

Titre : Complexation de Np(V) et Pa(V) avec des acides carboxyliques aromatiques

Mots clés : actinides pentavalents, acides carboxyliques aromatiques, spéciation, complexation

Résumé : Une grande variété de radionucléides a été disséminée dans l'environnement de par les retombées des essais nucléaires, du fonctionnement des centrales nucléaires et de la contamination accidentelle des sites. Parmi ces radionucléides, certains actinides ont des demi-vies longues et une radiotoxicité élevée. Ainsi, comprendre le comportement de ces actinides dans les différents réservoirs est essentiel. La mobilité des actinides est influencée par de nombreux facteurs, notamment le pH, la force ionique, la composition minérale du sol et la présence de ligands organiques dans le système. Les actinides pentavalents sont ceux avec la réactivité la plus faible, avec une solubilité élevée et des propriétés de sorption faibles, ce qui résulte en une mobilité élevée. Le devenir des actinides peut être affecté par la présence de matière organique naturelle (MON), pouvant modifier leur spéciation et leur solubilité. Le comportement des actinides dépend de leur degré d'oxydation, de la taille et de la concentration des ligands organiques, ainsi que des propriétés de l'eau (pH et force ionique). La MON est un mélange de molécules organiques comprenant des acides humiques (AH), qui sont des molécules complexes avec divers poids moléculaires, groupes fonctionnels et structures. La nature complexe des AH conduit à l'utilisation de ligands organiques simples, utilisés comme modèle, pour étudier les interactions chimiques entre les actinides et les AH.

Cette étude porte sur l'interaction entre Pa(V) et Np(V) avec des acides carboxyliques aromatiques, des ligands modèles de la MON. Quatre ligands ont été étudiés avec des nombres et des positions différentes de fonctions carboxyliques sur le cycles aromatiques (acide phtalique, acide anthranilique, acide pyromellitique et acide mellitique). Ce choix permet d'évaluer l'impact de ces paramètres sur la complexation. Les constantes de complexation de Np(V) avec ces ligands ont été déterminées à l'échelle millimolaire à différentes forces ioniques par spectrophotométrie UV-Vis-NIR. L'étude de Pa(V) a été menée à l'échelle ultra-trace à force ionique fixe par extraction liquide-liquide couplée à la spectrométrie gamma à différentes températures, afin de déterminer les données thermodynamiques. La combinaison d'études thermodynamiques et structurales a été utilisée pour mieux comprendre l'interaction entre An(V) et les acides carboxyliques aromatiques. Ainsi, la structure des complexes An(V) a été étudiée à l'aide de techniques de spectroscopie telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des techniques expérimentales ont été combinées à des calculs de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Title : Complexation of Np(V) and Pa(V) with some aromatic carboxylic ligands

Keywords : pentavalent actinides, aromatic carboxylic acid, speciation, complexation

Abstract : A wide range of radionuclides has been released in the worldwide environment due to nuclear weapons fallout or nuclear power plant operation and accidental site contamination. Among these radionuclides, some actinides have long half-lives and high radiotoxicity. Thus, understanding the behavior of these actinides in the different reservoir is critical. The mobility of actinides is influenced by many factors including pH, ionic strength, mineral/soil composition and the presence of organic ligands in the system. Pentavalent actinides stand as the weakest reactive form with high solubility and low sorption properties, resulting in high mobility. The fate of actinides can be affected by the presence of natural organic matter (NOM) that can modify their speciation and their solubility. The actinide behavior will depend on their oxidation state, organic ligand size and concentration, water properties (pH and ionic strength). NOM is a mixture of organic molecules including humic acids (HA), which are complex organic molecules with various molecular weight, functional groups and structure. The complex nature of HA led to the use of simple organic ligands as model system to study the chemical interactions between actinides and HA.

This study focuses on the interaction between Pa(V) and Np(V) with aromatic carboxylic acids, model ligands of NOM. Four ligands have been studied with different number and position of carboxylic functions on the aromatic rings to evaluate their impact on the complexation (phthalic acid, anthranilic acid, pyromellitic acid and mellitic acid). The stability constants of Np(V) with these ligands were determined at millimolar scale at different ionic strength by UV-Vis-NIR spectrophotometry. The study of Pa(V) were conducted at ultra-trace level at fixed ionic strength by liquid-liquid extraction coupled with gamma-spectrometry at different temperatures in order to determine thermodynamic data. The combination of thermodynamic and structural studies has been used to better understand the interaction between An(V) and aromatic carboxylic acids. Thus, the structure of An(V) complexes were studied using spectroscopy technics such as x ray absorption spectroscopy (XAS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Experimental techniques were combined to quantum chemistry calculations based on the density functional theory (DFT).