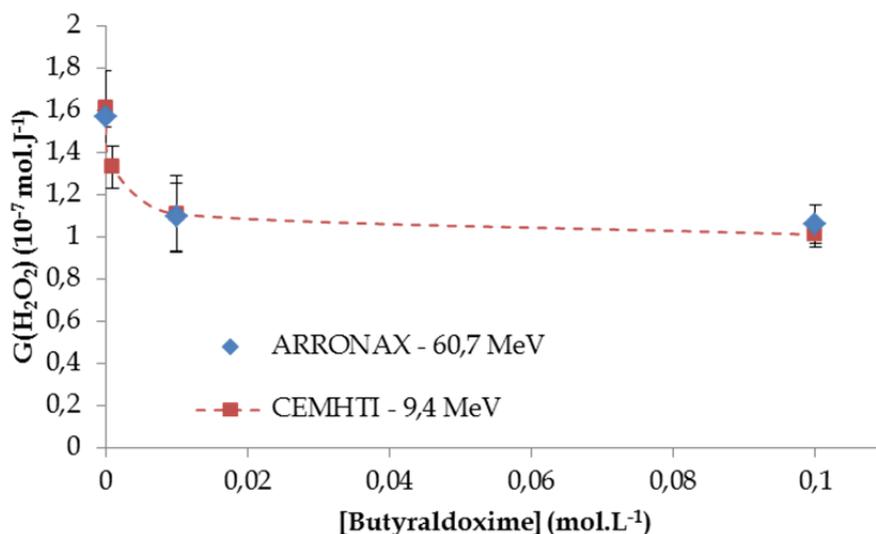


Fig. 49 : Effet de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de peroxyde d'hydrogène formé par irradiation de solutions eau – butyraldoxime. Les échantillons ont été irradiés aux cyclotrons ARRONAX ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3500$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

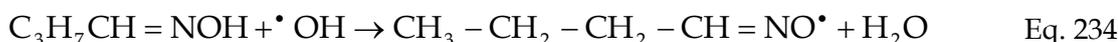
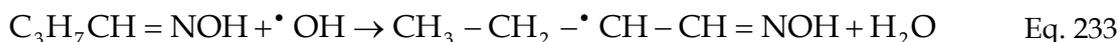
L'ensemble des rendements radiolytiques de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime est regroupé dans le Tab. 30. L'examen de la Fig. 49 montre une même tendance pour les irradiations réalisées sur les deux installations. Le rendement de peroxyde d'hydrogène décroît fortement par rapport au rendement mesuré dans l'eau pour des concentrations de butyraldoxime inférieures à  $1,04 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Pour  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}] = 1,04 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, le rendement radiolytique de formation de peroxyde d'hydrogène est alors  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = (1,11 \pm 0,18) \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> et  $(1,10 \pm 0,16) \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> pour des

irradiations à 9,4 MeV et 60,7 MeV respectivement. Par la suite, le rendement de peroxyde d'hydrogène se stabilise pour atteindre une valeur de  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = (1,01 \pm 0,06) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et  $(1,06 \pm 0,09) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  pour des irradiations à 9,4 et 60,7 MeV respectivement.

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	
	CEMHTI – 95 keV.µm <sup>-1</sup> 9,4 MeV	ARRONAX – 23,3 keV.µm <sup>-1</sup> 60,7 MeV
0	1,61 ± 0,18	1,57 ± 0,06
1,04.10 <sup>-3</sup>	1,33 ± 0,10	-
1,04.10 <sup>-2</sup>	1,11 ± 0,18	1,10 ± 0,16
1,04.10 <sup>-1</sup>	1,01 ± 0,06	1,06 ± 0,09

**Tab. 30 : Rendements radiolytiques de formation de peroxyde d'hydrogène par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations.**

Le rendement radiolytique de formation de peroxyde d'hydrogène a tendance à décroître en présence de butyraldoxime (Fig. 49). Ce type de variation est caractéristique d'une réaction de capture. Des expériences parallèles ont permis de vérifier que la butyraldoxime et le peroxyde d'hydrogène ne réagissent pas l'un avec l'autre. Le peroxyde d'hydrogène est principalement formé lors de la radiolyse de l'eau par recombinaison des radicaux hydroxyle OH°. Il apparaît donc que la butyraldoxime agit comme un capteur de radicaux °OH. Cette observation est cohérente avec le mécanisme de capture présenté dans le paragraphe 2.1 (Eq. 233-Eq. 234) :



La stabilisation du rendement de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour des concentrations élevées de butyraldoxime (Fig. 49) s'explique probablement par des réactions des produits formés par la radiolyse de la butyraldoxime.

### 2.2.2 Ions nitrite

La formation d'ions nitrite par irradiation de butyraldoxime dans l'eau a également été mise en évidence. La Fig. 50 montre la production d'ions nitrite en fonction de la dose déposée observée par irradiation d'une solution de butyraldoxime 1,04.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> sur le cyclotron du CEMHTI. Le rendement radiolytique de formation associé à cette espèce est  $G(\text{NO}_2^-) = (0,082 \pm 0,005) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Ce rendement reste très faible en comparaison à ceux obtenus pour des concentrations initiales de butyraldoxime plus élevées. Le Tab. 31 compile les rendements radiolytiques de formation des ions nitrite obtenus par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime au cyclotron du CEMHTI pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime. Le rendement radiolytique  $G(\text{NO}_2^-)$  augmente lorsque la concentration de butyraldoxime croît de 1,04.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 1,04.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour atteindre une valeur de  $G(\text{NO}_2^-) = (1,01 \pm 0,13) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Le rendement de formation des ions nitrite tend ensuite vers une valeur constante pour des concentrations initiales de butyraldoxime plus élevées ([Butyraldoxime] > 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

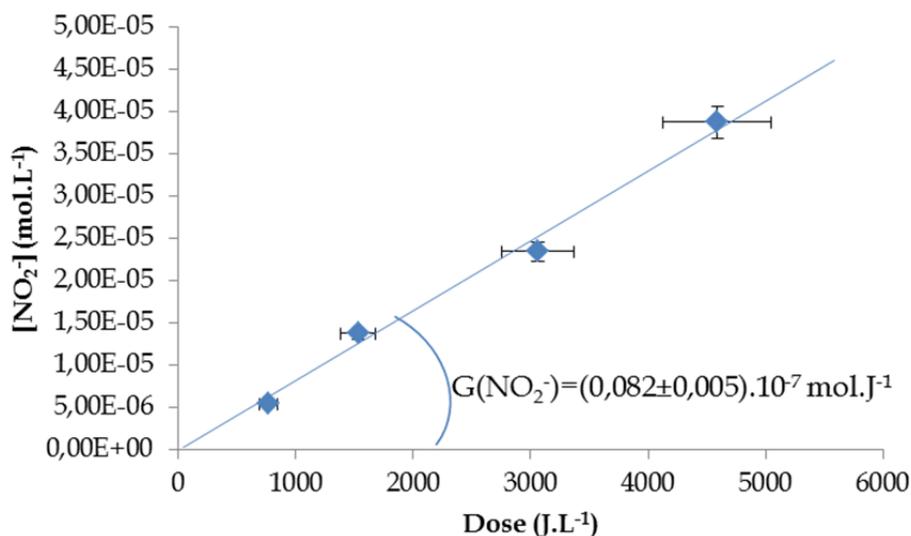


Fig. 50 : Production radiolytique d'ions nitrite par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) en fonction de la dose accumulée. Cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=1800$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

La formation de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> n'a pas été observée par irradiation d'eau pure. Il apparaît donc que la production d'ions nitrite provient de la décomposition de l'oxime. Le pKa du couple HNO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est égal à 3,15 à 25°C [30]. Dans l'eau pure (pH~5,5), l'acide nitreux est donc majoritairement sous forme d'ions nitrite. Ce composé peut donc s'accumuler en solution car le peroxyde d'hydrogène et la butyraldoxime ne réagissent qu'avec la forme acide HNO<sub>2</sub> [29,31].

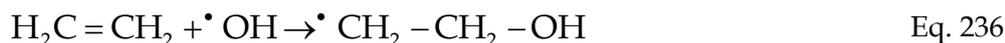
Concentration initiale de butyraldoxime (mol.L <sup>-1</sup> )	G(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )
<b>1,04.10<sup>-3</sup></b>	0,082 ± 0,005
<b>1,04.10<sup>-2</sup></b>	1,01 ± 0,13
<b>1,04.10<sup>-1</sup></b>	1,09 ± 0,14

Tab. 31 : Rendements radiolytiques de formation des ions nitrite obtenus par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=1800$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Le radical CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-°NOH formé par réaction d'un radical °OH sur la buyraldoxime (Eq. 233) peut évoluer par réaction avec un second radical hydroxyle, rendant ainsi compte de la formation d'ions nitrite (Eq. 235) après irradiation :



Lorsque la concentration de butyraldoxime augmente, la production de cet intermédiaire radicalaire est augmentée. De plus en plus de radicaux CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-°NOH peuvent alors réagir avec HO° pour former le butène et les ions nitrite. Du butène va alors s'accumuler en solution, et entrer en compétition avec le radical CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-°NOH pour le scavenging des radicaux HO°. La production d'acide nitreux va alors progressivement diminuer. En effet, les alcènes sont mentionnés dans la littérature comme réagissant rapidement avec les radicaux °OH. L'éthylène, par exemple réagit avec °OH selon (Eq. 236) : [12]



La constante de vitesse associée à la réaction (Eq. 236) est  $k=3.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [32].

Pour progresser dans l'élucidation des mécanismes radicalaires de dégradation de la butyraldoxime, il conviendrait d'identifier et quantifier d'autres produits formés en solution, plus spécifiques de la butyraldoxime comme le butyronitrile, les éventuels dimères de butyraldoxime, le butanal...

## 2.3 Produits radiolytiques gazeux

Néanmoins, d'autres informations concernant les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en phase aqueuse peuvent être dérivées de l'analyse des produits de dégradation radiolytiques gazeux.

### 2.3.1 Dihydrogène

Les produits gazeux issus de la radiolyse de la butyraldoxime en phase aqueuse ont été suivis par micro-chromatographie en phase gazeuse. Le gaz de radiolyse le plus important produit par la radiolyse de l'eau est le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) [32]. Le rendement de dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau pure irradiée au cyclotron CEMHTI ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$ ) a été déterminé égal à  $G(\text{H}_2) = (1,04 \pm 0,10).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Il est similaire à celui obtenu lors d'une autre étude réalisées avec le faisceau d'hélium du cyclotron du CEMHTI [33] :  $G(\text{H}_2)=(1,05 \pm 0,11).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . De plus, cette valeur est en accord avec d'autres données issues de la littérature résultant d'expériences mettant en jeu des faisceaux d'hélium (Tab. 32).

Energie (MeV)	$G(\text{H}_2)$ ( $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ )	Référence
5	1,2	[34]
5	1,3	[35]
9,4	$1,04 \pm 0,10$	Ce travail
10	1,1	[36]
12	1,1	[37]
12,2	1,1	[33]
13,5	1,0	[36]
13,5	$1,05 \pm 0,11$	[33]

**Tab. 32 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène issus de l'irradiation alpha d'eau par faisceau externe d'hélium à différentes énergies.**

Des expériences de suivi de la production de  $\text{H}_2$  par radiolyse de solutions de butyraldoxime en fonction de la dose déposée ont ensuite été menées. La Fig. 51 présente la variation de la concentration de  $\text{H}_2$  en fonction de la dose déposée en solution enregistrée au cours d'une de ces expériences.

La Fig. 52 montre la variation du rendement radiolytique de formation de dihydrogène en fonction de la concentration initiale de butyraldoxime pour des solutions irradiées au cyclotron du CEMHTI. Ce rendement augmente dans un premier temps pour de faibles concentrations de butyraldoxime ( $[\text{Butyraldoxime}]=1,04.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par rapport au rendement obtenu dans l'eau pure, atteignant  $G(\text{H}_2) = (1,13 \pm 0,15).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Il atteint ensuite une valeur constante pour des concentrations de butyraldoxime plus élevées

([butyraldoxime] $\geq 10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ ).  $G(H_2)$  reste alors constant égal à  $G(H_2) = (1,29 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ .

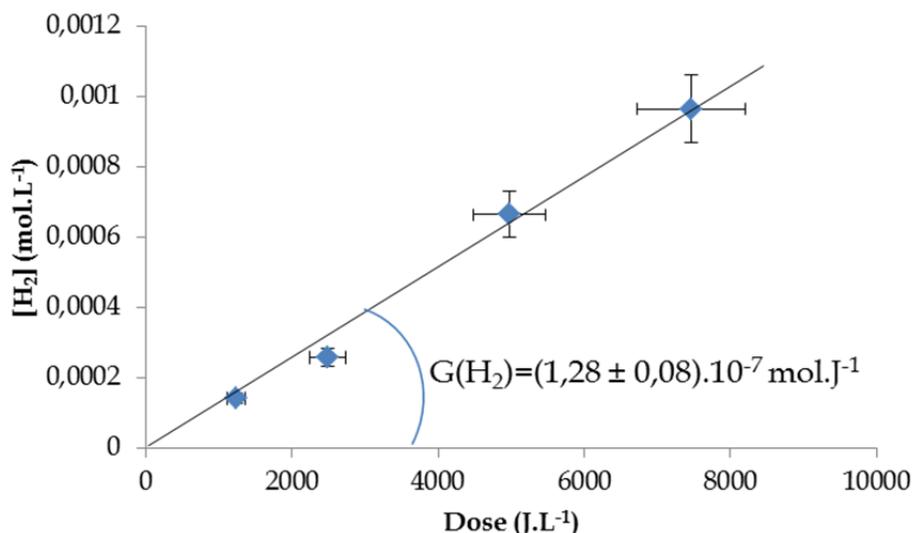


Fig. 51 : Variation de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée obtenue par irradiation d'une solution aqueuse de butyraldoxime ( $10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ ) au cyclotron du CEMHTI ( $E_\alpha=9,4$  MeV,  $D=2400$  J.L $^{-1}$ .min $^{-1}$ ).

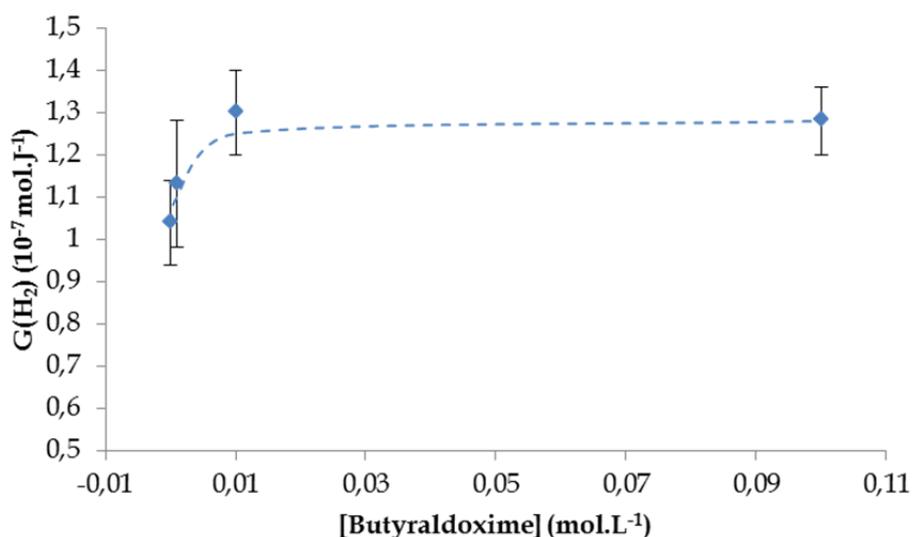


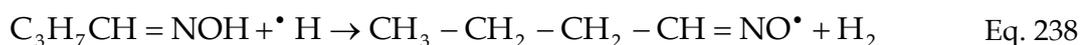
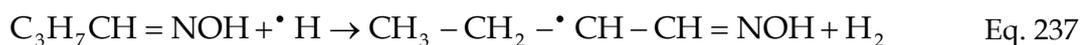
Fig. 52 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de dihydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $E_\alpha=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L $^{-1}$ .min $^{-1}$ ).

Le Tab. 33 compare les valeurs de rendements  $G(H_2)$  obtenues lors des expériences réalisées sur les cyclotrons du CEMHTI et d'ARRONAX. Il en ressort que les rendements de dihydrogène semblent être plus élevés dans les expériences effectuées au CEMHTI, c'est-à-dire, pour des particules possédant un TEL plus élevé.

[Butyraldoxime] (mol L <sup>-1</sup> )	G(H <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	
	CEMHTI – 95 keV.μm <sup>-1</sup> 9,4 MeV	ARRONAX – 23,3 keV.μm <sup>-1</sup> 60,7 MeV
0	1,04 ± 0,10	0,64 ± 0,06
1,04.10 <sup>-3</sup>	1,13 ± 0,15	-
1,04.10 <sup>-2</sup>	1,30 ± 0,10	1,21 ± 0,08
1,04.10 <sup>-1</sup>	1,28 ± 0,08	1,27 ± 0,20

**Tab. 33 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène obtenus par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime à différentes concentrations.**

La variation du rendement de formation du dihydrogène produit par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime en fonction de la concentration de butyraldoxime (Fig. 52) indique que le radical hydrogène réagit avec la butyraldoxime selon un mécanisme de capture plutôt que par addition. En effet, si les radicaux H° réagissaient par addition, cela provoquerait une légère diminution du rendement de dihydrogène moléculaire pour les faibles concentrations de butyraldoxime car H<sub>2</sub> est principalement formé par la recombinaison de radicaux hydrogène dans l'eau. En revanche, la capture d'un atome d'hydrogène conduit à la formation de H<sub>2</sub> (Eq. 237-Eq. 238), permettant la formation du même type de radicaux que ceux présentés dans le paragraphe 2.2.1 :



L'analyse du Tab. 33 indique que lors de l'irradiation de la butyraldoxime en milieu aqueux avec le faisceau du cyclotron ARRONAX

### 2.3.2 Protoxyde d'azote

La formation de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) a également été observée lors de l'irradiation de la butyraldoxime en phase aqueuse. La Fig. 53 montre la variation de la concentration de protoxyde d'azote en fonction de la dose déposée observée lors de l'irradiation d'une solution de butyraldoxime 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans l'eau au cyclotron du CEMHTI.

La Fig. 55 donne la variation du rendement radiolytique de production de N<sub>2</sub>O en fonction de la concentration de butyraldoxime.

Le radical iminoxy issu de la réaction de la butyraldoxime avec un radical °OH ou H° peut subir un second processus d'oxydation (Fig. 54) par réaction avec un radical °OH en passant par la formation d'un intermédiaire hydroxy-nitroso (A). Ce composé dimérise pour former le composé B [38], qui se dissocie par la suite en acide hyponitrique (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et en butanal, le composé carbonyle associé.

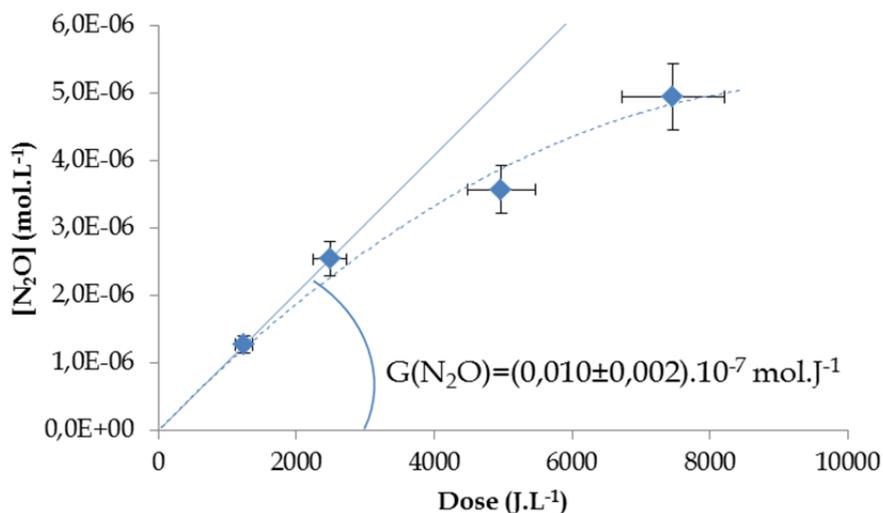


Fig. 53 : Variation de la concentration de protoxyde d'azote en fonction de la dose déposée obtenue par irradiation d'une solution aqueuse de butyraldoxime ( $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4 \text{ MeV}$ ,  $D=2400 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

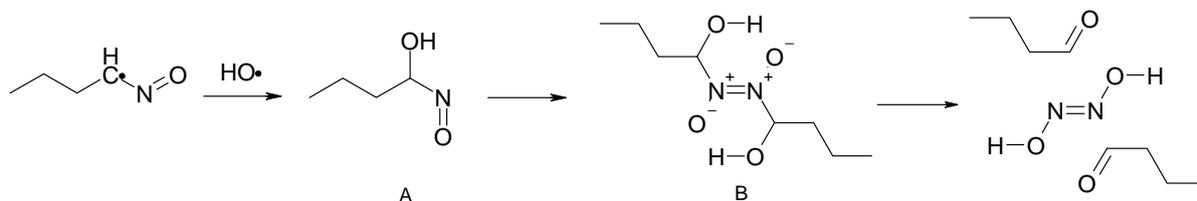


Fig. 54 : Mécanisme d'oxydation du radical iminoxy. [39]

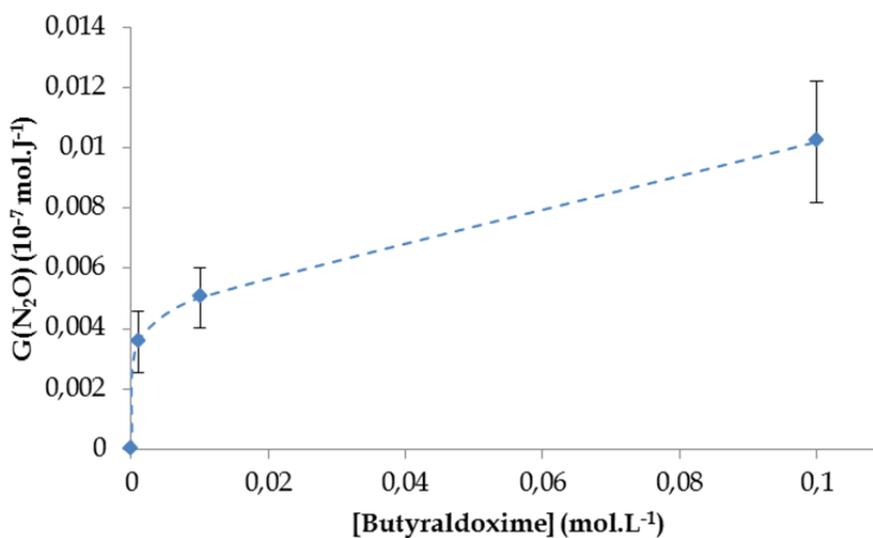


Fig. 55 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement radiolytique de formation de protoxyde d'azote lors de l'irradiation d'échantillons de butyraldoxime dans l'eau au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4 \text{ MeV}$ ,  $D=2000 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

L'acide hyponitreux se décompose en azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) (Eq. 239) ou en protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (Eq. 240) : [40]



La formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  par décomposition de l'acide hyponitieux (Eq. 239) permet notamment d'expliquer la stabilisation du rendement de peroxyde d'hydrogène pour des concentrations élevées de butyraldoxime (Fig. 49). En effet, lorsque la concentration de butyraldoxime augmente, de plus en plus d'acide hyponitieux est formé par radiolyse. La production de radicaux  $\cdot\text{OH}$  par décomposition de l'acide hyponitieux (Eq. 239) vient alors compenser le scavenging de  $\cdot\text{OH}$  par la butyraldoxime (Eq. 241).



Par ailleurs, le protoxyde d'azote est connu pour être un scavenger d'électrons (Eq. 242) : [41–46]



L'électron hydraté est un des précurseurs de  $\text{H}_2$  lors de la radiolyse de l'eau (Eq. 243-Eq. 244). A haute concentration d'oxime, le radical hydrogène peut alors réagir selon deux mécanismes compétitifs. Le premier (Eq. 245) mène à l'accumulation de dihydrogène, alors que le second (Eq. 242) mène à une inhibition de la production de  $\text{H}_2$  suite à la conversion de l'électron hydraté en radical hydroxyle par réaction avec  $\text{N}_2\text{O}$ , empêchant ainsi les réactions (Eq. 243) et (Eq. 244) :



Ainsi, la production de  $\text{N}_2\text{O}$  lors de la radiolyse de solutions peut être responsable de la diminution du rendement de dihydrogène pour des concentrations élevées de butyraldoxime ( $[\text{butyraldoxime}] > 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Fig. 52).

### 2.3.3 Autres gaz

L'analyse des gaz met également en évidence la formation de propène par irradiation d'une solution de butyraldoxime  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'eau avec un faisceau d'hélium de 9,4 MeV. Le rendement correspondant est  $G(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,017 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . La formation de butanal, ainsi que des isomères du butène a de même été observée qualitativement par  $\mu\text{-GC}$  lors de l'irradiation des solutions concentrées de butyraldoxime. La formation de butène est en accord avec le mécanisme proposé (Eq. 246) pour la formation des ions nitrite.



Les composés insaturés sont similaires à l'éthylène, un scavenger de radicaux hydrogène qui réagit au moyen de réactions d'addition sur sa double liaison ( $k=3.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) (Tab. 34). Il est donc probable qu'au même titre que  $\text{N}_2\text{O}$ , la formation de tels composés soit en partie impliquée dans la diminution du rendement de  $\text{H}_2$  pour les concentrations de butyraldoxime plus élevées ( $[\text{butyraldoxime}] > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Fig. 52).

Solute	Constante de vitesse ( $10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	
	Réaction avec $e_{\text{aq}}^-$	Réaction avec $^{\circ}\text{OH}$
<b>Formaldéhyde</b>	1	0,04
<b>Acétaldéhyde</b>	490	3,1
<b>Ethylène</b>	< 0,03	300
<b>Ethanol</b>	< 0,01	1,7

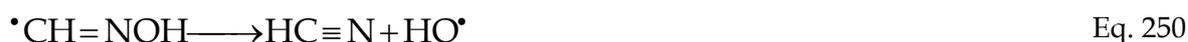
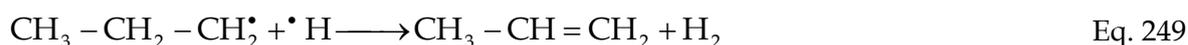
**Tab. 34 : Constantes de vitesse des réactions de l'électron hydraté et des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  avec quelques solutés organiques. [32]**

De même, les aldéhydes tels que l'acétaldéhyde sont également des scavengers d'électron hydraté (Eq. 247) : [32]



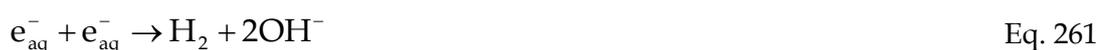
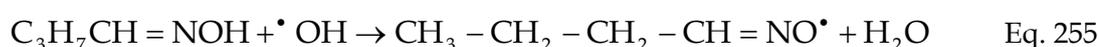
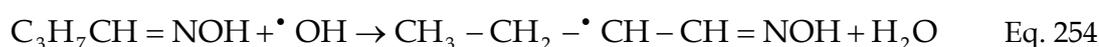
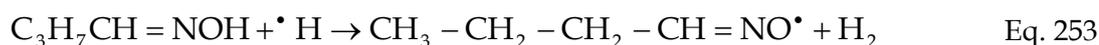
avec  $k = 4,9.10^9 \text{ mol.L}^{-1}$  (Tab. 34). La différence de cinétique avec la réaction formaldéhyde- $e_{\text{aq}}^-$  ( $k=10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) indique que le mécanisme d'addition est favorisé par un allongement de la chaîne carbonée de l'aldéhyde. Par conséquent, la formation de butanal par irradiation de la butyraldoxime est aussi favorable au scavenging de  $e_{\text{aq}}^-$ , et à terme à une diminution de  $G(\text{H}_2)$ . De plus la formation de butanal tend à confirmer l'intervention du radical iminoxy dans la dégradation radiolytique de la butyraldoxime (Fig. 54).

La présence de propène indique une rupture de liaison C-C en alpha de la fonction oxime par effet direct du rayonnement ionisant (Eq. 248). Le propène est probablement formé par capture d'un radical  $\text{H}^{\circ}$  sur le radical formé (Eq. 249). Par ailleurs, la formation d'acide cyanhydrique peut être attendue (Eq. 250-Eq. 251). Cependant, ce dernier n'a pas pu être observé expérimentalement par les techniques analytiques à disposition pour cette étude.



En résumé, le mécanisme de dégradation radiolytique de la butyraldoxime dans l'eau fait dans un premier temps intervenir les radicaux issus de la radiolyse de l'eau  $\text{H}^{\circ}$  et  $^{\circ}\text{OH}$  (Eq. 252-Eq. 255) pour former majoritairement deux radicaux stabilisés par conjugaison (Eq. 256-

Eq. 257). Il y a alors compétition avec les réactions inter-radicalaires des radicaux issus de la radiolyse de l'eau (Eq. 258-Eq. 261). La butyraldoxime ne réagit cependant a priori pas rapidement avec les électrons hydratés. Le radical  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}\cdot\text{NOH}$  (Eq. 256) peut alors capter un radical  $\cdot\text{OH}$  pour former du butène et des ions nitrite (Eq. 262). De la même façon, le radical iminoxy (Eq. 257) peut se transformer par capture d'un radical hydroxyle pour former  $\text{N}_2\text{O}$  et le butanal (Eq. 263). Les différentes espèces formées entrent alors en compétition avec les réactions (Eq. 252-Eq. 261) car elles ont toutes des propriétés de scavenging de radicaux (Eq. 264-Eq. 266).



La butyraldoxime a donc un comportement relativement complexe sous irradiation alpha dans l'eau. De nombreuses réactions interviennent, mettant en jeu des mécanismes compétitifs et des équilibres tautomères. Dans la suite, l'influence de l'acide nitrique sur le comportement de la butyraldoxime en phase aqueuse est analysée.

### 3 Système eau – acide nitrique – butyraldoxime

#### 3.1 Stabilité de la butyraldoxime en solution aqueuse d'acide nitrique

La même approche a été appliquée pour étudier le comportement sous faisceau de particules  $^4\text{He}^{2+}$  de la butyraldoxime dans des solutions aqueuses d'acide nitrique. Le rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime dans ces milieux est plus délicat à déterminer à cause de plusieurs facteurs. Tout d'abord, la butyraldoxime est connue pour subir une réaction d'hydrolyse acide (Eq. 267) [47,48]. Cette réaction entre donc en compétition avec celles induites par la radiolyse.



Par conséquent, pour chaque solution irradiée, une solution témoin est préparée, conservée sans être irradiée, et analysée comme système de référence. Cela permet de décorrélérer les effets de l'hydrolyse acide de ceux de la radiolyse. De plus, les colonnes de GC-MS sont sensibles aux acides minéraux. La colonne utilisée est une colonne DB-WAX en polyéthylène glycol spécifique pour l'analyse de phases aqueuses mais elle commence à se détériorer lorsque le pH de la solution est inférieur à 2. Il est donc nécessaire de diluer l'échantillon avant son injection dans la colonne chromatographique. Cela conduit à une diminution de la sensibilité de la technique d'analyse.

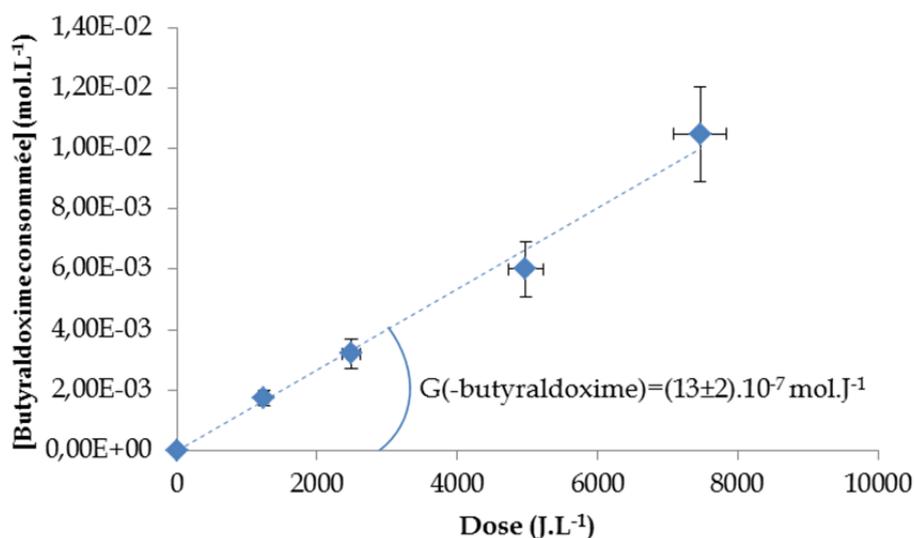


Fig. 56 : Variation de la concentration de butyraldoxime consommée en milieu eau – acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> – butyraldoxime 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> en fonction de la dose déposée ( $E_a=9,4$  MeV,  $D=2400$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

Différentes solutions de butyraldoxime en milieu acide nitrique ont néanmoins été irradiées au moyen des faisceaux d'hélium des cyclotrons ARRONAX et CEMHTI. La Fig. 56 présente la variation de la concentration de butyraldoxime consommée en fonction de la dose déposée en solution en milieu acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> pour une concentration initiale de 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> de butyraldoxime. Le rendement de consommation de la butyraldoxime déterminé à l'aide de cette figure est égal à  $G(-\text{butyraldoxime})=(13 \pm 2) \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>.

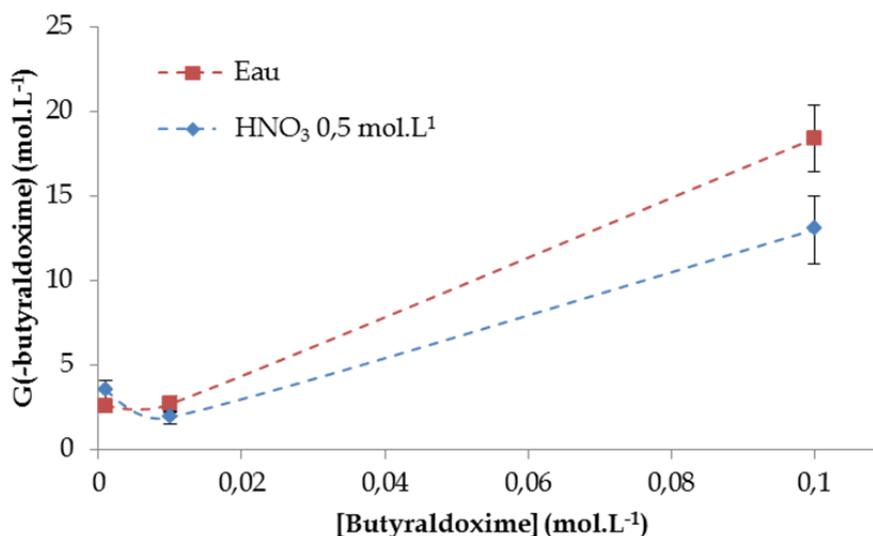


Fig. 57 : Variation du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en solution dans l'eau et dans l'acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en fonction de la concentration initiale de butyraldoxime. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'évolution du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en fonction de la concentration initiale de butyraldoxime dans une solution à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> d'acide nitrique (Fig. 57) est similaire à celle observée dans le cas des irradiations des solutions de butyraldoxime dans l'eau. Les valeurs de rendement correspondantes sont regroupées dans le Tab. 35. Pour de faibles concentrations initiales de butyraldoxime,  $G(-C_3H_7CHNOH)$  reste dans le même ordre de grandeur entre  $G(-butyraldoxime)=(3,5 \pm 0,6).10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> et  $G(-butyraldoxime)=(1,9 \pm 0,4).10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> respectivement pour une concentration initiale de  $1,04.10^{-3}$  et  $1,04.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cependant, pour une concentration plus élevée ( $[butyraldoxime]=1,04.10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>), ce rendement de consommation atteint  $G(-butyraldoxime)=(13 \pm 2).10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>.

Concentration initiale de butyraldoxime (mol.L <sup>-1</sup> )	G(-butyraldoxime) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	
	HNO <sub>3</sub> 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	Eau
<b>1,04.10<sup>-3</sup></b>	3,5 ± 0,6	2,6 ± 0,4
<b>1,04.10<sup>-2</sup></b>	1,9 ± 0,4	2,7 ± 0,5
<b>1,04.10<sup>-1</sup></b>	13 ± 2	18 ± 2

Tab. 35 : Rendements de dégradation radiolytiques de la butyraldoxime par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'effet d'une variation de la concentration d'acide nitrique sur le comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime a été caractérisé (Fig. 58). Pour ce faire, des solutions de butyraldoxime ( $[butyraldoxime]=1,04.10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu acide nitrique ( $[HNO_3]=10^{-2}$  à 1,5 mol.L<sup>-1</sup>) sont préparées et irradiées avec le faisceau d'hélions du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

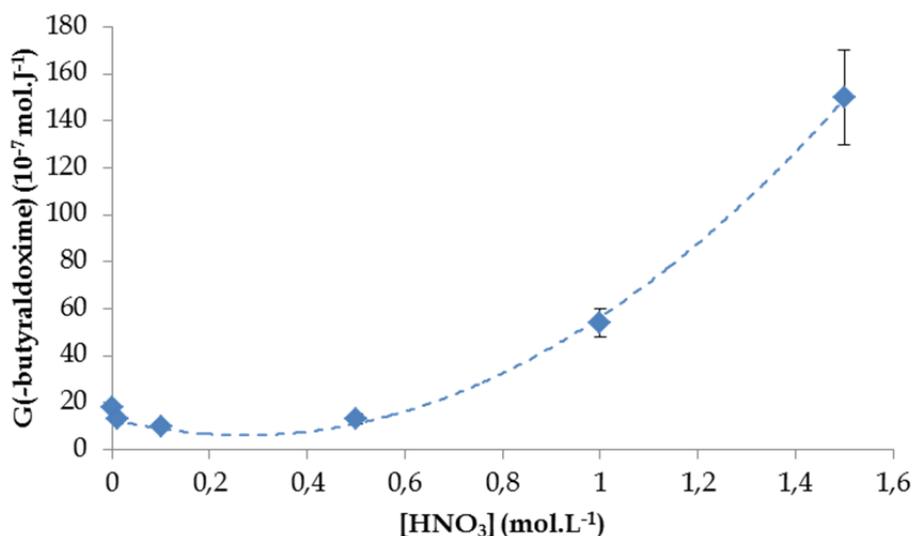


Fig. 58 : Variation du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en fonction de la concentration d'acide nitrique. La concentration initiale de butyraldoxime est de  $1,04 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Échantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Les valeurs de rendement obtenues sont compilées dans le Tab. 36. Deux comportements différents ont été observés :

- Pour une concentration d'acide nitrique inférieure à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, le rendement de dégradation de la butyraldoxime est plus faible que celui du système eau-butuyraldoxime pour une concentration équivalente. En effet,  $G(-C_3H_7CHNOH)$  diminue de  $18,4 \cdot 10^{-7}$  à  $10,3 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>.J<sup>-1</sup> respectivement dans l'eau et dans l'acide nitrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Les ions nitrate jouent donc un rôle protecteur de la butyraldoxime vis-à-vis de la radioyse alpha.
- Pour une concentration d'acide nitrique supérieure à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, le rendement de dégradation radiolytique de la butyraldoxime augmente brutalement pour atteindre  $150 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>.J<sup>-1</sup> dans le cas où  $[HNO_3]=1,5$  mol.L<sup>-1</sup>.
- Enfin, dans les échantillons les plus concentrés en acide nitrique ( $[HNO_3] > 1$  mol.L<sup>-1</sup>), et pour une concentration initiale de butyraldoxime inférieure à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, il n'a pas été possible de détecter de butyraldoxime après irradiation. Cela signifie donc que la molécule a intégralement été consommée suite à l'irradiation alpha de la solution.

En milieu acide nitrique faiblement concentré ( $[HNO_3] < 0,5$  mol.L<sup>-1</sup>), la butyraldoxime se dégrade plus lentement que dans les phases aqueuses étudiées précédemment (Fig. 57). Cela peut s'expliquer par une compétition entre les ions nitrate et la butyraldoxime pour le scavenging des radicaux issus de la radiolyse de l'eau. En particulier, il est connu que les nitrates sont des scavengers de radicaux H<sup>°</sup> [49–53] : (Eq. 268-Eq. 269)

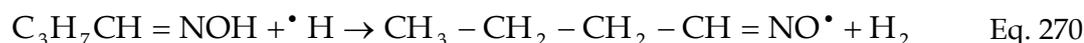


La constante de vitesse de la réaction entre les ions nitrate et le radical H° (Eq. 268) est égale à  $k=2,0 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [32]

[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	G(-butyraldoxime) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )
0	18 ± 2
0,01	13 ± 2
0,1	10 ± 2
0,5	13 ± 2
1,0	54 ± 6
1,5	150 ± 20

**Tab. 36 : Rendements radiolytiques de dégradation de la butyraldoxime par irradiation d'échantillons de butyraldoxime 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI.**

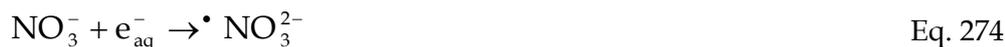
Ainsi, les ions nitrate présents dans le milieu jouent un rôle de protection de la butyraldoxime en captant les radicaux H°. Ces résultats montrent donc que la réaction des radicaux issus de la radiolyse de l'eau avec la butyraldoxime (Eq. 270) est plus lente que leur réaction avec les ions nitrate. La constante de vitesse de réaction entre la butyraldoxime et les radicaux H° est donc telle que :  $k_H < 2 \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



En milieu acide nitrique, le scavenging des radicaux hydroxyle fait intervenir de multiples réactions (Eq. 271-Eq. 273) : [32,54]

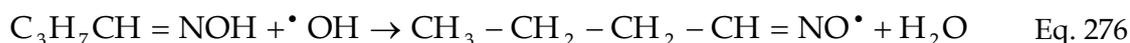


La première réaction (Eq. 271) implique les ions nitrate présents en grande quantité dans le milieu. Cependant, cette réaction est relativement lente, avec une constante de vitesse comprise entre  $10^4$  et  $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [55,56]. Pour des solutions de faible acidité, une autre réaction entre OH° et °NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est à prendre en considération (Eq. 272). °NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est un intermédiaire réactionnel lors de la conversion de l'ion nitrate en dioxyde d'azote par scavenging de l'électron solvaté (Eq. 274-Eq. 275) [15]. Sa constante de vitesse  $k=3 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est nettement plus élevée que celle correspondant à la réaction entre l'ion nitrate et le radical hydroxyle.



La réaction (Eq. 273) considérant le scavenging des radicaux  $\text{OH}^\circ$  par  $\text{HNO}_3$  non dissocié n'a en revanche lieu qu'en milieu acide nitrique concentré ( $[\text{HNO}_3] > 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cette réaction est rapide :  $k=1,4.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [57].

Il est donc difficile de définir quelle espèce entre la butyraldoxime (Eq. 276) les ions nitrate (Eq. 271) ou  $\text{}^\circ\text{NO}_3^{2-}$  (Eq. 272) réagit le plus vite avec les radicaux  $\text{}^\circ\text{OH}$ . Seule l'analyse du rendement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (§ 3.2.1) peut permettre de conclure.



Par ailleurs, la radiolyse de solutions aqueuses d'acide nitrique forme majoritairement du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitreux en solution. Or, la butyraldoxime réagit rapidement avec l'acide nitreux [31,58,59] (Eq. 277). Cependant, le peroxyde d'hydrogène réagit également avec l'acide nitreux [52,60–64] : (Eq. 278)



Par conséquent, il y a compétition entre ces deux réactions. La constante de vitesse de la réaction entre l'acétaldoxime et l'acide nitreux vaut  $k=14 \text{ L.mo}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour  $[\text{HNO}_2] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  [58]. Par ailleurs, l'acétaldoxime stabilise  $\text{Pu}^{\text{III}}$  plus efficacement que la butyraldoxime en phase aqueuse [65]. Etant donné que le principal oxydant de  $\text{Pu}^{\text{III}}$  en milieu acide nitrique est  $\text{HNO}_2$ , cela tend à indiquer que la butyraldoxime réagirait plus lentement avec l'acide nitreux que l'acétaldoxime. Par suite, la constante de vitesse de la réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitreux vérifierait  $k < 14 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour  $[\text{HNO}_2] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . La cinétique de la réaction entre l'acide nitreux et le peroxyde d'hydrogène a été rapportée dans la littérature. En milieu acide nitrique tel que  $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $k = 2,5.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [63,64]. La constante de vitesse de la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HNO}_2$  en milieu acide nitrique  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  est donc environ 200 fois supérieure à la constante de vitesse de réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitreux. Par conséquent, l'acide nitreux formé par radiolyse de l'acide nitrique réagit préférentiellement avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  plutôt qu'avec la butyraldoxime. Ceci est cohérent avec le fait que le rendement de consommation de butyraldoxime n'augmente pas en milieu acide nitrique faiblement concentré par rapport au rendement dans l'eau (Fig. 58).

En milieu fortement concentré en acide nitrique cependant ( $[\text{HNO}_3] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), une augmentation importante du rendement de dégradation de la butyraldoxime est observée (Fig. 58). Lorsque la concentration d'ions nitrate augmente, de plus en plus d'acide nitreux est formé par radiolyse de l'acide nitrique [29]. Lorsque la concentration d'ions nitrate dépasse  $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , assez de  $\text{HNO}_2$  s'est alors formé pour consommer  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 277).

Dans ce cas, pour la radiolyse de l'acide nitrique, il vient  $G(\text{HNO}_2) > G(\text{H}_2\text{O}_2)$  [15,29]. Dans un second temps, l'excédent de  $\text{HNO}_2$  oxyde la butyraldoxime (Eq. 278).

### 3.2 Produits radiolytiques en solution

Dans les phases aqueuses contenant de l'acide nitrique, deux produits de radiolyse sont majoritaires en solution : le peroxyde d'hydrogène et l'acide nitreux. La formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  résulte essentiellement de la radiolyse de l'eau tandis que les ions nitrate sont connus pour former, sous l'action d'un rayonnement ionisant, de l'acide nitreux, soit par radiolyse indirecte [19,52,66–70], soit par effet direct [57,71–73].

#### 3.2.1 Peroxyde d'hydrogène

La Fig. 59 et le Tab. 37 présentent les variations du rendement radiolytique de formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration de butyraldoxime résultant de l'irradiation de solutions à différentes concentrations d'acide nitrique.

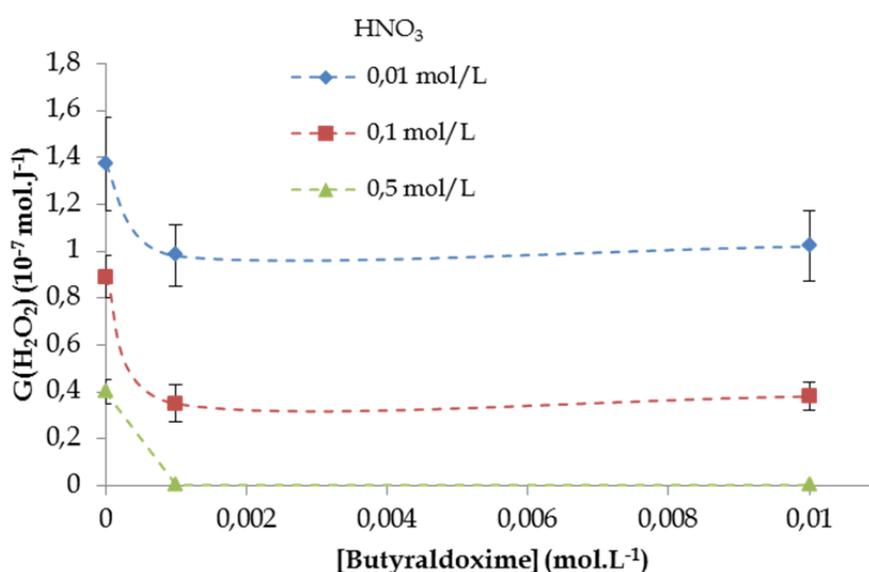


Fig. 59 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur la concentration de peroxyde d'hydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime à différentes concentrations d'acide nitrique. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$ ,  $D=2000 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

En absence de butyraldoxime, l'examen de la Fig. 59 montre que lorsque la concentration d'acide nitrique augmente,  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  décroît de  $G(\text{H}_2\text{O}_2)=(1,37 \pm 0,20).10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $[\text{HNO}_3]=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $G(\text{H}_2\text{O}_2)=(0,40 \pm 0,05).10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $[\text{HNO}_3]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette tendance est en accord avec la littérature [15,29]. Pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , le peroxyde d'hydrogène ne peut pas s'accumuler en solution suite à sa réaction avec l'acide nitreux (Eq. 279). En effet, au-delà d'une concentration d'acide nitrique  $[\text{HNO}_3] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et dans les conditions d'irradiation mises en œuvre ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$  et  $D \sim 2000 \text{ J.L}^{-1}$ ), l'acide nitreux devient l'espèce majoritaire en solution [29].

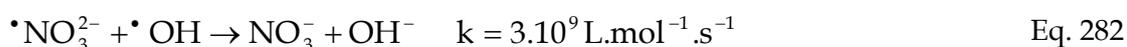
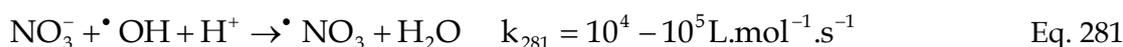
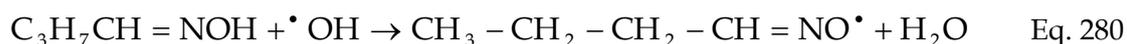


Par ailleurs la Fig. 59 montre que pour une concentration donnée d'acide nitrique, le rendement de peroxyde d'hydrogène décroît lorsque la concentration de butyraldoxime augmente. Par exemple, pour une concentration d'acide nitrique  $[\text{HNO}_3]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , le rendement de peroxyde d'hydrogène diminue très fortement de  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = (0,89 \pm 0,09).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour les solutions ne contenant pas de butyraldoxime, à  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = (0,35 \pm 0,08).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNOH}] = 1,04.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le rendement de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se stabilise ensuite autour de cette valeur. Cela signifie qu'en milieu acide nitrique, la butyraldoxime inhibe la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la même manière que dans les systèmes eau-butylaloxime. A partir d'une concentration de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide nitrique, quelle que soit la concentration de butyraldoxime ( $[\text{butyraldoxime}] > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), aucune accumulation de peroxyde d'hydrogène n'a été observée.

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	0	0,001	0,01
[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )			
<b>0</b>	1,61 ± 0,18	1,33 ± 0,10	1,11 ± 0,18
<b>0,01</b>	1,37 ± 0,20	0,98 ± 0,13	1,02 ± 0,15
<b>0,1</b>	0,89 ± 0,09	0,35 ± 0,08	0,38 ± 0,06
<b>0,5</b>	0,40 ± 0,05	0	0

**Tab. 37 : Rendements radiolytiques (exprimés en  $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique au cyclotron du CEMHTI.**

Au final, il en ressort que la capture des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  par la butyraldoxime (Eq. 280) est plus efficace que celle des ions  $^{\circ}\text{OH}$  par les ions nitrate (Eq. 281) et  $^{\circ}\text{NO}_3^{2-}$  (Eq. 282) (§ 3.1) [55,56].



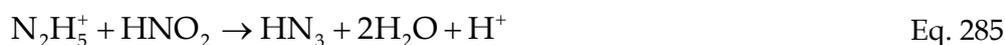
Ainsi, il vient (Eq. 283-Eq. 284) :

$$k_{280} \geq k_{281} \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{butyraldoxime}]} \quad \text{Eq. 283}$$

$$k_{280} \geq k_{282} \frac{[^{\bullet}\text{NO}_3^{2-}]}{[\text{butyraldoxime}]} \quad \text{Eq. 284}$$

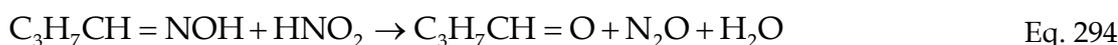
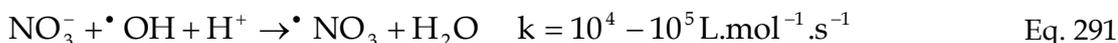
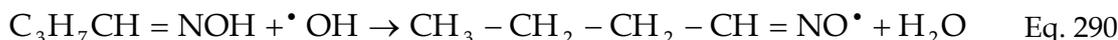
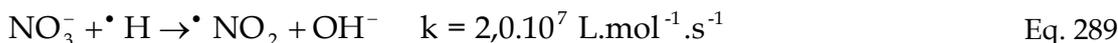
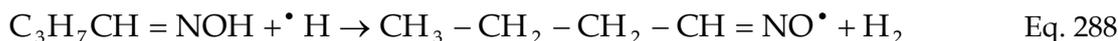
Le mécanisme de compétition entre la réactivité de la butyraldoxime et du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis de l'acide nitreux rend également compte des résultats concernant la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous radiolyse alpha en milieu acide nitrique en présence de

butyraldoxime. La Fig. 59 indique que la butyraldoxime inhibe l'accumulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide nitrique. Une étude antérieure avec le nitrate d'hydrazinium a montré un comportement opposé [15]. Le nitrate d'hydrazinium favorise l'accumulation de peroxyde d'hydrogène en milieu acide nitrique sous l'effet de la radiolyse. Le nitrate d'hydrazinium réagit rapidement avec HNO<sub>2</sub> (Eq. 285-Eq. 286) :



Le nitrate d'hydrazinium consomme HNO<sub>2</sub> formé en solution par radiolyse de l'acide nitrique. La réaction de consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par HNO<sub>2</sub> (Eq. 278) est alors inhibée. La butyraldoxime est également un réactif vis-à-vis de l'acide nitreux (Eq. 287). Il peut donc potentiellement réagir avec HNO<sub>2</sub> dès lors que ce dernier est formé en solution par radiolyse. Cependant, une diminution du rendement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est observée en milieu acide nitrique en présence de butyraldoxime. Eu égard au fait que la réaction de consommation de l'acide nitreux par la butyraldoxime ( $k < 14 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) est nettement plus lente que celle impliquant le peroxyde d'hydrogène ( $k = 2,5.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), HNO<sub>2</sub> réagit donc prioritairement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tant que ce dernier est présent en solution. De plus, la butyraldoxime inhibe la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par scavenging des radicaux hydroxyles (Eq. 280). De fait, pour [HNO<sub>3</sub>]=0,5 mol.L<sup>-1</sup>, aucune accumulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution en présence de butyraldoxime n'est constatée. A une telle concentration, la réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitreux n'est donc plus inhibée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La butyraldoxime réagit alors rapidement avec HNO<sub>2</sub>. Par suite, dans les solutions d'acide dont la concentration excède 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, le rendement de dégradation de la butyraldoxime augmente fortement (Fig. 58).

Cette limite entre les domaines de prépondérance pour l'accumulation de HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a déjà été décrite par ailleurs pour des solutions d'acide nitrique irradiées [29,52,61]. Ainsi, en milieu acide nitrique, pour des conditions d'irradiation proches ( $E_\alpha \sim 10 \text{ MeV}$ ,  $D \sim 2000 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) [29], dans des solutions de concentration d'acide nitrique supérieure à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, seul l'acide nitreux s'accumule en solution. Cette limite de concentration en acide nitrique coïncide avec le début de l'augmentation du rendement de dégradation de la butyraldoxime. De plus, l'augmentation brutale de ce rendement indique que la vitesse de réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitreux augmente très fortement avec la concentration d'acide nitrique. Cette observation est cohérente avec les données de la littérature concernant la cinétique de réaction de l'acétaldoxime [59]. En effet, Koltunov *et coll.* ont montré que la vitesse de l'oxydation de l'acétaldoxime par HNO<sub>2</sub> augmente avec la concentration d'acide nitrique. Cette réaction met en jeu un mécanisme auto-catalytique.



En résumé, les différentes réactions chimiques intervenant dans le milieu sont (Eq. 288-Eq. 294). A faible concentration d'acide nitrique ( $[\text{HNO}_3] < 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), les ions nitrate (Eq. 289) réagissent plus rapidement avec les radicaux  $\text{H}^\circ$  que ne le fait la butyraldoxime (Eq. 288). Les ions nitrate protègent ainsi la butyraldoxime, diminuant ainsi son rendement radiolytique de dégradation (3.1) En revanche, la butyraldoxime (Eq. 290) réagit plus rapidement avec les radicaux  $^\circ\text{OH}$  que ne le font  $\text{NO}_3^-$  (Eq. 291) et  $^\circ\text{NO}_3^{2-}$  (Eq. 292). Ainsi, le rendement radiolytique de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue lorsque la concentration de butyraldoxime augmente pour une concentration d'ions nitrate fixe (Fig. 59). Cependant, la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HNO}_2$  (Eq. 293) est plus rapide que la réaction de la butyraldoxime avec  $\text{HNO}_2$  (Eq. 294). Cela implique que le  $\text{HNO}_2$  formé réagit préférentiellement avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A forte concentration d'acide nitrique ( $[\text{HNO}_3] > 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), le rendement radiolytique de  $\text{HNO}_2$  résultant de la radiolyse de  $\text{HNO}_3$  est supérieur à celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par suite, la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne suffit pas à consommer la totalité de l'acide nitreux formé (Eq. 293). La butyraldoxime réagit donc avec l'acide nitreux (Eq. 294) selon un mécanisme auto-catalytique induisant une forte augmentation du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime (Fig. 58)

### 3.2.2 Acide nitreux

Les rendements radiolytiques d'acide nitreux formé sous irradiation de solutions d'acide nitrique ne contenant pas de butyraldoxime avec un faisceau d'hélium sont regroupés dans le Tab. 38. La Fig. 60 présente la variation de la concentration d'acide nitreux formé par radiolyse d'une solution d'acide nitrique de concentration  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les rendements  $G(\text{HNO}_2)$  obtenus dans cette étude sont en accord avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs [15].

[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	G(HNO <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) [15]	Ce travail	[HNO <sub>2</sub> ] formé à 1000 J.L <sup>-1</sup> (10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )
0,50	0	0	0
0,75	0,05 ± 0,30	-	0,05 ± 0,3
1	0,37 ± 0,04	0,32 ± 0,03	0,35 ± 0,04
1,5	-	0,91 ± 0,15	0,91 ± 0,15
2,0	0,93 ± 0,14	1,10 ± 0,17	1,02 ± 0,17

Tab. 38 : Rendements radiolytiques de formation de HNO<sub>2</sub> en milieu acide nitrique sous faisceau d'hélions (E<sub>α</sub>~9,4 MeV, D~2000J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

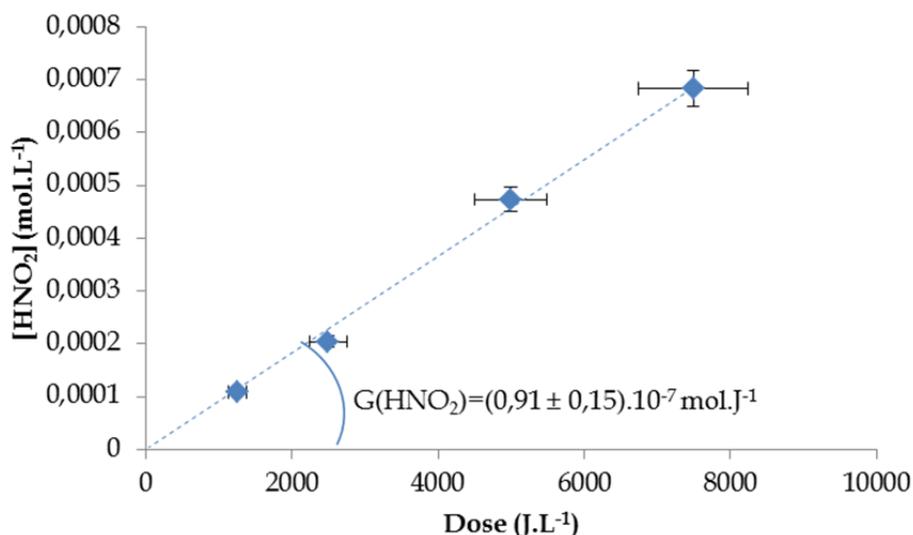


Fig. 60 : Variation de la concentration de HNO<sub>2</sub> en milieu eau - acide nitrique 1,5 mol.L<sup>-1</sup> en fonction de la dose déposée (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=2400 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'effet d'une variation de la concentration de butyraldoxime sur la production d'acide nitreux par irradiation de solutions de butyraldoxime en milieu acide nitrique au moyen d'un faisceau de particules <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> a été étudié sur une large gamme de concentration d'acide nitrique ([HNO<sub>3</sub>]=10<sup>-2</sup> à 2 mol.L<sup>-1</sup>). Pour des concentrations inférieures ou égales à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, aucune accumulation d'acide nitreux n'a été observée. De même, pour les solutions contenant une concentration élevée d'oxime ([butyraldoxime]≥10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>), la présence de butyraldoxime inhibe l'accumulation de HNO<sub>2</sub>. La butyraldoxime est alors en large excès par rapport à l'acide nitreux formé par la radiolyse de la solution d'acide nitrique. En effet, pour une dose déposée de 1000 J.L<sup>-1</sup> dans une solution d'acide nitrique 2 mol.L<sup>-1</sup>, la concentration d'acide nitreux formé est de 1,02.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

En revanche, la situation est plus complexe dans le cas des solutions où la concentration d'acide nitrique est comprise entre 1 et 2 mol.L<sup>-1</sup> et la concentration d'oxime est inférieure ou égale à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

La Fig. 61 présente la production d'acide nitreux par irradiation d'une solution de butyraldoxime avec [butyraldoxime]=1,04.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> pour différentes doses déposées. L'accumulation d'acide nitreux dans la solution n'est observée qu'à partir d'une certaine dose cumulée, à savoir 700 J.L<sup>-1</sup>. Pour des doses déposées supérieures à 700 J.L<sup>-1</sup>, la concentration d'acide nitreux en solution augmente brusquement.

A partir d'une dose de 1400 J.L<sup>-1</sup>, la concentration d'acide nitreux atteint [HNO<sub>2</sub>]=2,3.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> et augmente de façon linéaire avec la dose. Il est alors possible de mesurer un rendement radiolytique de production d'acide nitreux  $G^*(\text{HNO}_2)_{\text{IM}} = (0,07 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Ce rendement est noté  $G^*$  car il ne correspond pas au rendement extrapolé à dose nulle, mais au rendement de production d'acide nitreux après que le seuil de dose soit dépassé. Toutefois, cette valeur de rendement est plus faible que le rendement radiolytique de formation de l'acide nitreux en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> (Tab. 38). Cependant, le rendement d'acide nitreux extrait de la littérature [15,29] et rapporté dans le Tab. 38 est celui extrapolé à dose nulle. Or, il a été montré dans ces mêmes travaux que la vitesse de production de HNO<sub>2</sub> diminue lorsque l'acide nitreux s'accumule en solution. Dans le cas présent, une certaine quantité d'acide nitreux s'est déjà accumulé dans le milieu, expliquant ainsi les variations avec la littérature. Cela indique que la formation de HNO<sub>2</sub> correspond alors exclusivement à la radiolyse de l'acide nitrique.

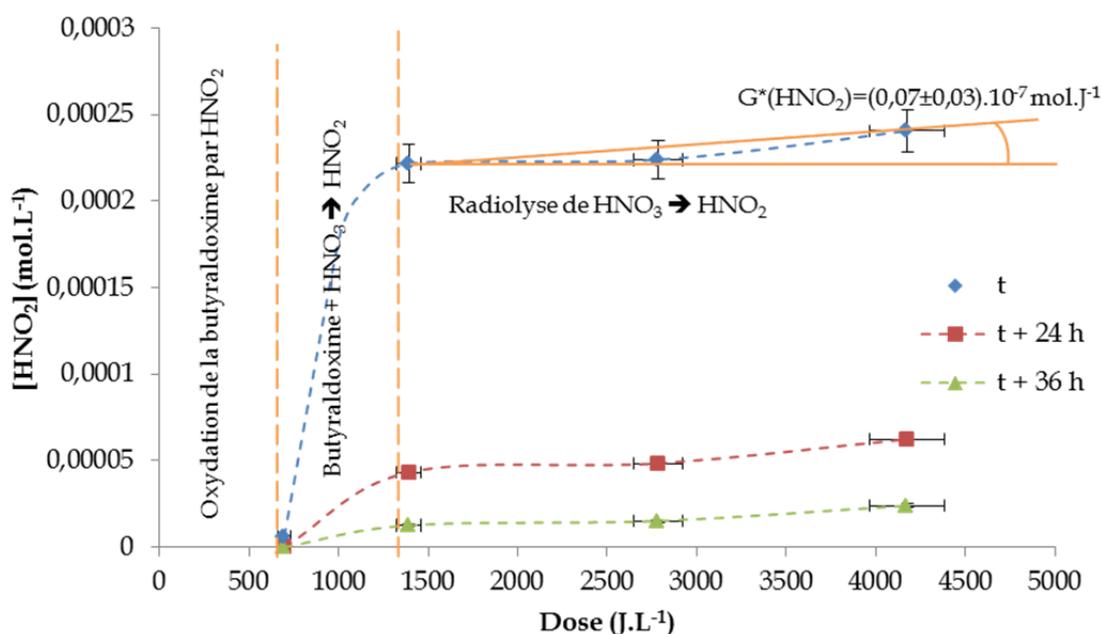


Fig. 61 : Production et évolution de HNO<sub>2</sub> par irradiation de butyraldoxime 1,04.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup>. Echantillons irradiés au CEMHTI (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=1800 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

D'autres analyses ont été effectués 24h et 36h après l'irradiation pour mesurer la quantité d'acide nitreux en solution. Il en ressort que la concentration d'acide nitreux en solution décroît progressivement (Fig. 61). Cette observation est en accord avec des expériences préliminaires montrant que l'acide nitreux se décompose lentement en milieu acide nitrique. La cinétique de décomposition de HNO<sub>2</sub> dépend de la concentration d'acide nitrique (Fig. 62). L'acide nitreux est en effet instable en milieu acide nitrique (Eq. 295) : [74]



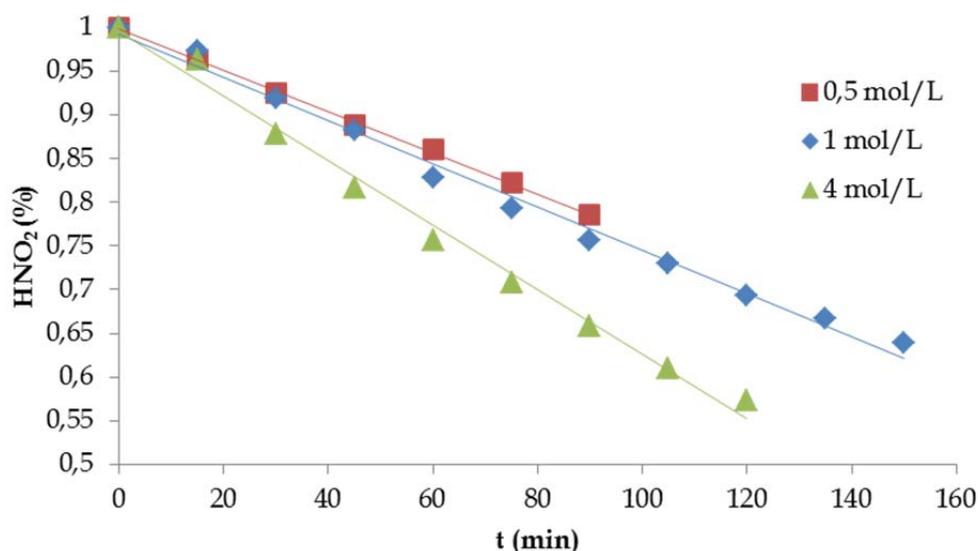
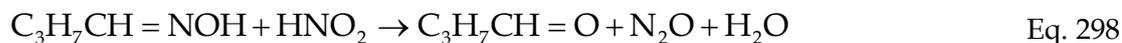


Fig. 62 : Evolution de la quantité d'acide nitreux en solution aqueuse à différentes concentrations d'acide nitrique. La concentration initiale d'acide nitreux est de  $2.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

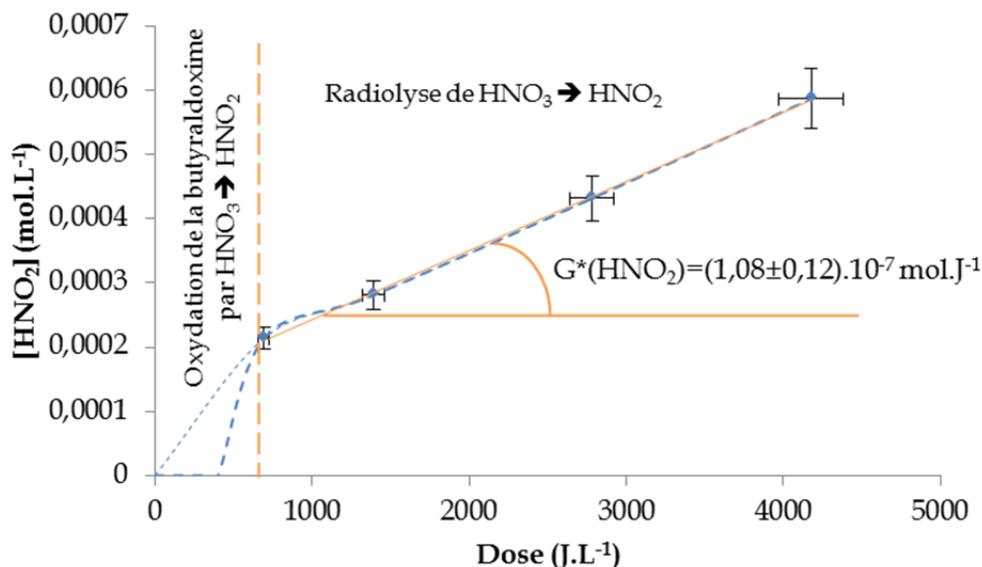
Plusieurs réactions sont en concurrence en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> en présence de butyraldoxime sous irradiation (Eq. 296-Eq. 298).



Dans un premier temps le peroxyde d'hydrogène, issu de la radiolyse de l'eau réagit plus rapidement avec l'acide nitreux issu de la radiolyse de l'acide nitrique (Eq. 296) que ne le fait la butyraldoxime (Eq. 298). Cependant, l'acide nitreux est formé en excès par rapport au peroxyde d'hydrogène sous l'effet du rayonnement. Il en résulte que l'excès d'acide nitreux est progressivement consommé par la butyraldoxime (Eq. 298). L'augmentation rapide de la quantité d'acide nitreux accumulé en solution à partir d'une certaine dose indique qu'il est nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie au système pour détruire l'intégralité de la butyraldoxime présente dans le milieu. Ceci est caractéristique d'un mécanisme auto-catalytique présentant une période d'induction pour amorcer la réaction. La réaction entre l'acétaldoxime et l'acide nitreux présente également de telles caractéristiques. Au-delà d'un certain temps d'induction, la réaction démarre et forme HNO<sub>2</sub> de façon auto-catalytique [75]. Au bout d'un certain seuil de dose, la réaction entre l'acide nitrique et la butyraldoxime (Eq. 297) s'enclenche, augmentant la formation de HNO<sub>2</sub>.

Des expériences similaires ont été effectuées pour une concentration d'acide nitrique de 2 mol.L<sup>-1</sup> (Fig. 63). Dans ce cas, la concentration maximale d'acide nitreux atteint [HNO<sub>2</sub>]=5,9.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. L'étude expérimentale n'a pas permis de déceler si la courbe de production d'acide nitreux présentait également un seuil. Il se peut dans ce cas que HNO<sub>2</sub> se soit accumulé suffisamment rapidement pour déclencher l'oxydation de la butyraldoxime par l'acide nitrique pour une dose très faible. La différence entre les courbes des Fig. 60 et

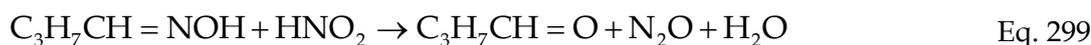
Fig. 63 indique que l'augmentation de la concentration d'acide nitrique diminue le seuil de la réaction (Eq. 297).



**Fig. 63 : Production de HNO<sub>2</sub> par irradiation de butyraldoxime 1,04.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique 2 mol.L<sup>-1</sup>. Echantillons irradiés au CEMHTI (E<sub>a</sub>=9,4 MeV, D=1800 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)**

Lorsque l'intégralité de la butyraldoxime a été consommée, le rendement de formation de HNO<sub>2</sub> par radiolyse de l'acide nitrique 2 mol.L<sup>-1</sup> est alors G\*(HNO<sub>2</sub>)<sub>2M</sub>=(1,08±0,12).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. Cette valeur de rendement est proche du rendement radiolytique de formation de l'acide nitreux en milieu acide nitrique 2 mol.L<sup>-1</sup> (Tab. 38). Cela confirme que lorsque la butyraldoxime est intégralement consommée, l'accumulation de HNO<sub>2</sub> résulte de la radiolyse de l'acide nitrique.

En résumé, en dessous du seuil de dose, HNO<sub>2</sub> est formé par radiolyse de l'acide nitrique et consomme la butyraldoxime (Eq. 299).



Au moment où le seuil de dose est atteint, le rapport de la concentration de butyraldoxime sur la concentration d'acide nitreux en solution devient tel que la butyraldoxime est oxydée par l'acide nitrique selon un mécanisme auto-catalytique (Eq. 299-Eq. 300).



La butyraldoxime est alors intégralement consommée, et la production d'acide nitreux est alors assurée par la radiolyse de l'acide nitrique (Fig. 63).

### 3.3 Produits radiolytiques gazeux

D'autres informations concernant les mécanismes de dégradation de la buyraldoxime en phase aqueuse d'acide nitrique peuvent être dérivées de l'analyse des produits de dégradation radiolytiques gazeux.

### 3.3.1 Dihydrogène

Le dihydrogène est un produit majeur de la radiolyse des phases aqueuses. La Fig. 64 présente la variation de la concentration de dihydrogène formé par irradiation de solutions aqueuses d'acide nitrique ne contenant pas de butyraldoxime en fonction de la dose. Les valeurs des rendements radiolytiques de formation de H<sub>2</sub> sont regroupées dans le Tab. 39.

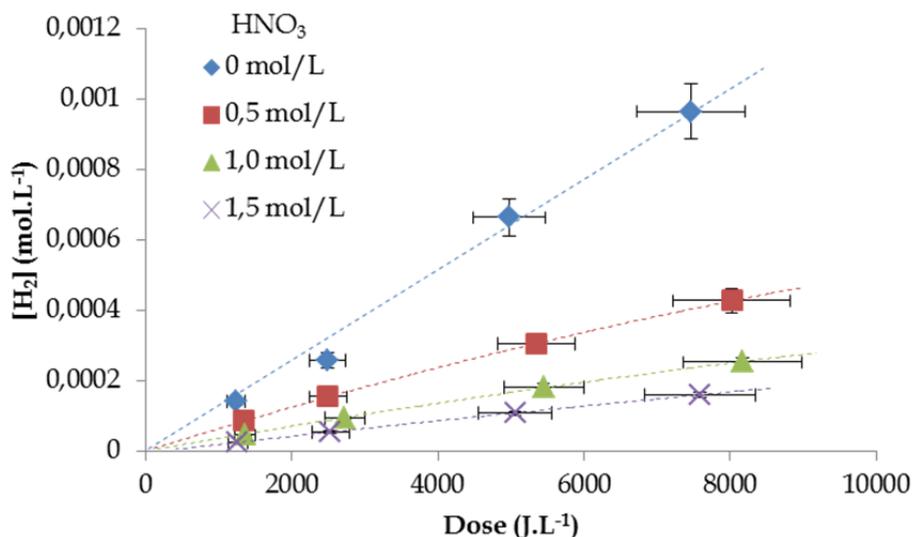
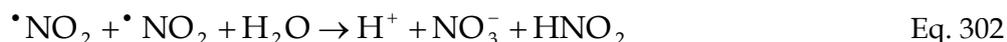


Fig. 64 : Variation de la concentration de H<sub>2</sub> en milieu eau – acide nitrique en fonction de la dose déposée pour différentes concentrations d'acide nitrique (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D~2400 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

En milieu acide nitrique et en absence de butyraldoxime, le rendement radiolytique de formation de dihydrogène décroît par rapport à celui obtenu dans l'eau (Fig. 64). Par exemple, pour [HNO<sub>3</sub>]=0,5 mol.L<sup>-1</sup>, il vient G(H<sub>2</sub>)=(0,65 ± 0,07).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> alors que G(H<sub>2</sub>)=(1,04 ± 0,10).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> dans l'eau. Il est rapporté que les ions nitrate agissent comme des scavengers de radicaux hydrogène en radiolyse alpha (Eq. 301-Eq. 302) : [49-53]



[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	0	0,001	0,1
0	1,04 ± 0,10	1,13 ± 0,15	1,28 ± 0,08
0,01	0,81 ± 0,08	0,80 ± 0,09	1,04 ± 0,11
0,1	0,74 ± 0,08	0,59 ± 0,06	1,03 ± 0,11
0,5	0,65 ± 0,07	0,46 ± 0,05	0,70 ± 0,07
1,0	0,37 ± 0,04	0,24 ± 0,03	0,42 ± 0,05
1,5	0,23 ± 0,03	-	0,21 ± 0,03

Tab. 39 : Rendements de formation radiolytique (exprimés en 10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub> par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique (0 - 1,5 mol.L<sup>-1</sup>) au cyclotron du CEMHTI.

Le rendement de production de dihydrogène diminue par conséquent lorsque la concentration d'acide nitrique augmente.

Les données de rendement de formation de dihydrogène sous faisceau d'hélium en milieu acide nitrique sont en bon accord avec les données de la littérature (Fig. 65) [49–53].

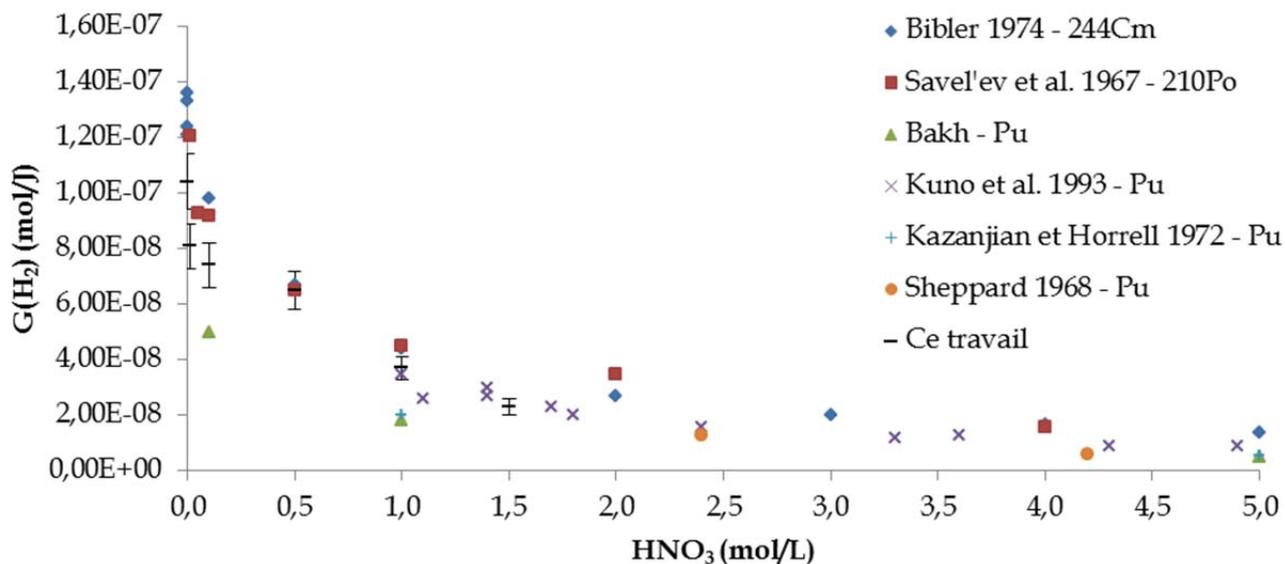


Fig. 65 : Comparaison du rendement de formation radiolytique de H<sub>2</sub> par irradiation d'échantillons d'acide nitrique (0 - 1,5 mol.L<sup>-1</sup>) au cyclotron du CEMHTI (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D~2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) avec les données de la littérature [49–53].

La Fig. 66 présente la variation du rendement radiolytique de formation de dihydrogène par irradiation de solutions de butyraldoxime en milieu acide nitrique en fonction la concentration d'acide nitrique, pour différentes concentrations de butyraldoxime.

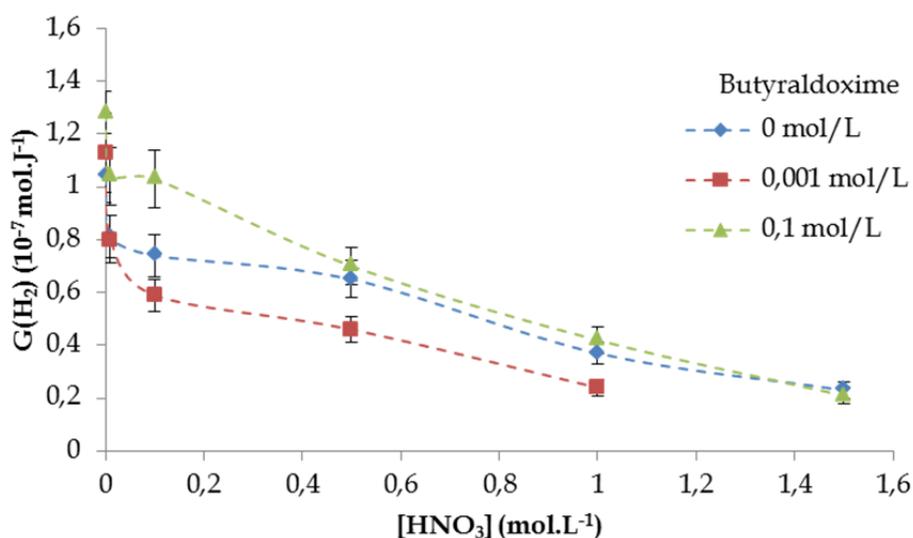


Fig. 66 : Influence de l'acide nitrique sur le rendement radiolytique de dihydrogène produit par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime. Echantillons irradiés au cyclotron du CEMHTI (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

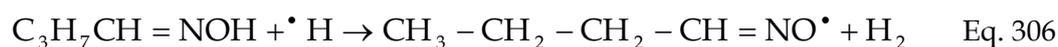
Pour une concentration donnée de butyraldoxime, le rendement de formation de H<sub>2</sub> diminue lorsque la concentration d'acide nitrique du milieu augmente. L'observation d'une diminution du rendement radiolytique de dihydrogène (Fig. 66) est donc cohérente avec un mécanisme de compétition pour la capture des radicaux H° entre la butyraldoxime et les ions nitrate abordé au paragraphe 3.1.

La variation du rendement radiolytique de formation de dihydrogène en milieu acide nitrique en fonction de la concentration de butyraldoxime est représentée sur la Fig. 67. Les valeurs de rendement radiolytiques correspondantes sont regroupées dans le Tab. 40. L'examen de la Fig. 67 et du Tab. 40 fait apparaître que le rendement de dihydrogène en milieu acide nitrique chute lorsque la concentration de butyraldoxime est faible (entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>). L'effet observé dans ce cas sur la production de dihydrogène est donc opposé à celui constaté lors de l'irradiation de solutions de butyraldoxime dans l'eau. En effet, dans l'eau en absence d'acide nitrique, la présence d'une quantité, même faible, de butyraldoxime conduisait à une augmentation significative du rendement radiolytique de formation de dihydrogène (voir § 2.3.1, Fig. 52).

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	0	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,1
[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )						
<b>0,5</b>	0,65 ± 0,07	0,46 ± 0,05	-	-	0,62 ± 0,07	0,70 ± 0,08
<b>1,0</b>	0,37 ± 0,04	0,24 ± 0,03	0,31 ± 0,04	0,33 ± 0,04	0,50 ± 0,06	0,42 ± 0,05

**Tab. 40 : Rendements radiolytiques de formation (exprimés en 10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub> par irradiation d'échantillons de butyraldoxime (0 - 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) en milieu acide nitrique 0,5 et 1,0 mol.L<sup>-1</sup> au cyclotron du CEMHTI.**

Par la suite, lorsque la concentration de butyraldoxime augmente à nouveau, le rendement radiolytique de formation de dihydrogène augmente pour atteindre une valeur proche du système ne contenant pas d'oxime. Le mécanisme proposé pour expliquer ce comportement est le suivant (Eq. 303-Eq. 307) :



En milieu acide, la butyraldoxime subit une réaction d'hydrolyse acide formant l'ion hydroxylammonium et le butanal (Eq. 304). L'ion hydroxylammonium peut capter le radical H° (Eq. 305) [76], induisant une diminution de la production de dihydrogène car le radical H° se recombine pour former H<sub>2</sub> (Eq. 303). A faible concentration de butyraldoxime, une grande partie de la butyraldoxime présente en solution est hydrolysée. Ainsi, la réaction de

capture des radicaux  $H^\circ$  par la butyraldoxime, conduisant à la formation de  $H_2$  (Eq. 306-Eq. 307) est défavorisée par rapport à la capture de  $H^\circ$  par l'hydroxylammonium (Eq. 305). Par conséquent, le rendement radiolytique de formation  $G(H_2)$  diminue par rapport aux solutions ne contenant pas de butyraldoxime. En revanche, pour des concentrations plus élevées de butyraldoxime, la part de dégradation de la butyraldoxime par hydrolyse diminue. Cela implique que le scavenging des radicaux  $H^\circ$  par la butyraldoxime devient de plus en plus conséquent par rapport à la réaction (Eq. 305) lorsque la concentration de butyraldoxime augmente. En définitive, le rendement radiolytique de formation de  $H_2$  augmente lorsque la concentration de butyraldoxime augmente.

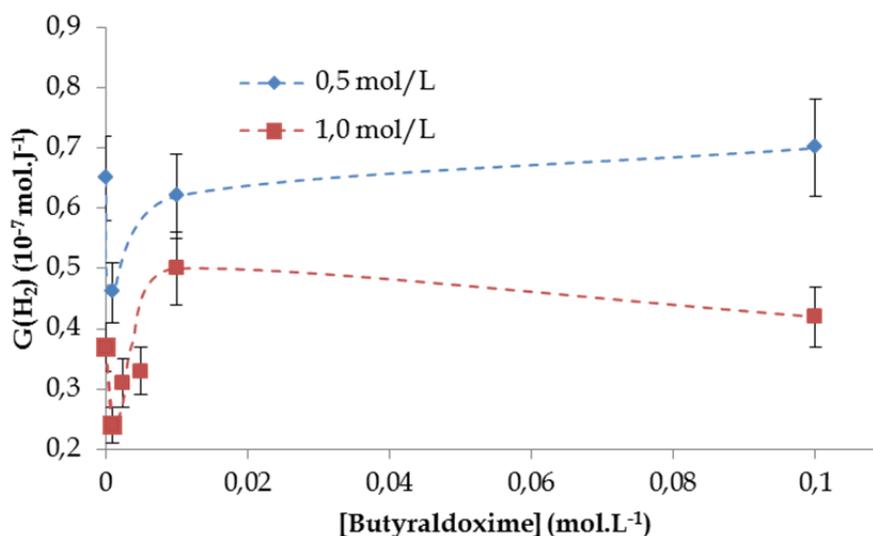


Fig. 67 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement radiolytique de production de dihydrogène en milieu acide nitrique - butyraldoxime. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_a=9,4$  MeV,  $D=2000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

### 3.3.2 Protoxyde d'azote

La Fig. 68 présente la variation du rendement radiolytique de formation de protoxyde d'azote par irradiation de solutions de butyraldoxime en milieu acide nitrique pour différentes concentrations de butyraldoxime. Le Tab. 41 regroupe les valeurs de rendements radiolytiques de formation de  $N_2O$  associés. Pour de faibles concentrations d'acide nitrique ( $[HNO_3] < 1$  mol.L<sup>-1</sup>), la formation de protoxyde d'azote n'est pas détectée lors de l'irradiation d'échantillons ne contenant pas de butyraldoxime. Cependant, lorsque la concentration d'acide nitrique augmente ( $[HNO_3] \geq 1$  mol.L<sup>-1</sup>), une formation radiolytique de  $N_2O$  en faible quantité est observée. Ainsi  $G(N_2O) = (0,12 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. Cela signifie que  $N_2O$  est un produit de radiolyse de l'acide nitrique. Le mécanisme associé à la formation de  $N_2O$  résulte très certainement d'effets directs des rayonnements, car la formation de  $N_2O$  n'est observée que dans les solutions concentrées d'acide nitrique ( $[HNO_3] \geq 1$  mol.L<sup>-1</sup>).

En revanche, en présence de butyraldoxime la formation de protoxyde d'azote est observée lors de l'irradiation de solutions d'acide nitrique dans lesquelles  $N_2O$  n'est pas formé en

absence de butyraldoxime ( $[\text{HNO}_3] \leq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Par exemple,  $G(\text{N}_2\text{O}) = (1,41 \pm 0,10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour une concentration de butyraldoxime de  $1,04 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  en solution d'acide nitrique  $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , alors qu'il n'y avait pas de  $\text{N}_2\text{O}$  produit dans le milieu ne contenant pas d'oxime.  $\text{N}_2\text{O}$  est formé par la radiolyse de la butyraldoxime dans l'eau (voir § 2.3.2), mais les rendements de formation sont beaucoup plus faibles qu'en milieu acide nitrique (Tab. 41). Les mécanismes associés à la production radiolytique de  $\text{N}_2\text{O}$  en milieu acide nitrique sont donc différents des mécanismes intervenant dans l'eau.

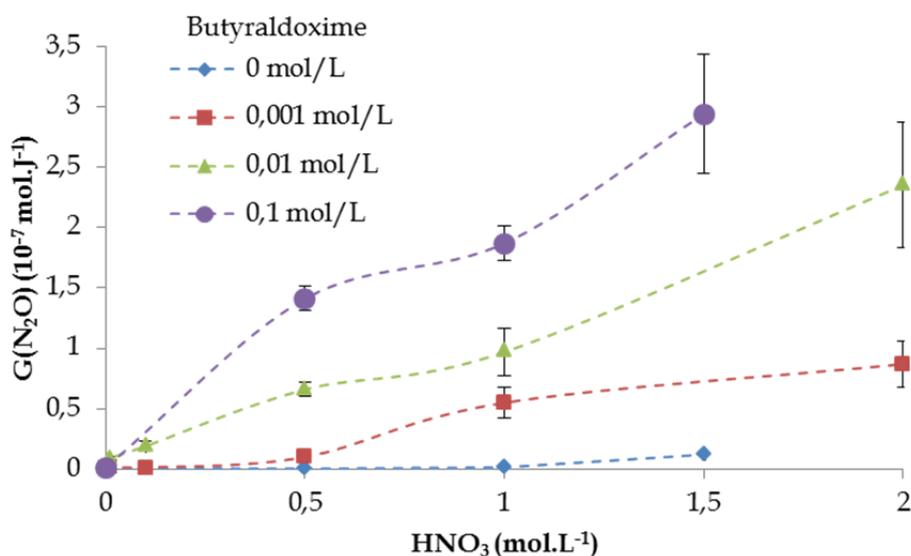


Fig. 68 : Variation du rendement radiolytique de formation de  $\text{N}_2\text{O}$  en fonction de la concentration d'acide nitrique lors de l'irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $E_\alpha = 9,4 \text{ MeV}$ ,  $D = 2000 \text{ J.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

[Butyraldoxime] (mol.L <sup>-1</sup> )	0	0,001	0,01	0,1
0	0	0,004 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,010 ± 0,003
0,01	0	0,019 ± 0,003	0,086 ± 0,015	-
0,1	0	0,014 ± 0,003	0,19 ± 0,04	-
0,5	0	0,10 ± 0,02	0,66 ± 0,06	1,41 ± 0,10
1,0	0,010 ± 0,003	0,55 ± 0,13	0,97 ± 0,20	1,87 ± 0,14
1,5	0,12 ± 0,03	-	-	2,94 ± 0,49
2,0	-	0,87 ± 0,19	2,35 ± 0,52	-

Tab. 41 : Rendements de formation radiolytique (exprimés en  $10^{-7} \text{ J.mol}^{-1}$ ) de  $\text{N}_2\text{O}$  par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI.

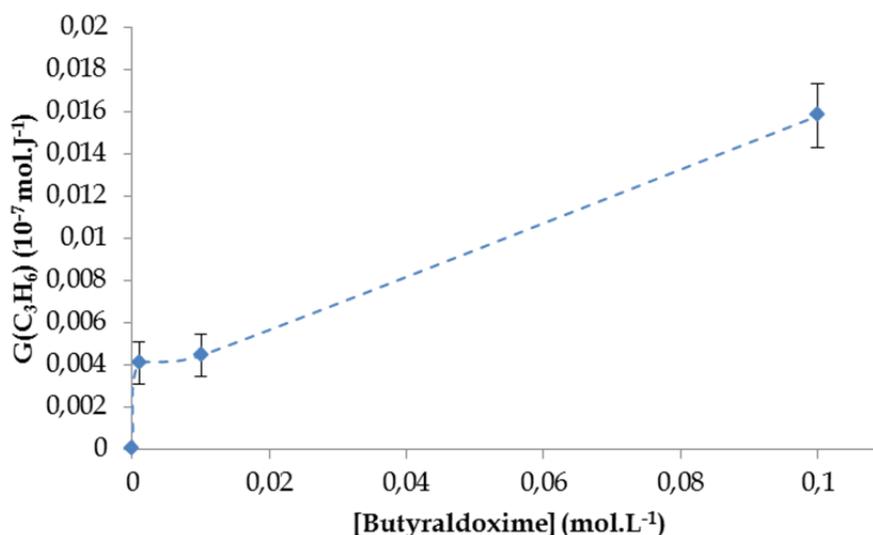
Pour de faibles concentrations d'oxime ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) le rendement radiolytique de formation de protoxyde d'azote augmente fortement dans des solutions où  $[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour des concentrations plus élevées de butyraldoxime ( $[\text{Butyraldoxime}] \geq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), ce rendement est nettement plus important, même à plus faible acidité. L'étude de la production de protoxyde d'azote en milieu acide nitrique en présence de butyraldoxime (Fig. 68) confirme le fait que la dégradation de la butyraldoxime sous l'effet de l'irradiation par un

faisceau d'hélium en milieu acide nitrique est principalement due à sa réaction avec l'acide nitreux. En effet, les produits principaux de cette réaction sont N<sub>2</sub>O et le butanal (Eq. 308).



### 3.3.3 Autres gaz

Finalement, les rendements radiolytiques de formation de propène par radiolyse alpha de la butyraldoxime en milieu acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> ont été déterminés (Fig. 69). La formation de propène dans ce milieu indique que les mécanismes de scission C-C qui se déroulent en phase aqueuse, ont également lieu en milieu acide nitrique. De plus, les valeurs des rendements radiolytiques de formation du propène (de G(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)=0,004.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> à G(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)=0,016.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> pour une concentration d'oxime respectivement de 1,04.10<sup>-3</sup> et 1,04.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>) tendent à indiquer que la formation de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> implique principalement des radicaux issus de la radiolyse de l'eau. Or dans l'eau, le propène n'était observé que lors de l'irradiation de solutions fortement concentrées en butyraldoxime ([butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>) et seul un mécanisme d'effets directs a été alors avancé. Cependant, il est possible que du propène ait été formé dans l'eau pour de faibles concentrations de butyraldoxime étant donné que les concentrations de propène analysés sont proches de la limite de détection. Il est donc difficile de conclure sur un effet direct ou indirect des rayonnements concernant la formation de propène.



**Fig. 69 : Influence de la concentration initiale de butyraldoxime sur le rendement de propène produit par irradiation de solutions de butyraldoxime dans l'acide nitrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Echantillons irradiés au CEMHTI (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D= 2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)**

Par ailleurs, comme lors de l'irradiation de phases aqueuses de butyraldoxime sans acide nitrique, la formation de butène et de butanal a été observée mais ces composés n'ont pas pu être quantifiés. Il est probable que dans le cas de la formation du butène, le même mécanisme que dans l'eau intervienne. Cependant, en milieu acide nitrique, le butanal est formé par la réaction d'oxydation de la butyraldoxime par HNO<sub>2</sub>. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse semi-quantitative des chromatogrammes de μGC indiquant que le butanal est

formé en quantités nettement plus importante par irradiation de solutions de butyraldoxime dans l'acide nitrique que par irradiation de solutions de butyraldoxime dans l'eau. L'aire du pic de butanal dans le cas d'une irradiation d'une solution de butyraldoxime  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> dans l'eau au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=7500$  J.L<sup>-1</sup>) est égale à  $30 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  alors que l'aire du pic de butanal dans les mêmes conditions après irradiation d'une solution de butyraldoxime  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> en milieu acide nitrique  $1,5$  mol.L<sup>-1</sup> est égale à 12000.

## 4 Conclusion

Le comportement de solutions aqueuses de butyraldoxime sous faisceau de particules  $^4\text{He}^{2+}$  a été étudié en déterminant le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime ainsi que les rendements radiolytiques de formation de certains produits. Le rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en milieu aqueux s'est avéré être du même ordre de grandeur que celui d'autres composés organiques rapportés dans la littérature. Ainsi, la dégradation de la butyraldoxime dans l'eau par radiolyse, bien qu'ayant été observée, reste relativement limitée. L'analyse des données a permis de montrer que les mécanismes conduisant à la dégradation de la butyraldoxime sous irradiation mettent en jeu la capture de radicaux issus de la radiolyse de l'eau pour des concentrations initiales d'oxime inférieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ces réactions de capture conduisent alors majoritairement à la formation de deux intermédiaires radicalaires. A partir d'une concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , des mécanismes d'effet direct des rayonnements sont à prendre en compte.

Différents produits issus de radiolyse des phases aqueuses contenant la butyraldoxime ont été suivis. Une attention particulière a été portée à la formation de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et des ions nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ).  $\text{H}_2\text{O}_2$  résulte de la rupture des molécules d'eau sous l'effet des rayonnements. La présence de butyraldoxime en solution diminue le rendement radiolytique de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par conséquent, la butyraldoxime agit comme scavenger de radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . La présence d'ions nitrites en solution après irradiation de phases aqueuses de butyraldoxime ne peut en revanche provenir que de la dégradation de la butyraldoxime car ce composé n'est pas un produit de la radiolyse de l'eau. Le mécanisme proposé implique l'oxydation du radical  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-}^\bullet\text{NOH}$  par les radicaux  $^\bullet\text{OH}$ .

Des produits gazeux ont également été identifiés : le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), le propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), les isomères du butène ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) et le butanal ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). Seuls  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  ont par la suite pu être quantifiés. La présence de butyraldoxime en solution induit une augmentation du rendement radiolytique de formation de dihydrogène par rapport à celui déterminé dans l'eau pure. Cela indique que les radicaux  $\text{H}^\bullet$  issus de la radiolyse de l'eau peuvent réagir par capture d'hydrogène sur la molécule de butyraldoxime pour former  $\text{H}_2$ . Le protoxyde d'azote n'est en revanche pas un produit de la radiolyse de l'eau. Sa présence est vraisemblablement due à l'évolution des radicaux formés par la dégradation de la butyraldoxime. Le mécanisme proposé est la capture de radicaux  $^\bullet\text{OH}$  par l'intermédiaire radicalaire iminoxy et permet alors d'expliquer la formation de butanal. Le butanal et le protoxyde d'azote sont des scavengers d'électrons, la stabilisation du rendement radiolytique  $G(\text{H}_2)$  pour de fortes concentrations de butyraldoxime pourrait s'expliquer par la formation de ces produits. De même, le propène et le butène observés ont la propriété de capter l'électron solvaté. La formation par radiolyse d'isomères du butène est cohérente avec le mécanisme de formation des ions nitrites proposé. Le propène est vraisemblablement formé par l'effet direct des rayonnements sur la butyraldoxime.

En présence d'acide nitrique dans le milieu irradié, certains mécanismes prennent une part importante dans la compréhension de la stabilité de la butyraldoxime. En effet, à faible concentration d'acide nitrique ( $[\text{HNO}_3] \leq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la butyraldoxime est moins dégradée

qu'en phase aqueuse ne contenant pas d'acide nitrique. La présence d'ions nitrate dans le milieu agit comme protection de la butyraldoxime vis-à-vis de la radiolyse. En particulier, les nitrates sont des scavengers de  $H^\circ$  et  $OH^\circ$ . L'évolution des rendements de formation de  $H_2$  et de  $H_2O_2$  avec la concentration de butyraldoxime en milieu acide nitrique a ainsi permis de mettre en avant une compétition entre la butyraldoxime et les ions nitrate pour la capture des radicaux hydrogène et hydroxyle. Par ailleurs, l'acide nitreux, issu en majeure partie de la radiolyse de l'acide nitrique, se révèle essentiel dans la dégradation de la butyraldoxime. A faible concentration d'acide nitrique ( $[HNO_3] \leq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la butyraldoxime est en compétition avec le peroxyde d'hydrogène pour détruire l'acide nitreux. La butyraldoxime est alors protégée par  $H_2O_2$ . En revanche, pour des concentrations plus élevées d'acide nitrique ( $[HNO_3] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $H_2O_2$  ne s'accumule plus en solution à l'inverse de  $HNO_2$  qui peut donc à son tour réagir avec la butyraldoxime. Ces phénomènes expliquent l'augmentation brutale de la dégradation de la butyraldoxime à forte acidité.

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en phase aqueuse, l'analyse quantitative des produits en phase liquide tels que le butanal, le butyronitrile ou les dimères de butyraldoxime mériterait une attention particulière. Une des méthodes les plus appropriées pour suivre la formation de ce produit semble être la chromatographie HPLC. De même, il serait intéressant de suivre la quantité d'azote et d'oxydes de carbone ( $CO - CO_2$ ) produite lors de l'irradiation, car ces composés font partie des produits possibles de la radiolyse des oximes. Ce point n'a pas été développé dans le cadre de cette étude car il nécessite d'effectuer une nouvelle fois les irradiations en conditionnant les cellules sous atmosphère contrôlée. De plus, le monoxyde d'azote ( $NO$ ) et le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) pourraient être des intermédiaires importants dans la dégradation de la butyraldoxime, en particulier en milieu acide nitrique. Une méthode de suivi de ces composés par spectroscopie infrarouge est en cours de développement et présente des résultats prometteurs (Annexe 4). La mise en œuvre de ces techniques complémentaires devrait permettre de progresser dans la détermination des mécanismes de dégradation radiolytique de la butyraldoxime dans les phases aqueuses d'acide nitrique.

## 5 Références

1. G. O. Phillips, *Radiat. Res.* **18**, 446 (1963).
2. G. O. Phillips, *J. Chem. Soc. (Resumed)* 297 (1963).
3. N. F. Barr and C. G. King, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 303 (1956).
4. G. G. Jayson, G. Scholes, and J. Weiss, *J. Chem. Soc. (Resumed)* 1358 (1957).
5. I. Draganic, Z. Draganic, L. Petkovic, and A. Nikolic, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7193 (1973).
6. P. C. Shragge, A. J. Varghese, J. W. Hunt, and C. L. Greenstock, *Radiat. Res.* **60**, 250 (1974).
7. V. G. Wilkening, M. Lal, M. Arends, and D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.* **72**, 185 (1968).
8. H. L. Andrews and P. A. Shore, *J. Chem. Phys.* **18**, 1165 (1950).
9. W. S. Moos, *Int. J. Appl. Radiat. Is.* **23**, 538 (1972).
10. W. S. Moos, L. H. Lanzl, and H. Brunner, *Int. J. Appl. Radiat. Is.* **24**, 645 (1973).
11. K. D. Asmus, H. Moeckel, and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **77**, 1218 (1973).
12. J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry* (John Wiley and Sons Inc., New York, NY (USA), 1990).
13. M. S. Alam, B. S. M. Rao, and E. Janata, *Radiation Physics and Chemistry* **67**, 723 (2003).
14. P. Riesz and B. E. Burr, *Radiat. Res.* **16**, 661 (1962).
15. G. Garaix, *Radiolyse Alpha de Solutions Aqueuses D'acide Nitrique*, Thèse de l'université de Montpellier II, 2014.
16. B. Lesigne, C. Ferradini, and J. Pucheault, *J. Phys. Chem.* **77**, 2156 (1973).
17. W. M. Garrison, W. Bennett, S. Cole, H. R. Haymond, and B. M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2720 (1955).
18. E. Hayon and J. Weiss, *J. Chem. Soc. (Resumed)* 5091 (1960).
19. F. J. Miner and J. R. Seed, *Chem. Rev.* **67**, 299 (1967).
20. M. Bethoux, A. Rassat, and H. Lemaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985 (1964).
21. B. C. Gilbert and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. B* 86 (1966).
22. B. C. Gilbert and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. B* 123 (1968).
23. J. W. Lown, *J. Chem. Soc. B* 441 (1966).
24. J. W. Lown, *J. Chem. Soc. B* 644 (1966).
25. J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1446 (1964).
26. A. O. Allen and R. A. Holroyd, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5852 (1955).

27. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4687 (1954).
28. O. Roth and J. A. LaVerne, J. Phys. Chem. A **115**, 700 (2011).
29. G. Garaix, L. Venault, A. Costagliola, J. Maurin, M. Guigue, R. Omnee, G. Blain, J. Vandendorre, M. Fattahi, N. Vigier, and P. Moisy, Rad. Phys. Chem. **106**, 394 (2015).
30. P. Lumme and J. Tummavuori, Acta Chem. Scand. **19**, 617 (1965).
31. J. M. Kliegman and R. K. Barnes, J. Org. Chem. **37**, 4223 (1972).
32. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data. **17**, 513 (1988).
33. F. Crumière, *Etudes de L'effet de TEL Lors de La Radiolyse de L'eau : Rendements Radiolytiques de L'hydrogène Moléculaire*, Thèse de l'université de Nantes, 2012.
34. B. Pastina and J. A. LaVerne, J. Phys. Chem. A **105**, 9316 (2001).
35. R. Essehli, F. Crumière, G. Blain, J. Vandendorre, F. Pottier, B. Grambow, M. Fattahi, and M. Mostafavi, Int. J. Hydrogen Energ. **36**, 14342 (2011).
36. A. R. Anderson and E. J. Hart, Radiat. Res. **14**, 689 (1961).
37. A. Appleby and H. A. Schwarz, J. Phys. Chem. **73**, 1937 (1969).
38. B. G. Gowenlock and W. Lüttke, Chem. Soc. Rev. **12**, 321 (1958).
39. J. W. Bird and D. G. M. Diaper, Can. J. Chem. **47**, 145 (1969).
40. J. R. Buchholz and R. E. Powell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 509 (1963).
41. F. S. Dainton and S. R. Logan, Trans. Faraday Soc. **61**, 715 (1965).
42. F. S. Dainton and D. B. Peterson, Proc. R. Soc. Lond. A **267**, 443 (1962).
43. F. S. Dainton and D. C. Walker, Proc. R. Soc. Lond. A **285**, 339 (1965).
44. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, and J. K. Thomas, Discuss. Faraday Soc. **36**, 193 (1963).
45. D. Head and D. C. Walker, Nature **207**, 517 (1965).
46. G. Scholes and M. Simic, J. Phys. Chem. **68**, 1731 (1964).
47. V. Grignard, G. Dupont, and R. Locquin, *Traité de Chimie Organique* (Masson, Paris, 1948).
48. A. Narayanan and P. R. Subbaraman, *Spectrophotometric Determination of Rhenium with Diacetylmonoxime* (National Chemical Lab., Poona, 1967).
49. N. E. Bibler, J. Phys. Chem. **78**, 211 (1974).
50. A. R. Kazanjian and D. R. Horrell, Radiat. Eff. **13**, 277 (1972).
51. Y. Kuno, T. Hina, and J. Masui, J. Nucl. Sci. Technol. **30**, 919 (1993).
52. Y. I. Savel'ev, Z. V. Ershova, and M. V. Vladimirova, Radiokhimiya **9**, 225 (1967).

53. J. C. Sheppard, Battelle-Northwest, Richland, Wash. Pacific Northwest Lab. **BNWL-751**, (1968).
54. Y. Frongillo, T. Goulet, M. J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau, and J. P. Jay-Gerin, *Rad. Phys. Chem.* **51**, 245 (1998).
55. R. K. Broszkiewicz, *Int. J. Appl. Radiat. Is.* **18**, 25 (1967).
56. M. Daniels, *J. Phys. Chem.* **73**, 3710 (1969).
57. Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **95**, 4435 (1991).
58. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and I. May, *Radiochim. Acta* **88**, 65 (2000).
59. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, in *Int. Conf. Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the* (2000), pp. 24–26.
60. P. K. Bhattacharyya and R. Veeraraghavan, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 629 (1977).
61. A. A. Frolov, N. N. Andreichuk, K. V. Rotmanov, A. S. Kornilov, V. V. Kopytov, L. M. Frolova, and V. Y. VASILEV, *Sov. Radiochem.* **33**, 299 (1991).
62. R. Nagaishi, *Rad. Phys. Chem.* **60**, 369 (2001).
63. M. V. Vladimirova, *Sov. Radiochem.* **34**, 721 (1993).
64. M. V. Vladimirova, *Radiochemistry* **35**, 145 (1993).
65. Y.-K. Sze and J. A. Gosselin, *Nucl. Technol.* **63**, 431 (1983).
66. M. Daniels and E. Wigg, *J. Phys. Chem.* **71**, 1024 (1967).
67. A. R. Kazanjian, F. J. Miner, A. K. Brown, P. G. Hagan, and J. W. Berry, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2192 (1970).
68. I. A. Kulikov and M. V. Vladimirova, *High Energ. Chem.* **9**, 199 (1975).
69. F. J. Miner, A. R. Kazanjian, A. K. Brown, P. G. Hagan, and J. W. Berry, Dow Chemical Co., Golden, Colo. Rocky Flats Div. **RFP--1299**, (1969).
70. M. V. Vladimirova, *Russ. Chem. Rev.* **33**, 212 (1964).
71. M. Daniels, *J. Phys. Chem.* **70**, 3022 (1966).
72. P.-Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Yotsuyanagi, Y. Katsumura, and K. Ishigure, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 93 (1994).
73. H. A. Mahlman, *J. Phys. Chem.* **67**, 1466 (1963).
74. E. Abel and H. Schmid, *Z. Phys. Chem.* **136**, 430 (1929).
75. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, *J. Nucl. Sci. Technol.* **Suppl. 3**, 878 (2002).
76. M. Lefort and X. Tarrago, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 169 (1961)

# Chapitre 5 - Comportement sous rayonnement alpha de solutions de butyraldoxime en milieu organique

---

1	Introduction.....	151
2	Stabilité radiolytique de la butyraldoxime en milieu organique.....	152
3	Produits de radiolyse en milieu organique.....	155
3.1	Milieu dodécane .....	155
3.1.1	Production de dihydrogène .....	155
3.1.2	Production d'hydrocarbures légers .....	160
3.2	Milieu TBP 30 % vol./dodécane.....	162
3.2.1	Production de dihydrogène .....	162
3.2.2	Production de méthane.....	164
3.3	Milieu TBP 30 % vol./dodécane prééquilibré HNO <sub>3</sub> .....	165
3.3.1	Production d'acide nitreux.....	165
3.3.2	Production de gaz.....	172
4	Conclusion.....	175
5	Références.....	177

## 1 Introduction

Dans le procédé PUREX, la séparation entre les différents constituants des combustibles irradiés est réalisée par extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse d'acide nitrique et une phase organique constituée de TBP dilué à 30 % en volume dans un mélange d'hydrocarbure aliphatique. L'étude du comportement sous rayonnement d'un substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé impose de considérer ces deux milieux. Ce chapitre détaille l'évolution de solutions de butyraldoxime en milieu dodécane ou TBP 30% vol./dodécane sous l'effet d'une irradiation par des faisceaux d'hélions de 9,4 et 60,7 MeV. La littérature concernant la radiolyse de milieux organiques sous rayonnement alpha ou faisceau d'hélions étant très peu fournie, il convient dans un premier temps d'acquérir des données expérimentales concernant l'effet du rayonnement sur le milieu sans butyraldoxime.

Ainsi, dans une première étape la formation de gaz de radiolyse tels que le dihydrogène ou les alcanes légers (en particulier CH<sub>4</sub>) produits par irradiation de dodécane ou d'un mélange TBP 30 % vol. / dodécane est suivie par  $\mu$ GC. Le même travail est effectué sur les solutions contenant de la butyraldoxime. Le rendement de consommation de la butyraldoxime est déterminé en suivant l'évolution de la concentration de cette espèce sous irradiation par GC-MS. Cette grandeur permet d'obtenir des informations sur la stabilité de la molécule en phase organique. Parallèlement, l'évolution des produits de radiolyse a pour but de discuter des mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en phase organique. Ceux-ci peuvent alors être comparés aux mécanismes proposés pour rendre compte de la radiolyse des phases aqueuses de butyraldoxime (Chapitre 4).

L'influence de quelques paramètres sur ces rendements a été caractérisée. Ainsi, les rendements des différentes espèces sont mesurés pour diverses concentrations de butyraldoxime. De plus, des systèmes prééquilibrés, c'est-à-dire ayant déjà été contactés au préalable avec une solution d'acide nitrique, sont analysés. Dans ce cas, la production d'acide nitreux, composé chimique clé dans la chimie de la butyraldoxime sous rayonnement, est suivie en appliquant les techniques spectrophotométriques décrites dans le chapitre 3.

La première partie de ce chapitre décrit donc les études concernant la stabilité de la butyraldoxime en milieu dodécane et TBP 30% vol./dodécane. Puis, les différents produits issus de l'irradiation de ces systèmes sont présentés dans une deuxième partie en insistant sur les gaz de radiolyse. La discussion s'effectuera en complexifiant progressivement le milieu étudié. Tout d'abord, les phases butyraldoxime - dodécane seront abordées. Puis le TBP sera ajouté au système. Enfin, l'influence d'un prééquilibrage de la phase organique sera évoquée.

## 2 Stabilité radiolytique de la butyraldoxime en milieu organique

La stabilité sous rayonnement par un faisceau d'hélium de la butyraldoxime en milieu organique a été étudiée pour plusieurs systèmes chimiques :

- Butyraldoxime – dodécane
- Butyraldoxime – TBP 30% vol./dodécane
- Butyraldoxime – TBP 30% vol./dodécane prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique de concentration 1 à 4 mol.L<sup>-1</sup>

La Fig. 70 présente l'évolution de la consommation de butyraldoxime par irradiation de solutions en milieu dodécane ou TBP 30% vol./dodécane sous faisceau d'hélium de 9,4 MeV.

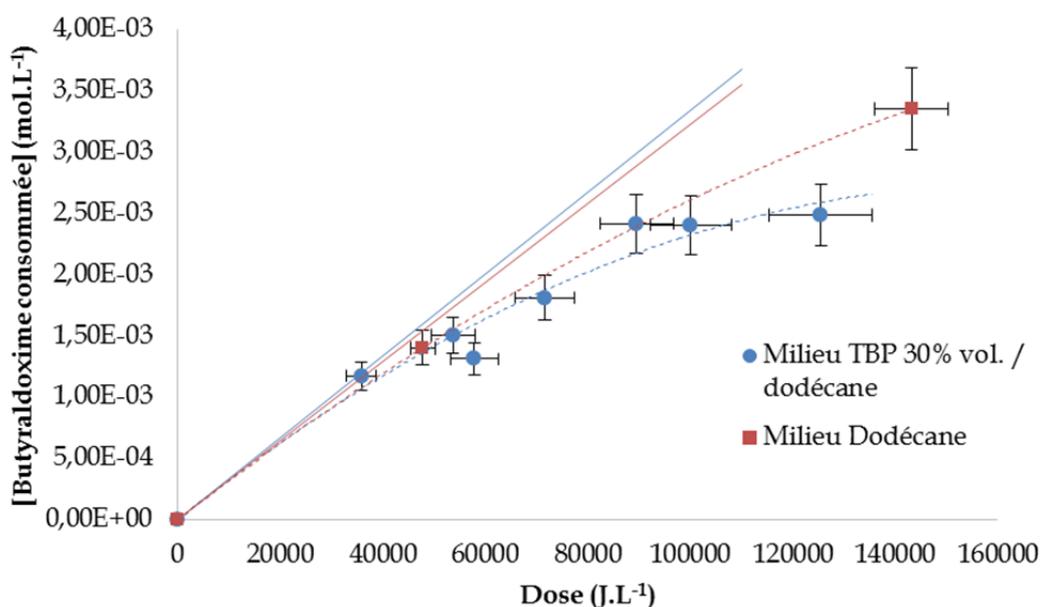


Fig. 70 : Consommation de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu Dodécane ou TBP 30% vol./dodécane sous faisceau d'hélium de 9,4 MeV.

Milieu	G(-butyraldoxime) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	
	CEMHTI – 95 keV.μm <sup>-1</sup> 9,4 MeV	ARRONAX – 23,3 keV.μm <sup>-1</sup> 60,7 MeV
<b>Dodécane</b>	0,32 ± 0,03	0,27 ± 0,05
<b>TBP 30% vol./ dodécane</b>	0,33 ± 0,01	0,28 ± 0,03
<b>Eau</b>	3,9 ± 0,5	2,2 ± 0,4

Tab. 42 : Rendements de dégradation radiolytique de la butyraldoxime dans différents milieux.

Les rendements radiolytiques de dégradation de la butyraldoxime déterminés dans ces deux milieux sont rapportés dans le Tab. 42. En milieu dodécane, il vient  $G(-butyraldoxime) = (0,32 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ , et en milieu TBP 30% vol./dodécane, le rendement vaut  $G(-butyraldoxime) = (0,33 \pm 0,01) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Le rendement de dégradation de la butyraldoxime est donc identique dans le dodécane et dans une solution de TBP 30% vol./dodécane. Cela tend à indiquer que la dégradation radiolytique du TBP n'intervient pas dans le mécanisme de dégradation de la butyraldoxime. Les composés majoritaires de la

dégradation du TBP comme le dibutylphosphate ne présentent donc pas de réactivité particulière vis-à-vis de la butyraldoxime.

La Fig. 71 présente l'évolution de la concentration de butyraldoxime consommée par irradiation de solutions de butyraldoxime  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  en milieu TBP 30% vol./dodécane. Ces expériences ont été réalisées avec les faisceaux des cyclotrons CEMHTI (9,4 MeV) et ARRONAX (60,7 MeV). Les rendements de consommation de butyraldoxime déterminés à partir de ces essais sont donnés dans le Tab. 42 : Rendements de dégradation radiolytique de la butyraldoxime dans différents milieux.

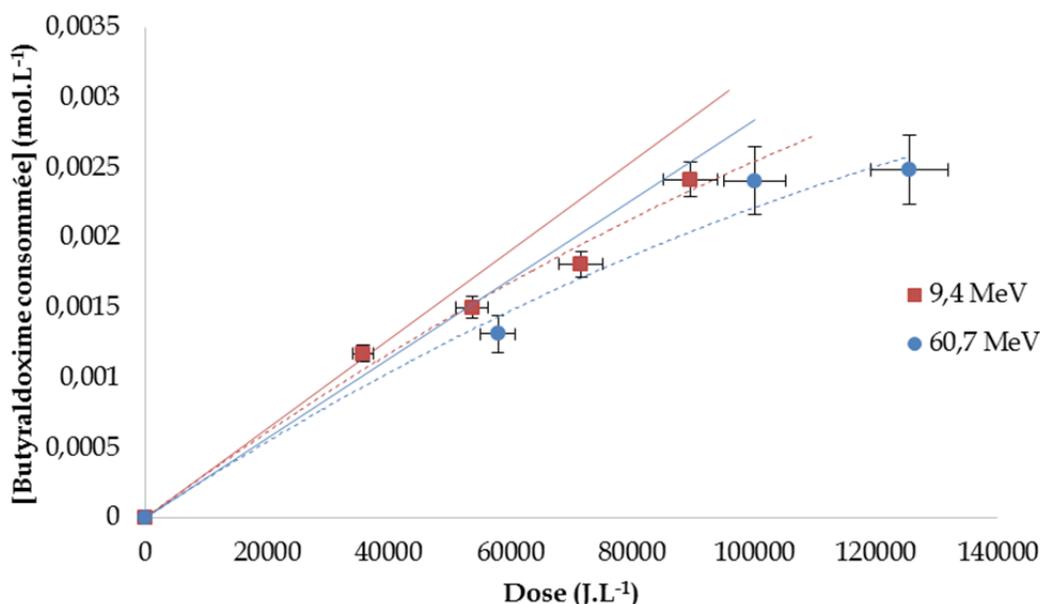


Fig. 71 : Consommation de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  en milieu TBP 30% vol./dodécane sous faisceaux d'hélium de 9,4 et 60,7 MeV.

Le rendement de dégradation de la butyraldoxime est nettement plus faible en phase organique TBP 30% vol./dodécane qu'en phase aqueuse (Tab. 42). Pour rappel, le rendement  $G(-\text{butyraldoxime})$  est de  $(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$  mol.J $^{-1}$  pour  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  de butyraldoxime dans l'eau sous irradiation à 9,4 MeV et  $G(-\text{butyraldoxime}) = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$  mol.J $^{-1}$  dans le cas d'une irradiation à 60,7 MeV. Il y a donc un ordre de grandeur d'écart entre les rendements déterminés en phase aqueuse et ceux déterminés en phase organique.

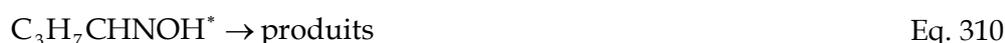
En phase organique, moins de radicaux sont disponibles pour réagir avec le soluté que dans le cas des phases aqueuses. Ceci rend compte de la différence d'un ordre de grandeur en termes de rendements de disparition de la butyraldoxime.

Par ailleurs, les rendements déterminés pour les deux énergies de particules mises en œuvre sont identiques. L'énergie initiale de la particule  ${}^4\text{He}^{2+}$  incidente n'a pas d'influence sur la dégradation de la molécule. Dans l'hypothèse où la dégradation de la butyraldoxime proviendrait majoritairement de mécanismes radicalaires avec les radicaux formés par la radiolyse du solvant, le rendement de dégradation de la butyraldoxime devrait dépendre de l'énergie de la particule. En effet, plus une particule est énergétique, plus son TEL est faible,

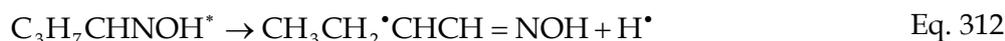
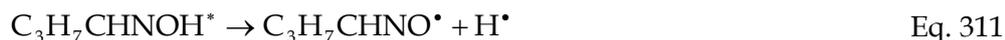
et moins la densité de radicaux est importante dans les traces d'ionisation. L'indépendance des rendements radiolytiques avec l'énergie des particules, en d'autres termes le TEL des particules, indique une prédominance de processus chimique d'ordre 1 [2]. Cela indique que les processus chimiques engagés dans la dégradation de la butyraldoxime sont des mécanismes impliquant des transferts d'énergie entre la molécule de dodécane excitée et la butyraldoxime (Eq. 309) : [3-6]



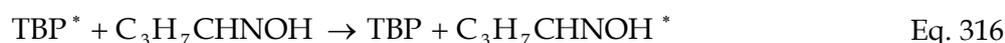
Ainsi, la dégradation de la butyraldoxime n'est pas majoritairement liée aux radicaux présents dans le milieu mais s'effectue en dissipant son énergie d'excitation par des ruptures de liaisons : (Eq. 310)



Les produits thermodynamiquement les plus stables proviennent de la rupture de la liaison O-H (Eq. 311), la liaison C-H en  $\alpha$  de la fonction oxime (Eq. 312) et la liaison C-C en  $\alpha$  de la fonction oxime (Eq. 313).



En présence de TBP, une partie de l'énergie d'excitation du dodécane peut être relayée par le TBP (Eq. 314) et conduire, soit à une dégradation du TBP (Eq. 315), soit à un autre transfert d'énergie sur la molécule de butyraldoxime (Eq. 316).



Deux mécanismes sont donc possibles lors de la radiolyse de systèmes chimiques TBP - dodécane - butyraldoxime. Le mécanisme radicalaire n'est vraisemblablement pas majoritaire étant donné que les rendements de dégradation radiolytiques de la butyraldoxime sont apparemment indépendants de l'énergie de la particule ionisante. De plus, la constante diélectrique du milieu est très faible. La butyraldoxime est donc probablement dégradée par des mécanismes de transfert d'énergie.

Enfin, plusieurs solutions contenant de la butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./dodécane prééquilibré avec l'acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup> ou 4 mol.L<sup>-1</sup> ont été irradiés. Il n'a cependant pas été possible de déterminer les rendements de dégradation G(-butyraldoxime) associés. En effet, la butyraldoxime semble instable chimiquement en milieu organique (TBP 30% vol./

dodécane) en présence d'acide nitrique. Or, d'une part, l'analyse des échantillons de butyraldoxime par GC-MS a été différée dans le temps pour des raisons techniques, et d'autre part, les échantillons n'ont pas été gelés après irradiation, autorisant par conséquent le système à évoluer. De fait, il s'est avéré que l'intégralité de la butyraldoxime avait été consommée par réaction chimique au moment où les analyses ont été effectuées. Il a été impossible matériellement de refaire les expériences en effectuant l'analyse en ligne car aucun dispositif de prélèvement ne permet à ce jour d'analyser la solution ou les gaz directement pendant les irradiations.

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en milieu organique, il est nécessaire de s'intéresser aux différents produits de la radiolyse de ces solutions. Ainsi, dans le paragraphe suivant, les rendements radiolytiques de formation de quelques composés déterminés durant cette étude sont présentés. La plupart, des produits radiolytiques analysés sont issus de la dégradation du dodécane. Cependant, aucun composé caractéristique de la dégradation de la butyraldoxime n'a ici pu être mis en évidence. En effet, la faible dégradation observée en phase organique à travers la mesure du rendement de consommation de la butyraldoxime implique que les produits de radiolyse sont formés en faible quantité. La sensibilité des techniques employées n'a donc pas permis d'observer ces derniers. Les résultats concernant l'analyse de la dégradation de la butyraldoxime en phase organique dodécane et TBP 30% vol./ dodécane indiquent donc que ce composé est très stable dans ces milieux et ne forme pas de produits de dégradation en grande quantité. En effet aucun produit de dégradation n'est formé en quantité significative par rapport aux produits de radiolyse du solvant.

### **3 Produits de radiolyse en milieu organique**

#### **3.1 Milieu dodécane**

##### **3.1.1 Production de dihydrogène**

Le milieu de référence pour l'étude du comportement sous rayonnement de la butyraldoxime en phase organique est le dodécane. La radiolyse du dodécane a été décrite par de nombreux auteurs [15–29], de même que la radiolyse des hydrocarbures en général [1,3,5,10,30–57]. Ainsi le principal produit de la radiolyse du dodécane est le dihydrogène moléculaire  $H_2$ . Les rendements radiolytiques de dihydrogène produits par radiolyse du dodécane relevés dans la littérature sont compilés dans le Tab. 42.  $G(H_2)$  est donc compris entre  $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$  et  $7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$  dans le cas de rayonnements  $\gamma$  et  $e^-$ .

Mode d'irradiation	G(H <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	Référence
e <sup>-</sup> (800 kV)	5,1	[38]
<sup>60</sup> Co	7,0	[23]
Non précisé	4,7	[58]
<sup>60</sup> Co	5,1	[59]
α 9,4 MeV	7,6 ± 0,7	Ce travail
α 60,7 MeV	12,5 ± 0,6	Ce travail

Tab. 43 : Rendements radiolytique de production de dihydrogène par irradiation de dodécane.

De même les rendements de H<sub>2</sub> par irradiation de quelques alcanes linéaires extraits de la littérature sont présentés dans le Tab. 44. L'analyse des données du Tab. 43 permet d'affirmer que le rendement de dihydrogène produit par irradiation d'un alcane linéaire ne dépend pas de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule. Ainsi, il est possible de considérer un rendement radiolytique de dihydrogène moyen à partir des données de la littérature sur la radiolyse des alcanes linéaires par rayonnement gamma ou électrons accélérés (TEL < 1 keV.μm<sup>-1</sup>) : G(H<sub>2</sub>)=5.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. Cependant, aucune étude ne rend compte du comportement de tels milieux soumis à un faisceau d'hélium de quelques dizaines de MeV. Il est donc important de mesurer le rendement de dihydrogène produit par irradiation de dodécane dans les conditions de cette étude.

Alcane	e <sup>-</sup> 800 keV [38]	RX [45]
Pentane	4,4	6,6
Hexane	5,2 [37]	5,5
Heptane	4,9	6,3
Octane	5,0	6,4
Nonane	5,2	6,3
Décane	5,4	5,1
Dodécane	5,1	-
Hexadécane	5,0	-

Tab. 44 : Rendements radiolytique de production de dihydrogène par irradiation de différents n-alcanes.

La production de dihydrogène par irradiation de dodécane a été mesurée en fonction de la dose déposée en solution avec les deux faisceaux de particules mis en œuvre dans cette étude (Fig. 72). Le rendement de production de dihydrogène a été obtenu pour deux énergies de faisceau différentes (Tab. 43). Pour les particules de plus faible TEL (E<sub>α</sub>=60,7 MeV, TEL=23 keV.μm<sup>-1</sup>), le rendement obtenu, G(H<sub>2</sub>)=(12,5 ± 0,6).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> est un ordre de grandeur plus élevé que les rendements tirés de la littérature sous irradiation gamma (5.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>). Pour les particules de TEL plus élevé (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, TEL=95 keV.μm<sup>-1</sup>), le rendement diminue pour atteindre une valeur de G(H<sub>2</sub>)=(7,6 ± 0,7).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> plus proche des valeurs de la littérature sous irradiation gamma.

A l'inverse de ce qui a été observé concernant les rendements radiolytiques de dégradation de la butyraldoxime, G(H<sub>2</sub>) varie en fonction de l'énergie de faisceau. G(H<sub>2</sub>) est d'autant plus élevé que l'énergie des particules est importante. En d'autres termes G(H<sub>2</sub>) diminue lorsque le TEL des particules augmente.

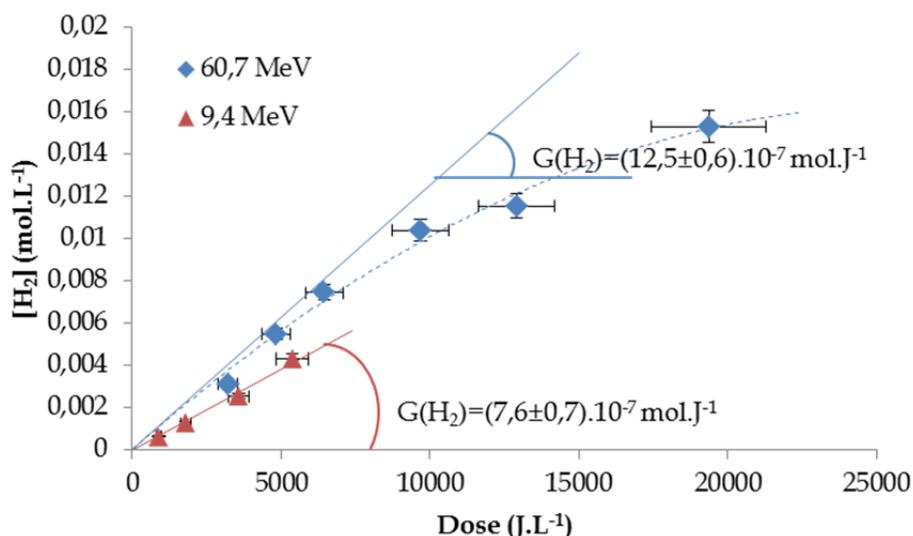
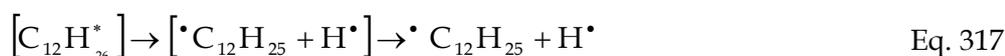


Fig. 72 : Cinétique de production de dihydrogène par irradiation de dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV et  $9,4$  MeV,  $D=3000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> et  $1800$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

Deux mécanismes peuvent conduire à la formation de dihydrogène. Le premier, à l’instar du cas de la radiolyse de l’eau, repose sur la recombinaison de deux radicaux H<sup>•</sup> obtenus par coupure homolytique de liaisons C-H (Eq. 317-Eq. 318). Le second est la dissociation de la molécule de dodécane excitée en un alcène et en dihydrogène (Eq. 319). Le mécanisme majoritaire est l’élimination directe d’une molécule de dihydrogène sur le dodécane (Eq. 319).



Lorsque l’énergie du faisceau diminue, le TEL de la particule augmente, et la pénétration du faisceau dans la matière est alors plus faible. La part d’ionisations augmente alors par rapport aux phénomènes d’excitation de la molécule de dodécane. Il est alors cohérent que le rendement de dihydrogène diminue. En revanche, cela ne rend pas compte de la différence avec les valeurs de rendement sous irradiation  $\gamma$  tirées de la littérature (Tab. 43). Il est possible que ces différences proviennent d’un effet de débit de dose. En effet, le débit de dose employé lors de ces expériences variait de  $2400$  Gy.min<sup>-1</sup> au cyclotron du CEMHTI à  $4000$  Gy.min<sup>-1</sup> au cyclotron ARRONAX. Ces débits de dose sont très différents par rapport à ceux employés dans les études de la littérature. Par exemple l’irradiation au <sup>60</sup>Co dans les travaux de Rappoport et Gäumann [59] a été réalisée avec un débit de  $80$  Gy.min<sup>-1</sup> en moyenne. En revanche, les travaux relatant des irradiations par faisceau d’électrons de Dewhurst [37,42] mettent en jeu des débits de dose extrêmement élevés ( $130$  kGy.min<sup>-1</sup>). Les données de la littérature ne sont malheureusement en général pas suffisamment explicites concernant la dosimétrie mise en œuvre.

La Fig. 73 présente l'évolution de la production de dihydrogène en fonction de la dose lors de l'irradiation d'une solution de butyraldoxime 1 mol.L<sup>-1</sup> en milieu dodécane. Le rendement obtenu  $G(H_2) = (5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  est plus faible que celui obtenu par irradiation de dodécane dans les mêmes conditions (faisceau d'hélium de 60,7 MeV,  $G(H_2) = (12,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ).

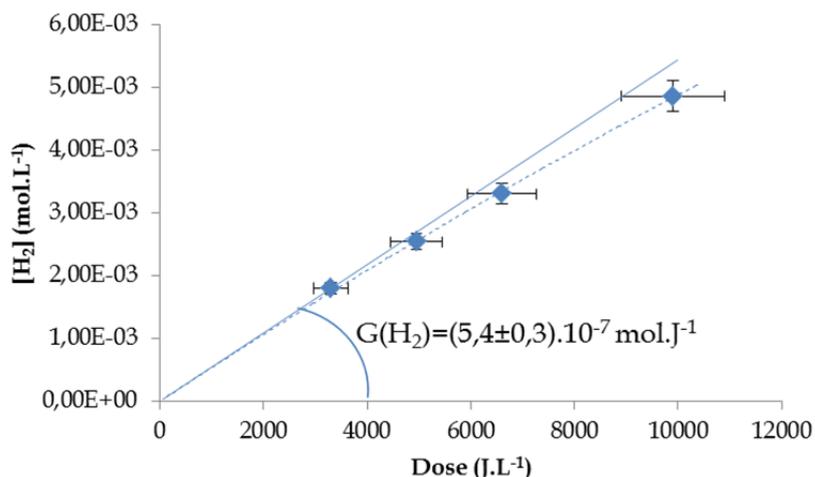


Fig. 73 : Cinétique de formation de dihydrogène par irradiation de butyraldoxime 1 mol.L<sup>-1</sup> en milieu dodécane ( $E_\alpha = 60,7 \text{ MeV}$ ,  $D = 3000 \text{ J.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Concentration initiale de butyraldoxime (mol.L <sup>-1</sup> )	$G(H_2)$ ( $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ )
0	$12,5 \pm 0,6$
0,005	$11,5 \pm 0,6$
0,01	$10,6 \pm 0,6$
0,1	$7,7 \pm 0,4$
0,5	$7,1 \pm 0,4$
1	$5,4 \pm 0,3$

Tab. 45 : Rendements radiolytiques de formation de H<sub>2</sub> pour différentes concentrations de butyraldoxime ( $E_\alpha = 60,7 \text{ MeV}$ ,  $D = 3500 \text{ J.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

L'ajout de butyraldoxime limite la production de dihydrogène issu de la radiolyse du milieu dodécane. L'effet d'une variation la concentration de butyraldoxime sur la production de dihydrogène est représenté sur la Fig. 74. Les valeurs de rendement associées sont regroupées dans le Tab. 45. Pour de faibles concentrations d'oxime, le rendement diminue notablement par rapport à celui déterminé dans le dodécane pour atteindre  $G(H_2) = (7,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour [butyraldoxime] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Il continue ensuite à diminuer plus lentement en fonction de la concentration d'oxime pour atteindre  $G(H_2) = (5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour [butyraldoxime] = 1 mol.L<sup>-1</sup>.

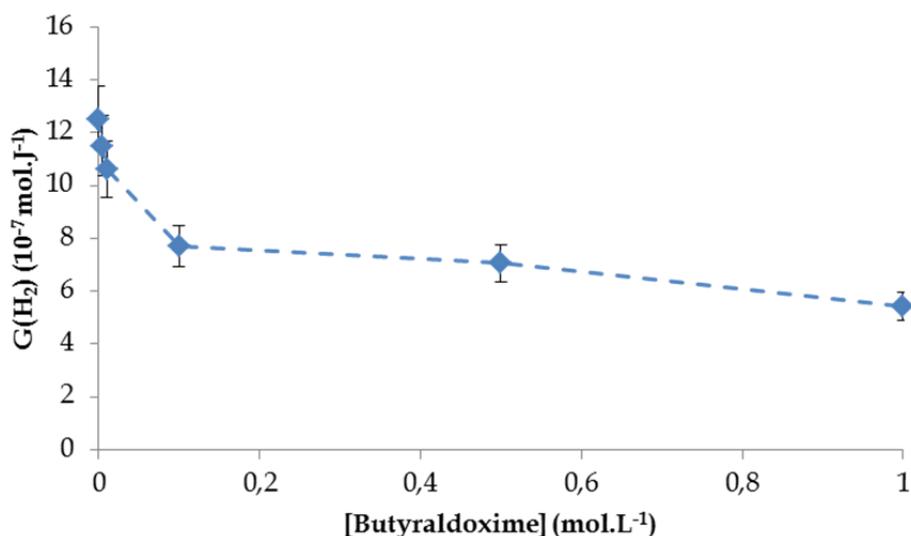
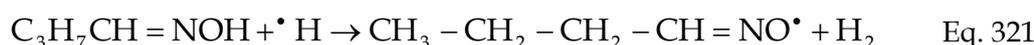
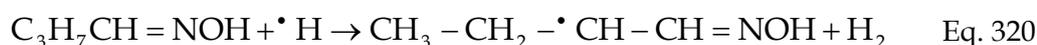


Fig. 74 : Evolution du rendement de formation de dihydrogène par irradiation de butyraldoxime à différentes concentrations en milieu dodécane ( $E_a=60,7$  MeV,  $D=3000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

La présence de butyraldoxime peut conduire éventuellement à deux types d'interactions :

- La butyraldoxime peut agir comme scavenger de radicaux H°. Cependant, dans le chapitre 5, il a été montré que la butyraldoxime tend à réagir avec les radicaux H° majoritairement par capture d'un atome d'hydrogène de la chaîne carbonée, créant ainsi du dihydrogène H<sub>2</sub> (Eq. 320-Eq. 321). Or ce mécanisme est incompatible avec l'observation d'une diminution du rendement de H<sub>2</sub>.



- Un autre mécanisme envisageable comme évoqué précédemment, s'appuie sur un transfert d'énergie du solvant vers la butyraldoxime : (Eq. 322)



Dans ce cas, la butyraldoxime joue un rôle de protection du solvant dodécane vis-à-vis des rayonnements. Les produits radiolytiques majoritaires du dodécane résultant de la désexcitation de la molécule ionisée sont alors formés en moins grande quantité ; leur rendement radiolytique tend ainsi à diminuer car l'énergie de l'état excité est transférée à la butyraldoxime. Lorsque la concentration de butyraldoxime augmente, l'énergie d'excitation du dodécane est transférée à la butyraldoxime, impliquant une diminution du rendement de production de H<sub>2</sub>. En revanche, pour des concentrations assez importantes de butyraldoxime ([butyraldoxime] ≥ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), les désexcitations de la butyraldoxime peuvent aboutir à la formation de H<sub>2</sub>, compensant ainsi l'effet protecteur sur le dodécane. Le rendement radiolytique de formation de dihydrogène diminue donc avec la concentration d'oxime pour atteindre une limite.

### 3.1.2 Production d'hydrocarbures légers

La production sous irradiation d'autres composés gazeux dans les phases organiques considérées a également été suivie. La Fig. 75 présente l'évolution du méthane formé par irradiation avec un faisceau d'hélions de 60,7 MeV en fonction de la dose déposée dans une solution de dodécane pur. Le rendement obtenu est  $G(\text{CH}_4) = (0,081 \pm 0,007) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Ce rendement est nettement plus faible que celui correspondant à la formation de dihydrogène. En revanche, il est du même ordre de grandeur que le rendement obtenu par irradiation de dodécane sous faisceau d'électrons de 800 keV mentionné dans la littérature :  $G(\text{CH}_4) = 0,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [38].

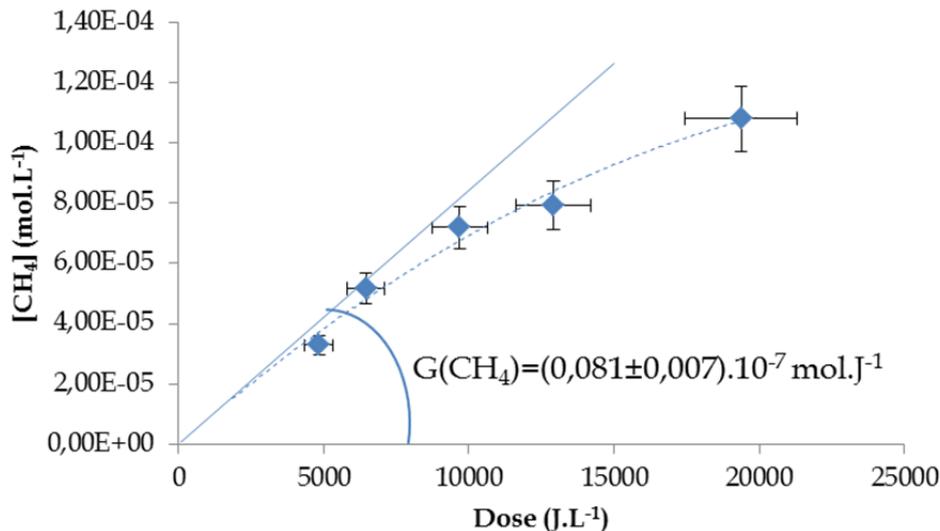


Fig. 75 : Cinétique de production de méthane produit par irradiation de dodécane à l'aide d'un faisceau d'hélions de 60,7 MeV,  $D=3000 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Lorsque de la butyraldoxime est ajoutée en solution, la même évolution est observée que celle constatée pour le dihydrogène (Fig. 76). Les rendements associés sont compilés dans le Tab. 46. Ainsi, le rendement radiolytique de formation de méthane décroît avec l'augmentation de la concentration de butyraldoxime dans le milieu de façon rapide pour atteindre  $G(\text{CH}_4) = (0,056 \pm 0,003) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  dans le cas où la concentration de butyraldoxime est égale à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ce rendement continue ensuite à décroître avec l'augmentation de la concentration de butyraldoxime jusqu'à atteindre  $G(\text{CH}_4) = (0,043 \pm 0,002) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  pour  $[\text{butyraldoxime}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette variation du rendement de formation de  $\text{CH}_4$  avec la concentration de butyraldoxime est cohérente avec le mécanisme de protection du solvant par transfert d'énergie précédemment évoqué dans le cas de la formation de  $\text{H}_2$ .

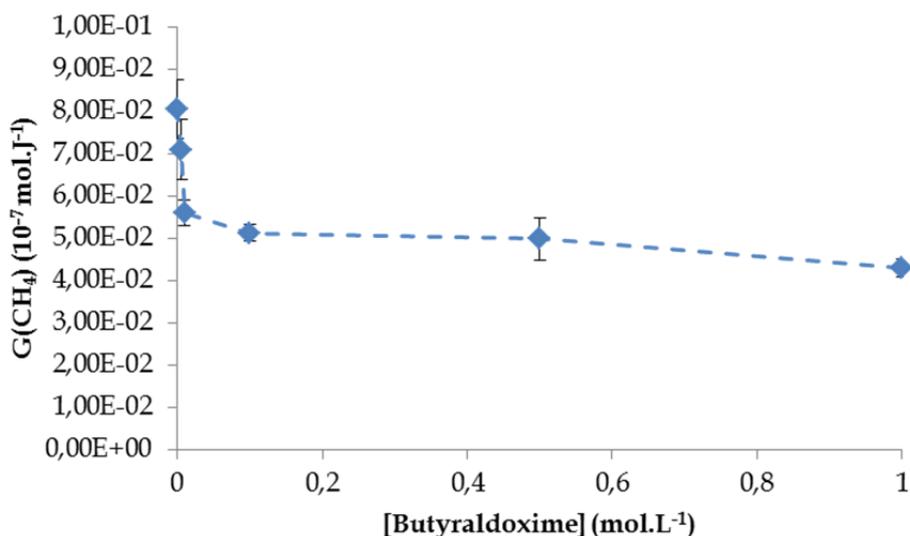


Fig. 76 : Evolution du rendement radiolytique de formation de méthane par irradiation de dodécane en fonction de la concentration de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime dans le dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3000$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

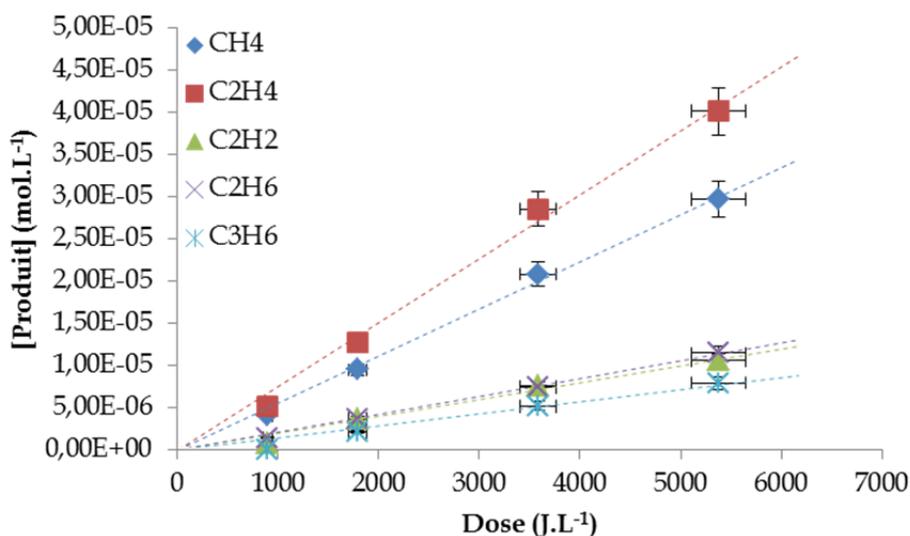


Fig. 77 : Production radiolytique d'hydrocarbures légers par irradiation de dodécane à différentes doses au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$  MeV,  $D=1800$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Pour préciser les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime après ce transfert d'énergie il peut être intéressant de regarder l'évolution des autres hydrocarbures formés par irradiation du dodécane en absence et en présence de butyraldoxime. La Fig. 77 présente la formation de quelques hydrocarbures légers en fonction de la dose déposée dans le dodécane. Le Tab. 47 présente les rendements obtenus pour une partie des hydrocarbures légers après irradiation de solutions de dodécane et de butyraldoxime 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans le dodécane. A l'instar du méthane, une diminution du rendement de formation de l'éthylène est observée. En revanche, il n'y a pas de différences significatives entre la production d'éthyne, d'éthane et de propène avec ou sans butyraldoxime. Ainsi, dans l'état actuel de nos connaissances, il est donc délicat de conclure si un de ces composés est plus particulièrement produit suite à la dégradation radiolytique de la butyraldoxime.

Concentration initiale de butyraldoxime (mol.L <sup>-1</sup> )	G(CH <sub>4</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )
0	0,081 ± 0,007
0,005	0,071 ± 0,007
0,01	0,056 ± 0,003
0,1	0,051 ± 0,002
0,5	0,050 ± 0,005
1	0,043 ± 0,002

Tab. 46 : Rendements de production radiolytique de CH<sub>4</sub> par irradiation de butyraldoxime en milieu dodécane pour différentes concentrations de butyraldoxime (E<sub>α</sub>=60,7 MeV, D=3500 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

Milieu irradié	G(CH <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	G(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )
Dodécane	0,056 ± 0,004	0,076 ± 0,006	0,019 ± 0,002	0,021 ± 0,002	0,013 ± 0,002
Butyraldoxime 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> - Dodécane	0,046 ± 0,004	0,063 ± 0,005	0,020 ± 0,002	0,020 ± 0,002	0,016 ± 0,002

Tab. 47 : Rendements radiolytiques (exprimés en 10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>) de formation de divers hydrocarbures légers en milieu dodécane et influence de la présence de butyraldoxime. (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=1800 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

## 3.2 Milieu TBP 30 % vol./dodécane

### 3.2.1 Production de dihydrogène

La phase organique permettant d'opérer la séparation liquide-liquide dans le procédé PUREX est constituée de TBP à 30% vol. dans le dodécane. L'influence de la présence de TBP dans la phase organique sur la production d'hydrogène est représentée sur la Fig. 78. Les rendements radiolytiques de formation de H<sub>2</sub> déterminés à partir de la Fig. 78 sont rassemblés dans le Tab. 48.

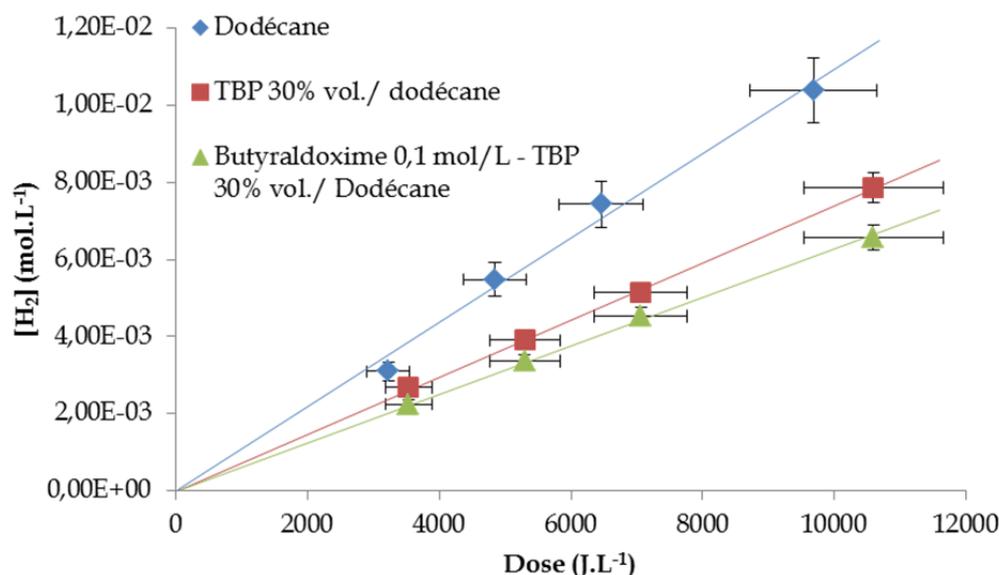


Fig. 78 : Comparaison de la production radiolytique de dihydrogène en fonction de la dose par irradiation de différentes solutions organiques (E<sub>α</sub>=60,7 MeV, D=3500 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

La présence de TBP conduit à une diminution de la concentration de dihydrogène produit par irradiation en comparaison à celle obtenue par irradiation de dodécane seul. Ainsi, le

rendement de dihydrogène diminue de  $G(H_2)=(12,5 \pm 0,6).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  en milieu dodécane à  $G(H_2)=(7,4 \pm 0,4).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  en milieu TBP 30% vol./ dodécane. Un effet analogue a été rapporté dans la littérature par irradiation gamma ( $^{60}\text{Co}$ ) d'un système contenant une concentration variable de TBP dans le dodécane [23]. En milieu dodécane pur, le rendement radiolytique de production de  $H_2$  mesuré par Holland est égal à  $G(H_2)=6,8.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  alors que le rendement radiolytique de production de dihydrogène décroît en milieu TBP 30% vol./ dodécane pour atteindre  $G(H_2)=4,1.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Le mécanisme proposé par les auteurs pour expliquer ce phénomène est un mécanisme de transfert de charge entre le TBP et le dodécane (Eq. 323-Eq. 325). Les auteurs ont montré que le TBP agissait comme capteur d'électrons (Eq. 323) pour diminuer la proportion de recombinaisons menant à la formation de dodécane dans un état excité (Eq. 324). Le TBP récupère ainsi l'énergie d'excitation à la place du dodécane (Eq. 325).



Cependant, ce mécanisme étant très proche du transfert direct d'énergie, l'intervention de ce dernier ne peut être totalement exclue.

Milieu irradié	$G(H_2) (10^{-7} \text{ mol.J}^{-1})$
<b>Dodécane</b>	$12,5 \pm 0,6$
<b>TBP 30% vol./ dodécane</b>	$7,4 \pm 0,4$
<b>Butyraldoxime <math>10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}</math> - TBP 30% vol./ dodécane</b>	$6,6 \pm 0,3$
<b>Butyraldoxime <math>10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}</math> - dodécane</b>	$7,7 \pm 0,4$

Tab. 48 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène par irradiation de différentes phases organiques ( $E_\alpha=60,7 \text{ MeV}$ ,  $D=3500 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Par ailleurs, le rendement de production de dihydrogène en présence de butyraldoxime est très proche du rendement de production de dihydrogène dans le système TBP 30% vol./ dodécane. En effet, il vient  $G(H_2)=(6,6 \pm 0,3).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour une solution de butyraldoxime  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le TBP 30% vol./ dodécane contre  $G(H_2)=(7,4 \pm 0,4).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour une solution de TBP 30% vol./ dodécane exempte de butyraldoxime. La différence entre ces deux rendements est donc moins importante que la différence de rendement observée entre le milieu dodécane pur ( $G(H_2)=(12,5 \pm 0,6).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) et le milieu butyraldoxime  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  - TBP 30% vol./ dodécane ( $G(H_2)=(7,7 \pm 0,4).10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ). La butyraldoxime est de fait dix fois moins concentrée que le TBP ( $\sim 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cela implique qu'un transfert d'énergie du dodécane est plus probable vers le TBP que vers la butyraldoxime. Cette considération est d'ailleurs cohérente avec le fait que le rendement de consommation de la butyraldoxime en milieu TBP/dodécane soit égal au rendement de consommation en milieu dodécane.

### 3.2.2 Production de méthane

De même qu'en milieu dodécane, la production de quelques hydrocarbures légers a été étudiée. Le rendement radiolytique de production de méthane par irradiation d'un système TBP 30% vol./ dodécane est représentée sur la Fig. 79.

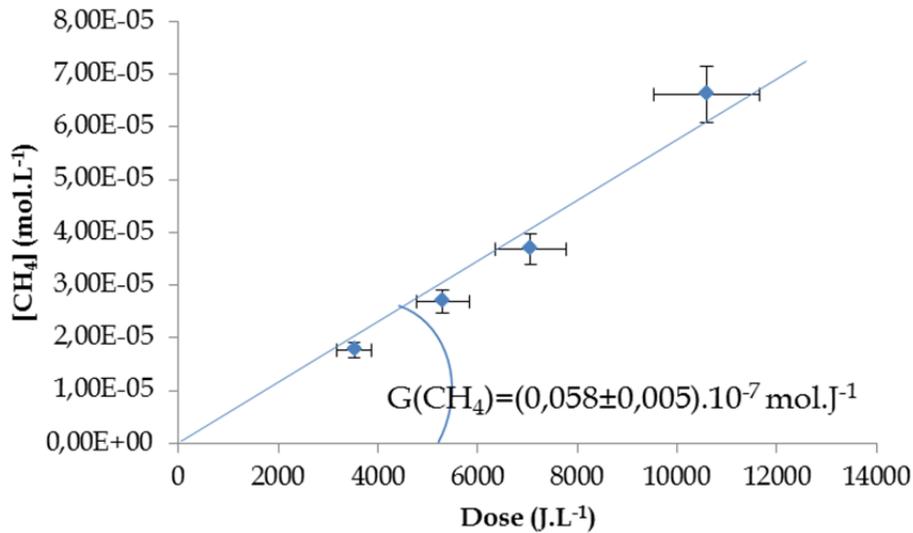


Fig. 79 : Accumulation de méthane par irradiation d'une solution de TBP à 30% vol. dans le dodécane. ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3500$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

Le rendement radiolytique obtenu vaut  $G(\text{CH}_4)=(0,058\pm 0,005)\cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>. Par comparaison, le rendement radiolytique obtenu à partir du dodécane dans des conditions d'irradiation équivalentes ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3500$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) vaut  $G(\text{CH}_4)=(0,081\pm 0,007)\cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>. La production radiolytique de méthane diminue donc en présence de TBP.

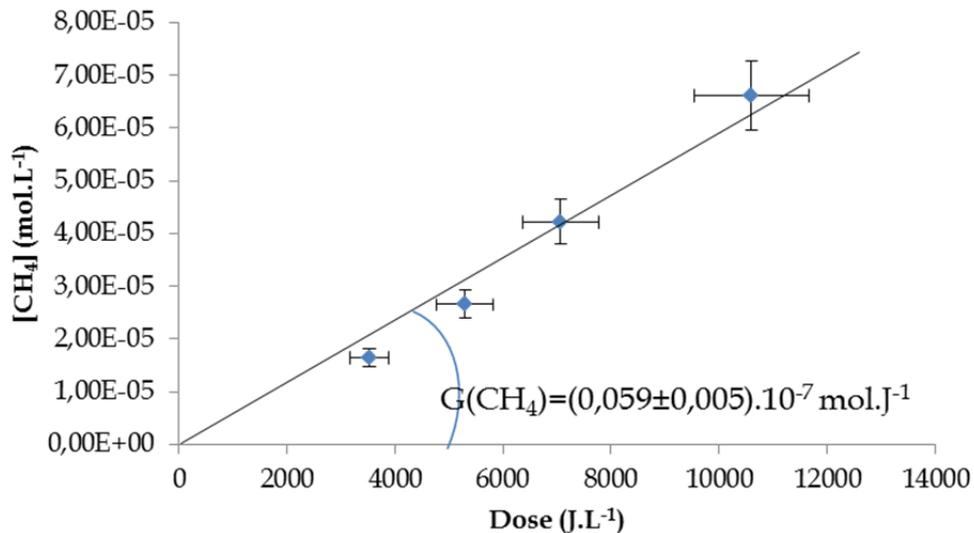


Fig. 80 : Cinétique de production de méthane par irradiation d'une solution de TBP à 30% vol. dans le dodécane contenant de la butyraldoxime  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> ( $E_{\alpha}=60,7$  MeV,  $D=3500$  J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

L'accumulation de méthane par irradiation d'une solution 30 % vol. TBP / dodécane en présence de butyraldoxime est représentée Fig. 80. Le rendement radiolytique de production de méthane est égal à celui déterminé pour une solution 30 % vol. TBP / dodécane exempte

de butyraldoxime. La rupture de liaison C-C en bout de chaîne sur la butyraldoxime qui peut conduire à la formation de CH<sub>4</sub> est par conséquent un mécanisme de dégradation minoritaire de la butyraldoxime.

Milieu irradié	G(CH <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	G(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )
<b>Dodécane</b>	0,056 ± 0,004	0,076 ± 0,006	0,021 ± 0,002	0,013 ± 0,002
<b>Butyraldoxime 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> - Dodécane</b>	0,046 ± 0,004	0,063 ± 0,005	0,020 ± 0,002	0,016 ± 0,002
<b>TBP 30% vol./ dodécane</b>	0,054 ± 0,005	0,075 ± 0,006	0,017 ± 0,002	0,015 ± 0,002
<b>Butyraldoxime 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> - TBP 30% vol./ dodécane</b>	0,042 ± 0,003	0,076 ± 0,005	0,020 ± 0,002	0,013 ± 0,002

**Tab. 49 : Rendements radiolytiques (exprimés en 10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>) de formation de divers hydrocarbures légers en milieu dodécane et TBP 30% vol./ dodécane et influence de la présence de butyraldoxime. (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=1800 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).**

Par ailleurs, aucune différence significative entre le milieu TBP 30% vol./dodécane et le milieu dodécane n'a pu être remarquée sur les rendements de production d'autres hydrocarbures (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) en présence et en absence de butyraldoxime (Tab. 49). Les rendements radiolytiques mesurés étant associés à une production extrêmement faible de gaz, il est difficile de conclure quant à un quelconque impact du TBP ou de la butyraldoxime sur la production radiolytique de ces composés.

### 3.3 Milieu TBP 30 % vol./dodécane prééquilibré HNO<sub>3</sub>

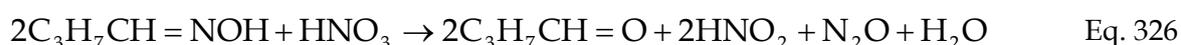
Pour se rapprocher enfin au maximum d'un système d'extraction réel, les phases organiques étudiées précédemment ont été prééquilibrées avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> en vue d'une étude de l'acide nitreux et des gaz de radiolyse produits.

#### 3.3.1 Production d'acide nitreux

La formation de HNO<sub>2</sub> dans des phases organiques TBP 30 % vol. / dodécane prééquilibrées avec l'acide nitrique en présence de butyraldoxime peut être suivie en utilisant un dosage direct par spectrophotométrie à partir de la bande d'absorption à 374 nm de l'acide nitreux.

Une première observation a permis de constater qu'une solution mère de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique, non irradiée, contient une grande quantité d'acide nitreux après quelques heures (Fig. 81)

Cette formation d'acide nitreux résulte d'une décomposition chimique de la molécule de butyraldoxime dans le milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> (Eq. 326).



La Fig. 82 donne la cinétique de formation de HNO<sub>2</sub> dans une solution 30 % vol TBP / Dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4M, non irradiée.

La Fig. 82 met en évidence deux phases dans la production de HNO<sub>2</sub>. Durant la première phase d'une durée de 25 à 30 min, aucune production d'acide nitreux n'est mesurée. Dans la deuxième phase, à partir de 30 min, une augmentation rapide de la concentration d'acide nitreux est observée. Une telle évolution est typique d'une réaction auto-catalytique.

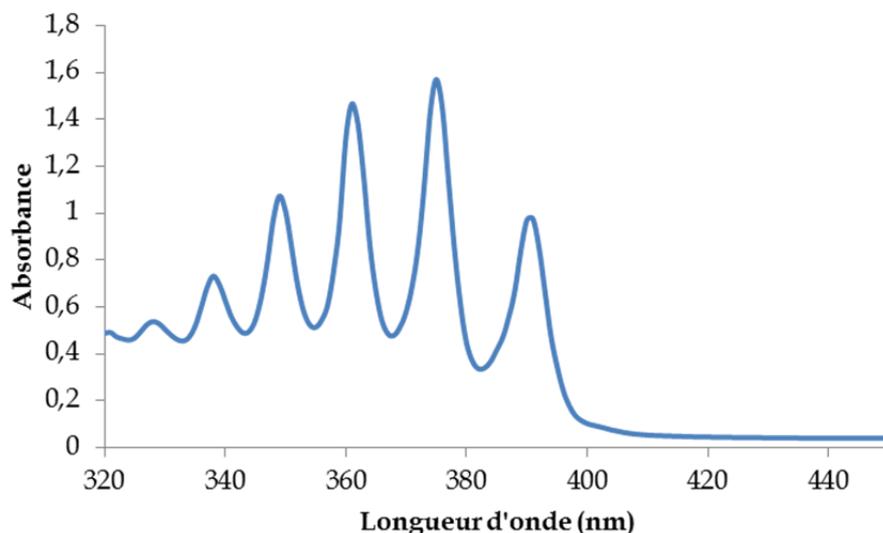


Fig. 81 : Spectre de la solution de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique quelques heures après sa préparation.

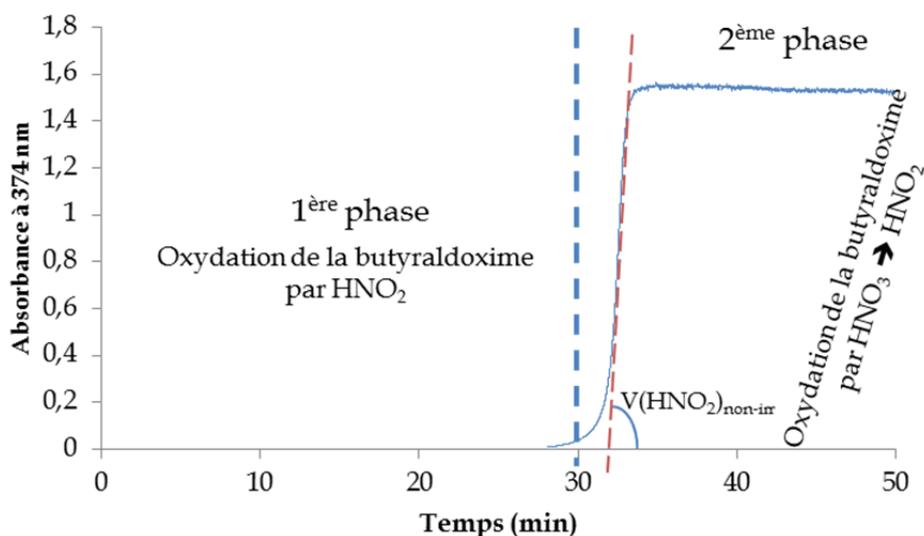
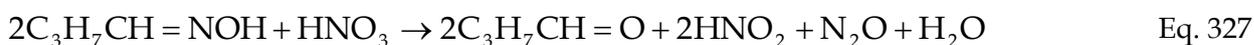


Fig. 82 : Evolution de l'absorbance à 374 nm d'une solution de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>.

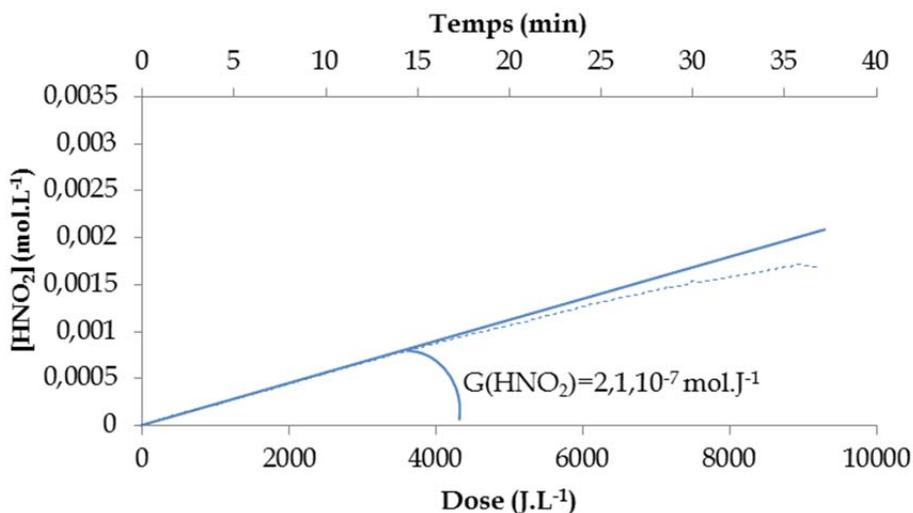
En milieu acide nitrique à forte concentration ( $[\text{HNO}_3] > 3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la butyraldoxime est oxydée par l'acide nitrique suivant le schéma réactionnel suivant (Eq. 327-Eq. 329) : [60]





La première réaction (Eq. 327) est lente et présente une période d'induction, alors que la seconde réaction (Eq. 328) est rapide. Les données cinétiques de la littérature à ce sujet ne sont toutefois pas précises. Dans le cas de l'acétaldoxime en milieu acide nitrique,  $k_{30}=1,3.10^{-8} \text{ L}^{18}.\text{mol}^{-18}.\text{min}^{-1}$  à  $35,5^\circ\text{C}$ , l'ordre partiel de réaction par rapport à  $\text{HNO}_3$  dépendant de la concentration d'acide nitreux et de la température [60]. La constante cinétique de la réaction (Eq. 328) est égale à  $k_{31}=24 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$  lorsque  $[\text{HNO}_3] \leq 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Au-delà de cette concentration la loi cinétique est mal définie.

A la suite de cette période d'induction (Fig. 82), la concentration de  $\text{HNO}_2$  augmente rapidement jusqu'à atteindre une concentration correspondant à la consommation totale de la butyraldoxime. Ainsi, après un certain temps d'induction la réaction d'oxydation de la butyraldoxime par l'acide nitrique catalysée par  $\text{HNO}_2$  a lieu et conduit à une augmentation rapide de la concentration d'acide nitreux pour atteindre une valeur maximale :  $[\text{HNO}_2]_{\text{max}}=0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il y a formation de plus de  $\text{HNO}_2$  que la quantité attendue par la stoechiométrie de la réaction (Eq. 329). En effet une molécule d'acide nitreux est attendue pour trois molécules de butyraldoxime consommées soit  $[\text{HNO}_2]_{\text{max}} \sim 3,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Aucune donnée de la littérature ne se réfère à cette réaction en milieu organique, il est donc probable que le mécanisme de réaction fasse intervenir des espèces intermédiaires modifiant la stoechiométrie de réaction. La vitesse d'accumulation de  $\text{HNO}_2$  a été mesurée à partir de la Fig. 82 :  $v(\text{HNO}_2)=1,7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .



**Fig. 83 : Accumulation de  $\text{HNO}_2$  par irradiation de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$ ,  $D=260 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )**

Il convient ensuite de s'intéresser à l'influence de l'irradiation sur la production d'acide nitreux. La Fig. 83 illustre l'accumulation de  $\text{HNO}_2$  par irradiation d'un système TBP 30% vol./ en milieu dodécane prééquilibré  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup> ne contenant pas de butyraldoxime.

Dans ce cas, une seule phase de production d'acide nitreux est observée. L'acide nitreux s'accumule de façon proportionnelle à la dose déposée, donc la de formation de  $\text{HNO}_2$  suit une loi cinétique d'ordre zéro. Lors de l'expérience sans irradiation, il n'y avait pas de formation d'acide nitreux aux temps courts (Fig. 82). La production d'acide nitreux par irradiation d'une solution de TBP 30% vol./ dodécane est donc contrôlée par la radiolyse de l'acide nitrique extrait en phase organique. Le rendement radiolytique associé est  $G(\text{HNO}_2)=2,1.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Dans le TBP 30% vol./dodécane prééquilibré avec  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>, la concentration d'acide nitrique extraite est égale à  $[\text{HNO}_3]=0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  [61]. Or, en milieu acide nitrique, il a été montré que le rendement radiolytique de production de  $\text{HNO}_2$  est tel que  $G(\text{HNO}_2)=2,5.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  [62]. Ce rendement est très proche de celui déterminé en milieu TBP 30% vol./dodécane prééquilibré avec  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>.

La Fig. 84 représente l'évolution de la concentration d'acide nitreux formé par irradiation d'une solution de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> comprenant 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de butyraldoxime.

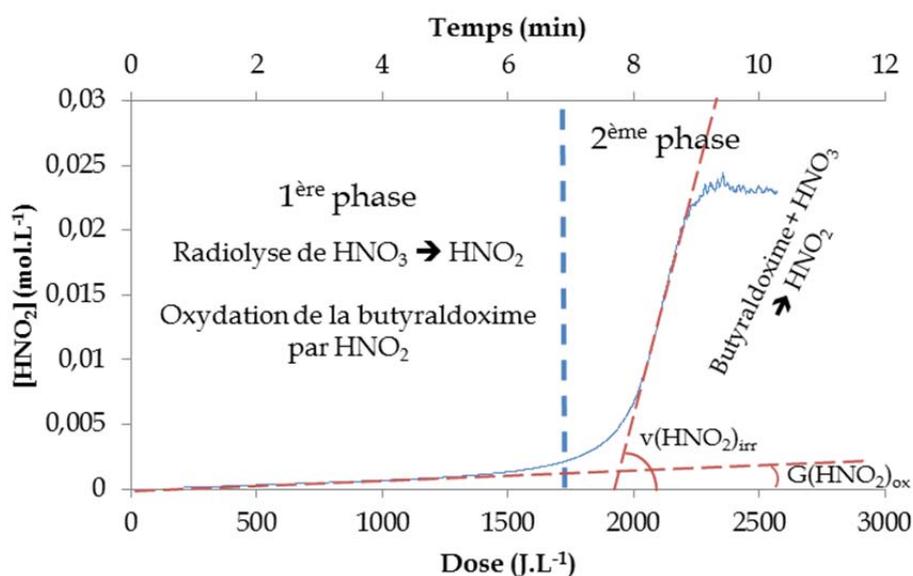


Fig. 84 : Suivi de la production d'acide nitreux par irradiation de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane ( $E_\alpha=9,4 \text{ MeV}$ ,  $D=260 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'examen de la Fig. 84 fait ressortir deux phases de formation de  $\text{HNO}_2$  lors de l'irradiation de butyraldoxime 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec  $\text{HNO}_3$  4 mol.L<sup>-1</sup>. Pour des doses inférieures à 1800 J.L<sup>-1</sup> ( $t \leq 7 \text{ min}$ ), l'accumulation d'acide nitreux se fait de façon lente et proportionnelle à la dose absorbée en solution. Le rendement de production d'acide nitreux sur cette première phase est  $G(\text{HNO}_2)=6,8.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Ce rendement est supérieur au rendement de formation de  $\text{HNO}_2$  déterminé à partir de l'expérience sans oxime ( $G(\text{HNO}_2)=2,1.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ). Ainsi, la formation d'acide nitreux en phase organique prééquilibrée sous irradiation en présence de butyraldoxime n'est pas uniquement due à la radiolyse de  $\text{HNO}_3$  dans le milieu, mais également à une réaction chimique impliquant la butyraldoxime.

Pour des doses supérieures à  $1800 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , la production de  $\text{HNO}_2$  est très nettement accélérée jusqu'à atteindre un maximum à  $0,023 \text{ mol.L}^{-1}$ . La Fig. 84 permet de déterminer la vitesse de production de  $\text{HNO}_2$  sur le deuxième régime :  $v(\text{HNO}_2)_{\text{irr}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Il ne s'agit pas d'une valeur de rendement radiolytique car les mécanismes associés sont essentiellement des processus chimiques et non radiolytiques.

Le Tab. 50 résume les caractéristiques des courbes de production d'acide nitreux pour les différentes conditions explorées.

Conditions opératoires		$G(\text{HNO}_2)$ 1 <sup>ère</sup> phase ( $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ )	$v(\text{HNO}_2)$ 2 <sup>ème</sup> phase ( $\text{mol.J}^{-1}$ )	$[\text{HNO}_2]_{\text{max}}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
Irradiation	Présence de butyraldoxime			
Non	Oui	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,020
Oui	Non	2,1	-	-
Oui	Oui	6,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,023

Tab. 50 : Caractéristiques des courbes de production d'acide nitreux en milieu TBP 30% vol./ dodécane selon les conditions opératoires.

La vitesse de formation de  $\text{HNO}_2$  sur le front de réaction du second régime (Fig. 84 et Fig. 82) varie peu avec l'irradiation de l'échantillon (Tab. 50). Cela renforce alors le fait que la forte production de  $\text{HNO}_2$  sur le second régime de formation est essentiellement liée à des phénomènes chimiques.

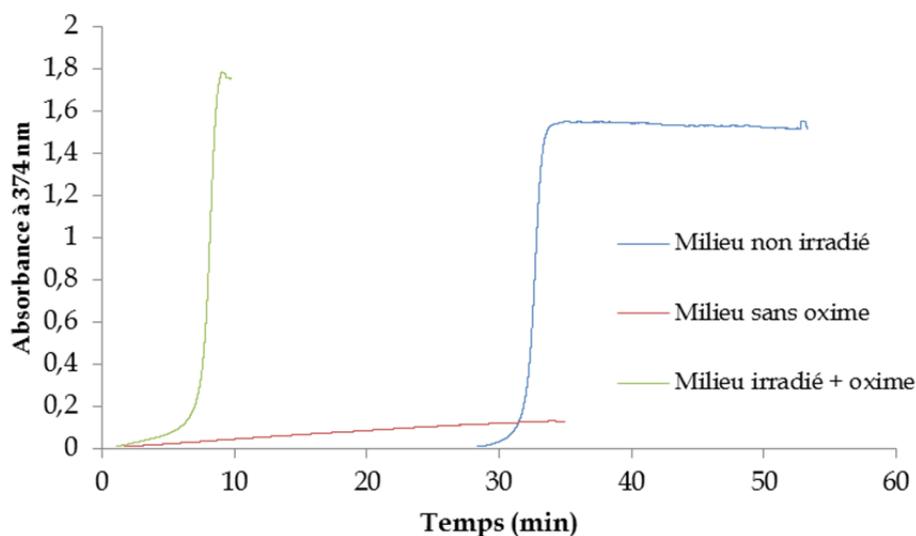


Fig. 85 : Comparaison de la formation d'acide nitreux en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  selon les conditions expérimentales (présence de butyraldoxime ou non - irradiation à  $9,4 \text{ MeV}$  et  $260 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ou non)

Il est intéressant de replacer les trois expériences précédentes sur une même échelle de temps (Fig. 85). Il apparaît que le temps d'induction de la réaction entre l'acide nitrique et la butyraldoxime est fortement diminué lorsque le système est soumis à irradiation. En effet, la quantité d'acide nitreux nécessaire à enclencher le processus chimique d'auto-catalyse (Eq. 330-Eq. 331) est accumulée plus rapidement sous rayonnement de par la radiolyse de l'acide nitrique présent dans la solution.

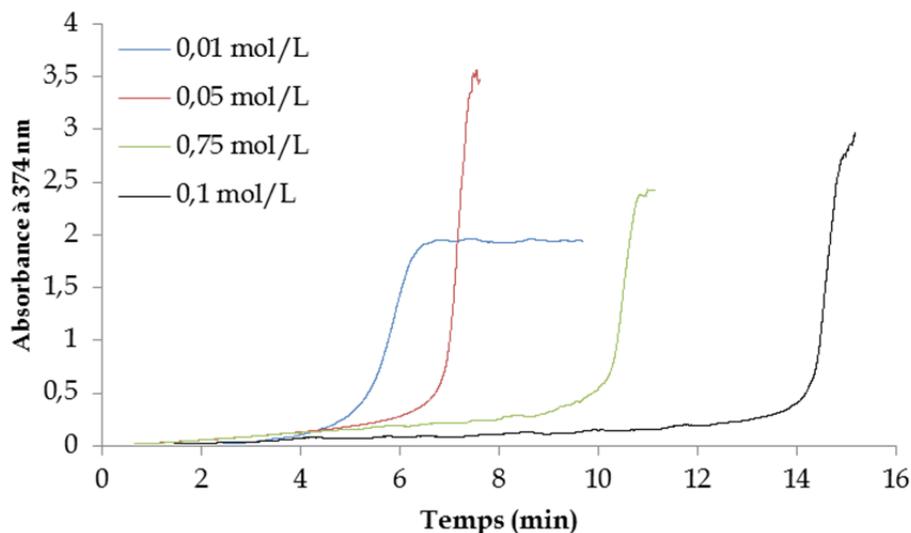
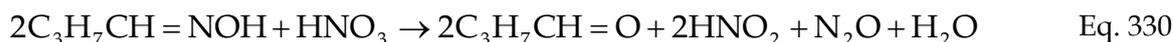


Fig. 86 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur la production d'acide nitreux sous irradiation d'un mélange de butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré à l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>. (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=810 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

De plus, la concentration de butyraldoxime a une influence sur la production de HNO<sub>2</sub> sous irradiation dans ces phases organiques prééquilibrées (Fig. 86). La période d'induction de la réaction dépend de la concentration d'oxime dans le milieu (Tab. 51). Ainsi, plus la concentration d'oxime est élevée, plus la période d'induction est longue. La Fig. 86 est cohérente avec un mécanisme auto-catalytique. Il est nécessaire d'accumuler une certaine quantité d'acide nitreux pour démarrer la réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitrique. Il faut alors d'autant plus d'acide nitreux que la concentration de butyraldoxime est élevée. La période d'induction de la réaction (Eq. 330) est alors d'autant plus longue.

Concentration de butyraldoxime (mol.L <sup>-1</sup> )	Durée de la période d'induction (min)
0,01	5
0,05	6,5
0,075	10
0,1	14

Tab. 51 : Période d'induction de la réaction d'oxydation de la butyraldoxime par l'acide nitrique pour différentes concentrations de butyraldoxime.

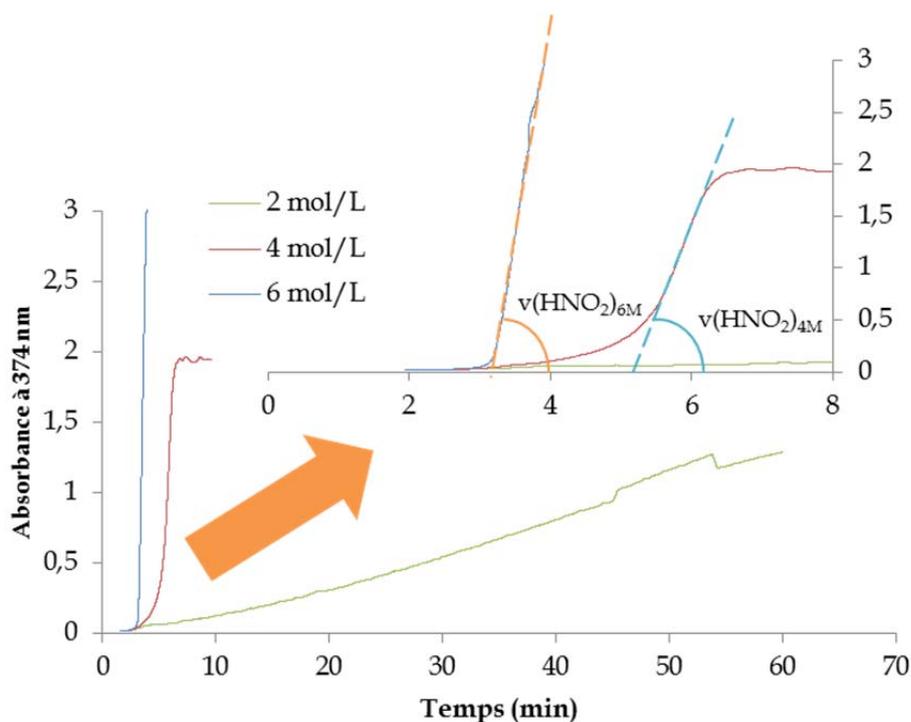
Enfin, l'influence de la concentration d'acide nitrique de la phase aqueuse utilisée pour prééquilibrer la solution de TBP 30 % vol / dodécane sur la période d'induction est représenté Fig. 87. Pour une acidité plus élevée que celle qui a été prise en compte jusqu'à présent, le temps d'induction diminue, de 5 min pour [HNO<sub>3</sub>]=4 mol.L<sup>-1</sup> à 3 min pour [HNO<sub>3</sub>]=6 mol.L<sup>-1</sup>. Une concentration d'acide nitrique plus élevée conduit à une production radiolytique d'acide nitreux plus importante lors de la première phase de la réaction. La

quantité d'acide nitreux nécessaire au déclenchement de la réaction auto-catalytique est donc atteinte plus rapidement.

Par ailleurs, la vitesse de production de  $\text{HNO}_2$  résultant de la réaction  $\text{HNO}_3$  - butyraldoxime est augmentée :

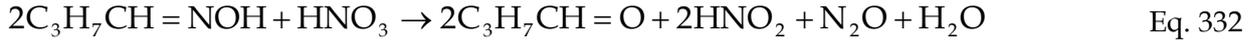
- $v(\text{HNO}_2)_{4\text{M}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  dans le cas où le système est prééquilibré avec de l'acide nitrique à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- $v(\text{HNO}_2)_{6\text{M}} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  dans le cas où le système est prééquilibré avec de l'acide nitrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Cela signifie que la vitesse de réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitrique augmente fortement avec la concentration d'acide nitrique en phase organique. Cependant, pour une concentration d'acide nitrique égale à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , le deuxième régime de production d'acide nitreux n'est pas observé sur une durée totale d'expérience de 1h. Il est donc beaucoup plus long d'accumuler la concentration d'acide nitreux nécessaire à l'enclenchement de la réaction entre l'acide nitrique et la butyraldoxime.



**Fig. 87 : Influence de la concentration d'acide nitrique utilisé pour prééquilibrer la phase organique sur la formation d'acide nitreux sous irradiation d'un système TBP 30% vol./ dodécane en présence de butyraldoxime  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $E_\alpha = 9,4 \text{ MeV}$ ,  $D = 810 \text{ J.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).**

En résumé, l'acide nitrique oxyde la butyraldoxime de façon auto-catalytique (Eq. 332-Eq. 334) en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec  $\text{HNO}_3$  tel que  $[\text{HNO}_3] \geq 4 \text{ mol.L}^{-1}$  en absence d'irradiation. En présence d'irradiation, de l'acide nitreux est formé dans le milieu par radiolyse de l'acide nitrique. Dans ce cas, le temps d'induction de la réaction (Eq. 332) est diminué.



Pour confirmer ces résultats, il convient de s'intéresser à la production de gaz de radiolyse par irradiation de phases organiques TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec HNO<sub>3</sub>.

### 3.3.2 Production de gaz

La production de dihydrogène sous irradiation dans le milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> a été suivie. La Fig. 88 compare les variations de la concentration de H<sub>2</sub> en fonction de la dose déposée en solution obtenues par irradiation de trois solutions :

- i) TBP 30 % vol / dodécane
- ii) TBP 30 % vol / dodécane prééquilibré avec HNO<sub>3</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup>
- iii) TBP 30 % vol / dodécane prééquilibré avec HNO<sub>3</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> en présence de butyraldoxime

Les rendements radiolytiques de formation de H<sub>2</sub> déterminés à partir de la Fig. 88 sont donnés dans le Tab. 52 :

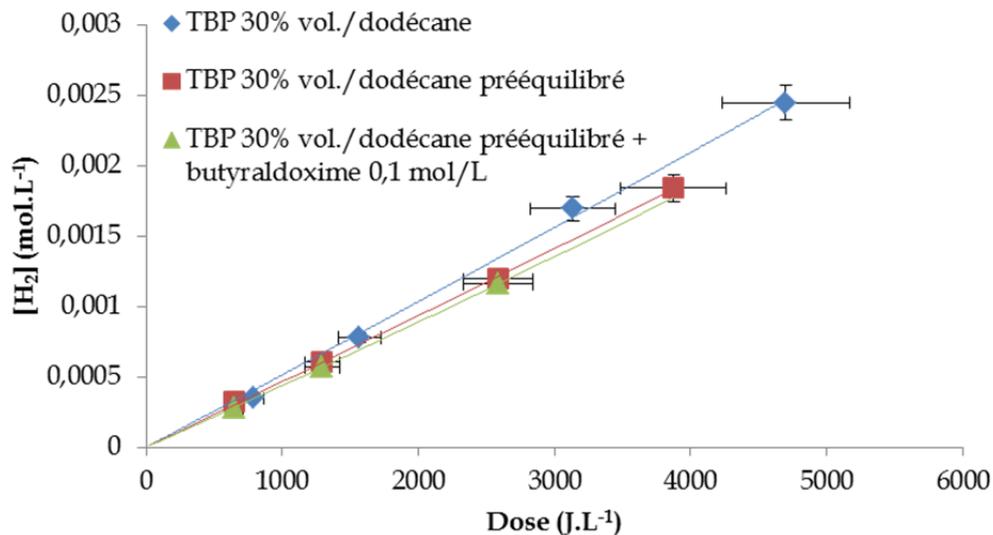


Fig. 88 : Influence du prééquilibrage de la phase organique sur l'accumulation de dihydrogène par irradiation (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'analyse de ces résultats montre que le rendement de H<sub>2</sub> n'est que peu affecté par la présence de HNO<sub>3</sub> en phase organique. En phase aqueuse, la présence d'acide nitrique induit une très forte diminution du rendement de dihydrogène (Cf. Chapitre 4 - § 3.3.1). Dans les solutions aqueuses d'acide nitrique, les ions nitrates agissent comme scavengers des radicaux H<sup>•</sup>, précurseurs de H<sub>2</sub>. En phase organique, HNO<sub>3</sub> est solvaté par le TBP, et n'existe par conséquent pas sous forme ionique dissociée (H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Les résultats concernant la

production de dihydrogène en milieu TBP 30% vol./dodécane indiquent donc que la molécule de HNO<sub>3</sub> solvatée par le TBP ne réagit pas comme scavenger de radicaux H°. Par ailleurs, la présence de HNO<sub>3</sub> ne modifie pas le mécanisme de formation de H<sub>2</sub> par transfert d'énergie.

Milieu	G(H <sub>2</sub> ) (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )
TBP 30% vol./ dodécane	5,1 ± 0,5
TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré HNO <sub>3</sub> 4 mol.L <sup>-1</sup>	4,6 ± 0,5
Butyraldoxime 10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> - TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré HNO <sub>3</sub> 4 mol.L <sup>-1</sup>	4,3 ± 0,4

Tab. 52 : Rendements de formation de dihydrogène par irradiation de phases organiques TBP 30% vol./ dodécane.

Le rendement G(H<sub>2</sub>) en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> est égal à G(H<sub>2</sub>)=(4,6 ± 0,5).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. Lorsque de la butyraldoxime est ajoutée au milieu, le rendement reste stable égal à G(H<sub>2</sub>)=(4,3 ± 0,4).10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. La présence de butyraldoxime n'influence donc pas la production de H<sub>2</sub> dans les phases organiques prééquilibrées.

La formation de protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O dans les solutions de TBP 30% vol./dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> a été mise en évidence. Ce composé gazeux n'est pas formé lors de l'irradiation des phases organiques non prééquilibrées. Il provient donc nécessairement de la présence d'acide nitrique dans le milieu. Cependant, l'allure des courbes de formation de N<sub>2</sub>O n'a pas permis de déterminer un rendement de production. La quantité de protoxyde d'azote analysée reste très faible (inférieure à quelques 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

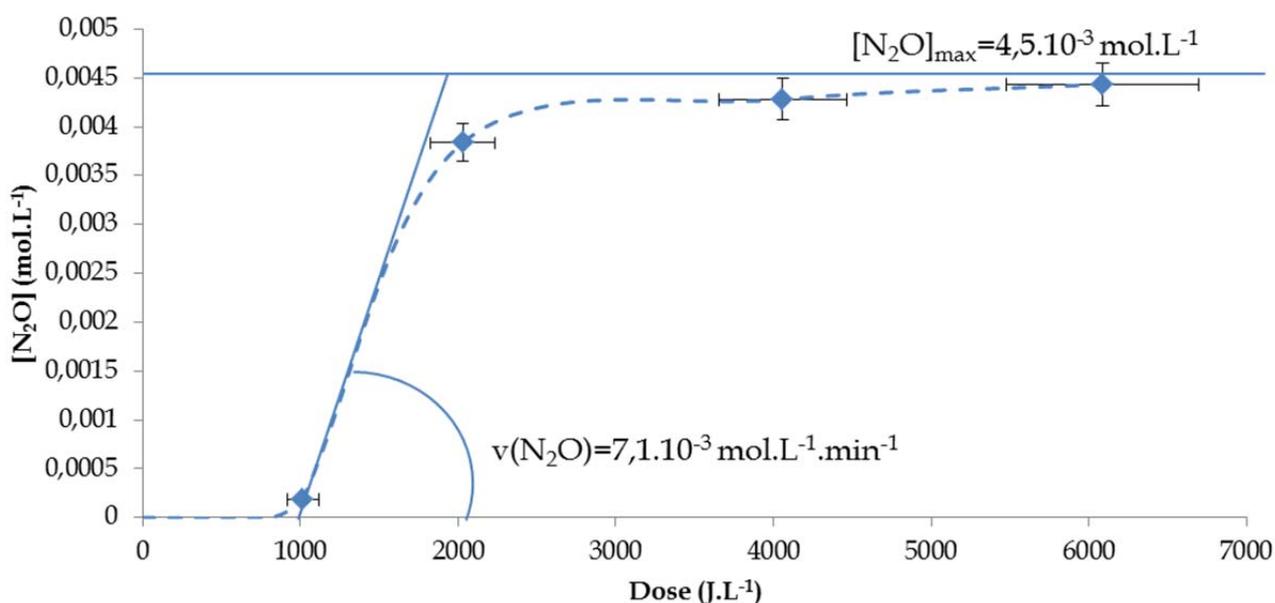
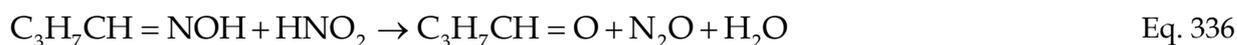
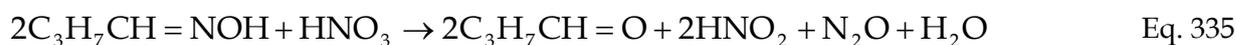


Fig. 89 : Production de protoxyde d'azote par irradiation d'une solution de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré à l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>, contenant 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> de butyraldoxime (E<sub>α</sub>=9,4 MeV, D=2000 J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

En revanche, une production importante de N<sub>2</sub>O a été mise en évidence lors de l'irradiation de solutions organiques de TBP 30% / dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique

4 mol.L<sup>-1</sup> contenant de la butyraldoxime à une concentration de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. (Fig. 89). La quantité de protoxyde d'azote produite atteint une concentration de 4,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> lors d'une irradiation pour une dose déposée de quelques milliers de J.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

Cette très forte production de protoxyde d'azote confirme que la butyraldoxime réagit avec l'acide nitreux formé par la radiolyse de l'acide nitrique [60] : (Eq. 335-Eq. 337)



L'allure de la courbe de production de N<sub>2</sub>O en fonction de la dose confirme également le mécanisme auto-catalytique d'oxydation de la butyraldoxime par l'acide nitrique. Elle montre qu'une dose minimale déposée en solution doit être atteinte avant d'observer la formation quantitative de N<sub>2</sub>O. Ce comportement est caractéristique de réactions auto-catalytiques. De plus, dès lors que la dose limite est atteinte, la vitesse de production de N<sub>2</sub>O est extrêmement forte :  $v(\text{N}_2\text{O}) = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le bilan de la réaction d'oxydation de la butyraldoxime (Eq. 337) indique que la concentration de N<sub>2</sub>O formé devrait être égale aux deux tiers de la concentration de butyraldoxime. Ici, il y a donc dix fois moins de N<sub>2</sub>O formé que ce qui était attendu. Il convient de noter que le mécanisme proposé a été décrit en milieu acide nitrique. Dans le cadre de cette étude, les conditions sont complètement différentes. Cela implique que la stoechiométrie de réaction peut différer de ce qui a été proposé. De plus le N<sub>2</sub>O formé peut être consommé par des réactions secondaires, notamment par capture d'électrons.

Une autre observation vient consolider le fait que la butyraldoxime réagisse avec HNO<sub>2</sub>. En effet, du butanal a été observé, et ce, uniquement lors de l'irradiation de phases organiques prééquilibrées avec de l'acide nitrique. La formation de butanal n'a cependant été mise en évidence que de façon qualitative.

La dégradation totale de la butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup> sous rayonnement est ainsi due essentiellement à la réaction entre la butyraldoxime et l'acide nitreux formé par radiolyse de HNO<sub>3</sub> dans ces phases.

## 4 Conclusion

Le comportement de la butyraldoxime sous rayonnement en phase organique a été caractérisé d'une part en déterminant le rendement de dégradation de la butyraldoxime et, d'autre part, en déterminant les rendements de formation de quelques produits de dégradation gazeux. La butyraldoxime a montré une bonne stabilité dans les milieux dodécane et TBP 30% vol./ dodécane vis-à-vis d'une irradiation sous faisceau d'hélium. Le rendement radiolytique de dégradation de la butyraldoxime dans les conditions mises en œuvre vaut  $G(\text{-butyraldoxime})=0,3.10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . L'énergie de la particule incidente ne semble pas affecter ce rendement de dégradation. De même, la présence de TBP dans le milieu n'affecte pas  $G(\text{-butyraldoxime})$ . L'effet du rayonnement ionisant sur la butyraldoxime en phase organique procède par un transfert depuis les molécules de dodécane excitées. La butyraldoxime joue alors un rôle de protecteur du dodécane, ce qui se traduit par la diminution nette du rendement de formation de dihydrogène et de méthane en présence de butyraldoxime. L'analyse des autres hydrocarbures légers n'a en revanche pas permis de déceler de différence entre les rendements en milieu dodécane et les rendements en milieu dodécane – butyraldoxime. Le TBP joue un rôle similaire vis-à-vis du dodécane en agissant comme protecteur du solvant.

Par ailleurs, il s'est avéré que la butyraldoxime est très peu stable chimiquement en milieu TBP 30% vol./ dodécane dès lors que cette phase est prééquilibrée avec de l'acide nitrique. La butyraldoxime est oxydée par l'acide nitreux et l'acide nitrique présents dans le milieu selon une réaction auto-catalytique pour former du butanal et du protoxyde d'azote. Des expériences de suivi in-situ de l'acide nitreux sous irradiation de solution de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrées avec de l'acide nitrique ont montré que l'effet du rayonnement se traduit par une diminution de la période d'induction du processus d'oxydation chimique de la butyraldoxime. La dégradation de la butyraldoxime dans des solutions TBP 30% vol. / dodécane prééquilibrées avec de l'acide nitrique se trouve donc accélérée sous l'effet d'un rayonnement ionisant.

Du point de vue du procédé de retraitement du combustible nucléaire irradié, la bonne stabilité de la butyraldoxime en phase organique est a priori un avantage. Aucun composé chimique gênant n'est formé en quantité importante à l'échelle de temps des travaux présentés dans cette étude. Cependant, la faible dégradation de la butyraldoxime a rendu difficile l'identification des produits de dégradation propres à cette molécule sous rayonnement alpha en milieu organique compte-tenu des moyens analytiques mis en œuvre. Sur des temps plus longs, sur la seule base de cette étude, l'accumulation de produits de dégradation problématiques ne peut être totalement exclue. Par ailleurs, la formation d'acide nitreux de manière auto-catalytique dans les phases TBP 30 % vol. / dodécane prééquilibrées avec l'acide nitrique peut s'avérer gênante car elle peut induire une difficulté à stabiliser  $\text{Pu}^{+III}$  et  $\text{U}^{+IV}$  lors de la séparation U/Pu.

Plusieurs axes de travail peuvent alors être dégagés pour poursuivre l'étude de la dégradation de la butyraldoxime. Dans un premier temps, il est nécessaire d'accumuler des doses beaucoup plus importantes pour permettre l'identification et la quantification de

produits de dégradation spécifiques à la butyraldoxime. Des essais d'irradiation gamma à quelques MGy sont avant tout à prévoir pour identifier ces produits. Des données complémentaires sont également à acquérir sur l'acidité de la phase organique nécessaire pour déclencher l'oxydation auto-catalytique de la butyraldoxime par  $\text{HNO}_2$ . Ainsi, il convient d'effectuer des expériences d'accumulation de  $\text{HNO}_2$  avec et sans irradiation pour des concentrations de prééquilibre variant de 1 à 4 mol.L<sup>-1</sup>.

## 5 Références

1. J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry* (John Wiley and Sons Inc., New York, NY (USA), 1990).
2. J. A. LaVerne, Z. Chang, and M. S. Araos, *Rad. Phys. Chem.* **60**, 253 (2001).
3. J. P. Manion and M. Burton, *J. Phys. Chem.* **56**, 560 (1952).
4. Y. S. Soebianto, Y. Katsumura, K. Ishigure, J. Kubo, and T. Koizumi, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C* **40**, 451 (1992).
5. M. Burton and S. Lipsky, *J. Phys. Chem.* **61**, 1461 (1957).
6. L. Nian-Yun, *Rad. Phys. Chem.* **19**, 89 (1982).
7. P. Ausloos, *Rad. Phys. Chem.* **20**, 87 (1982).
8. S. Tabuse, Y. Izumi, T. Kojima, Y. Yoshida, T. Kozawa, M. Miki, and S. Tagawa, *Rad. Phys. Chem.* **62**, 179 (2001).
9. B. J. Mincher, G. Modolo, and S. P. Mezyk, *Solvent. Extr. Ion Exch.* **27**, 1 (2009).
10. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 117 (1962).
11. J. Kollar, G. Foldiak, and L. Wojnarovits, *Radiochem. Radioanal. Lett* **31**, 147 (1977).
12. E. A. Cherniak, E. Collinson, and F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1408 (1964).
13. J. Weiss and C. H. Collins, *Radiat. Res.* **28**, 1 (1966).
14. D. Verdin, *J. Phys. Chem.* **67**, 1263 (1963).
15. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritari, and A. Y. Shil'nikov, *Kerntechnik* **55**, 133 (1990).
16. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, R. I. Lyubtsev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritari, and A. Y. Shil'nikov, *Sov. Radiochem.* **29**, (1988).
17. V. M. Adamov, V. I. Andreev, B. N. Belyaev, G. S. Markov, M. S. Polyakov, A. E. Ritori, and A. Y. Shipol'nikov, *Radiokhimiya* **34**, 189 (1992).
18. A. V. Bellido and M. N. Rubenich, *Radiochim. Acta* **36**, 61 (1984).
19. L. L. Burger, in *Progress In Nuclear Energy* (Pergamon Press New York, 1958), p. 307.
20. L. L. Burger and E. D. McClanahan, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 153 (1958).
21. J. Canva and M. Pages, *Radiochim. Acta* **4**, 88 (1965).
22. G. F. Egorov, O. P. Afanas'ev, B. Y. Zilberman, and M. N. Makarychev-Mikhailov, *Radiochemistry* **44**, 151 (2002).
23. J. P. Holland, J. F. Merklin, and J. Razvi, *Nucl. Instrum. Meth.* **153**, 589 (1978).
24. T. Ishihara, T. Tsujino, and Y. Yamamoto, *J. Atomic Energy Soc. Japan* **Vol: 2**, (1960).
25. J. C. Neace, *Separ. Sci. Technol.* **18**, 1581 (1983).

26. Z. Nowak and M. Nowak, *Radiochem. Radioa. Let.* **38**, 377 (1979).
27. Z. Nowak, *Nukleonika* **22**, 155 (1977).
28. J. Razvi and J. F. Merklin, *Nucl. Instrum. Meth.* **169**, 223 (1980).
29. T. Tsujino and T. Ishihara, *J. Nucl. Sci. Technol.* **3**, 144 (1966).
30. M. Burton, *J. Phys. Chem.* **51**, 611 (1947).
31. M. Burton, *J. Phys. Chem.* **51**, 786 (1947).
32. M. Burton and W. N. Patrick, *J. Phys. Chem.* **58**, 421 (1954).
33. M. Hamashima, M. P. Reddy, and M. Burton, *J. Phys. Chem.* **62**, 246 (1958).
34. M. Hamashima, M. P. Reddy, and M. Burton, *J. Phys. Chem.* **62**, 246 (1958).
35. S. C. Lind and D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2335 (1926).
36. C. S. Schoepfle and C. H. Fellows, *Ind. Eng. Chem.* **23**, 1396 (1931).
37. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **62**, 15 (1958).
38. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **61**, 1466 (1957).
39. H. A. Dewhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5607 (1958).
40. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **63**, 813 (1959).
41. H. A. Dewhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1050 (1961).
42. H. A. Dewhurst and R. H. Schuler, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3210 (1959).
43. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 2132 (1962).
44. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **64**, 1623 (1960).
45. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 1611 (1962).
46. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **65**, 101 (1961).
47. T. J. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **66**, 291 (1962).
48. L. Wojnarovits and G. Foldiak, *Radiochem. Radioa. Let.* **23**, 343 (1975).
49. L. Wojnarovits and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem.* **99**, 3168 (1995).
50. L. Wojnarovits and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem.* **98**, 8014 (1994).
51. L. Wojnarovits and J. A. LaVerne, *J. Radioanal Nucl Chem* **232**, 19 (1998).
52. L. Wojnarovits and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem.* **99**, 11292 (1995).
53. G. Cserep and G. Foldiak, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **83**, 171 (1974).
54. G. Cserep and G. Foldiak, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **83**, 185 (1974).
55. G. Földiák, *Rad. Phys. Chem.* **16**, 451 (1980).
56. G. Földiák, *Rad. Phys. Chem.* **11**, 267 (1978).
57. G. Földiák, I. György, and L. Wojnárovits, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 575 (1976).

58. I. Šístek, Collect. Czech. Chem. C. **35**, 2849 (1970).
59. S. Rappoport and T. Gäumann, Helv. Chim. Acta **56**, 531 (1973).
60. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, J. Nucl. Sci. Technol. **Suppl. 3**, 878 (2002).
61. W. J. Davis, Nucl. Sci. Eng. **14**, 159 (1962).
62. G. Garaix, L. Venault, A. Costagliola, J. Maurin, M. Guigue, R. Omnee, G. Blain, J. Vandendorre, M. Fattahi, N. Vigier, and P. Moisy, Rad. Phys. Chem. **106**, 394 (2015).



# Conclusion générale

Dans le cadre de recherches sur la substitution du nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX, la butyraldoxime a été sélectionnée car elle répond aux critères recherchés. En effet cette molécule réagit rapidement avec l'acide nitreux et elle peut être extraite en phase organique pour stabiliser le plutonium (+III) et l'uranium (+IV) de manière efficace. Cependant, au contact des actinides, la butyraldoxime peut subir des phénomènes de radiolyse provoqués par la radioactivité alpha de ces radionucléides.

L'objectif de ce travail était donc dans un premier temps, d'étudier les propriétés réductrices de la butyraldoxime vis-à-vis des actinides. Sur la base des travaux de la littérature, les lois cinétiques de réduction de Pu(+IV) et Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu acide nitrique ont été réexaminées en effectuant une étude paramétrique (concentration d'acide nitrique, concentration d'oxime, force ionique...). La butyraldoxime s'est révélée plus performante que la plupart des réducteurs envisagés comme substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium (dérivés de l'hydrazine et dérivés de l'hydroxylamine notamment). Cependant d'importantes déviations par rapport aux données extraites de la littérature ont été relevées. En particulier, l'ordre partiel de réaction par rapport à  $H^+$  de la réaction de réduction de Pu(+IV) et Np(+VI) est différent de celui répertorié dans les travaux de Koltunov. De même, la réduction du plutonium (+IV) par la butyraldoxime s'est révélée plus rapide d'un ordre de grandeur dans cette étude par rapport aux données publiées. Par ailleurs, la réduction du neptunium (+VI) par la butyraldoxime en phase organique (TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L<sup>-1</sup>) est plus lente qu'en phase aqueuse pour une concentration d'acide nitrique équivalente. La même observation a été effectuée dans la littérature concernant la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime en milieu TBP 100%.

Un important travail reste toutefois à effectuer pour, d'une part comprendre et interpréter les différences observées avec les résultats extraits de la littérature en milieu acide nitrique, et d'autre part, étudier plus en détail la réduction des actinides par la butyraldoxime en phase organique TBP - dodécane. Un facteur clé dans la cinétique de réduction de Pu(+IV) en milieu acide nitrique est vraisemblablement l'isotopie du plutonium. En effet, la radiolyse de l'acide nitrique induite par la radioactivité du plutonium produit de l'acide nitreux, susceptible de ralentir la réduction de Pu(+IV) en Pu(+III). Pour se rapprocher de systèmes réels, l'étude des réactions de réduction des actinides doit également être effectuée dans le cas de mélanges Pu(+IV) - Np(+VI). Il convient également d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de réduction des actinides par la butyraldoxime. En milieu TBP 30% vol./ dodécane, le rôle du TBP sur la réduction de Np(+VI) et Pu(+IV) est mal défini. La détermination de la loi cinétique de réduction de Np(+VI) en présence d'une concentration variable de TBP en milieu dodécane devra donc être menée. Le même travail est alors ensuite à effectuer dans le cas du plutonium (+IV). Enfin, pour rendre compte de l'évolution des performances de la butyraldoxime soumise à une irradiation alpha, il convient d'étudier si les performances de réduction de Pu(+IV) et Np(+VI) et de stabilisation de Pu(+III) sont affectées lorsque la butyraldoxime a été soumise au préalable à des rayonnements ionisants.

Devant l'ampleur du travail à réaliser, il a été choisi de se focaliser dans un premier temps sur la compréhension des mécanismes de dégradation de la butyraldoxime en milieu acide nitrique et TBP 30% vol./ dodécane. Pour s'affranchir de l'interaction chimique des actinides avec la butyraldoxime, il a été choisi d'employer les faisceaux de particules  $^4\text{He}^{2+}$  de deux cyclotrons : celui de l'installation ARRONAX à Nantes ( $E=60,7$  MeV) et celui de l'installation CEMHTI (CNRS) à Orléans ( $E=9,4$  MeV). Cette technique permet ainsi de simuler en partie l'effet de particules alpha du plutonium. En employant un faisceau de particules, il est en effet possible de déposer une quantité d'énergie élevée sur des temps beaucoup plus courts que dans le cas d'une irradiation interne. Cette étude constitue ainsi un travail préliminaire avant de considérer des milieux contenant des actinides.

Les résultats relatifs aux expériences d'irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime en absence d'acide nitrique montrent que la dégradation radiolytique de butyraldoxime reste relativement limitée. Les mécanismes de dégradation radiolytique de la butyraldoxime mettent en jeu des réactions de capture de radicaux  $\text{H}^\circ$  et  $^\circ\text{OH}$  issus de la radiolyse de l'eau, conduisant majoritairement à la formation de radicaux dont les plus stables sont vraisemblablement le radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2^\circ\text{CHCH}=\text{NOH}$  et le radical iminoxy  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NO}^\circ$ . L'analyse de la formation de quelques produits de dégradation confirme ces mécanismes. Ainsi, la présence de butyraldoxime induit une diminution de la production radiolytique de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par rapport aux phases aqueuses ne contenant pas de butyraldoxime, traduisant l'effet scavenger de la butyraldoxime sur les radicaux  $^\circ\text{OH}$ . De même, la présence de butyraldoxime augmente la production radiolytique de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) par rapport aux phases aqueuses ne contenant pas de butyraldoxime. Cette évolution est cohérente avec les réactions de capture d'un atome d'hydrogène de la butyraldoxime par les radicaux  $\text{H}^\circ$ . D'autres produits spécifiques à la radiolyse de la butyraldoxime ont été observés et permettent de confirmer la prédominance des radicaux  $\text{CH}_3\text{CH}_2^\circ\text{CHCH}=\text{NOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NO}^\circ$  comme intermédiaires majoritaires lors de la radiolyse de la butyraldoxime. En effet, le radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2^\circ\text{CHCH}=\text{NOH}$  évolue sous irradiation en captant un radical  $^\circ\text{OH}$  pour former des ions nitrite, et le radical iminoxy évolue également sous irradiation pour former du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et du butanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ). Le butanal n'a toutefois pu être observé que de manière qualitative.

En phase aqueuse d'acide nitrique, l'effet de la radiolyse de l'acide nitrique modifie le comportement radiolytique de la butyraldoxime. A faible concentration d'acide nitrique ( $[\text{HNO}_3]<0,5$  mol.L<sup>-1</sup>), la dégradation radiolytique de la butyraldoxime est plus limitée qu'en milieu aqueux ne contenant pas d'acide nitrique. Un mécanisme de compétition entre les réactions de capture des radicaux issus de la radiolyse de l'eau par les ions nitrate et par la butyraldoxime a été mis en avant. Par ailleurs, la radiolyse de l'acide nitrique produit de l'acide nitreux. A faible concentration d'acide nitrique et en absence d'oxime, le rendement radiolytique de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  issu de la radiolyse de l'eau est supérieur au rendement radiolytique de production de  $\text{HNO}_2$ . L'acide nitreux est donc consommé par le peroxyde d'hydrogène avant de pouvoir réagir avec la butyraldoxime. Lorsque la concentration d'acide nitrique augmente ( $[\text{HNO}_3]>0,5$  mol.L<sup>-1</sup>),  $\text{HNO}_2$  est produit en plus grande quantité que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et s'accumule en solution. La butyraldoxime réagit alors avec  $\text{HNO}_2$  selon un mécanisme auto-catalytique, ce qui se traduit par une augmentation du rendement

radiolytique de dégradation de la butyraldoxime et par l'accumulation rapide de  $\text{HNO}_2$  dans le milieu. Lorsque l'intégralité de la butyraldoxime est consommée,  $\text{HNO}_2$  continue de s'accumuler plus lentement. Cette production est contrôlée par la radiolyse de l'acide nitrique.

La butyraldoxime s'est révélée stable en absence d'acide nitrique extrait en milieu dodécane et TBP 30% vol./ dodécane. Les mécanismes de dégradation mis en jeu sont différents de ceux évoqués en phase aqueuse. Ainsi, la butyraldoxime se dégrade en phase organique par transfert d'énergie et transfert de charge depuis les molécules de dodécane excitées ou ionisées. La butyraldoxime joue alors, de la même façon que le TBP, un rôle de protection du solvant, confirmé par la diminution du rendement radiolytique de production de  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  en présence de butyraldoxime par rapport au milieu dodécane ne contenant pas de butyraldoxime. En milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique cependant, la butyraldoxime est très peu stable chimiquement. La butyraldoxime subit une oxydation auto-catalytique par  $\text{HNO}_2$ . La période d'induction de cette réaction est diminuée sous irradiation suite à la production de  $\text{HNO}_2$  par radiolyse de l'acide nitrique extrait.

L'accent a donc été mis dans cette étude sur la détermination des mécanismes de dégradation de la butyraldoxime dans différents milieux aqueux et organiques à travers la détermination de rendements de dégradation et de formation de certains produits radiolytiques. Ce travail représente une première approche car le comportement sous rayonnement des oximes n'a apparemment jamais fait l'objet de publications. Un travail important reste néanmoins à effectuer pour élucider de façon plus précise les réactions induites par la radiolyse de solutions contenant de la butyraldoxime.

Les mécanismes de dégradation des oximes en phase aqueuse impliquent les radicaux issus de la radiolyse de l'eau. Des expériences de radiolyse pulsée peuvent s'avérer pertinentes pour mesurer les constantes de vitesse de dégradation de la butyraldoxime par les radicaux  $\text{H}^\bullet$ ,  $^\bullet\text{OH}$  et  $e_{\text{aq}}^-$ . Par ailleurs, il convient de rechercher et de quantifier des produits de dégradation spécifiques des oximes. En solution, la dégradation de la butyraldoxime est susceptible de former du butanal, du butyronitrile ou encore des dimères de butyraldoxime lors de l'irradiation de phases aqueuses de butyraldoxime. L'analyse par chromatographie HPLC peut permettre de répondre à ces attentes. En phase organique, il pourrait s'avérer judicieux d'augmenter le taux de butyraldoxime dégradée pour améliorer la sensibilité de l'analyse des produits de dégradation par GC-MS. Des expériences de radiolyse gamma sont à envisager en déposant des doses plus importantes (supérieures à 1 MGy) que ce qui a été fait dans le cadre de cette étude. De plus, des produits potentiels de dégradation gazeux issus de la radiolyse de la butyraldoxime, l'azote  $\text{N}_2$  et les oxydes de carbone ( $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) n'ont pas été suivis dans le cadre de cette étude. Les expériences ont en effet été effectuées sous atmosphère d'air. Il convient donc de refaire les expériences en conditionnant les cellules d'irradiation sous atmosphère d'argon. Par ailleurs, les oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ...) issus de la radiolyse de l'acide nitrique n'ont pas été suivis dans cette étude faute de technique analytique adaptée. Le développement d'une mesure des oxydes d'azote par spectroscopie infra-rouge devrait permettre de répondre à cette problématique. Les résultats ont montré que l'acide nitreux produit par la radiolyse de l'acide nitrique jouait un rôle clé

dans les mécanismes de dégradation de la butyraldoxime. Peu de données précises sont répertoriées concernant la réactivité de la butyraldoxime avec  $\text{HNO}_2$  en absence de rayonnement. En particulier, la cinétique de l'oxydation de la butyraldoxime par  $\text{HNO}_2$  en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique n'est pas décrite dans la littérature. Il convient donc de poursuivre ces travaux en insistant sur l'influence de la concentration d'acide nitrique extrait, de la concentration de TBP, et de la concentration d'acide nitreux présent initialement en solution. Enfin, il est important de mieux comprendre l'influence du TEL de la particule pour permettre d'extrapoler les résultats aux énergies caractéristiques des désintégrations alpha du plutonium. Des tests de vérification seront par la suite à prévoir en boîte à gants sur des solutions contenant des actinides.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse ont permis de mettre en lumière certaines propriétés de la butyraldoxime en solutions aqueuses et organiques. Tout d'abord, d'un point de vue chimique, la rapidité de la réduction de Pu(+IV) et Np(+VI) par la butyraldoxime, en particulier à faible acidité, est un atout pour la séparation des actinides dans le procédé PUREX, en vue d'une substitution du nitrate d'hydrazinium. Cependant, les cinétiques de réduction des actinides en phase organique sont lentes. Par ailleurs, la butyraldoxime s'est révélée stable sous rayonnement dans la majorité des cas. En revanche, en milieu acide nitrique concentré ( $[\text{HNO}_3] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et en milieu organique prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique, la dégradation de la butyraldoxime s'accroît, conduisant à la formation de grandes quantités de  $\text{HNO}_2$ . Cette forte génération d'acide nitreux est certainement le point le plus problématique quant à l'utilisation de la butyraldoxime pour la séparation U-Pu. Toutefois, une compréhension plus complète des mécanismes de formation de  $\text{HNO}_2$  en milieu acide nitrique et en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré par contact avec de l'acide nitrique permettrait certainement de mieux maîtriser les conditions pour éviter de favoriser la production de  $\text{HNO}_2$ .

# Annexe 1 : Interaction rayonnement-matière [1-4]

---

## 1 Particules chargées

L'interaction d'une particule chargée dans la matière se traduit par les deux effets suivants :

- Perte d'énergie de la particule (ralentissement).
- Déviation de la particule par rapport à sa direction incidente.

La proportion de ces deux effets ainsi que les modes d'interaction impliquant ceux-ci dépend de la taille de la particule. Ainsi il convient de séparer les particules chargées en deux classes : les particules chargées légères (électron  $e^-$  et positon  $e^+$ ), et les particules chargées lourdes (muons  $\mu$ , pions  $\pi$ , protons  $p$ ,  $\alpha$ , et ions légers).

### 1.1 Particules chargées lourdes

Les modes d'interaction pour les particules chargées lourdes sont les suivants :

- Collisions avec les électrons du milieu, c'est-à-dire du cortège électronique des atomes composant le milieu. Ce mode d'interaction est le plus probable et induit un ralentissement de la particule incidente. Dans le cas de particules lourdes, la particule ne peut pas être déviée de sa trajectoire par collision avec des électrons car la différence de masse entre ces deux particules est trop grande.
- Diffusion élastique de Rutherford sur les noyaux du milieu. Ce mode d'interaction implique un ralentissement et une déviation de la particule incidente.

Ce sont les deux modes d'interaction largement prépondérants dans le cas de particules chargées lourdes. Cependant, il en existe d'autres :

- Rayonnement de freinage (ou Bremsstrahlung) : Lorsqu'une particule est soumise au champ coulombien d'un noyau, sa trajectoire est déviée, et la perte d'énergie résultante est restituée sous forme de photons au milieu (Fig. 90).
- Emission Cerenkov : Lorsqu'une particule chargée se déplace dans un milieu diélectrique avec une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans ce milieu, un front d'onde électromagnétique est émis le long de sa trajectoire.
- Réactions nucléaires avec les noyaux du milieu, avec absorption de la particule incidente.

Aux énergies non relativistes, la perte d'énergie d'une particule chargée lourde traversant un milieu matériel consiste essentiellement en une succession de phénomènes d'ionisation/excitation des atomes du milieu. Il y a donc transfert d'énergie aux électrons

des cortèges électroniques des atomes. Suivant la valeur de l'énergie cinétique transférée  $\Delta Q$  à l'électron au cours du choc, deux scénarii sont possibles :

- Si  $\Delta Q > \omega_i$ , énergie moyenne d'ionisation du matériau, l'électron est éjecté du cortège électronique et acquiert une énergie cinétique  $T = \Delta Q - \omega_i$ . Par la suite, si  $T > \omega_i$ , l'électron éjecté pourra à son tour induire une ionisation secondaire d'un atome du milieu, et ainsi de suite, créant ainsi un rayon  $\delta$ .
- Si  $\Delta Q < \omega_i$ , l'électron est déplacé sur un état électronique excité.

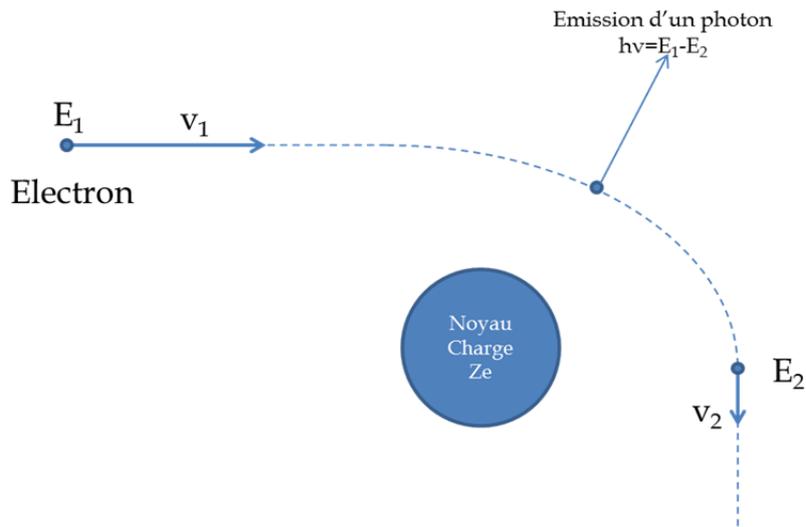


Fig. 90 : Schéma simplifié du rayonnement de freinage associé à la déviation d'un électron par un noyau.

## 1.2 Particules chargées légères

Le comportement des particules chargées légères ( $e^-$  et  $e^+$ ) dans la matière est proche de celui des particules chargées lourdes. Cependant des différences sont à noter car les phénomènes relativistes sont à prendre en compte pour des énergies plus faibles (dès 50 keV contre 350 MeV pour les  $\alpha$ ). De plus la masse des particules chargées légères est la même que celle des particules majoritairement rencontrées dans le milieu, à savoir les électrons des cortèges électroniques des atomes du milieu. Les modes d'interaction de ces particules sont les mêmes que dans le cas des particules à l'exception des réactions nucléaires ; les  $e^-$  et  $e^+$  étant des leptons, ils ne sont en effet pas sensibles à l'interaction forte. Cependant, l'importance relative de ces différents phénomènes n'est pas la même et leur conséquence sur le comportement de la particule incidente diffère :

- Les collisions avec les électrons du milieu (ionisations/excitations) impliquent toujours un ralentissement de la particule, mais également une déviation de celle-ci car la différence de masse avec les électrons rencontrés est nulle.
- Le rayonnement de freinage devient le phénomène prédominant dès lors que l'électron ou le positon possède une énergie de l'ordre de 10-20 MeV ou plus.

La formule de Bethe-Bloch décrivant la perte d'énergie par ionisation se trouve alors modifiée pour prendre en compte les phénomènes suivants :

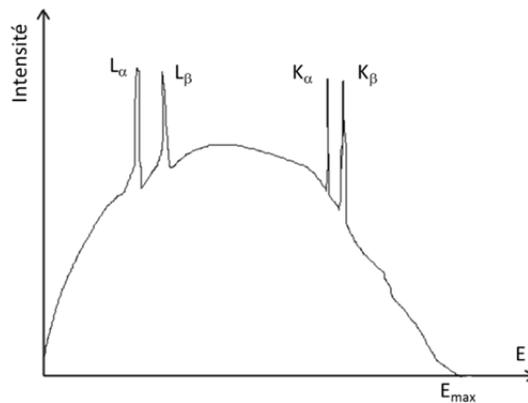
- Le transfert d'énergie est plus important à énergie fixée car les masses des deux particules en interaction sont identiques.
- Le calcul de la formule de Bethe-Bloch dans le cas d'une particule chargée lourde a été effectué en supposant que la trajectoire des particules s'effectuait en ligne droite dans la matière, hypothèse qui n'est ici plus valide.
- Dans le cas des électrons, les deux particules en interaction sont identiques, il y a donc indiscernabilité dans la voie de sortie de la collision des deux particules.

La formule résultante est très complexe, mais les tendances affichées pour l'évolution du TEL avec l'énergie et le parcours dans le cas des particules chargées lourdes restent valides. En revanche, comme indiqué au début de ce paragraphe, les phénomènes d'ionisation/excitation ne sont plus les seuls à influencer la perte d'énergie de la particule traversant la matière. En effet, dans le cas de particules légères, le rayonnement de freinage ralentit considérablement la particule. Un terme additionnel semi-empirique doit donc être ajouté au calcul de la perte d'énergie de la particule pour tenir compte de ce phénomène (Eq. 338) :

$$-\left(\frac{dE}{\rho dx}\right)_{\text{rad}} = 0,307 \frac{\alpha}{\pi} Z^2 \frac{Z(Z+1)}{A} \left(\frac{m_e}{M}\right)^2 \left(\frac{T}{m_e}\right) \ln\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right) \quad \text{Eq. 338}$$

où  $\alpha=1/137$  est appelé constante de structure fine. L'influence des différents termes peut être analysée de la façon suivante :

- La perte d'énergie augmente avec  $Z(Z+1)$  et sera donc d'autant plus importante que le matériau traversé par la particule sera lourd.
- A l'inverse des collisions avec les électrons du milieu, la perte d'énergie par rayonnement de freinage est proportionnelle à l'énergie cinétique  $T$  de la particule incidente. Cela explique la prépondérance de ce phénomène à partir de quelques MeV.



**Fig. 91 : Schéma du spectre d'émission d'un tube à rayons X.**

Une autre particularité du Bremsstrahlung est que toute l'énergie émise par ce mode d'interaction peut être évacuée par un ou deux photons, à l'inverse de la perte d'énergie par

collision qui est quasi-continue. Cela explique notamment les spectres d'émission caractéristiques des tubes à rayons X (RX) (Fig. 91). Un tube à RX est un dispositif permettant, en faisant circuler un courant électrique entre une cathode et une anticathode cible. L'interaction entre les électrons accélérés par le champ électrique et les atomes de l'anticathode produit des rayons X. La base du spectre d'émission d'un tube à rayons X est constituée d'un fond continu correspondant à l'interaction par rayonnement de freinage des électrons avec les noyaux du milieu. Il y a ainsi une distribution statistique de l'énergie des photons X. Il existe également une structure fine de raies sur le spectre provenant de l'interaction électron-électron. En effet, celle-ci provient de l'expulsion d'un électron d'une couche interne de l'atome. Dans ce cas, un réarrangement se produit induisant l'émission d'un photon d'énergie caractéristique (Fig. 92). Cependant, dans certains cas, le dégagement d'énergie dû à la réorganisation des cortèges électroniques par conversion interne peut être absorbé par un électron des couches électroniques plus lointaines qui sera éjecté et possèdera une énergie cinétique correspondant à la différence de l'énergie dégagée par la réorganisation avec l'énergie d'ionisation de cette couche électronique (Fig. 93).

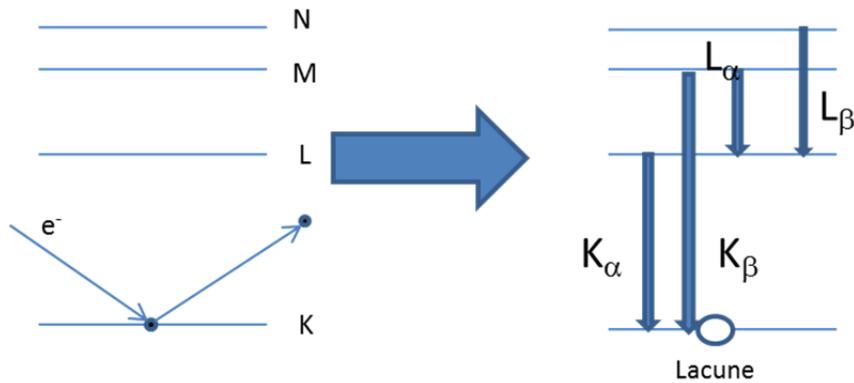


Fig. 92 : Exemple de réarrangement par émission de photons suite à une ionisation de la couche K d'un atome.

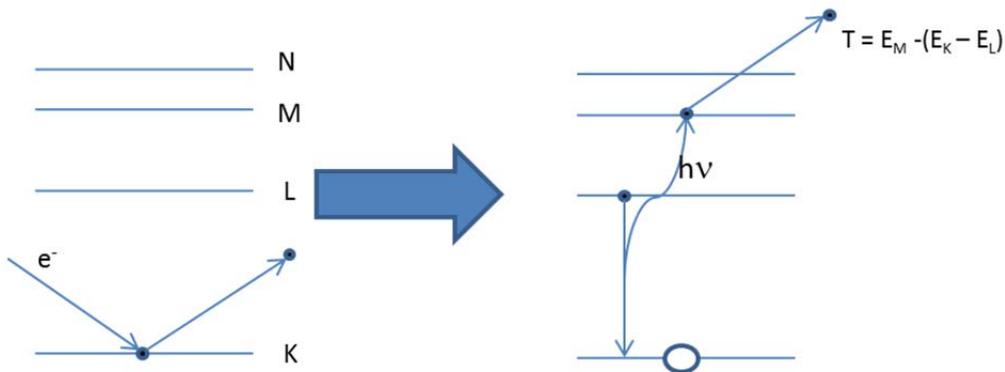


Fig. 93 : Exemple de réarrangement par émission d'un électron Auger KLM suite à une ionisation de la couche d'un atome.

Pour tenir compte de l'intégralité des phénomènes, la perte d'énergie totale pour une particule chargée légère s'exprime au final (Eq. 339) :

$$-\frac{dE}{\rho dx} = -\frac{dE}{\rho dx} \Bigg|_{\text{ionisation}} - \frac{dE}{\rho dx} \Bigg|_{\text{rad}} \quad \text{Eq. 339}$$

La contribution de la perte d'énergie par rayonnement de freinage augmente avec l'énergie de la particule. C'est l'inverse pour le transfert d'énergie au milieu par ionisation. On définit alors l'énergie critique  $T_c$ , i.e. l'énergie cinétique pour laquelle les deux contributions sont égales. Or (Eq. 340) :

$$\frac{-\frac{dE}{\rho dx} \Bigg|_{\text{rad}}}{-\frac{dE}{\rho dx} \Bigg|_{\text{ionisation}}} \approx \frac{TZ}{1600m_e c^2} \quad \text{Eq. 340}$$

Donc (Eq. 341) :

$$T_c \approx \frac{800}{Z} \text{ en MeV} \quad \text{Eq. 341}$$

Dans l'eau, l'énergie critique est d'environ 80 MeV, et pour le dodécane 8 MeV.

## 2 Photons

L'interaction des photons dans la matière est complètement différente de celle des particules chargées. Ces particules peuvent interagir avec les électrons du milieu ou avec les noyaux.

### 2.1 Interaction photon-électron

#### 2.1.1 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est schématisé sur la Fig. 94. L'énergie du photon interagissant de cette manière est transférée à un électron d'une couche interne appelé photoélectron. Celui-ci emporte l'intégralité de l'énergie du photon incident sous forme cinétique (Eq. 342) :

$$T = h\nu - B \quad \text{Eq. 342}$$

où  $T$  est l'énergie cinétique de l'électron éjecté,  $h\nu$  est l'énergie du photon, et  $B$  est l'énergie de liaison de l'électron. Cette interaction ne peut se produire que sur un électron lié au noyau car la conservation de l'impulsion doit être respectée ; le photon « disparaissant », le défaut d'impulsion dû à la rupture de la cohésion atomique est répercuté sur l'atome en impulsion de recul. Plus l'électron est lié à l'atome, plus la section efficace d'interaction photoélectrique est grande. A l'image du tube à RX, il s'ensuit un réarrangement électronique et une expulsion de photon X ou d'électron Auger par conversion interne.

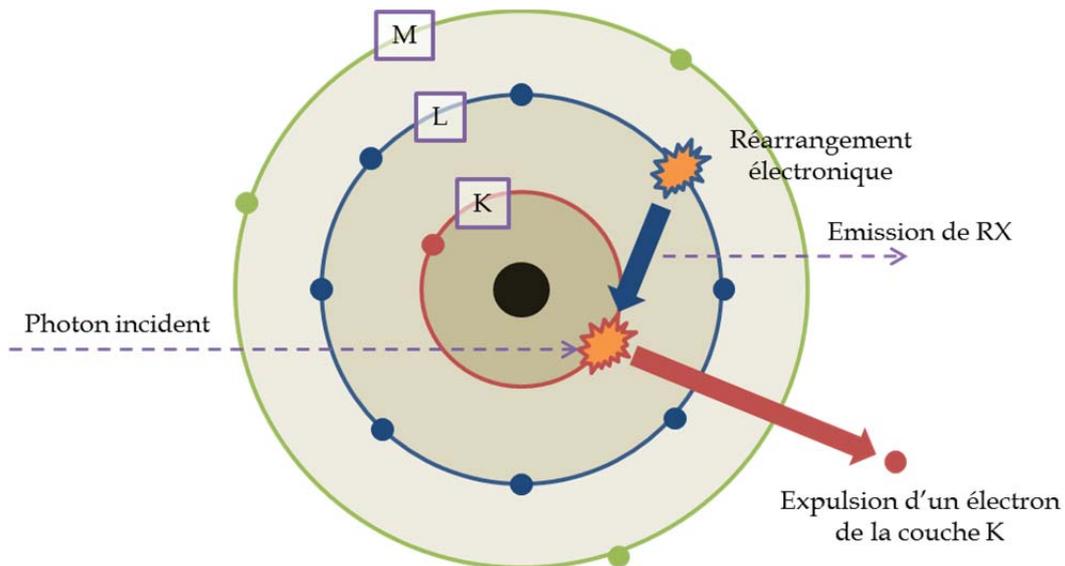


Fig. 94 : Schéma de l'absorption d'un photon par effet photoélectrique avec émission d'un RX suite à la conversion interne.

D'une façon générale, la section efficace d'interaction d'un photon par effet photoélectrique est d'autant plus grande que l'énergie du photon est faible et que le numéro atomique du matériau est grand.

### 2.1.2 Diffusion Compton

A première vue, les caractéristiques de la diffusion Compton (Fig. 95) sont proches de celles de l'effet photoélectrique. Cependant ces deux modes d'interactions présentent des différences majeures :

- La diffusion Compton est la diffusion d'un photon sur un électron du milieu. Dans ce cas, le photon n'est pas intégralement absorbé. L'angle de diffusion du photon dépend essentiellement de l'énergie cédée à l'électron, mais toutes les directions de l'espace sont possibles. Cependant, l'énergie cédée à l'électron est maximale  $T_{e^{\max}}$  pour un angle de diffusion  $\theta = 180^\circ$ .
- La diffusion Compton, à l'inverse de l'effet photoélectrique ne se produit que sur des électrons libres ou quasi-libres, i.e. pour lesquels  $h\nu \gg B$ , où  $B$  est l'énergie de liaison.

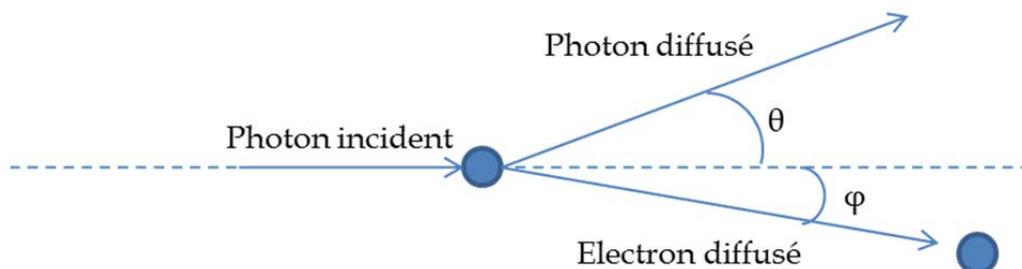
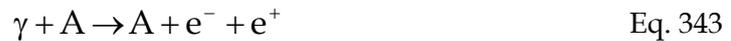


Fig. 95 : Schéma de la diffusion Compton d'un photon sur un électron.

En revanche, comme pour l'effet photoélectrique, la section efficace de diffusion Compton diminue fortement avec l'augmentation de l'énergie du photon, et plus la densité électronique du milieu est grande, plus la diffusion Compton sera importante.

## 2.2 Interaction photon-noyau : Matérialisation

Le mode principal d'interaction entre un photon et un noyau est la production de paires (Fig. 96) (ou matérialisation). Lorsqu'un photon pénètre dans le champ coulombien d'un noyau, il peut se matérialiser en une paire électron-positron. Le processus se schématise par l'interaction (Eq. 343) :



D'après l'équivalence masse-énergie, l'énergie nécessaire minimale au photon pour matérialiser une paire électron-positron est (Eq. 344) :

$$E_\gamma \geq 2m_e c^2 \quad \text{Eq. 344}$$

Dans ce cas, l'énergie excédentaire à cette valeur sera transférée à l'électron et au positron sous forme cinétique. Ces deux entités perdront alors rapidement leur énergie dans le milieu, et le positron s'annihilera avec un électron du milieu pour créer deux photons d'énergie 511 keV.

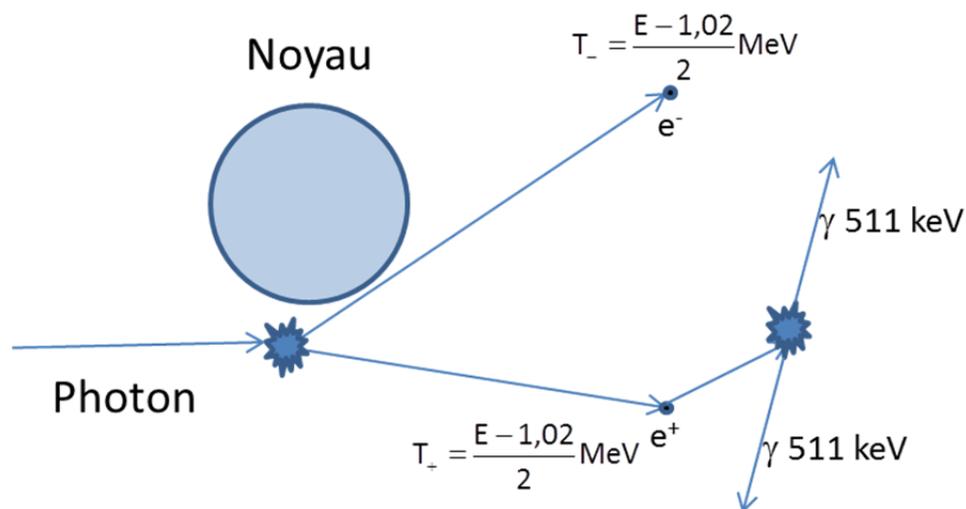


Fig. 96 : Schéma de matérialisation d'un électron et d'un positron.

La section efficace de la production de paires suit une loi inverse des interactions précédentes. En effet, celle-ci augmente avec l'énergie de la particule incidente. Cependant, la production de paires est d'autant plus importante que le numéro atomique du matériau est grand (variation en  $Z^2$ ).

## 2.3 Atténuation et absorption :

### 2.3.1 Comparaison des différents effets

La section efficace totale d'interaction d'un photon dans la matière est la somme des trois contributions ci-dessus (Eq. 345) :

$$\sigma = \sigma_{\text{photo}} + Z\sigma_{\text{Comp}} + \sigma_{\text{mat}} \quad \text{Eq. 345}$$

L'évolution générale de la section efficace d'interaction des rayons  $\gamma$  est présentée sur la Fig. 97.

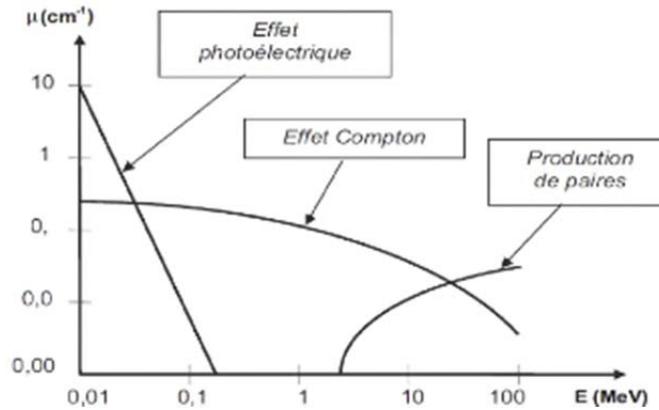


Fig. 97 : Evolution de l'atténuation des rayons gamma en fonction de l'énergie.

Enfin, une dernière représentation intéressante nous permet de comparer l'influence de l'énergie de la particule et du matériau sur le phénomène prédominant (Fig. 98) :

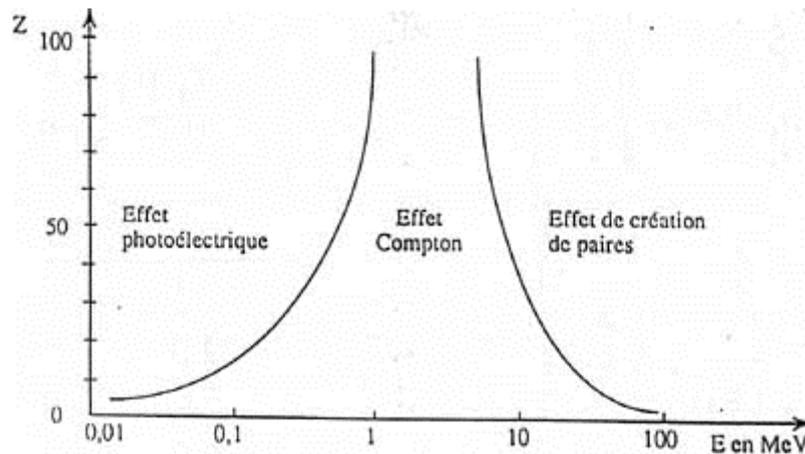


Fig. 98 : Prédominance des différents phénomènes.

### 2.3.2 Atténuation d'un faisceau de rayonnement gamma

Pour quantifier la pénétration d'un faisceau de gamma dans la matière, il existe la notion d'atténuation. L'atténuation d'un faisceau de photons est définie par la proportion des gammas qui émergent du milieu par rapport aux gammas incidents. En traversant la matière, une particule  $\gamma$  peut interagir selon de multiples scénarii (Fig. 99) :

- Les photons A et C n'interagissent pas dans le milieu et ressortent de celui-ci.
- Le photon B dépose l'intégralité de son énergie par effet photoélectrique dans le matériau.
- Le photon D perd une partie de son énergie par diffusion Compton sur un électron du milieu

- Le photon E subit une première diffusion Compton lui retirant une partie de son énergie, puis est intégralement absorbé par effet photoélectrique.
- Le photon F subit une deuxième diffusion Compton avant d'être intégralement absorbé.

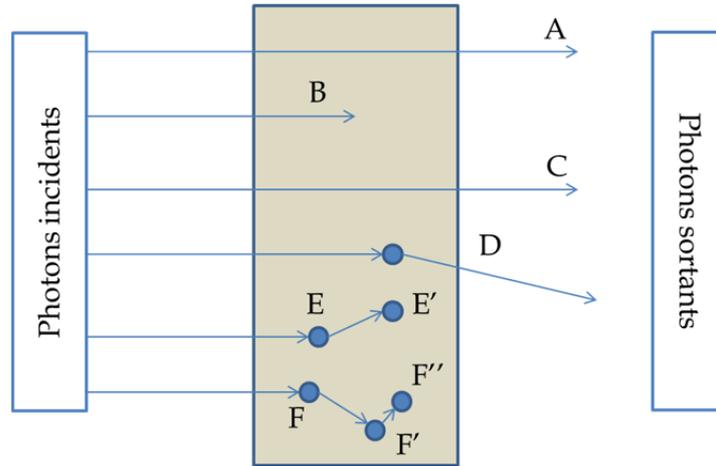


Fig. 99 : Différents scénarii concernant la traversée de matière par un photon gamma.

En termes d'atténuation de faisceau, on n'effectue qu'une mesure statistique du nombre de photons composant le faisceau, régie par les sections efficaces d'interaction des gammas dans la matière selon les différents modes. Ainsi, les photons B, E et F ne sont pas comptabilisés à la sortie du milieu. Les photons A et C n'ayant pas interagi, ils sont comptabilisés. En revanche, le photon D, bien qu'ayant déposé une partie de son énergie, est comptabilisé à la sortie. Pour discriminer les scénarii A et C d'une part, et D d'autre part, il faut alors raisonner en termes d'absorption d'énergie.

Pour quantifier l'atténuation d'un faisceau de gammas, on utilise une valeur expérimentale, le coefficient d'atténuation massique total (Eq. 346) :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sigma \frac{N_A}{A} \text{ en cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{Eq. 346}$$

Où  $\sigma$  est la section efficace totale d'interaction,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $A$  le nombre de masse du matériau. Cette grandeur est caractéristique du matériau traversé pour une énergie de photons incidents donnée.

Dans le cas d'un faisceau mono-énergétique de photons traversant un milieu homogène, i.e. où la densité est invariable avec la distance, l'intensité du faisceau suit une loi exponentielle décroissante (Eq. 347) :

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} \quad \text{Eq. 347}$$

La longueur de demi-atténuation, i.e. la longueur de matériau pour laquelle l'intensité du faisceau a diminué d'un facteur 2, est alors définie par (Eq. 348) :

$$X_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad \text{Eq. 348}$$

Par analogie avec le coefficient d'atténuation massique total, on définit une grandeur théorique, le coefficient d'absorption massique en énergie  $\mu_{\text{en}}/\rho$  (exprimé en  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ). Il peut être calculé en utilisant des codes de calcul Monte-Carlo.

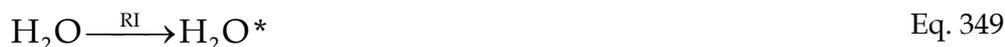
Pour conclure sur ce paragraphe, il est important de noter que l'on parle souvent de TEL d'une particule  $\gamma$  par abus de langage. En fait, le photon  $\gamma$  est une particule indirectement ionisante, or le TEL définit le transfert d'énergie au milieu par ionisation. Pour ces particules, le TEL quantifie en réalité les ionisations provoquées par le passage d'électrons dans la matière, dont l'énergie a été transférée par les photons gamma.

### 3 Références

1. C. Bourgeois, Techniques de L'ingénieur **af3530**, (1998).
2. D. Blanc, *Précis de Physique Nucléaire*, 2nd ed. (Dunod, Paris, 1999).
3. C. L. Sech and C. Ngô, *Physique nucléaire - 2e éd.: Des quarks aux applications - Cours et exercices corrigés* (Dunod, 2014).
4. H. Nikjoo, S. Uehara, and D. Emfietzoglou, *Interaction of Radiation with Matter* (CRC Press, 2012).

## Annexe 2 : Radiolyse de l'eau [1-5]

D'une façon générale, le mécanisme de radiolyse de l'eau se décompose en trois étapes [1,3,2]. La première correspond à l'impact direct du rayonnement ionisant sur la molécule d'eau : (Eq. 349-Eq. 350)

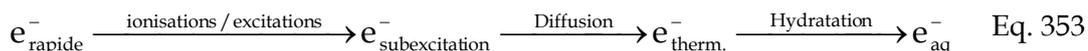


Ainsi, la molécule d'eau peut subir une excitation ou une ionisation lorsqu'elle interagit avec le rayonnement ionisant. Le long du trajet du rayonnement ionisant dans la matière, il y a formation d'ions et de molécules excitées. Cette étape est nommée étape physique et se déroule sur une échelle de temps très courte, de l'ordre de  $10^{-15}$  s.

La seconde étape de la radiolyse de l'eau se déroule sur  $10^{-12}$  s et est nommée étape pré-diffusionnelle. Durant cette phase, la diffusion ne joue aucun rôle et les espèces instables formées lors de l'étape précédente se décomposent de la manière suivante : (Eq. 351-Eq. 352)



D'un côté, la molécule d'eau excitée peut subir une dissociation homolytique menant à la formation des deux radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{H}^\circ$  (Eq. 351). D'un autre côté, l'ion  $\text{H}_2\text{O}^{+\circ}$  subit une réaction ion-molécule menant à la formation du radical  $\text{OH}^\circ$  et à l'acidification de la solution (formation de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (Eq. 352). Enfin, l'électron éjecté lors de l'étape primaire est la seule espèce capable de diffuser dans cette seconde étape. En effet, suite à l'ionisation de la molécule d'eau, c'est lui qui récupère la majeure partie de l'énergie du choc sous forme cinétique. Par conséquent, l'électron va déposer son énergie dans le milieu, principalement par des processus d'ionisation/excitation, créant ainsi une trace d'irradiation secondaire. Une fois le premier potentiel d'excitation de l'eau atteint (6,6 eV), ceux-ci se thermalisent puis s'entourent d'un cortège de molécule d'eau, créant ainsi une espèce stable sur de tels temps, l'électron hydraté  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  : (Eq. 353)



Au cours de l'étape suivante, les espèces générées vont pouvoir diffuser et se recombiner : (Eq. 354-Eq. 360)



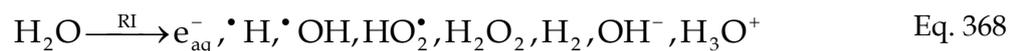
Dans le cas de solutions aérées, de l'oxygène dissout est présent, générant selon les conditions l'ion superoxyde  $^{\circ}\text{O}_2^-$  ou son acide conjugué  $\text{HO}_2^{\circ}$  : (Eq. 361-Eq. 363)



Enfin, les produits moléculaires générés lors de la radiolyse de l'eau ( $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peuvent interagir avec les radicaux libres : (Eq. 364-Eq. 367)



Le bilan de la radiolyse de l'eau est donc le suivant : (Eq. 83)



## Références

1. C. Ferradini, *Biologie de L'action Des Rayonnements Ionisants* (Masson, Paris, 1997).
2. G. Garaix, *Radiolyse Alpha de Solutions Aqueuses D'acide Nitrique*, Montpellier II, 2014.
3. F. Crumière, *Etudes de L'effet de TEL Lors de La Radiolyse de L'eau*: Rendements Radiolytiques de L'hydrogène Moléculaire, Nantes, 2012.
4. A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions* (Van Nostrand Company, Princeton, 1961).
5. H. A. Schwarz, J. M. Caffrey, and G. Scholes, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1801 (1959).

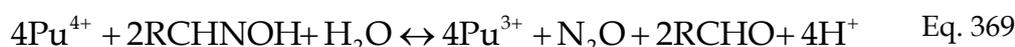


# Annexe 3 : Réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime en milieu acide nitrique

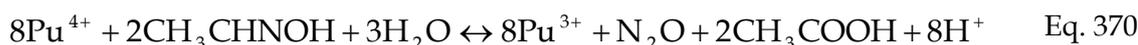
---

## 1 Bilan de la littérature

La réduction du plutonium (+IV) en milieu acide nitrique par l'acétaldoxime a été étudiée par Kolutunov *et coll.* [1,2]. La stoechiométrie de cette réaction en présence d'un excès d'oxime est (Eq. 369) :



En présence d'un excès de plutonium, le bilan de la réaction devient (Eq. 370) :



La loi cinétique apparente, dans le cas d'un excès de réducteur oxime, est identique pour ces deux réactions (Eq. 371) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 371}$$

L'intégration de cette équation donne (Eq. 158) :

$$L(t) = \frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - \ln \frac{[\text{Pu}(+IV)]_0}{[\text{Pu}(+IV)]_t} - 1 = k_{\text{app}} t \quad \text{Eq. 372}$$

Une étude paramétrique effectuée par les auteurs a alors permis de déterminer les lois cinétiques globales correspondant à la réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime (Eq. 373). La constante de vitesse correspondante est  $k=0,42 \text{ mol}^{1,1} \cdot \text{L}^{-1,1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 19,5°C.

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{CH}_3\text{CHNOH}]^{1,1}}{[\text{Pu}(+III)][\text{HNO}_3]^{2,2}} \quad \text{Eq. 373}$$

## 2 Vérification de la loi cinétique de pseudo premier ordre

Le protocole expérimental mis en œuvre est détaillé dans le chapitre 2. Le système considéré est le suivant :

- $[\text{Pu}(+IV)]=0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{acétaldoxime}]=0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- $[H^+] = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[NO_3^-] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Force ionique  $\mu = 2$

La Fig. 100 représente l'évolution de la fraction molaire de  $Pu^{+IV}$  après ajout de butyraldoxime dans les conditions précisées ci-dessus.

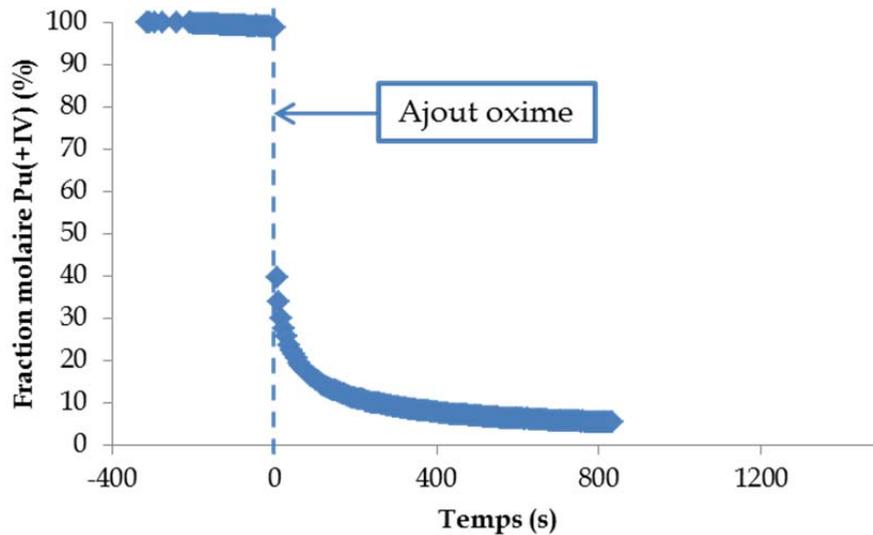


Fig. 100 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) ( $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ) après ajout d'acétaldoxime ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  en milieu acide nitrique  $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le tracé (Fig. 101) de la quantité  $L(t)$  (Eq. 372) permet alors de montrer qu'en large excès d'acétaldoxime, la variation de la concentration de Pu(+IV) vérifie la loi cinétique de pseudo premier ordre (Eq. 371) proposée par Koltunov *et coll.* [1,2]. La constante de vitesse associée est égale à  $k_{app} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

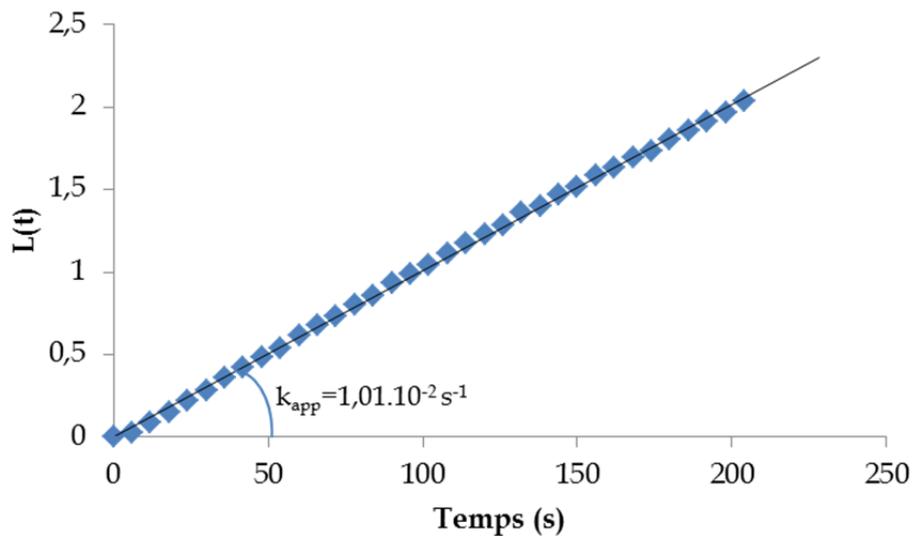


Fig. 101 : Loi cinétique vérifiée par la concentration de Pu(+IV) lors de la réduction de cette espèce par l'acétaldoxime à  $25^\circ\text{C}$ .  $[Pu(+IV)]_0 = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[acétaldoxime] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HNO_3] = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3 Influence de la concentration d'acide nitrique

Dans cette partie le système chimique considéré est le suivant :

- [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>
- [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>
- μ=2

La concentration d'ions H<sup>+</sup> est ajustée par addition d'acide nitrique. Pour maintenir une force ionique et une concentration d'ions nitrate constantes, du nitrate de sodium est ajouté au système. La Fig. 102, montre que la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime est d'autant plus lente que la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans le milieu est élevée.

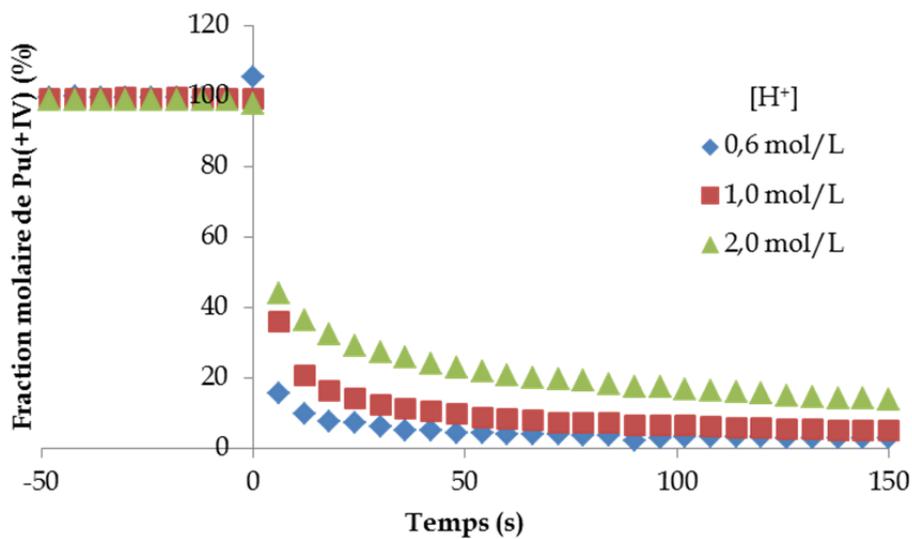


Fig. 102 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout d'acétaldoxime à 25°C pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [butyraldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

La loi cinétique globale de la réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime peut donc s'écrire (Eq. 374) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{acétaldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)]} [\text{H}^+]^\gamma \quad \text{Eq. 374}$$

où γ est l'ordre partiel de réaction par rapport à [H<sup>+</sup>]. Dans le cas présent, les concentrations d'acétaldoxime et de H<sup>+</sup> sont élevées par rapport à la concentration de Pu(+IV). Il est donc possible d'appliquer la méthode de dégénérescence d'ordre (Eq. 375) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k_{\text{app}}^{(\text{H})} \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2}{[\text{Pu}(+III)]} \quad \text{Eq. 375}$$

avec (Eq. 376) :

$$k_{app}^{(H)} = k[\text{acétaldoxime}][H^+]^{\gamma} \quad \text{Eq. 376}$$

$[H^+]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$k_{app}^{(H)}$ (s <sup>-1</sup> )
0,4	0,24
0,6	0,16
0,8	0,099
1,0	0,056
1,2	0,039
1,4	0,029
1,6	0,017
1,8	0,011
2,0	0,009

Tab. 53 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

Le Tab. 53 récapitule les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues en faisant varier la concentration de H<sup>+</sup>.

La Fig. 103 présente la variation de la constante de vitesse apparente  $k_{app}^{(H)}$  en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans le milieu.

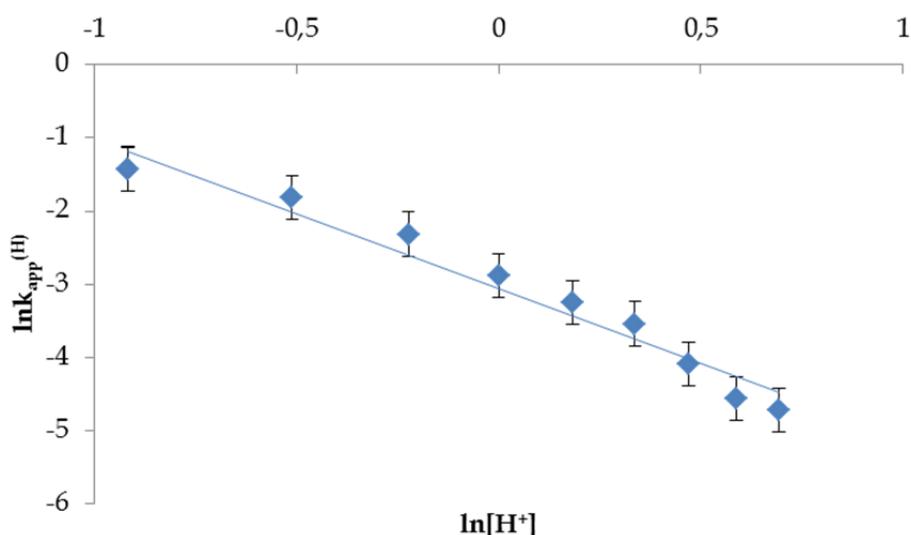


Fig. 103 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par l'acétaldoxime en fonction de la concentration d'ions H<sup>+</sup>. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [NO<sub>3</sub>]=2 mol.L<sup>-1</sup>, μ=2.

La courbe représentative de la variation de  $\ln k_{app}^{(H)}$  en fonction de  $\ln[H^+]$  est une droite de pente  $\gamma$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k \times [\text{acétaldoxime}])$  (Eq. 377). En effet, la concentration d'acétaldoxime est considérée comme constante devant la concentration de plutonium au cours de la réaction.

$$\ln k_{app}^{(H)} = \ln(k[\text{acétaldoxime}]) + \gamma \ln[H^+] \quad \text{Eq. 377}$$

L'ordre partiel de réaction par rapport à H<sup>+</sup> est alors  $\gamma=-2$ , la constante de vitesse k de la réaction vaut  $k=0,48 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

La loi cinétique décrivant la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime s'écrit alors (Eq. 378) :

$$-\frac{d[\text{Pu}(+IV)]}{dt} = k \frac{[\text{Pu}(+IV)]^2 [\text{acétaldoxime}]}{[\text{Pu}(+III)][H^+]^2} \quad \text{Eq. 378}$$

#### 4 Influence de la concentration d'ions nitrate

De la même façon que pour la butyraldoxime, la concentration d'ions nitrate n'a pas d'influence sur la cinétique de réaction. Le Tab. 54 regroupe les constantes de vitesse apparentes de réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime obtenues pour différentes concentrations d'ions nitrate. Le système chimique considéré est le suivant :

- [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>
- [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- [H<sup>+</sup>]=0,5 mol.L<sup>-1</sup>
- $\mu=2$

[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sup>(N)</sup> <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )
0,75	0,20
1	0,21
1,25	0,19
1,5	0,19

Tab. 54 : Influence de la concentration d'ions nitrate sur la constante de vitesse apparente de réduction de Pu(+IV) à 25°C par l'acétaldoxime. [Pu<sup>+IV</sup>]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, [H<sup>+</sup>]=0,5 mol.L<sup>-1</sup>,  $\mu=2$ .

#### 5 Influence de la force ionique

Le même comportement que lors de la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime est observé en utilisant l'acétaldoxime comme réducteur. La réaction est ralentie lorsque la force ionique du milieu augmente (Tab. 55).

Force ionique (mol.L <sup>-1</sup> )	k <sup>(N)</sup> <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )
1	0,15
2	0,13
3	0,06

Tab. 55 : Influence de la force ionique du milieu sur la réduction de Pu(+IV) à 25 °C par l'acétaldoxime en milieu acide nitrique 1 mol.L<sup>-1</sup>. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L<sup>-1</sup>, [acétaldoxime]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>. L'ajustement de la force ionique est effectué à l'aide de perchlorate de sodium.

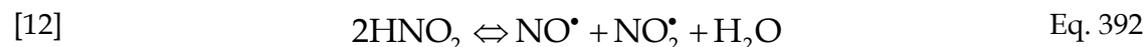
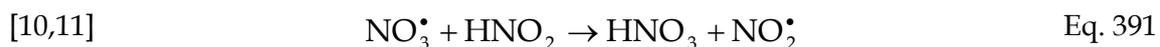
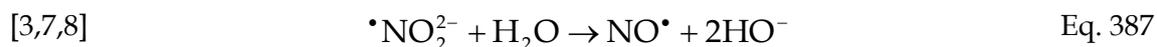
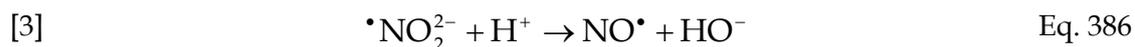
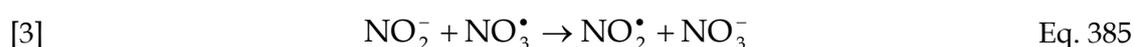
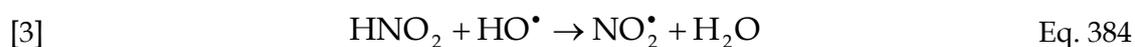
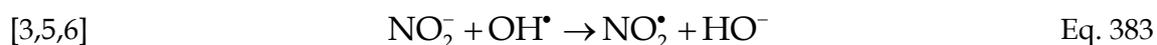
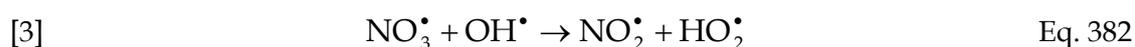
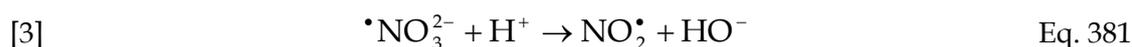
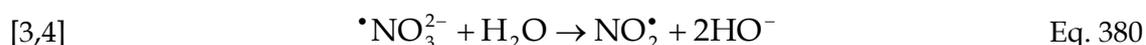
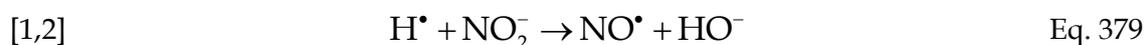
## 6 Références

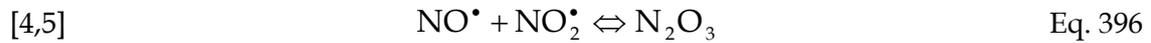
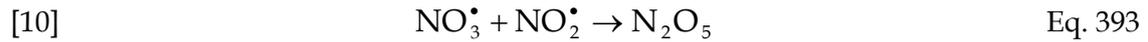
1. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and I. May, *Radiochim. Acta* **88**, 65 (2000).
2. V. S. Koltunov, R. J. Taylor, S. M. Baranov, E. A. Mezhov, V. G. Pastuschak, and G. V. Koltunov, in *Int. Conf. Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the* (2000), pp. 24–26.

# Annexe 4 : Analyse des oxydes d'azote par spectrométrie infra-rouge

## 1 Introduction

Les oxydes d'azote font partie des produits de radiolyse de l'acide nitrique. Ainsi, l'action d'un rayonnement sur le milieu nitrique induit la production en phase gazeuse de monoxyde d'azote (NO), de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) ainsi que de son dimère (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), de trioxyde de diazote (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et enfin de pentoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Eq. 379 Eq. 396).





Il apparait donc important de développer une méthode adaptée à leur quantification dans le but de mesurer des rendements de formation de ces composés. Les méthodes classiques d'analyse des oxydes d'azote dans l'atmosphère par chimiluminescence (couramment utilisé pour évaluer la pollution des gaz d'échappement des moteurs diesel notamment) ne sont pas appropriées dans le cadre de notre étude. En effet, cette technique nécessite la circulation d'un débit de gaz très important (de l'ordre du  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et les cellules d'irradiation utilisées pour les études en radiolyse comportent un volume de gaz de 21 ml. Une technique alternative doit donc être recherchée.

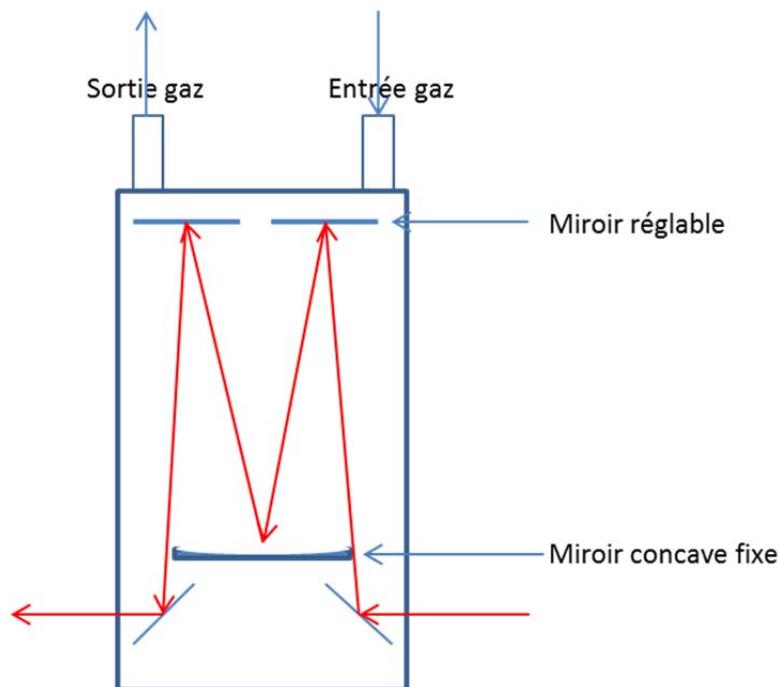


Fig. 104: Schéma simplifié d'une cellule d'analyse de gaz par IRTF.

Une cellule d'analyse de gaz par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été développée [14] (Fig. 104) par Bruker Spectroscopics, et l'analyse quantitative d'oxydes d'azote, de dioxyde de soufre, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane a été effectuée. Un dispositif de miroirs réglables en rotation permet de jouer sur le nombre de réflexions effectuées au sein de la cellule d'analyse. Le trajet optique est donc réglable en valeurs discrètes selon le nombre de réflexions. L'avantage de ce dispositif est que l'on peut ainsi augmenter la sensibilité de la méthode en augmentant le trajet optique tout en maintenant le volume de gaz fixe. Dans notre cas, cependant, la cellule utilisée dispose d'un trajet optique fixé à 2 m (le maximum proposé), et celle-ci a un volume

d'environ 200 ml. Le but de ce rapport est d'expliciter dans un premier temps la méthode d'analyse développée, puis de présenter les premiers résultats concernant les tentatives de quantification des oxydes d'azote.

## 2 Dispositif expérimental

### 2.1 Sources et détecteurs.

Les sources de rayonnement IR sont généralement des solides portées à haute température qui rayonnent par incandescence. Dans notre cas, il s'agit d'une source MIR dont l'efficacité est assurée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Deux détecteurs sont à notre disposition, un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated Triglycide Sulfate), ainsi qu'un MCT (Mercury Cadmium Telluride). Le premier est un détecteur thermique mettant en jeu une variation de charges électriques du matériau récepteur sous l'action de la chaleur dégagée par l'absorption des photons IR convertie en courant électrique. Il fonctionne à température ambiante et est modérément sensible et rapide. Sa résolution maximale est de 0,9  $\text{cm}^{-1}$ , et la vitesse de balayage associée à ce détecteur doit être de 10 kHz. La fenêtre du détecteur est en KBr dans notre cas.

Le second est un détecteur quantique mettant en jeu un photoconducteur et nécessitant un refroidissement à l'azote liquide. Il est très sensible, ce qui implique un meilleur rapport signal/bruit qu'avec le DTGS, et surtout plus rapide (vitesse de balayage de 20 kHz), permettant ainsi d'accéder à une résolution de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, le MCT ne peut être utilisé que pour des nombres d'onde supérieurs à 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la mise au point de la méthode, le détecteur utilisé est le DTGS.

### 2.2 Echantillonnage

Pour s'adapter à la mesure de gaz, nous utilisons donc la cellule IR décrite dans l'introduction. Les cellules irradiées sont des cellules en PEEK de 41 ml pour les cellules gamma, et de 42 ml pour les cellules alpha. Le volume de liquide irradié dans chaque cellule est de 20 ml. Le dispositif d'échantillonnage est décrit sur la Fig. 105.

La procédure à suivre pour effectuer une analyse est la suivante :

- Placer le dispositif d'échantillonnage :
  - Ouvrir la circulation d'azote à une surpression d'environ 0,2 bar.
  - Vanne 1 en position haut/droite, vanne 2 en position tout ouvert, vannes 3 et 4 ouvertes et pompe débranchée. Vanne 5 fermée par une cellule dédiée.
  - Dans un premier temps, déconnecter la cellule d'irradiation pour diviser le flux d'azote au niveau de la vanne 2, puis reconnecter la celle-ci au bout d'1 min.
  - Laisser la purge s'opérer pendant quelques minutes puis fermer les vannes 3 et 4.

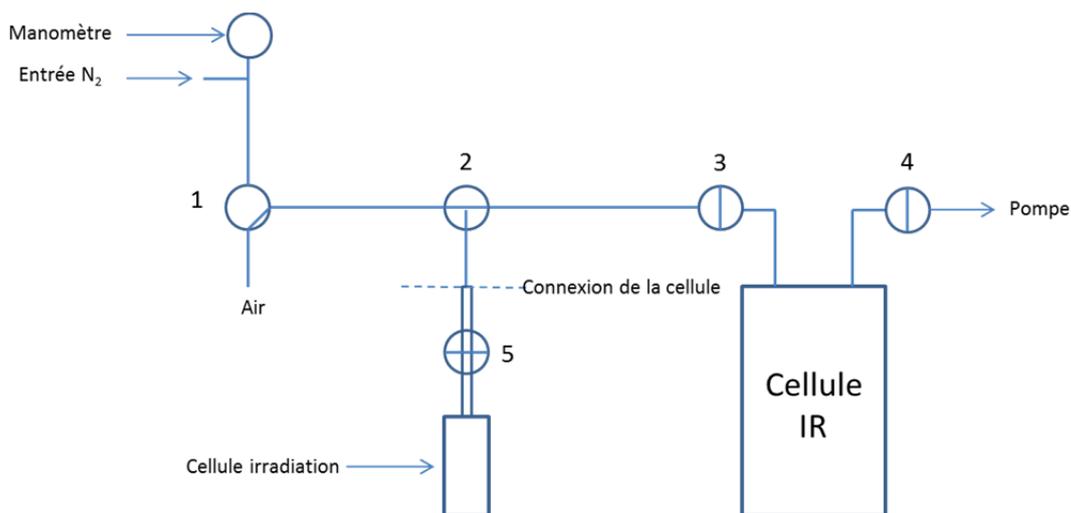


Fig. 105 : Schéma du dispositif d'échantillonnage.

- Analyse d'un échantillon
  - Déconnecter la cellule « morte », une circulation doit avoir lieu en bas de la vanne 2.
  - Connecter la cellule à analyser, puis mettre la vanne 2 en position bas/droite.
  - Connecter la pompe au système puis ouvrir la vanne 4 puis la vanne 3. Laisser l'équilibre du vide s'opérer pendant 1 min. Fermer la vanne 4 puis la vanne 3.
  - Ouvrir la vanne 5 pour laisser le gaz s'échapper de la cellule d'irradiation vers le reste du dispositif. Laisser une dizaine de secondes ouvert puis refermer.
  - Ouvrir la vanne 3 pendant une dizaine de secondes puis refermer.
  - Le gaz à analyser est à présent dans la cellule d'analyse, malgré une dilution d'environ 2%.

## 2.3 Préparation des étalons

Pour effectuer l'étalonnage du spectromètre, il faut évidemment préparer des cellules remplies de gaz étalon à diverses concentrations, et ce, dans les mêmes conditions que notre expérience, c'est-à-dire en remplissant de 20 ml d'eau les cellules d'irradiation. Les bouteilles de gaz étalon ayant pour gaz de fond, soit l'azote, soit l'argon, il faudra faire un blanc d'azote et d'argon avant de passer les gaz étalons. Pour dégazer les cellules à l'azote ou à l'argon on utilise un dispositif constitué d'un tube de verre surmonté d'un septum que l'on vient fixer à l'aide d'une pince rotulex au-dessus de la cellule d'irradiation. A travers le septum un capillaire relié à l'arrivée de gaz est plongé dans l'espace de tête de la solution, et une seringue permet l'échappement du surplus de gaz. Après environ 5 min de circulation de gaz, il suffit de remonter le capillaire tout en maintenant la circulation de gaz, puis de fermer la vanne 5 dès que le capillaire est au-dessus.

Le principe est identique pour le dégazage avec les gaz étalons. A noter qu'il est très important de ne pas dégazer la solution car les oxydes d'azote réagiraient dans l'eau.

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Spectres de référence

Les composés d'intérêt pour notre étude (NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O) ont un signal caractéristique en infra-rouge et des spectres de référence sont livrés par Bruker avec le spectromètre (Fig. 106). Ces spectres sont tous mesurés pour une concentration de 100 ppm avec une cellule à trajet optique de 1 m. NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O possèdent un signal nettement plus marqué que NO (Fig. 107) sur certaines bandes ; en première approximation, il apparaît que la limite de détection pour NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O sera plus faible que pour NO. Cependant, il est primordial de tenir compte de la réponse de l'eau et du CO<sub>2</sub> par IR car ces espèces sont inévitablement présentes dans le ciel d'une solution aqueuse (Fig. 108). Le signal correspondant au CO<sub>2</sub> et à l'eau absorbe énormément ce qui peut poser des problèmes de quantification en cas de recouvrement avec une raie d'intérêt d'une molécule d'oxyde d'azote. Enfin, dans le cas de l'analyse de la radiolyse de l'acide nitrique, il est possible d'observer de l'acide nitrique en équilibre en phase vapeur dans le ciel de l'échantillon, de même que de l'acide nitreux (Fig. 109).

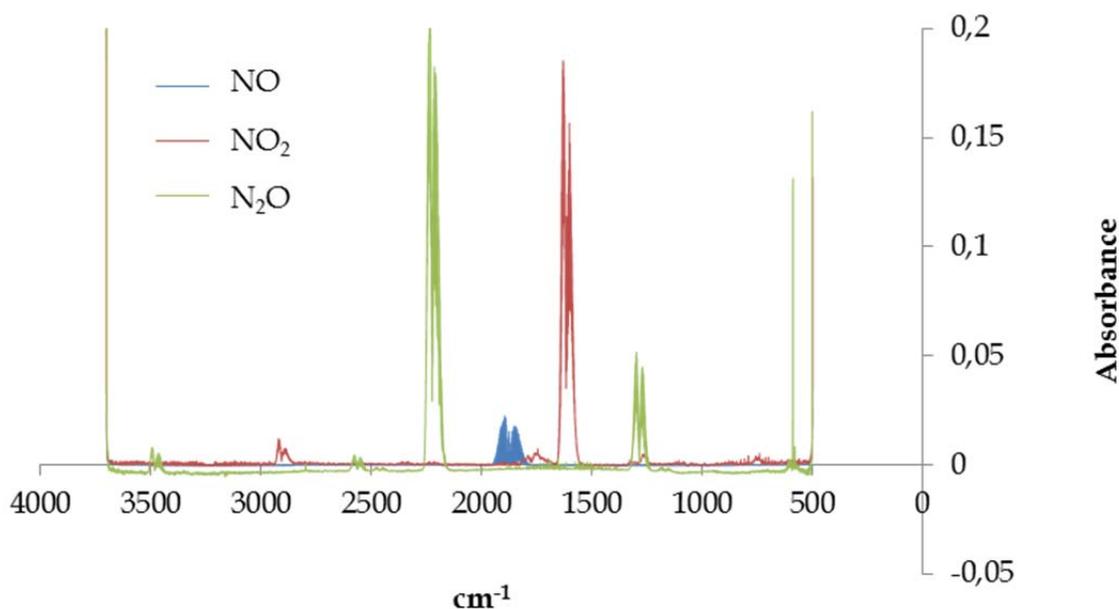


Fig. 106 : Spectres de référence des oxydes d'azote.

Analysons à présent l'éventuel recouvrement de certaines raies. Concernant le NO<sub>2</sub>, son massif principal (vers 1600 cm<sup>-1</sup>) risque d'être fortement pollué par le signal de l'eau, en revanche le massif aux alentours de 2900 cm<sup>-1</sup> possède certes un coefficient d'extinction molaire nettement inférieur, mais il est totalement libre de l'influence de l'eau, ce qui pourrait permettre une meilleure analyse quantitative a priori, mais avec toutefois une limite de détection plus haute que pour l'autre massif. Le NO absorbe dans une zone assez réduite selon un massif très caractéristique, mais la présence d'eau risque d'être un biais important pour sa quantification. Une discussion plus approfondie s'impose concernant cette espèce. En revanche, le N<sub>2</sub>O présente un massif à fort coefficient d'extinction molaire, qui plus est, en dehors de la zone de l'eau et même de celle du CO<sub>2</sub>. L'analyse du N<sub>2</sub>O devrait s'avérer plus simple que pour les deux autres composés.

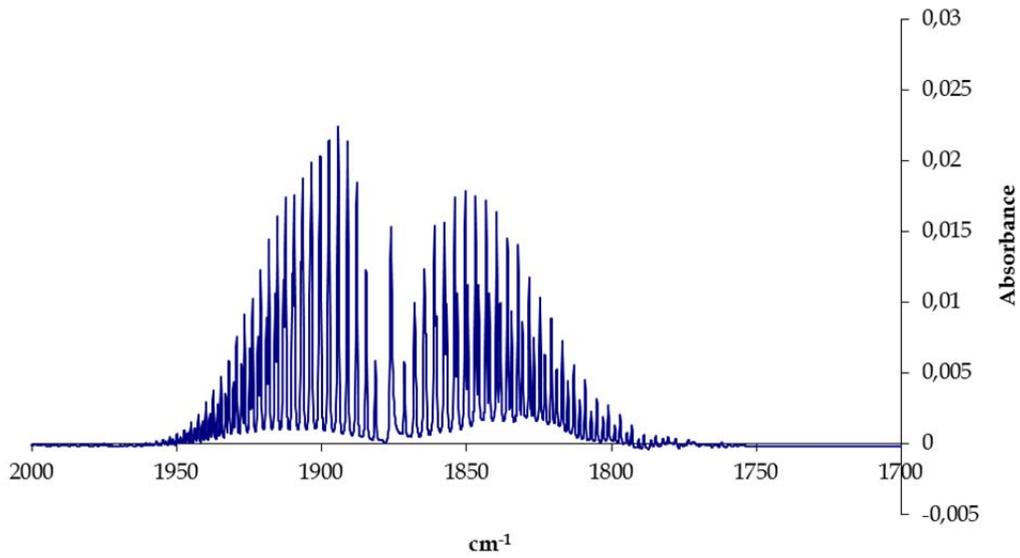


Fig. 107 : Spectre de référence du NO obtenu pour une cellule à trajet optique de 1 m.

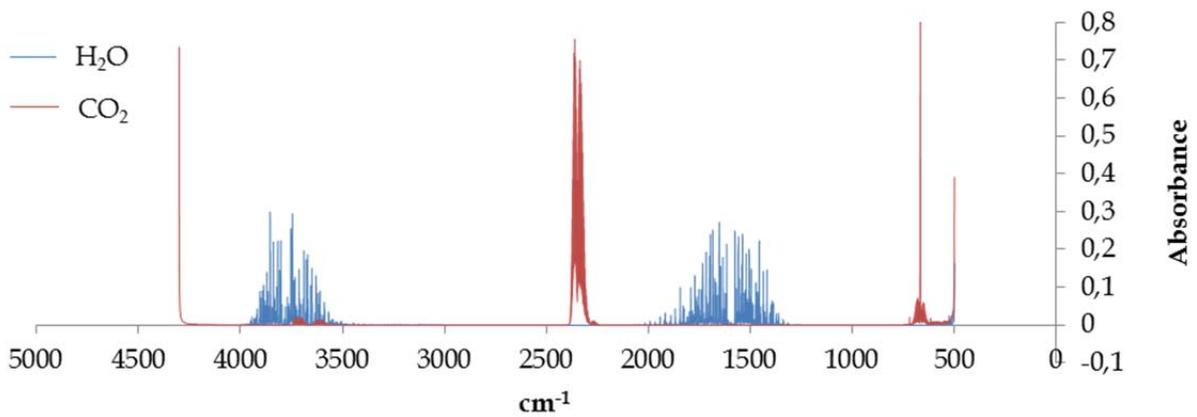


Fig. 108 : Spectres de référence de l'eau et du CO<sub>2</sub>.

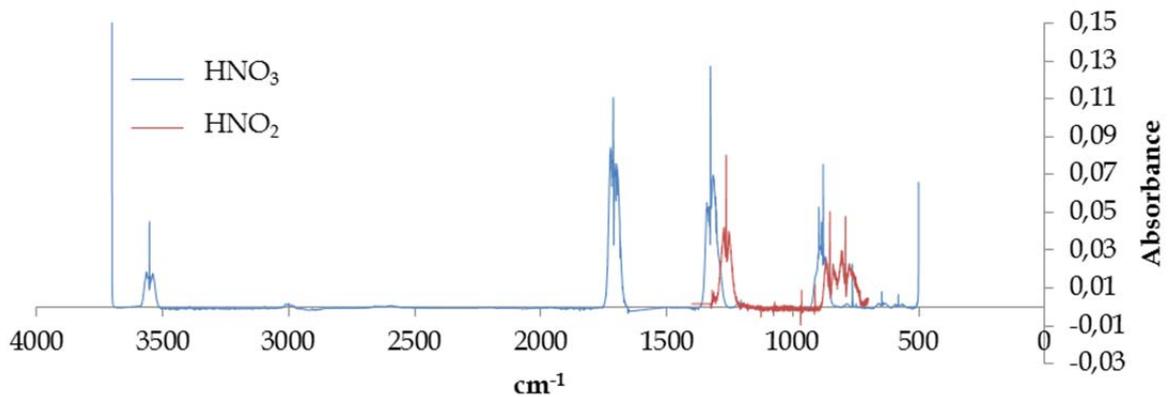


Fig. 109 : Spectres de référence de l'acide nitrique et de l'acide nitreux.

### 3.2 Analyse qualitative de quelques gaz étalons

Des spectres expérimentaux de  $\text{N}_2\text{O}$  ont été déterminés pour des concentrations variant entre 100 et 1000 ppm (Fig. 110). A première vue, si l'on tient compte du massif à  $2900\text{ cm}^{-1}$ , la limite de détection devrait se situer entre 100 et 300 ppm, ce qui signifie que pour effectuer une analyse dans ces gammes de concentration, le massif à  $1600\text{ cm}^{-1}$  semble nécessaire. Pour évaluer la possibilité d'utiliser ce massif, il est nécessaire de comparer les spectres de référence de l'eau et du  $\text{NO}_2$  dans la zone autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 111). Le massif est subdivisé en deux pics. Le premier, vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  serait totalement pollué en présence d'eau, alors que le second, vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  semble relativement peu influencé par l'eau étant donné que celle-ci absorbe peu ou pas dans cette zone.

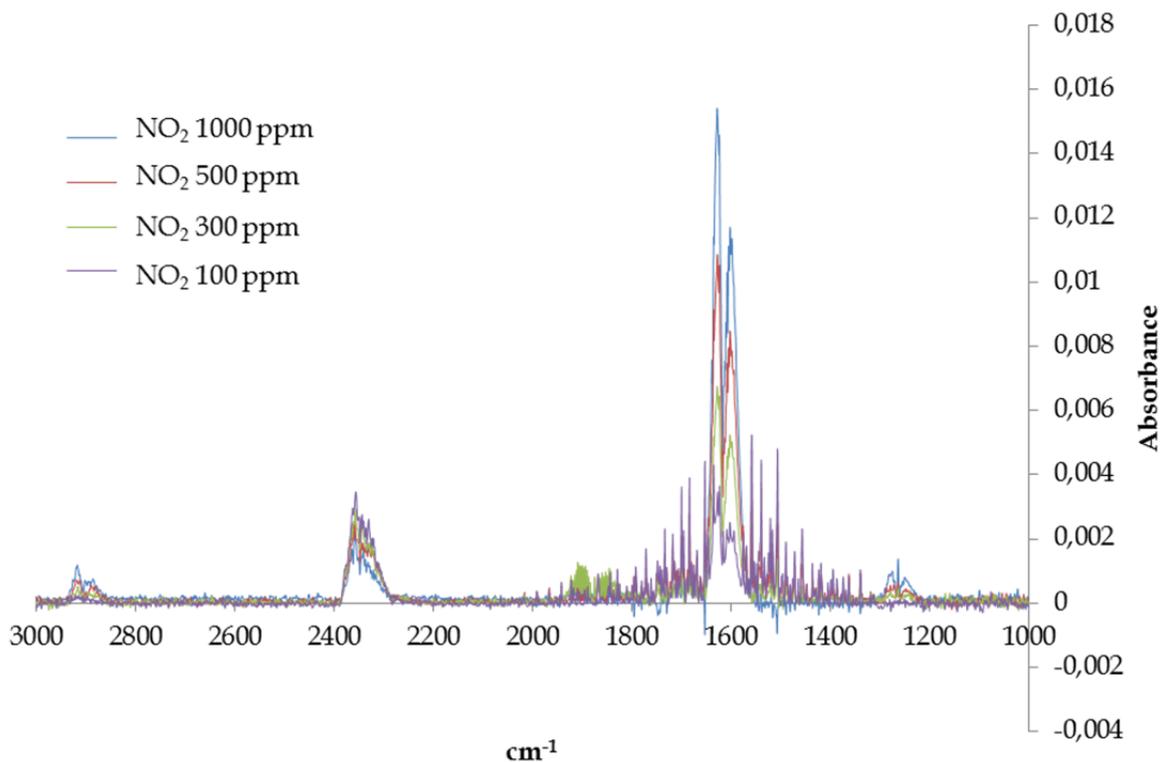


Fig. 110 : Spectres expérimentaux du  $\text{NO}_2$  à diverses concentrations.

Le spectre du  $\text{NO}$  pour des concentrations variant entre 100 et 1000 ppm est représenté sur la Fig. 112. A noter que sur ces figures, seule la zone d'intérêt contenant le massif  $\text{NO}$  est représentée. Il apparaît très difficile au premier d'observer le  $\text{NO}$  au milieu de cet amoncellement de pics. Cependant, en comparant les spectres de référence du  $\text{NO}$  et de l'eau (Fig. 113), certains pics du massif de  $\text{NO}$  ne se recouvrent pas avec des pics de l'eau. Ainsi, les pics à  $1854, 1857, 1875, 1900$  et  $1903\text{ cm}^{-1}$  peuvent à priori être exploitables en vue d'une analyse du  $\text{NO}$ .

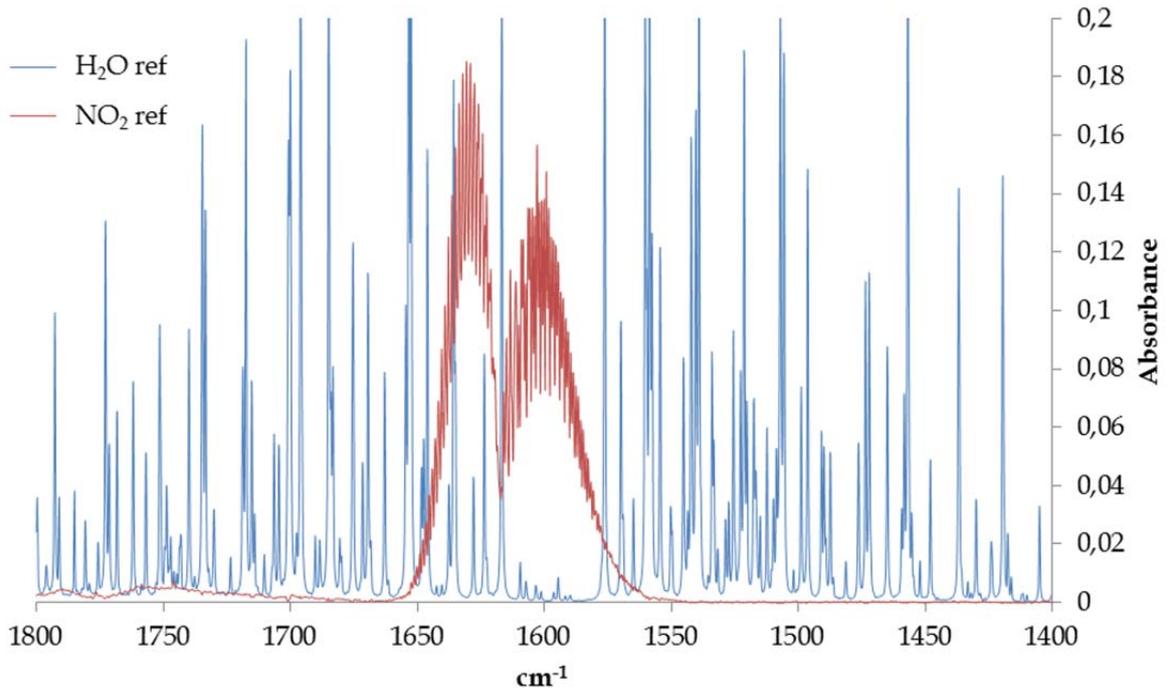


Fig. 111 : Comparaison des spectres de référence de l'eau et du  $\text{NO}_2$  dans la zone d'intérêt.

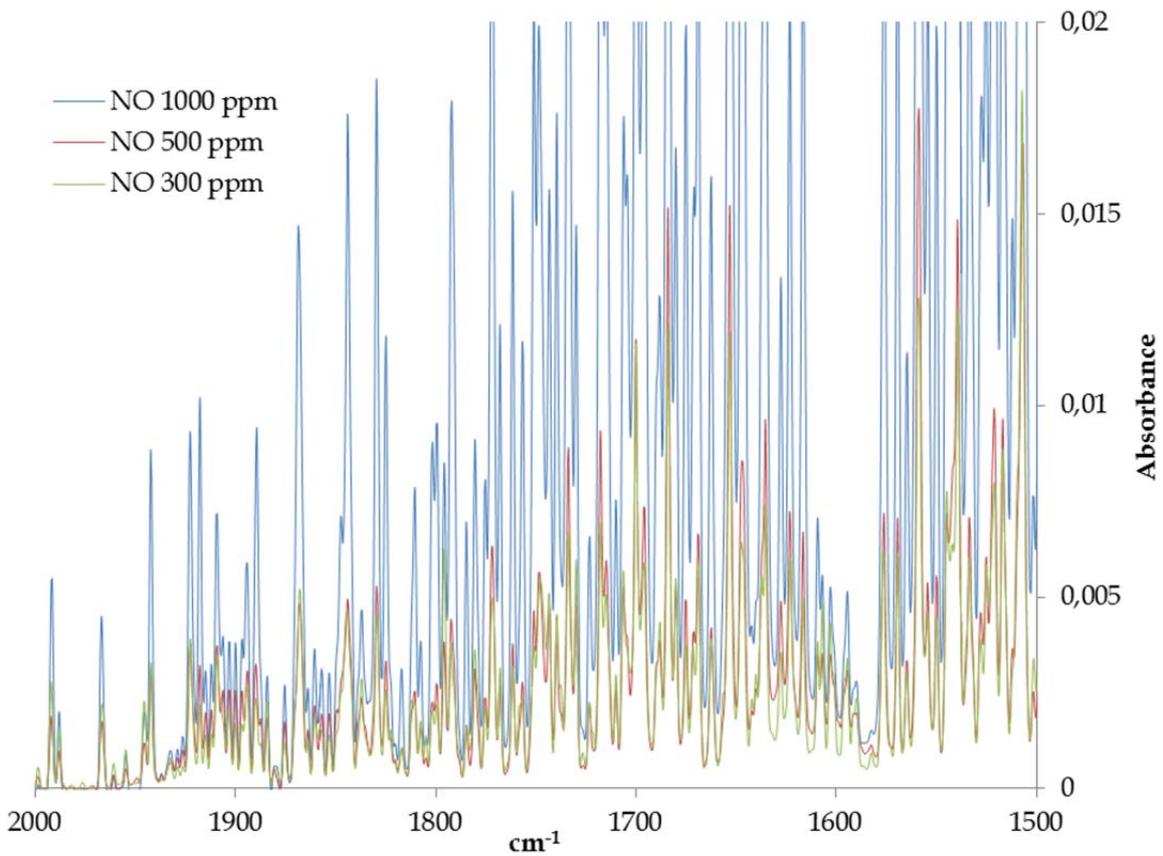


Fig. 112 : Spectres expérimentaux du NO dans la zone 1500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

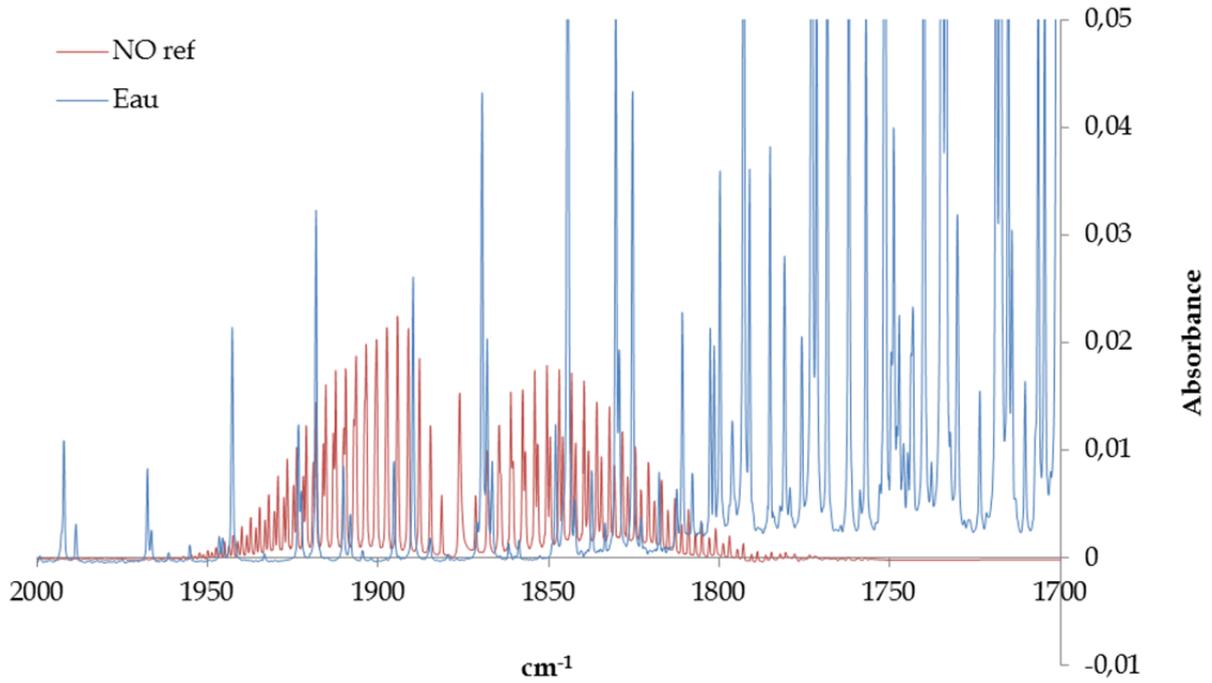


Fig. 113 : Comparaison des spectres de référence de l'eau et du NO.

### 3.3 Analyse quantitative – Etalonnage

#### 3.3.1 Dioxyde d'azote

Concernant l'analyse quantitative du dioxyde d'azote, trois pics ont été retenus : 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 2890  $\text{cm}^{-1}$  et 2920  $\text{cm}^{-1}$ .

- Pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$

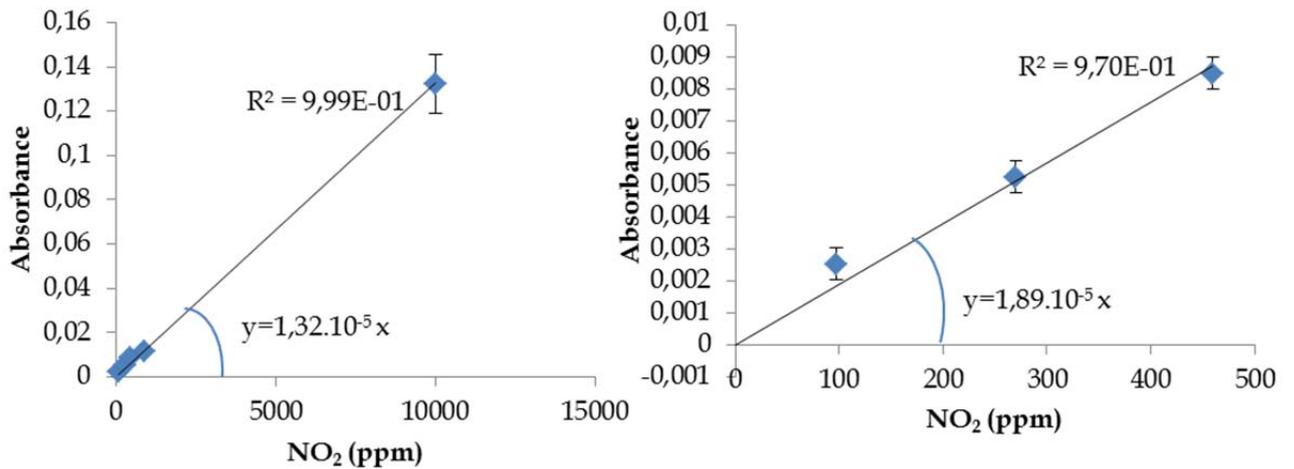


Fig. 114 : Etalonnage du  $\text{NO}_2$  par le pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Un étalonnage a été effectué sur ce pic qui semble être le plus sensible (Fig. 114). Sur la série de données complète, on obtient une belle droite d'étalonnage, mais celle-ci est biaisée par le fait que le point à 10000 ppm soit très éloigné du reste de la série. Il est donc important de

vérifier l'adéquation de la méthode sur les faibles concentrations. Là encore la méthode semble permettre d'effectuer un étalonnage correct.

- Pic à 2890  $\text{cm}^{-1}$

Sur cette zone, encore une fois l'étalonnage en tenant compte du point à 10000 ppm est correct, mais en zoomant sur la zone de basses concentrations, on se rend compte que la droite de régression a un facteur de corrélation nettement moins bon (Fig. 115). Cependant, tenant compte des incertitudes de mesure élevées, cela semble correct. En effet, le coefficient d'extinction molaire pour ce pic est très faible, ce qui implique que le rapport signal sur bruit à 300 ou 500 ppm est assez faible. Cette zone est donc à réserver pour des concentrations plus importantes.

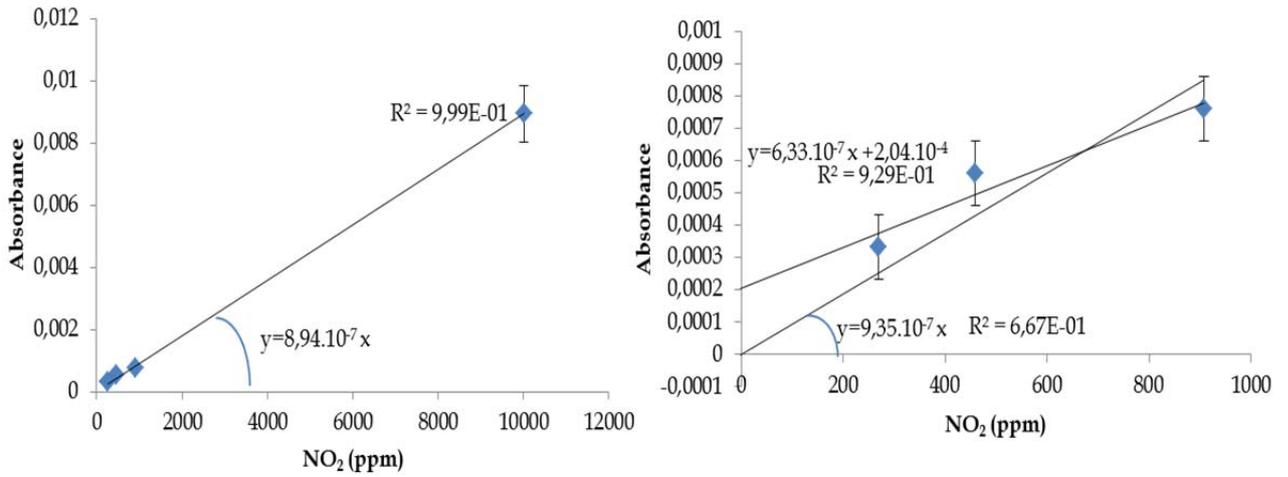


Fig. 115 : Etalonnage du  $\text{NO}_2$  par le pic à 2890  $\text{cm}^{-1}$ .

- Pic à 2920  $\text{cm}^{-1}$

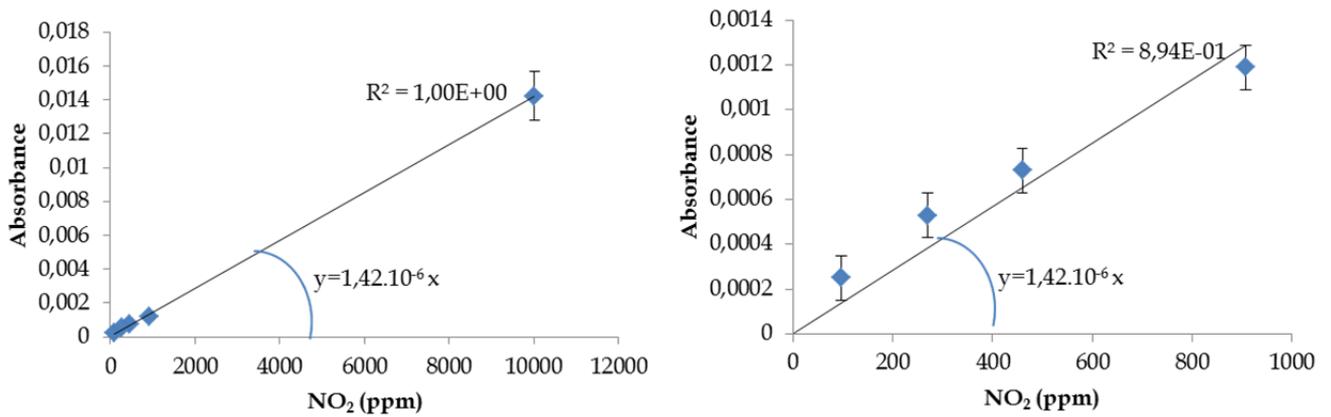


Fig. 116 : Etalonnage du  $\text{NO}_2$  par le pic à 2920  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, ce pic semble le plus intéressant pour effectuer un étalonnage étant donné qu'il est un compromis entre le pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (encore légèrement pollué par l'eau) et le pic à 2890  $\text{cm}^{-1}$  (Sensibilité trop faible). L'étalonnage est a priori correct dans les basses concentrations également en appliquant la même régression linéaire que pour le domaine complet (Fig. 116). A noter que sur ce pic, la sensibilité est 10 fois plus faible que pour le pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 Monoxyde d'azote

Pour, le monoxyde d'azote, six pics ont été choisis. Le premier exemple est donné sur la Fig. 117. Pour les autres pics, les grandeurs caractéristiques de la régression linéaire aux basses concentrations ainsi que les incertitudes sur la détermination des absorbances sont données dans le Tab. 56. On constate ainsi que les droites d'étalonnage forcées à l'origine ont en général d'assez faibles coefficients de corrélation  $R^2$ . Cela peut venir d'un décalage léger de ligne de base, d'autant qu'il semble que les ordonnées à l'origine dans les différents cas soient égales aux incertitudes de mesure près. Des efforts sont à poursuivre sur ce sujet, notamment en essayant de mesurer non plus une absorbance directement au niveau d'un pic, mais en mesurant la différence entre cette valeur et la vallée en dessous du pic.

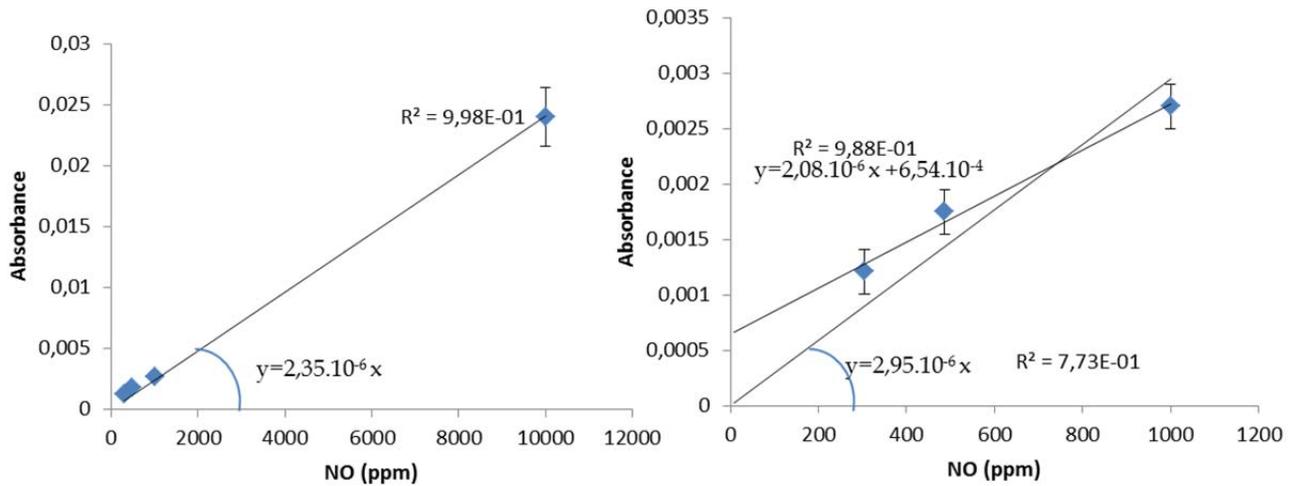


Fig. 117 : Etalonnage du NO par le pic à 1875  $\text{cm}^{-1}$ .

Pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	$y=a_0x$		$y=ax+b$			
	$a_0$	$R_0^2$	$a$	$b$	$R^2$	Incertitude
1854	$3.10^{-6}$	0,7514	$2.10^{-6}$	0,0007	0,99	0,0003
1857	$3.10^{-6}$	0,7274	$2.10^{-6}$	0,0008	0,9997	0,0003
1875	$3.10^{-6}$	0,7733	$2.10^{-6}$	0,0006	0,9879	0,0002
1900	$4.10^{-6}$	0,731	$3.10^{-6}$	0,001	0,9724	0,0005
1903	$4.10^{-6}$	0,3831	$3.10^{-6}$	0,0013	0,9989	0,0006

Tab. 56 : Etalonnage à basse concentration du NO par différents pics caractéristiques.

## 4 Conclusion

Une méthode pour mesurer les  $\text{NO}_x$  par IRTF a été développée. Seuls le monoxyde et le dioxyde d'azote ont été testés jusqu'à maintenant. La détermination quantitative de ces deux composés est compliquée par la présence d'eau dans les échantillons. En effet, les pics caractéristiques du NO et du  $\text{NO}_2$  sortent dans la zone contenant le spectre de l'eau. Cependant, un massif du  $\text{NO}_2$  est intéressant, car malgré le fait que son coefficient d'extinction molaire soit environ 10 fois plus faible, l'eau n'a aucun effet dans cette zone.

Les droites d'étalonnage obtenues pour les différents pics semblent correctes mais il faudrait obtenir plus de points intermédiaires entre 1000 et 10000  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, une méthode de

piégeage de l'eau serait intéressante à développer pour pouvoir augmenter la précision de la mesure. Enfin, l'étude doit être terminée en étalonnant le N<sub>2</sub>O qui ne devrait pas poser de problème majeur comparé aux deux autres oxydes d'azote.

## 5 Références

1. D. Vione, V. Maurino, C. Minero, D. Borghesi, M. Lucchiari, and E. Pelizzetti, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4635 (2003).
2. J. Rabani and G. Stein, *J. Chem. Phys.* **37**, 1865 (1962).
3. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **17**, 513 (1988).
4. R. Nagaishi, *Rad. Phys. Chem.* **60**, 369 (2001).
5. A. Treinin and E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5821 (1970).
6. H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **67**, 2827 (1963).
7. R. K. Broszkiewicz, *Int. J. Appl. Radiat. Is.* **18**, 25 (1967).
8. M. Grätzel, A. Henglein, J. Lilie, and G. Beck, *Ber. Bunsen Phys. Chem.* **73**, 646 (1969).
9. R. W. Matthews, H. A. Mahlman, and T. J. Sworski, *J. Phys. Chem.* **76**, 1265 (1972).
10. Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **95**, 4435 (1991).
11. L. T. Bugaenko and B. M. Roshchektaev, *High Energ. Chem.* **5**, 424 (1971).
12. J. Y. Park and Y. N. Lee, *J. Phys. Chem.* **92**, 6294 (1988).
13. A. K. Pikaev, A. V. Gogolev, V. P. Shilov, and A. M. Fedoseev, *Isot. Environ. Healt. S.* **26**, 465 (1990).
14. M. T. Gaudez, H. Pitsch, J. Florestan, and J. C. Boulou, *Analyst* **119**, 665 (1994).

# Table des figures

Fig. 1 : Schéma simplifié du cycle du combustible nucléaire [2].....	7
Fig. 2 : Composition d'un combustible $\text{UO}_2$ enrichi à 3,2% en $^{235}\text{U}$ irradié en réacteur REP, 33 MWj/kgU. [4].....	8
Fig. 3 : Formule chimique de la butyraldoxime .....	9
Fig. 4 : Schéma simplifié du procédé PUREX. PF = Produits de fission, AM = Actinides mineurs (Np, Am, Cm). .....	15
Fig. 5 : Potentiels redox (V/ENH) des couples du plutonium à 25°C dans $\text{HNO}_3$ 1 mol.L <sup>-1</sup> [11] .....	17
Fig. 6 : Potentiels redox (V/ENH) des couples de l'uranium à 25°C en milieu acide [21] .....	19
Fig. 7 : Potentiels redox (V/ENH) des couples du neptunium à 25°C en milieu acide [21] ....	19
Fig. 8 : Perte d'énergie d'une particule $^4\text{He}^{2+}$ dans l'eau ou le dodécane pour différentes énergies initiales. Calculs réalisés à l'aide de SRIM2008. ....	32
Fig. 9 : Schéma simplifié de l'influence du TEL sur la trajectoire et la trace de la particule. En haut, particule chargée lourde ayant une trajectoire courte (TEL supérieur à quelques dizaines de keV.μm <sup>-1</sup> ). En bas, électron ou rayonnement γ (TEL inférieur à 1 keV.μm <sup>-1</sup> ) présentant une trajectoire erratique et formant des grappes d'ionisation. ....	33
Fig. 10 : Evolution des rendements radiolytiques dans l'eau en fonction du pH de la solution [90]. .....	35
Fig. 11 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur les rendements de production d'acide nitreux et de peroxyde d'hydrogène ( $E_a=13,5$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> , solution aérée, température ambiante) [92]. .....	39
Fig. 12 : Evolution du rendement radiolytique de production de $\text{H}_2$ en fonction de la concentration d'acide nitrique. [103–105,112,118,119] .....	39
Fig. 13 : Schéma résumé des différents produits de dégradation accumulés lors de la radiolyse d'un système TBP 30% vol./ dodécane. ....	47
Fig. 14 : Spectres du $\text{Pu}^{+IV}$ et du $\text{Pu}^{+III}$ en milieu acide nitrique 1 mol.L <sup>-1</sup> . .....	60
Fig. 15 : Spectres du $\text{Np}^{+V}$ et du $\text{Np}^{+VI}$ en milieu acide nitrique 1 mol.L <sup>-1</sup> . .....	60
Fig. 16 : Schéma simplifié d'un cyclotron et de l'évolution de la différence de potentiel entre les Dees. ....	62
Fig. 17 : Cellule d'irradiation en PEEK avec dispositif de rétention des gaz. ....	63
Fig. 18 : Ligne AX4 du cyclotron ARRONAX. ....	64
Fig. 19 : Ligne de faisceau utilisée au cyclotron CEMHTI. ....	65

Fig. 20 : Schéma détaillé de la ligne de faisceau alpha 28 MeV du cyclotron CEMHTI. Influence des différents milieux matériels sur la dégradation en énergie du faisceau. ....	65
Fig. 21 : Exemple de détermination du débit de dose au cyclotron du CEMHTI par irradiation d'une solution de super-Fricke ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV) : $dA/dt=0,059$ s <sup>-1</sup> . ....	66
Fig. 22 : Cinétique de production de dihydrogène moléculaire par irradiation de dodécane au cyclotron ARRONAX ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $I=70$ nA). ....	68
Fig. 23 : Etalonnage pour le dosage du peroxyde d'hydrogène par complexation du Ti <sup>IV</sup> . A gauche : spectres du complexe Ti <sup>IV</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour des concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> variant de $9,8 \times 10^{-5}$ à $1,47 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> . A droite : Droite d'étalonnage associée. ....	69
Fig. 24 : Etalonnage pour le dosage des ions nitrites par colorimétrie au réactif de Griess. A gauche : Spectres du colorant azoïque formé pour des concentrations de HNO <sub>2</sub> variant de $2 \times 10^{-6}$ à $2 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> . A droite : Droite d'étalonnage associée. ....	69
Fig. 25 : Etalonnage pour le dosage de l'acide nitreux en phase organique (TBP 30% vol. / dodécane) par absorption directe dans le domaine du proche UV. A gauche : spectres de l'acide nitreux pour une gamme de concentration variant de $5 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> à $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> . A droite : Droite d'étalonnage associée. ....	70
Fig. 26 : Spectre de masse de référence de la butyraldoxime à 70 eV. ....	71
Fig. 27 : Chromatogramme d'une solution de butyraldoxime $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> dans l'eau. Méthode SIM ( $m/z=59$ ). ....	72
Fig. 28 : Etalonnage pour le dosage de la butyraldoxime en milieu acide nitrique $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> . A gauche, chromatogrammes des différentes solutions. A droite, droite d'étalonnage associée en considérant l'aire totale des deux pics chromatographiques de la butyraldoxime. ....	72
Fig. 29 : Etalonnage de H <sub>2</sub> par $\mu$ GC. ....	73
Fig. 30 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) ( $0,004$ mol.L <sup>-1</sup> ) après ajout de butyraldoxime ( $0,1$ mol.L <sup>-1</sup> ) à 25°C en milieu acide nitrique $2$ mol.L <sup>-1</sup> . L'ajout d'oxime est effectué à $t=0$ . ....	81
Fig. 31 : Loi cinétique vérifiée par la concentration de Pu(+IV) lors de la réduction de cette espèce par la butyraldoxime à 25°C. $[Pu(+IV)]_0=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[Butyraldoxime]=0,1$ mol.L <sup>-1</sup> et $[HNO_3]=2$ mol.L <sup>-1</sup> . ....	82
Fig. 32 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout de butyraldoxime à 25°C pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime. $[Pu(+IV)]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[H^+]=1$ mol.L <sup>-1</sup> , $[NO_3^-]=2$ mol.L <sup>-1</sup> , $\mu=2$ . ....	83
Fig. 33 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction de Pu(+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime. $[Pu(+IV)]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[H^+]=1$ mol.L <sup>-1</sup> , $[NO_3^-]=2$ mol.L <sup>-1</sup> , $\mu=2$ . ....	84
Fig. 34 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout de butyraldoxime à 25°C pour différentes concentrations d'acide nitrique. $[Pu(+IV)]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[butyraldoxime]=0,1$ mol.L <sup>-1</sup> , $[NO_3^-]=2$ mol.L <sup>-1</sup> , $\mu=2$ . ....	85

Fig. 35 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'ions H <sup>+</sup> . [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	86
Fig. 36 : Comparaison de la variation des constantes cinétiques apparentes ([butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [Pu(+IV)] <sub>0</sub> =0,004 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2) déterminées dans cette étude et dans la littérature [4] par rapport à la concentration d'ions H <sup>+</sup> dans le milieu. ....	87
Fig. 37 : Variation de la constante cinétique apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la force ionique du milieu.....	89
Fig. 38 : Evolution de la fraction molaire de Np(+V) après ajout de butyraldoxime (0,05 mol.L <sup>-1</sup> ) à 25°C en milieu acide nitrique 1 mol.L <sup>-1</sup> (μ=2) contenant initialement 0,002 mol.L <sup>-1</sup> de Np(+VI).....	93
Fig. 39 : Variation de M(t) (M(t) = f([Np <sup>v</sup> ]) en fonction du temps lors de la réduction de Np(+VI) à 25°C par la butyraldoxime à 25°C. [Np(+VI)] <sub>0</sub> =0,002 mol.L <sup>-1</sup> , [Butyraldoxime]=0,05 mol.L <sup>-1</sup> et [HNO <sub>3</sub> ]=1,0 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2. ....	94
• Fig. 40 : Variation de M(t) (M(t) = f([Np <sup>v</sup> ]) en fonction du temps lors de la réduction du Np(+VI) (0,002 mol.L <sup>-1</sup> ) à 25°C pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime. [H <sup>+</sup> ]=1,0 mol.L <sup>-1</sup> ; [NO <sub>3</sub> ]=2,0 mol.L <sup>-1</sup> et μ=2,0. ....	94
Fig. 41 : Evolution de la constante apparente de réduction de Np(+VI) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime. ....	95
Fig. 42 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction de Np(+VI) à 25°C par l'acétaldoxime en fonction de la concentration d'oxime.....	96
Fig. 43 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction du neptunium (+VI) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'ions H <sup>+</sup> . ....	97
Fig. 44 : Evolution de la constante de vitesse apparente de réduction de Np(+VI) (en min <sup>-1</sup> ) à 25°C par la butyraldoxime en fonction de la concentration d'oxime en milieu TBP 30% vol./dodécane.....	99
Fig. 45 : Variation de la concentration de butyraldoxime en milieu eau - butyraldoxime (1,04.10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) soumis à irradiation par un faisceau d'hélions en fonction de la dose (E <sub>α</sub> =60,7 MeV et D=3500 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	108
Fig. 46 : Détermination du rendement de dégradation radiolytique de la butyraldoxime en milieu eau - butyraldoxime (1,04.10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) soumis à un faisceau d'hélions (E <sub>α</sub> =60,7 MeV et D=3500 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). ....	109
Fig. 47 : Effet de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de dégradation de la butyraldoxime par irradiation de solutions eau - butyraldoxime. Les échantillons ont été irradiés aux cyclotrons ARRONAX (E <sub>α</sub> =60,7 MeV, D=3500 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) et CEMHTI (E <sub>α</sub> =9,4 MeV, D=2000 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	111
Fig. 48 : Production radiolytique de peroxyde d'hydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime (10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction de la dose déposée au cyclotron ARRONAX (E <sub>α</sub> =60,7 MeV, D=2000 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). ....	115

Fig. 49 : Effet de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de peroxyde d'hydrogène formé par irradiation de solutions eau - butyraldoxime. Les échantillons ont été irradiés aux cyclotrons ARRONAX ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) et CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	115
Fig. 50 : Production radiolytique d'ions nitrite par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction de la dose accumulée. Cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	117
Fig. 51 : Variation de la concentration de dihydrogène en fonction de la dose déposée obtenue par irradiation d'une solution aqueuse de butyraldoxime ( $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> ) au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2400$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	119
Fig. 52 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement de dihydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )..	119
Fig. 53 : Variation de la concentration de protoxyde d'azote en fonction de la dose déposée obtenue par irradiation d'une solution aqueuse de butyraldoxime ( $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> ) au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2400$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	121
Fig. 54 : Mécanisme d'oxydation du radical iminoxy. [39].....	121
Fig. 55 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement radiolytique de formation de protoxyde d'azote lors de l'irradiation d'échantillons de butyraldoxime dans l'eau au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	121
Fig. 56 : Variation de la concentration de butyraldoxime consommée en milieu eau - acide nitrique $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> - butyraldoxime $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction de la dose déposée ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2400$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	125
Fig. 57 : Variation du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en solution dans l'eau et dans l'acide nitrique $0,5$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction de la concentration initiale de butyraldoxime. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	126
Fig. 58 : Variation du rendement radiolytique de consommation de la butyraldoxime en fonction de la concentration d'acide nitrique. La concentration initiale de butyraldoxime est de $1,04 \cdot 10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> . Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). ...	127
Fig. 59 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur la concentration de peroxyde d'hydrogène par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime à différentes concentrations d'acide nitrique. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	130
Fig. 60 : Variation de la concentration de HNO <sub>2</sub> en milieu eau - acide nitrique $1,5$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction de la dose déposée ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2400$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	134
Fig. 61 : Production et évolution de HNO <sub>2</sub> par irradiation de butyraldoxime $1,04 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu acide nitrique $1$ mol.L <sup>-1</sup> . Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	135

Fig. 62 : Evolution de la quantité d'acide nitreux en solution aqueuse à différentes concentrations d'acide nitrique. La concentration initiale d'acide nitreux est de $2.10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> . .....	136
Fig. 63 : Production de HNO <sub>2</sub> par irradiation de butyraldoxime $1,04.10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu acide nitrique 2 mol.L <sup>-1</sup> . Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	137
Fig. 64 : Variation de la concentration de H <sub>2</sub> en milieu eau - acide nitrique en fonction de la dose déposée pour différentes concentrations d'acide nitrique ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D\sim 2400$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	138
Fig. 65 : Comparaison du rendement de formation radiolytique de H <sub>2</sub> par irradiation d'échantillons d'acide nitrique (0 - 1,5 mol.L <sup>-1</sup> ) au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D\sim 2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) avec les données de la littérature [49-53]. .....	139
Fig. 66 : Influence de l'acide nitrique sur le rendement radiolytique de dihydrogène produit par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime. Echantillons irradiés au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	139
Fig. 67 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur le rendement radiolytique de production de dihydrogène en milieu acide nitrique - butyraldoxime. Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	141
Fig. 68 : Variation du rendement radiolytique de formation de N <sub>2</sub> O en fonction de la concentration d'acide nitrique lors de l'irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	142
Fig. 69 : Influence de la concentration initiale de butyraldoxime sur le rendement de propène produit par irradiation de solutions de butyraldoxime dans l'acide nitrique 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . Echantillons irradiés au CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D= 2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	143
Fig. 70 : Consommation de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime en milieu Dodécane ou TBP 30% vol./dodécane sous faisceau d'hélium de 9,4 MeV. ....	152
Fig. 71 : Consommation de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./dodécane sous faisceaux d'hélium de 9,4 et 60,7 MeV. ....	153
Fig. 72 : Cinétique de production de dihydrogène par irradiation de dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV et 9,4 MeV, $D=3000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> et 1800 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	157
Fig. 73 : Cinétique de formation de dihydrogène par irradiation de butyraldoxime 1 mol.L <sup>-1</sup> en milieu dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	158
Fig. 74 : Evolution du rendement de formation de dihydrogène par irradiation de butyraldoxime à différentes concentrations en milieu dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	159
Fig. 75 : Cinétique de production de méthane produit par irradiation de dodécane à l'aide d'un faisceau d'hélium de 60,7 MeV, $D=3000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> . .....	160

Fig. 76 : Evolution du rendement radiolytique de formation de méthane par irradiation de dodécane en fonction de la concentration de butyraldoxime par irradiation de solutions de butyraldoxime dans le dodécane ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	161
Fig. 77 : Production radiolytique d'hydrocarbures légers par irradiation de dodécane à différentes doses au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	161
Fig. 78 : Comparaison de la production radiolytique de dihydrogène en fonction de la dose par irradiation de différentes solutions organiques ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	162
Fig. 79 : Accumulation de méthane par irradiation d'une solution de TBP à 30% vol. dans le dodécane. ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	164
Fig. 80 : Cinétique de production de méthane par irradiation d'une solution de TBP à 30% vol. dans le dodécane contenant de la butyraldoxime $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	164
Fig. 81 : Spectre de la solution de butyraldoxime $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique quelques heures après sa préparation. ....	166
Fig. 82 : Evolution de l'absorbance à 374 nm d'une solution de butyraldoxime $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibrée avec de l'acide nitrique 4 mol.L <sup>-1</sup> . ....	166
Fig. 83 : Accumulation de HNO <sub>2</sub> par irradiation de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec HNO <sub>3</sub> 4 mol.L <sup>-1</sup> ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=260$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	167
Fig. 84 : Suivi de la production d'acide nitreux par irradiation de butyraldoxime $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> en milieu TBP 30% vol./ dodécane ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=260$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	168
Fig. 85 : Comparaison de la formation d'acide nitreux en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré avec de l'acide nitrique 4 mol.L <sup>-1</sup> selon les conditions expérimentales (présence de butyraldoxime ou non - irradiation à 9,4 MeV et 260 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ou non) .....	169
Fig. 86 : Influence de la concentration de butyraldoxime sur la production d'acide nitreux sous irradiation d'un mélange de butyraldoxime en milieu TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré à l'acide nitrique 4 mol.L <sup>-1</sup> . ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=810$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	170
Fig. 87 : Influence de la concentration d'acide nitrique utilisé pour prééquilibrer la phase organique sur la formation d'acide nitreux sous irradiation d'un système TBP 30% vol./ dodécane en présence de butyraldoxime $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=810$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	171
Fig. 88 : Influence du prééquilibrage de la phase organique sur l'accumulation de dihydrogène par irradiation ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	172
Fig. 89 : Production de protoxyde d'azote par irradiation d'une solution de TBP 30% vol./ dodécane prééquilibré à l'acide nitrique 4 mol.L <sup>-1</sup> , contenant $10^{-1}$ mol.L <sup>-1</sup> de butyraldoxime ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). .....	173
Fig. 90 : Schéma simplifié du rayonnement de freinage associé à la déviation d'un électron par un noyau. ....	186
Fig. 91 : Schéma du spectre d'émission d'un tube à rayons X. ....	187

Fig. 92 : Exemple de réarrangement par émission de photons suite à une ionisation de la couche K d'un atome. ....	188
Fig. 93 : Exemple de réarrangement par émission d'un électron Auger KLM suite à une ionisation de la couche d'un atome. ....	188
Fig. 94 : Schéma de l'absorption d'un photon par effet photoélectrique avec émission d'un RX suite à la conversion interne. ....	190
Fig. 95 : Schéma de la diffusion Compton d'un photon sur un électron. ....	190
Fig. 96 : Schéma de matérialisation d'un électron et d'un positron. ....	191
Fig. 97 : Evolution de l'atténuation des rayons gamma en fonction de l'énergie.....	192
Fig. 98 : Prédominance des différents phénomènes. ....	192
Fig. 99 : Différents scenarii concernant la traversée de matière par un photon gamma. ....	193
Fig. 100 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) (0,004 mol.L <sup>-1</sup> ) après ajout d'acétaldoxime (0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) à 25°C en milieu acide nitrique 1,8 mol.L <sup>-1</sup> . ....	200
Fig. 101 : Loi cinétique vérifiée par la concentration de Pu(+IV) lors de la réduction de cette espèce par l'acétaldoxime à 25°C. [Pu(+IV)] <sub>0</sub> =0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [acétaldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> et [HNO <sub>3</sub> ]=1,8 mol.L <sup>-1</sup> . ....	200
Fig. 102 : Evolution de la fraction molaire de Pu(+IV) après ajout d'acétaldoxime à 25°C pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	201
Fig. 103 : Variation de la constante de vitesse apparente de réduction du plutonium (+IV) à 25°C par l'acétaldoxime en fonction de la concentration d'ions H <sup>+</sup> . [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [acétaldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2. ....	202
Fig. 104: Schéma simplifié d'une cellule d'analyse de gaz par IRTF.....	206
Fig. 105 : Schéma du dispositif d'échantillonnage.....	208
Fig. 106 : Spectres de référence des oxydes d'azote.....	209
Fig. 107 : Spectre de référence du NO obtenu pour une cellule à trajet optique de 1 m. ....	210
Fig. 108 : Spectres de référence de l'eau et du CO <sub>2</sub> . ....	210
Fig. 109 : Spectres de référence de l'acide nitrique et de l'acide nitreux. ....	210
Fig. 110 : Spectres expérimentaux du NO <sub>2</sub> à diverses concentrations. ....	211
Fig. 111 : Comparaison des spectres de référence de l'eau et du NO <sub>2</sub> dans la zone d'intérêt. ....	212
Fig. 112 : Spectres expérimentaux du NO dans la zone 1500-2000 cm <sup>-1</sup> . ....	212
Fig. 113 : Comparaison des spectres de référence de l'eau et du NO. ....	213
Fig. 114 : Etalonnage du NO <sub>2</sub> par le pic à 1600 cm <sup>-1</sup> . ....	213
Fig. 115 : Etalonnage du NO <sub>2</sub> par le pic à 2890 cm <sup>-1</sup> . ....	214

Fig. 116 : Etalonnage du NO <sub>2</sub> par le pic à 2920 cm <sup>-1</sup> .....	214
Fig. 117 : Etalonnage du NO par le pic à 1875 cm <sup>-1</sup> .....	215

# Table des tableaux

Tab. 1 : Constantes de vitesse de réaction entre l'acide nitreux et le peroxyde d'hydrogène.	16
Tab. 2 : Stabilité des différents degrés d'oxydation de l'uranium, du plutonium et du neptunium en milieu acide nitrique .....	20
Tab. 3 : Constantes de vitesse globale de réaction entre l'acétaldoxime et l'acide nitreux en fonction de l'acidité du milieu [40]. .....	22
Tab. 4 : Constantes de vitesse de destruction de HNO <sub>2</sub> en milieu nitrique par différentes oximes à température ambiante. ....	23
Tab. 5 : Constantes de vitesse à 25°C des réactions de réduction de Np(+VI) en Np(+V) par quelques substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium en milieu acide nitrique. ....	25
Tab. 6 : Constantes de vitesse apparentes de réduction du neptunium (+VI) par différents substituants au nitrate d'hydrazinium en milieu TBP 100% prééquilibré HNO <sub>3</sub> . [62] .....	27
Tab. 7 : Constantes de vitesse apparentes de réduction du plutonium (+IV) par différents substituants au nitrate d'hydrazinium en milieu TBP 100% prééquilibré avec HNO <sub>3</sub> . [62]....	28
Tab. 8 : TEL moyen d'hélium de différentes énergies dans l'eau et dans le dodécane. Calculs réalisés à l'aide de SRIM2008. ....	32
Tab. 9 : Rendements radiolytiques primaires à 1 μs (en 10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) des produits de radiolyse de l'eau pour différents types de rayonnements. *Valeur extrapolée à TEL infini. [95] .....	36
Tab. 10 : Constantes de vitesse de réaction de radicaux °OH avec quelques alcools. [105]....	37
Tab. 11 : Irradiation d'hydrocarbures saturés et insaturés par des électrons accélérés. G <sub>g</sub> est le rendement en espèces gazeuses formées. G <sub>p</sub> est le rendement en espèces liquides converties en polymères [120]. ....	43
Tab. 12 : Rendements radiolytiques (μmol.J <sup>-1</sup> ) en dihydrogène et méthane pour différents n-alcanes. ....	43
Tab. 13 : Rendements radiolytiques en dihydrogène et méthane de quelques composés organiques insaturés. Comparaison avec l'hexane et le pentane. ....	45
Tab. 14 : Constantes de vitesse de réaction du radical H° avec divers solutés organiques à T=23°C[138]. k <sub>1</sub> =réaction d'addition, k <sub>2</sub> =réaction de capture. DPPH=Diphénylpicrylhydrazil et CR=Radical de Coppinger[139]. ....	45
Tab. 15 : Caractéristique des faisceaux employés lors de cette étude. ....	64
Tab. 16 : Parcours des particules alpha dans différents milieux aux énergies employées durant cette étude. Calculs effectués à l'aide du logiciel SRIM-2008 [14] .....	67
Tab. 17 : Paramètres des différentes méthodes d'analyse utilisées pour le suivi de la dégradation de la butyraldoxime par GC-MS. ....	72
Tab. 18 : Caractéristiques des deux appareillages de μGC utilisés. ....	73

Tab. 19 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime pour différentes concentrations de butyraldoxime. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	84
Tab. 20 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par la butyraldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	86
Tab. 21 : Influence de la concentration d'ions nitrate sur la constante de vitesse apparente de réduction de Pu <sup>+IV</sup> à 25°C par la butyraldoxime. [Pu <sup>+IV</sup> ]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=0,5 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2. ....	88
Tab. 22 : Influence de la force ionique du milieu sur la réduction de Pu(+IV) à 25 °C par la butyraldoxime en milieu acide nitrique 1 mol.L <sup>-1</sup> . [Pu(+IV)]=0,004 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> . L'ajustement de la force ionique est effectué à l'aide de perchlorate de sodium.....	89
Tab. 23 : Comparaison de la constante cinétique de réduction de Pu(+IV) à 25°C par la butyraldoxime avec quelques réducteurs classiques. [réducteur]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=1,0 mol.L <sup>-1</sup> .....	92
Tab. 24 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime pour différentes concentrations de butyraldoxime. [Np(+VI)]=0,002 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	95
Tab. 25 : Constantes de vitesses apparentes correspondant à la réduction de Np(+VI) par la butyraldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. [Np(+VI)]=0,002 mol.L <sup>-1</sup> , [butyraldoxime]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [NO <sub>3</sub> ]=2 mol.L <sup>-1</sup> , μ=2.....	98
Tab. 26 : Comparaison des constantes de vitesse de réduction de Np <sup>+VI</sup> à 25°C par la butyraldoxime et quelques réducteurs. [réducteur]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=1,0 mol.L <sup>-1</sup> .....	98
Tab. 27 : Rendements radiolytiques de consommation de quelques composés organiques. (a) : Valeur approximée à partir des produits radiolytiques les plus importants.....	109
Tab. 28 : Rendements radiolytiques de consommation de la butyraldoxime sous faisceau d'hélions dans l'eau pour différentes concentrations initiales de butyraldoxime. ....	110
Tab. 29 : Rendements radiolytiques de production de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sous irradiation alpha dans l'eau par des particules de TEL différent.....	114
Tab. 30 : Rendements radiolytiques de formation de peroxyde d'hydrogène par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations.....	116
Tab. 31 : Rendements radiolytiques de formation des ions nitrite obtenus par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI (E <sub>α</sub> =9,4 MeV, D=1800 J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	117
Tab. 32 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène issus de l'irradiation alpha d'eau par faisceau externe d'hélions à différentes énergies.....	118
Tab. 33 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène obtenus par irradiation de solutions aqueuses de butyraldoxime à différentes concentrations.....	120

Tab. 34 : Constantes de vitesse des réactions de l'électron hydraté et des radicaux °OH avec quelques solutés organiques. [32] .....	123
Tab. 35 : Rendements de dégradation radiolytiques de la butyraldoxime par irradiation d'échantillons aqueux de butyraldoxime à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	126
Tab. 36 : Rendements radiolytiques de dégradation de la butyraldoxime par irradiation d'échantillons de butyraldoxime 0,1 mol.L <sup>-1</sup> en milieu acide nitrique à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI. ....	128
Tab. 37 : Rendements radiolytiques (exprimés en 10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique au cyclotron du CEMHTI.....	131
Tab. 38 : Rendements radiolytiques de formation de HNO <sub>2</sub> en milieu acide nitrique sous faisceau d'hélions ( $E_{\alpha}\sim 9,4$ MeV, $D\sim 2000$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .....	134
Tab. 39 : Rendements de formation radiolytique (exprimés en 10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) de H <sub>2</sub> par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique (0 - 1,5 mol.L <sup>-1</sup> ) au cyclotron du CEMHTI. ....	138
Tab. 40 : Rendements radiolytiques de formation (exprimés en 10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) de H <sub>2</sub> par irradiation d'échantillons de butyraldoxime (0 - 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) en milieu acide nitrique 0,5 et 1,0 mol.L <sup>-1</sup> au cyclotron du CEMHTI. ....	140
Tab. 41 : Rendements de formation radiolytique (exprimés en 10 <sup>-7</sup> J.mol <sup>-1</sup> ) de N <sub>2</sub> O par irradiation d'échantillons de butyraldoxime en milieu acide nitrique à différentes concentrations au cyclotron du CEMHTI. ....	142
Tab. 42 : Rendements de dégradation radiolytique de la butyraldoxime dans différents milieux. ....	152
Tab. 43 : Rendements radiolytique de production de dihydrogène par irradiation de dodécane.....	156
Tab. 44 : Rendements radiolytique de production de dihydrogène par irradiation de différents n-alcanes. ....	156
Tab. 45 : Rendements radiolytiques de formation de H <sub>2</sub> pour différentes concentrations de butyraldoxime ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	158
Tab. 46 : Rendements de production radiolytique de CH <sub>4</sub> par irradiation de butyraldoxime en milieu dodécane pour différentes concentrations de butyraldoxime ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	162
Tab. 47 : Rendements radiolytiques (exprimés en 10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> ) de formation de divers hydrocarbures légers en milieu dodécane et influence de la présence de butyraldoxime. ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	162
Tab. 48 : Rendements radiolytiques de formation de dihydrogène par irradiation de différentes phases organiques ( $E_{\alpha}=60,7$ MeV, $D=3500$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ). ....	163

Tab. 49 : Rendements radiolytiques (exprimés en $10^{-7}$ mol.J <sup>-1</sup> ) de formation de divers hydrocarbures légers en milieu dodécane et TBP 30% vol./ dodécane et influence de la présence de butyraldoxime. ( $E_{\alpha}=9,4$ MeV, $D=1800$ J.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).....	165
Tab. 50 : Caractéristiques des courbes de production d'acide nitreux en milieu TBP 30% vol./ dodécane selon les conditions opératoires.....	169
Tab. 51 : Période d'induction de la réaction d'oxydation de la butyraldoxime par l'acide nitrique pour différentes concentrations de butyraldoxime. ....	170
Tab. 52 : Rendements de formation de dihydrogène par irradiation de phases organiques TBP 30% vol./ dodécane. ....	173
Tab. 53 : Constantes de vitesse apparentes correspondant à la réduction de Pu(+IV) par l'acétaldoxime pour différentes concentrations d'acide nitrique. $[Pu(+IV)]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[acétaldoxime]=0,1$ mol.L <sup>-1</sup> , $[NO_3^-]=2$ mol.L <sup>-1</sup> , $\mu=2$ . ....	202
Tab. 54 : Influence de la concentration d'ions nitrate sur la constante de vitesse apparente de réduction de Pu(+IV) à 25°C par l'acétaldoxime. $[Pu^{+IV}]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[acétaldoxime]=0,1$ mol.L <sup>-1</sup> , $[H^+]=0,5$ mol.L <sup>-1</sup> , $\mu=2$ . ....	203
Tab. 55 : Influence de la force ionique du milieu sur la réduction de Pu(+IV) à 25 °C par l'acétaldoxime en milieu acide nitrique 1 mol.L <sup>-1</sup> . $[Pu(+IV)]=0,004$ mol.L <sup>-1</sup> , $[acétaldoxime]=0,1$ mol.L <sup>-1</sup> . L'ajustement de la force ionique est effectué à l'aide de perchlorate de sodium. ....	204
Tab. 56 : Etalonnage à basse concentration du NO par différents pics caractéristiques. ....	215





# Thèse de Doctorat

Amaury COSTAGLIOLA

## Evaluation du comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX

Evaluation of the behavior under alpha irradiation of butanal oxime, potential substitute to hydrazinium nitrate in the PUREX process

### Résumé

La butyraldoxime apparaît comme un substituant potentiel au nitrate d'hydrazinium dans le procédé PUREX. La première étape de ce travail consiste à analyser les propriétés réductrices de la butyraldoxime avec quelques actinides. Une étude paramétrique de ces réactions en milieu acide nitrique et TBP 30% vol./dodécane a été menée. Des déviations par rapport aux lois cinétiques établies dans la littérature ont été observées.

Au contact des actinides, la butyraldoxime va subir des phénomènes de radiolyse alpha. La seconde et principale partie de travail est alors l'étude du comportement de la butyraldoxime sous irradiation. Des échantillons de butyraldoxime en milieux aqueux et organiques ont été irradiés au moyen des cyclotrons des installations ARRONAX et CEMHTI.

En milieu aqueux, la dégradation de la butyraldoxime est principalement due aux réactions avec les radicaux issus par la radiolyse de l'eau. La butyraldoxime peut réagir avec  $^{\circ}\text{H}$  et  $^{\circ}\text{OH}$  par des mécanismes d'abstraction conduisant à une augmentation de la production de  $\text{H}_2$  et une diminution de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En présence d'acide nitrique, le rendement de consommation de la butyraldoxime augmente, traduisant sa réaction avec l'acide nitreux produit par radiolyse de l'acide nitrique.

Finalement, en phase organique, l'influence du TBP et de  $\text{HNO}_3$  extrait a été étudiée. Les mécanismes de dégradation dans ce milieu sont différents de ceux observés en phase aqueuse. La butyraldoxime est plus stable en absence de contact préalable avec une phase acide nitrique. Pour des solutions contenant de l'acide nitrique cependant, une consommation auto-catalytique de la butyraldoxime par l'acide nitreux a été mise en avant.

### Mots clés

Radiolyse – Oxime – Rayonnement alpha – Acide nitrique – TBP – Dodécane – Retraitement – Combustible nucléaire

### Abstract

Butanal oxime has been selected as potential substitute to hydrazinium nitrate in the PUREX process. The first step of this work consists in the analysis of the reducing properties of butanal oxime with some actinide ions. A parametric study of these reactions in nitric acid and TBP 30% vol./dodecane media has been set up. Deviations from the kinetic laws stated in literature have been observed.

In contact with the actinides, butanal oxime will undergo radiolytic phenomenon because of the alpha radioactivity of these radionuclides. The second and major step of this work is then to study the behavior of butanal oxime under irradiation. Samples of butanal oxime in aqueous and organic media were irradiated in the ARRONAX and the CEMHTI facilities.

In aqueous media, butanal oxime degradation is mainly due to reactions with the radicals formed by water radiolysis. Butanal oxime can react with  $^{\circ}\text{H}$  and  $^{\circ}\text{OH}$  by abstraction mechanism leading to an increase in  $\text{H}_2$  production and a decrease in  $\text{H}_2\text{O}_2$  production. In the presence of nitric acid, the butanal oxime consumption yield strongly increases, which is related to an interaction with the nitrous acid produced by nitric acid radiolysis.

Finally, in organic phases, influence of TBP and extracted nitric acid has been investigated. Degradation mechanisms in this phase are really different from the ones in aqueous phase. Butanal oxime showed a higher stability in the absence of former contact with a nitric acid phase. For solutions containing nitric acid however, auto-catalytic consumption of butanal oxime by nitrous acid has been highlighted.

### Key Words

Radiolysis – Oxime – Alpha radiation – Nitric acid – TBP – Dodecane – Reprocessing – Nuclear Fuel

