



HAL
open science

Utilisation Des Milieux Dispersés Pour La Détermination Des Lanthanides Et Des Actinides Dans Les Eaux Naturelles : Application À L'uranium

Pascal E. Reiller

► **To cite this version:**

Pascal E. Reiller. Utilisation Des Milieux Dispersés Pour La Détermination Des Lanthanides Et Des Actinides Dans Les Eaux Naturelles : Application À L'uranium. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1993. Français. NNT : 1993PA066462 . tel-04298699

HAL Id: tel-04298699

<https://cea.hal.science/tel-04298699>

Submitted on 21 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

Année 1993

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI**

dans la spécialité :

CHIMIE APPLIQUÉE ET GÉNIE DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS.

pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE.

Présentée par : M. REILLER Pascal

**UTILISATION DES MILIEUX DISPERSÉS
POUR LA DÉTERMINATION DES LANTHANIDES ET DES ACTINIDES
DANS LES EAUX NATURELLES :
APPLICATION À L'URANIUM.**

Soutenue le : 24 novembre 1993.

devant le jury composé de :

M. Jacques AMOUROUX	: Président
M. Claude POITRENAUD	: Rapporteur
M. Christian TONDRE	: Rapporteur
Mme Catherine BEUCAIRE	: Examineur
M. Daniel LEMORDANT	: Examineur
M. Christophe MOULIN	: Invité

A Valérie

Ce travail a été effectué aux centres de Fontenay-aux-Roses et de Saclay du Commissariat à l'Energie Atomique, et au laboratoire Energétique et Réactivité aux Interfaces de l'Université Pierre et Marie Curie.

Messieurs R. Gaboriaud et P. Letellier m'ont accueilli au laboratoire d'Energétique et de Réactivité aux Interfaces de l'Université Pierre et Marie Curie. Ils m'ont appris que sérieux ne rimait pas forcément avec austérité, et que décontraction n'allait pas forcément de paire avec facilité. Ils n'en seront jamais assez remerciés.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur J.M. Cavedon, Chef du Service de Physique d'Expérimentation et d'Analyse, ainsi qu'à Monsieur A. Petit, chef de la Section de Photoionisation et de Spectroscopie, pour leur accueil dans leur unité.

Monsieur P. Mauchien m'a accueilli au Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique, qu'il en soit ici remercié.

Christophe Moulin, Catherine Beaucaire et Daniel Lemordant m'ont épaulé durant ces trois années. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Jacques Amouroux, qui a accepté d'être le président du jury, ainsi qu'à Messieurs Christian Tondre et Claude Poitrenaud qui ont accepté de juger ce travail en étant rapporteur de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs B. Fleurot et R. Henry pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans la partie électronique.

Je souhaite associer ici les membres des laboratoires ERI & LSLA. Sans oublier le noyau dur du LAPC pour les démarrages difficiles.

Je tiens aussi à adresser mes plus sincères remerciements à l'œil de la fille de l'imprimeur...

1. INTRODUCTION.....	9
2. GÉNÉRALITÉS.....	15
2.1. LE PHÉNOMÈNE DE FLUORESCENCE.....	15
2.1.1. Diagramme des niveaux d'énergie.....	15
2.1.2. L'absorption.....	17
2.1.3. L'émission de fluorescence.....	17
2.1.4. Les mécanismes en compétition avec l'émission de fluorescence.....	17
2.1.4.1. La conversion interne.....	18
2.1.4.2. Passage à l'état triplet et phosphorescence.....	18
2.1.4.3. Les processus d'inhibition.....	18
2.1.5. Aspects temporels de la fluorescence.....	19
2.1.5.1. Temps de vie radiatif ou naturel.....	19
2.1.5.2. Temps de vie en l'absence d'inhibiteur.....	20
2.1.5.3. Temps de vie en présence d'inhibiteur dynamique.....	20
2.1.5.4. Rendement quantique de fluorescence.....	21
2.1.6. La résolution temporelle.....	22
2.1.6.1. Principe.....	22
2.1.6.2. Les différents montages expérimentaux.....	23
2.1.6.2.1. Détection monocanale.....	23
2.1.6.2.2. Détection multicanale.....	24
2.1.6.3. Performances et domaines d'applications.....	25
2.2. L'URANIUM EN SOLUTION.....	27
2.2.1. Les différents degrés d'oxydation.....	27
2.2.1.1. Uranium(IV).....	27
2.2.1.1.1. Généralités.....	27
2.2.1.1.2. Les complexes de l'Uranium(IV).....	28
2.2.1.2. Uranium(VI).....	29
2.2.1.2.1. Généralités.....	29
2.2.1.2.2. Les complexes de l'Uranium(VI).....	30
2.2.1.3. Les autres degrés d'oxydation.....	33
2.2.1.3.1. Uranium(III).....	33
2.2.1.3.2. Uranium(V).....	34
2.3. LA FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE.....	35

2.3.1. Historique.....	35
2.3.2. Spectre de fluorescence en milieu peu complexant.....	35
2.3.2.1. Milieu perchlorique.....	35
2.3.2.2. Influence de la température.....	37
2.3.2.3. Influence de la complexation par les anions inorganiques.....	38
2.4. LES SURFACTIFS.....	40
2.4.1. Propriétés générales.....	40
2.4.1.1. Propriétés tensioactives.....	40
2.4.1.2. Classification des surfactifs.....	43
2.4.1.2.1. Les surfactifs anioniques.....	43
2.4.1.2.2. Les surfactifs cationiques.....	43
2.4.1.2.3. Les surfactifs non-ioniques et zwitterioniques.....	43
2.4.2. Micellisation et Concentration Micellaire Critique.....	44
2.4.2.1. Notion de Concentration Micellaire Critique.....	44
2.4.2.2. Facteurs influençants la CMC.....	45
2.4.2.2.1. Longueur de la chaîne hydrocarbonée.....	45
2.4.2.2.2. Nature du contre-ion.....	46
2.4.2.2.3. Concentration en sel ajouté.....	47
2.4.2.3. Solubilité des surfactifs ioniques : Phénomène de Krafft.....	47
2.4.3. Formation des micelles.....	48
2.4.4. Structure de la micelle.....	51
2.4.5. Théorie électrostatique des micelles.....	53
2.4.5.1. La couche diffuse de Gouy-Chapman.....	54
2.4.5.2. La couche de Stern.....	55
2.5. EXALTATION DE FLUORESCENCE EN MILIEU MICELLAIRE.....	57
2.5.1. Généralités.....	57
2.5.2. Influence sur la sensibilité.....	58
2.6. L'ULTRAFILTRATION.....	60
2.6.1. Principe général.....	60
2.6.1.1. Les grandes méthodes de filtration.....	61
2.6.1.2. L'ultrafiltration : mise en œuvre.....	61
2.6.2. Propriétés de transport des membranes.....	62
2.6.2.1. Notion de seuil de coupure.....	62

2.6.2.2. Transfert de matière à travers la membrane.....	63
2.6.2.2.1. Ultrafiltration du solvant pur.....	63
2.6.2.2.2. Ultrafiltration en présence d'un soluté.....	63
2.6.2.2.3. Phénomène de concentration de polarisation.....	64
2.6.2.2.4. Influence de la pression.....	69
2.6.2.2.5. Colmatage de la membrane.....	70
2.6.3. Domaines d'applications.....	71
2.6.4. L'ultrafiltration assistée par les micelles.....	72
2.6.4.1. Principes.....	72
2.6.4.2. Séparation de molécules organiques.....	72
2.6.4.3. Séparation d'ions.....	73
2.6.4.3.1. Influence de la concentration en métal, cas de la dilution limite.....	74
2.6.4.3.2. Influence de la charge et de la taille.....	75
2.6.4.3.3. Influence de la concentration en surfactif.....	76
2.6.4.3.4. Influence de la complexation.....	77
2.6.4.4. Méthode de calcul des constantes d'échanges par un modèle d'échange ionique.....	79
3. FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE EN PRÉSENCE DE SURFACTIFS.....	83
3.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....	84
3.1.1. Produits utilisés.....	84
3.1.2. Méthodes utilisées.....	84
3.1.3. Concentration en uranium, conditions de pH et de température.....	84
3.2. ETUDES PRÉLIMINAIRES.....	86
3.2.1. Déterminations des CMC dans le milieu.....	86
3.2.2. Etude des spectres d'absorption.....	86
3.2.3. Etude des spectres de fluorescence continue.....	89
3.3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'INHIBITION DE FLUORESCENCE.....	91
3.3.1. Influence de la température.....	91
3.3.2. Inhibition de fluorescence par un surfactif non-ionique.....	92
3.3.3. Inhibition de fluorescence par les alkylsulfonates.....	96
3.3.4. Inhibition de fluorescence par le dodécyl sulfate de sodium.....	105
3.3.5. ConclusionS sur l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle en présence de surfactifs.....	107

3.4. FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE EN MILIEU MICELLAIRE EN PRÉSENCE DE COMPLEXANT ORGANIQUE.....	108
3.4.1. Conditions expérimentales.	108
3.4.2. Intensité de fluorescence en fonction du pH.	109
3.4.3. Influence sur les paramètres de fluorescence.	111
4. UTILISATION DE LA SLRT COUPLÉE À L'ULTRAFILTRATION ASSISTÉE PAR LES MICELLES.....	116
4.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.	116
4.1.1. Le module d'ultrafiltration tangentielle.	116
4.1.2. Etudes préliminaires.	117
4.1.2.1. Mise en condition du module.....	117
4.2. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉCHANGE ENTRE L'ION URANYLE ET LE SODIUM À LA SURFACE DE MICELLES ANIONIQUES.	118
4.2.1. Conditions expérimentales.	118
4.2.2. Méthodes de dosage des alkylsulfates.	119
4.2.3. Détermination des constantes d'échanges.....	119
4.2.3.1. Application du modèle à nos conditions expérimentales.....	119
4.2.3.2. Constantes d'échange en présence d'alkylsulfates.....	120
4.2.3.3. Mise en évidence d'une rétention limite.....	128
4.3. ETUDE DE LA RÉTENTION DE L'URANIUM(VI) EN FONCTION DU pH.....	130
4.3.1. Introduction.	130
4.3.2. Conditions expérimentales.	130
4.3.3. Etablissement d'un diagramme de répartition des espèces en fonction du pH.....	131
4.3.3.1. Exposé du problème et approximations.....	131
4.3.3.2. Etablissement d'un diagramme de répartition d'espèces.	131
4.3.4. Etablissement des relations en vue d'une modélisation.....	136
4.3.5. Résultats expérimentaux.	137
4.3.5.1. Discussion.....	139
4.3.5.2. Application de la modélisation au cas de l'hydrolyse de l'ion uranyle.....	140
4.3.6. Prospectives.....	146

4.3.7. Conclusions.	151
5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	153
6. ANNEXES.....	157
6.1. RAPPELS DE NOTIONS STATISTIQUES.	157
6.2. RÉOLUTION D'UNE ÉQUATION DU TROISIÈME DEGRÉ : MÉTHODE DE CARDAN.....	158
7. BIBLIOGRAPHIE.....	161

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION.

L'utilisation de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité pose le problème de la surveillance des radioéléments tout au long du cycle du combustible. A ce titre, la détection de l'uranium et des éléments issus des réactions au sein d'un réacteur nucléaire, fait l'objet de contrôles très stricts, ayant nécessité le développement de méthodes analytiques adaptées. Ces contrôles s'effectuent aussi bien dans le cycle du combustible lui-même (extraction, enrichissement, consommation, retraitement...), que sur le milieu environnant. Les contraintes qui s'exercent sur ces deux types de contrôle ne sont pas du même ordre de grandeur. Alors que la détection de traces (milligramme par litre) d'uranium est suffisante lors du retraitement, c'est l'ultratrace (microgramme - nanogramme par litre) qui est recherchée lors d'une détection dans les eaux naturelles.

Deux méthodes sont utilisées pour l'analyse de l'uranium à l'état de traces :

- la Spectrométrie de Masse couplée à un Plasma induit par Courant Inductif (ICP-MS), qui permet non seulement l'analyse en teneur mais aussi l'analyse isotopique.
- la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT), fondée sur les propriétés de fluorescence de l'uranium au degré d'oxydation +6 (UO_2^{2+}) en solution, est certainement la plus rapide et la plus souple (1-3). Cette technique nécessite l'utilisation de complexants pour protéger l'uranyle fluorescent de l'inhibition des molécules d'eau. Les complexants les plus utilisés sont les phosphates ou les pyrophosphates.

La SLRT a permis depuis dix ans d'atteindre des limites de détection très basse (ng.L^{-1}) pour des temps d'analyse très courts (15 minutes). La détection par fluorimétrie continue (lampe) de l'uranium est très limitée tant au niveau de la sensibilité, qu'au niveau de la sélectivité. L'utilisation en SLRT d'une source de rayonnement lumineux cohérent et pulsé (laser) permet, grâce au développement de l'électronique, d'effectuer la mesure de fluorescence à un temps déterminé après l'excitation laser et de s'affranchir des fluorescences

parasites (molécules organiques) plus intenses et de durée de vie plus courtes. Ces études ont permis le développement d'un appareil commercial sur le principe d'un détecteur à barrette de photodiodes intensifiée et pulsée, permettant l'acquisition de spectres de fluorescence résolus dans le temps.

Différents travaux permettent à la SLRT de passer d'une technique d'analyse à une méthode d'étude des interactions entre des éléments fluorescents et leur environnement (détermination d'ultratraces d'uranium dans l'environnement, cartographie, contrôle de site de stockage, contrôle en ligne dans le procédé Purex). Il a notamment été possible de déterminer par l'étude de la fluorescence de lanthanides (Dy) ou d'actinides (Cm), les constantes d'interactions avec les substances humiques (4-5). Une application est en cours sur l'uranium. La technique est donc appelée à devenir une des techniques privilégiées d'analyse *in situ* des éléments fluorescents en général et de l'uranium en particulier.

Afin de pouvoir apprécier la vitesse de migration de l'uranium dans les strates géologiques, il est important de connaître l'influence du milieu sur la chimie de l'uranium, en particulier sur son degré d'oxydation. Le contrôle de l'uranium à bas niveau dans l'environnement implique donc non seulement des méthodes de déterminations performantes, mais aussi une connaissance des différentes espèces chimiques présentes en solution. Les données thermodynamiques sur la chimie de l'uranium sont nombreuses (6). Mais la complexité de celle-ci a entraîné une grande disparité dans les valeurs publiées. Les constantes déterminées dans des solutions synthétiques pour des concentrations d'environ 10^{-4} M à force ionique 0,1 M, ne peuvent être appliquées dans des solutions naturelles où la concentration en uranium n'excède pas 10^{-8} M et où la force ionique peut être faible. De plus, les études qui ont été menées sur la détermination des constantes de complexation des espèces à bas niveau, ont souvent été menées très près de la limite de détection des appareillages (polarographie, mesure de f.e.m. en fonction du pH). Les extrapolations à force ionique nulle de différentes déterminations ne sont pas toujours aisées. Ces limites expérimentales ont amené une incertitude sur la répartition des espèces à bas niveau.

La SLRT, de par ses performances, peut permettre d'analyser des teneurs en uranium bien plus faibles que par les méthodes électrochimiques. Mais bien que l'amélioration des détecteurs permette d'espérer atteindre des limites de détection encore plus basses, la détermination de l'uranium en SLRT se heurte à un problème important. La détection optimale nécessite l'utilisation de phosphates ou de pyrophosphates contenant naturellement des traces d'uranium. On voit qu'il est extrêmement délicat de pouvoir doser avec précision et justesse, des teneurs en uranium très faibles (< 1 ppt).

Les milieux micellaires sont depuis longtemps le point de focalisation de nombreuses recherches dans le domaine de la séparation ou de la spectroscopie. Composées de molécules amphiphiles ioniques ou non-ioniques, les micelles permettent de dissoudre des molécules organiques insolubles dans l'eau et d'échanger des ions à leur surface.

La modification des propriétés spectroscopiques des complexes métal-ligand par la présence de surfactifs est un domaine d'application en pleine extension. L'addition de micelles aux systèmes homogènes conventionnels peut affecter l'absorbance (fluorescence) du complexe. La microhétérogénéité induite par le système présente plusieurs avantages par rapport aux milieux homogènes conventionnels. Parmi ces avantages, citons une augmentation de la sensibilité, la réduction des interférences et une plus grande facilité de manipulation.

La faculté d'échange d'ions à la surface des micelles a été utilisée pour effectuer des séparations d'ions par ultrafiltration. Les techniques membranaires qui permettent la séparation d'ions sont l'osmose inverse et l'électrodialyse. La première technique nécessite des installations peu souples et la deuxième ne permet pas de purifier un constituant particulier. En "fixant" les ions sur un édifice de plus grande taille, comme les micelles, la séparation par filtration permet l'utilisation de membranes microporeuses pour séparer des ions.

En regard de possibilités offertes par les milieux micellaires, il apparaît donc possible d'effectuer deux types d'opérations. L'une est purement spectroscopique, l'autre est une opération de séparation :

- d'une part, la modification des propriétés de fluorescence de l'ion uranyle par la formation d'un complexe soluble en phase micellaire, permettant de s'affranchir des milieux phosphate ou pyrophosphate.
- d'autre part, la séparation de complexes de l'ion uranyle portant des charges différentes par ultrafiltration assistée par micelles.

Pour ce faire, nous devons déterminer l'influence de la présence de surfactifs en solution sur :

- les propriétés de fluorescence de l'uranium et les conditions optimales de détection de l'uranium dans ces milieux.
- les constantes d'interactions qui existent entre l'ion multivalent UO_2^{2+} et les micelles de surfactifs ioniques.

Ce document comportera trois parties.

Dans la première partie nous présenterons les connaissances générales nécessaires à la compréhension des phénomènes auxquels nous serons confrontés :

- les grandes lignes de l'analyse par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle.
- la chimie en solution aqueuse de l'uranium.
- un rappel sur les propriétés de fluorescence de l'uranium.
- la chimie des surfactifs et leurs applications en exaltation de fluorescence.
- le principe de l'ultrafiltration et l'application à l'UltraFiltration Assistée par Micelles.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les études qui ont été menées sur l'utilisation de la SLRT pour étudier les propriétés spectrales et temporelles de fluorescence en présence de surfactifs :

- la caractérisation de l'inhibition de fluorescence de l'uranium induite par les surfactifs anioniques ; l'influence de la longueur de chaîne sur les propriétés spectrales et temporelles de fluorescence et la comparaison entre deux classes voisines de surfactifs anioniques et un surfactif non-ionique.
- la modification de propriétés spectrales et temporelles de fluorescence de l'uranium lorsque celui ci peut être inclus par complexation dans des édifices micellaires.

Dans une troisième partie, nous nous intéresserons au couplage de la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle et de l'UltraFiltration Assistée par Micelles dans le cas de :

- la détermination des constantes d'échanges qui peuvent exister entre les surfactifs anioniques et l'ion uranyle UO_2^{2+} , en les comparant à d'autres constantes obtenues par la même technique, notamment celles des cations de la première série de transition d.
- l'étude de l'effet de l'hydrolyse de l'ion uranyle sur l'efficacité de la filtration, en reliant les variations du taux de rejet à la présence de différents complexes.

GÉNÉRALITÉS

2. GÉNÉRALITÉS.

2.1. LE PHÉNOMÈNE DE FLUORESCENCE.

L'émission de fluorescence par les atomes ou les molécules est un phénomène maintenant bien connu sur le plan théorique. Sa description fait appel à des notions de mécanique quantique et à la théorie des groupes qu'il n'est pas nécessaire de détailler ici. L'aspect temporel de la fluorescence est primordial pour la compréhension et l'utilisation de la technique. Nous exposerons donc dans ce qui suit, les notions essentielles permettant une bonne approche des problèmes auxquels nous serons confrontés.

2.1.1. DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE.

D'après la théorie des quanta, l'énergie d'un atome ou d'une molécule est quantifiée en niveaux discrets. L'absorption ou l'émission d'énergie ($E_{\text{électronique}}$) ne peut se faire que par saut d'un électron depuis un niveau vers un autre. Dans le cas des molécules, la présence de plusieurs atomes amène à prendre en considération les mouvements de vibration et de rotation de la molécule. Les énergies qui résultent de ces mouvements sont eux-mêmes quantifiés en niveaux discrets. Les transitions s'effectuent entre les différentes valeurs de $E_{\text{vibration}}$ et de E_{rotation} .

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Nous admettrons donc que l'énergie totale de la molécule résulte de la somme des énergies de transition électronique, de rotation et de vibration.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}}$$

L'absorption et l'émission d'énergie lumineuse résultent de transitions entre des niveaux d'énergie discrets d'un atome ou d'une molécule. Le passage d'un niveau d'énergie à un autre se fait par absorption d'une radiation incidente permettant le saut d'un électron d'une

orbitale occupée vers une orbitale vacante. Les niveaux d'énergie étant quantifiés, seule l'énergie nécessaire à cette transition sera utilisée. L'accroissement en énergie s'écrira :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation incidente nécessaire à la transition.

Selon le principe de Pauli, une orbitale ne peut contenir plus de deux électrons d'orientation de spin opposés. Conformément à ce principe, la multiplicité de spin M d'une molécule à l'état fondamental $M = 2S + 1$ vaut 1 (tous les électrons appariés $S = 0$). L'état est dit singulet de spin et est noté S .

Dans le cas d'une transition d'un électron accompagné d'un changement d'orientation de spin, la multiplicité de l'état excité vaut 3. L'état est dit triplet et est noté T .

Les règles de sélection de spin interdisent les transitions avec changement de spin de l'électron. Les transitions entre orbitales obéissent aux règles de Laporte. Une transition électronique accompagnée d'un changement de spin est donc peu probable.

La figure 1, qui représente la courbe de Morse d'une molécule diatomique, peut servir d'illustration à l'explication des phénomènes.

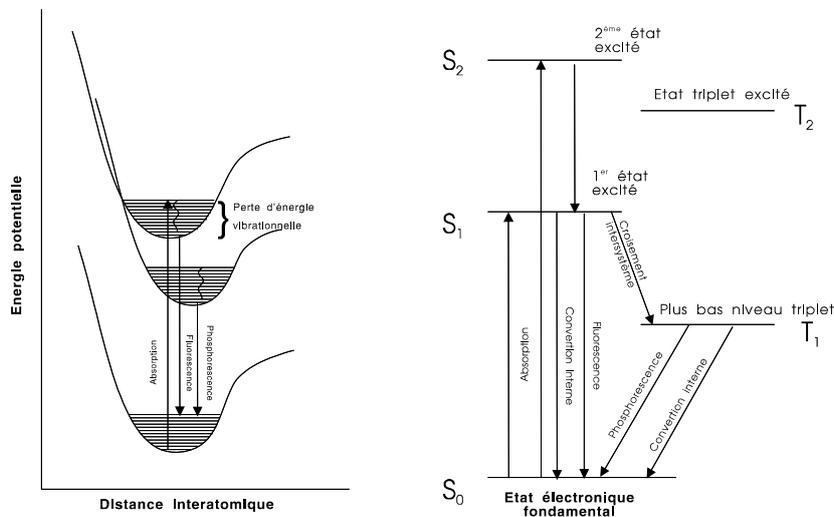


Figure 1 : Diagramme des niveaux d'énergie dans une molécule diatomique.

2.1.2. L'ABSORPTION

Lors de l'interaction entre une molécule et une onde lumineuse, des photons sont absorbés. La molécule passe de l'état fondamental S_0 vers un état excité S_i selon les règles de sélection. Les transitions électroniques sont symbolisées sur la figure 1 par des traits verticaux car, d'après le principe de Franck-Condon, elles sont rapides comparées aux mouvements des atomes.

Les géométries les plus stables des différents états excités et de l'état fondamental sont généralement différentes. D'autre part, les états excités des molécules sont souvent très rapprochés. La transition d'absorption est donc suivie de relaxations vibrationnelles (conversion interne), ramenant la molécule au plus bas niveau vibrationnel de l'état excité S_1 .

2.1.3. L'ÉMISSION DE FLUORESCENCE.

Pour revenir au plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental, la molécule peut, à partir du plus bas niveau vibrationnel excité, effectuer une transition radiative. L'énergie correspondante est donc émise sous la forme d'un rayonnement dit de fluorescence. Comme précédemment, la transition vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental s'effectue par relaxation vibrationnelle.

On voit donc que le rayonnement de fluorescence est d'énergie toujours inférieure au rayonnement incident. Il s'observe donc dans des domaines de longueur d'onde supérieure à celui du spectre d'absorption.

2.1.4. LES MÉCANISMES EN COMPÉTITION AVEC L'ÉMISSION DE FLUORESCENCE.

Outre l'émission radiative, la molécule se trouvant dans le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité, est susceptible de se désexciter par l'un des trois processus suivants : la conversion interne, le passage à l'état triplet suivi d'un phénomène de phosphorescence, inhibition de fluorescence.

2.1.4.1. La conversion interne.

Pour certaines molécules, la différence d'énergie entre le plus haut niveau vibrationnel de l'état fondamental et le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité est faible. Il peut alors se produire une désexcitation des espèces excitées par relaxation vibrationnelle ou rotationnelle. Ces processus non radiatifs sont directement en compétition avec l'émission de fluorescence.

2.1.4.2. Passage à l'état triplet et phosphorescence.

Un certain nombre de phénomènes peuvent provoquer le passage non radiatif de la molécule d'un état singulet à un état triplet. C'est notamment le cas pour les molécules formées à partir d'atomes lourds pour lesquels il existe des phénomènes de couplages spin-orbite intenses. De telles perturbations peuvent être également causées par des espèces situées dans l'environnement immédiat de la molécule. La désexcitation de l'état triplet ainsi peuplé, peut avoir lieu par voie radiative ou non. La transition radiative vers l'état singulet de l'état fondamental est interdite par les règles de sélection. La probabilité de désexcitation est faible. Le rayonnement, qui porte le nom de phosphorescence, est de très faible intensité, de durée de vie longue et se manifeste en milieu rigide ou à basse température.

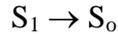
2.1.4.3. Les processus d'inhibition.

Les processus de désexcitation par émission d'une radiation lumineuse dite de fluorescence peuvent être inhibés à la suite d'interactions avec le milieu environnant. Cette inhibition peut être la conséquence de l'interaction entre l'état fondamental de l'espèce luminescente et certaines molécules du milieu, conduisant à la formation de complexes non fluorescents. Cette inhibition est appelée statique, par opposition à l'inhibition dynamique, qui a lieu entre l'état excité de l'espèce luminescente et certaines molécules du milieu. L'inhibition de fluorescence est aussi dénommée *quenching* par analogie avec le terme anglo-saxon.

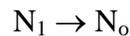
2.1.5. ASPECTS TEMPORELS DE LA FLUORESCENCE.

2.1.5.1. Temps de vie radiatif ou naturel.

La désexcitation par émission de fluorescence correspond à la transition du premier état excité singulet vers l'état fondamental singulet selon le schéma :



Si nous supposons que la désexcitation des molécules luminescentes par le schéma précédent est décrit par une cinétique du premier ordre par rapport au nombre de molécules dans l'état excité S_1 , nous pouvons écrire le schéma réactionnel suivant :



où N_1 est le nombre de molécules dans l'état excité S_1 et N_0 le nombre de molécules dans l'état fondamental S_0 . L'équation de vitesse peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_F N_{(1,t)} \quad (2)$$

où k_F est la constante de vitesse radiative de la fluorescence et $N_{(1,t)}$ le nombre de molécules dans l'état excité à l'instant t . La solution de l'équation 2 est :

$$N_{(1,t)} = N_{(1,t_0)} \exp(-k_F.t) \quad (3)$$

où $N_{(1,t_0)}$ est le nombre de molécules dans l'état excité à l'instant t_0 , choisi pour origine des temps. Le temps de vie radiatif ou naturel de la fluorescence pour l'espèce luminescente est défini comme l'inverse de la constante radiative.

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F} \quad (4)$$

2.1.5.2. Temps de vie en l'absence d'inhibiteur

Comme nous l'avons vu précédemment, la désexcitation par émission de fluorescence est en compétition avec d'autres mécanismes :

- la conversion interne, caractérisée par une probabilité par unité de temps

k_{CI} .

- la conversion singulet-triplet (k_{ST}).

Le temps de vie de l'espèce dans le milieu devient donc :

$$\frac{1}{\tau_{SI}} = k_F + k_{CI} + k_{ST} = K_{SI} \quad (5)$$

où τ_{SI} est le temps pendant lequel la molécule reste dans l'état excité en absence d'inhibition dynamique.

2.1.5.3. Temps de vie en présence d'inhibiteur dynamique.

Nous avons défini l'inhibition dynamique comme l'interaction entre la molécule luminescente dans l'état excité et certaines molécules du milieu. Cette interaction entraîne une modification du temps de vie τ de l'état excité. L'expression du temps de vie peut alors être écrite comme suit :

$$\frac{1}{\tau} = k_F + k_{CI} + k_{ST} + k_j = k \quad (6)$$

où k_j est la constante d'inhibition dynamique.

La constante k_j dépend de l'interaction spécifique entre l'inhibiteur et la molécule luminescente, ainsi que de la concentration en inhibiteur. Cette constante globale peut être écrite sous la forme :

$$k_j = \sum_i k_{q_i} [Q_i] \quad (7)$$

où k_{q_i} est constante d'inhibition (ou de *quenching*) de l'espèce i présente à la concentration $[Q_i]$.

En combinant les équations 5 et 6, on obtient pour un inhibiteur donné :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{si}} + k_q[Q] \quad (8)$$

équation connue sous le nom d'équation de Stern-Volmer.

La pente de cette relation affine entre le temps de vie mesuré et la concentration en inhibiteur, permet de déterminer la constante d'inhibition k_q . Celle-ci est caractéristique de l'inhibiteur dans les conditions opératoires (pH, I ,...).

2.1.5.4. Rendement quantique de fluorescence.

Le rendement quantique ϕ est défini comme le rapport entre la constante de vitesse radiative de fluorescence et la constante de vitesse radiative en présence d'inhibiteur dynamique.

$$\phi = \frac{k_F}{k} = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{ST} + k_j} \quad (9)$$

ϕ rend donc compte de la fraction de molécules responsable de l'émission de fluorescence. C'est une constante physique de l'espèce luminescente, indépendante des conditions d'excitations car le retour au premier état excité est rapide comparé au phénomène de fluorescence.

Ce qui s'écrit aussi :

$$\phi = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (10)$$

2.1.6. LA RÉOLUTION TEMPORELLE.

2.1.6.1. Principe.

L'utilisation de la spectrofluorimétrie à source d'excitation continue pour le dosage de l'uranium présente deux types d'inconvénients :

- le manque de sensibilité.
- le manque de sélectivité.

L'énergie délivrée par une source d'excitation continue non cohérente (quelques $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) telle que les lampes à arc, néon, xénon ou à filament de tungstène, sont trop faibles pour atteindre des limites de détection très basses.

L'existence de fluorescences parasites importantes occasionnées par des matières organiques en solution, perturbe considérablement la mesure. Ces fluorescences parasites, de courte durée de vie et d'intensité très importante, peuvent devenir prépondérantes et masquer totalement le spectre de l'uranium.

Le temps de vie de fluorescence de l'uranyle, en milieu non complexant, est d'environ 2 μs et est beaucoup plus long que celui des matières organiques (quelques nanosecondes). On peut donc comprendre tout l'intérêt que peut avoir la résolution temporelle du signal de fluorescence. L'utilisation de sources d'excitation cohérentes et pulsées (laser) et d'une électronique synchronisable, permet donc l'observation de la fluorescence de l'uranyle à un temps déterminé (délai) après la fin de l'excitation.

La Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle permet d'atteindre une triple sélectivité :

- sélectivité à l'excitation de par la monochromaticité des raies laser.
- sélectivité à l'émission par le choix judicieux de la longueur d'onde d'observation.
- sélectivité temporelle grâce au choix du délai.

2.1.6.2. Les différents montages expérimentaux.

L'observation du signal de fluorescence résolu dans le temps peut se faire de deux manières complémentaires :

- observation la décroissance du signal en fonction du temps à une longueur d'onde déterminée (profil temporel), soit une détection monocanale.
- acquisition le spectre de fluorescence à un temps déterminé après l'impulsion laser, soit une détection multicanale.

A l'aide des figures 2, 3 et 4, nous allons détailler les deux approches.

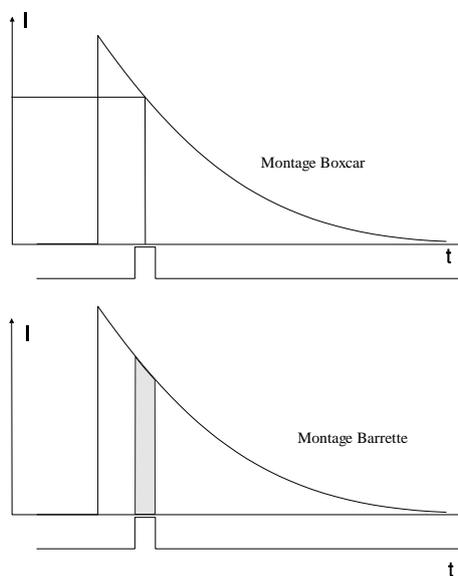


Figure 2 : Comparaison détection monocanale photomultiplicateur-boxcar, détection multicanale barrette de photodiodes.

2.1.6.2.1. Détection monocanale.

Pour illustrer la première conception, nous observerons le graphe noté "Montage Boxcar" sur la figure 2. Un montage expérimental est représenté figure 3. L'émission de fluorescence est diffractée par le réseau d'un monochromateur, puis détectée et transformée en courant électrique par la photocathode d'un photomultiplicateur. Le signal électrique est amplifié puis visualisé sur l'écran d'un oscilloscope. Le signal pulsé peut être traité par un système intégrateur moyenné (Boxcar) permettant de placer une porte de mesure ajustable en position et en durée. Le système peut être piloté par un micro-ordinateur, afin d'acquérir le spectre de fluorescence ($I = f(\lambda)$ à un temps t) ou de calculer le temps de vie

de fluorescence ($I = f(t)$ à $\lambda_{\text{émission}}$ fixe). Le boxcar est un système intégrateur moyennneur, le montage donne donc une valeur moyenne de I pendant l'ouverture de la porte de mesure.

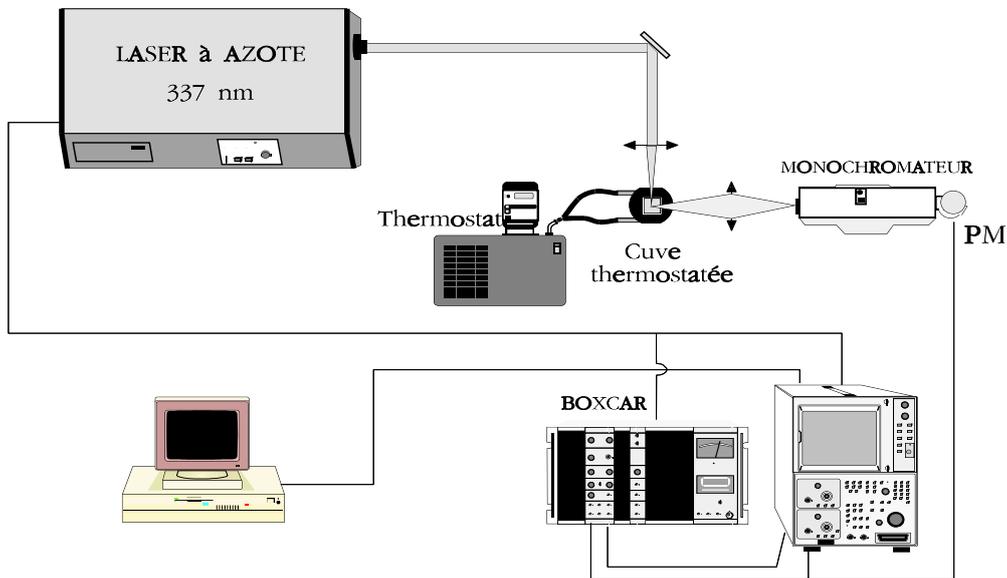


Figure 3 : Montage expérimental de SLRT : Monochromateur-Boxcar.

2.1.6.2.2. Détection multicanale.

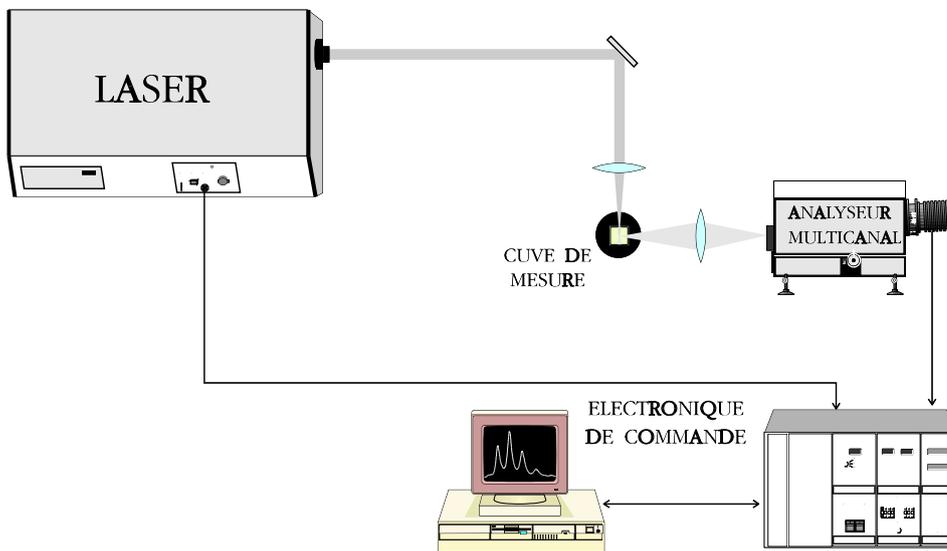


Figure 4 : Montage expérimental de SLRT à barrette de photodiodes

La deuxième optique peut être symbolisée par la figure 4. Le rayonnement pulsé émis par l'élément fluorescent est diffracté par un réseau et détecté par une barrette de photodiodes intensifiée et pulsée. Cette technologie permet d'acquérir le spectre de

fluorescence pendant l'ouverture une porte de mesure ajustable en position et en durée ($I = f(\lambda)$ à un temps t). Le calcul du temps de vie s'effectue par une mesure d'intensité à un maximum du spectre d'émission de fluorescence de l'élément à différents temps de mesure ($I = f(t)$ à $\lambda_{\text{émission}}$ fixe). La barrette de photodiodes est un système véritablement intégrateur. Un tel système sera donc en mesure de donner réellement l'intégrale sous la courbe de $I = f(t)$ pendant l'ouverture de la porte de mesure (figure 2 : "Montage Barrette")

2.1.6.3. Performances et domaines d'applications.

Parmi les actinides et les lanthanides, les éléments fluorescents sont : l'uranium, le curium, l'américium, l'euporium, le terbium, le dysprosium, le samarium, le gadolinium, le cérium et le thulium. Ces éléments ont été étudiés dans différents milieux (nitrique, phosphorique, sulfurique, carbonate, micellaire). Les limites de détection pour ces éléments s'étendent de la ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) à la ppt (ng.L^{-1}) (7-10) (Tableau 1).

Les différents champs d'application de la SLRT sont :

- le contrôle dans l'environnement et la détermination de l'uranium dans les eaux et les sols afin d'obtenir une "cartographie".
- la géologie, pour le dosage d'ultratraces d'uranium (ng.L^{-1}) dans les eaux naturelles, afin d'atteindre une meilleure compréhension de la mobilité de l'uranium dans les sols et la validation de données thermodynamiques (11).
- la surveillance médicale pour une détermination directe et rapide de l'uranium dans les urines. Ainsi, fondé sur la concentration en uranium dans celles-ci, des modèles métaboliques sont construits pour établir la charge en uranium des personnels exposés à une ambiance d'uranium (12).
- le contrôle des sites de stockage, pour la détermination des constantes de complexation à très bas niveau entre les actinides et les composés organiques (acides humiques et fulviques) (13). La SLRT est la seule technique qui permette de travailler directement à des concentrations correspondantes à l'état de trace ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

- dans les différentes étapes du procédé Purex, dans des matrices plutonium pour le contrôle qualité, dans les matrices organiques, où l'uranium est utilisé comme traceur permettant de calculer le facteur de décontamination d'une installation. La SLRT permet aussi de doser l'uranium en milieu nitrique sans étalonnage par analyse multiparamétrique (14,15).
- le contrôle à distance des solutions d'uranium fortement radioactives, effectué grâce à l'utilisation des fibres optiques et des optodes (16).

Tableau 1 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission, limites de détection, et temps de vie de fluorescence pour les différents actinides et lanthanides fluorescents d'après (17)

Elément	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	LdD (mol.L ⁻¹)	Temps de vie (μs)	Milieu
U	337, 420	494, 515 , 545, 565	5×10^{-12}	200	H ₃ PO ₄
Cm	337, 385	612	4×10^{-13}	200	TTA/Triton
Am	507	697	5×10^{-9}	0,03	K ₂ CO ₃
Eu	337, 394	590, 617 , 650, 690	1×10^{-12}	900	TTA/Triton
Tb	337, 355, 380	490, 545 , 590, 625	1×10^{-9}	2100	EDTA
Sm	337, 355, 380	656, 600, 650 , 710	1×10^{-10}	80	TTA/TOPO
Dy	355, 390	458, 580 , 670	1×10^{-10}	20	EDTA
Ce	260	360	1×10^{-9}	0,07	H ₂ SO ₄
Gd	275	313	5×10^{-8}	3000	H ₂ SO ₄
Tm	360	455	5×10^{-6}	7	K ₂ SO ₃

2.2. L'URANIUM EN SOLUTION.

L'uranium possède 6 électrons de valence dans la configuration $5f^3 6d^1 7s^2$. Quatre degrés d'oxydation sont connus en solution aqueuse : +3 (U^{3+}), +4 (U^{4+}), +5 (UO_2^+) et +6 (UO_2^{2+}).

La chimie de l'uranium en solution est l'un des domaines les plus complexes et les plus intéressants de la chimie de l'élément. Il n'est question ici que de détailler la chimie des degrés d'oxydation les plus stables (+4 et +6), et les complexes que l'on peut rencontrer dans les milieux naturels. Ces complexes sont le plus souvent les complexes hydroxo (U^{IV} et U^{VI}) et carbonato (U^{VI}). Nous n'aborderons pour mémoire les autres degrés d'oxydation qu'en fin de chapitre.

2.2.1. LES DIFFÉRENTS DEGRÉS D'OXYDATION.

Les valeurs de constantes thermodynamiques que l'on peut trouver dans la littérature sont parfois données avec une incertitude supérieure à 10 %. Les déterminations ont souvent été effectuées en limite de détection, en utilisant la loi limite de Debye-Hückel.

2.2.1.1. Uranium(IV).

2.2.1.1.1. Généralités.

Les solutions d' U^{4+} s'obtiennent par dissolution des sels U^{IV} dans l'eau ou les acides minéraux, par réduction électrochimique des sels d' U^{VI} , ou réduction chimique par H_2 sous pression. L'existence de l'ion aquo U^{4+} ($U(H_2O)_n^{4+}$, avec $n = \{6, 7, 8\}$), a été mis en évidence sans ambiguïté par Krauss et Nelson (18), par la mesure de l'acidité libérée lors de la dissolution de UCl_4 anhydre par la réaction acide base :



La cinétique d'oxydation de U^{4+} par l'oxygène de l'air est lente. Il est admis que cette oxydation est la conséquence de la formation de U^V qui, par la suite, est rapidement réduit en U^{VI} .

2.2.1.1.2. Les complexes de l'Uranium(IV).

Le schéma général de l'hydrolyse de U^{IV} est encore sujet à discussions. L'ion U_{aq}^{4+} subit une importante hydrolyse exceptée en solution très acide, les précipitations du dioxyde d'uranium et des hydroxydes intervenant lorsque le pH augmente. La concentration d'uranium qui reste alors en solution est très faible, surtout à pH très basique (pH > 12). Ceci a entraîné des divergences sur la détermination des espèces dissoutes et sur les constantes de complexation associées.

La réaction d'hydrolyse de U^{IV} peut s'écrire selon le schéma général suivant :



Le premier des complexes hydroxo de cette série ($U(OH)^{3+}$) a été mis en évidence par spectrophotométrie. L'existence de cette espèce est la moins discutée, et les valeurs de la constante de complexation, obtenues à force ionique nulle par différents auteurs sont en accord entre elles (6).

Les études de dissolution des oxydes d'uranium(IV) en milieu basique afin de caractériser les complexes hydroxo correspondants sont nombreuses. Les mesures de concentration en uranium dissous en fonction du pH devraient donner des indications quant aux domaines de stabilité des complexes mis en jeu. Notamment en ce qui concerne les complexes neutres, dont la forme monomère devrait être $U(OH)_4(aq)$.

En fait, la difficulté de caractériser UO_2 en surface (oxydation de surface, amorphe, cristal), ainsi que l'utilisation de méthodes analytiques insuffisamment sensibles pour la détermination de l'uranium, font que les valeurs thermodynamiques publiées sont plus des valeurs limites que des valeurs réelles.

Certains auteurs ont constaté que la solubilité de UO_2 ne variait pas en fonction du pH (19-21), favorisant ainsi l'hypothèse de la seule présence de $U(OH)_4(aq)$. Les travaux de Tremaine semblent indiquer, en plus de $U(OH)_4(aq)$, la présence de $U(OH)_5^-$. Mais ils ont été menés très près de la limite de détection de l'appareillage. Récemment, des travaux

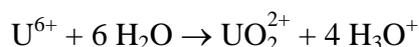
incluant une détection de l'uranium par SLRT à partir des constantes déterminées par Tremaine, semblent indiquer la présence de $U(OH)_5^-$ dans des eaux naturelles des Pyrénées Françaises (11).

Des espèces ayant un rapport n/m compris entre 1 et 4 ont été proposées tels $U(OH)_2^{2+}$, $U(OH)_3^+$ ou des polymères $U_6(OH)_{15}^{9+}$. Si ce dernier est considéré comme représentant bien le phénomène de condensation (polymérisation) de U^{IV} , les espèces monomériques proposées, pour rendre compte de l'hydrolyse à bas niveau de concentration en milieu acide, n'ont jusqu'à maintenant pas été mises en évidence sans ambiguïté.

2.2.1.2. Uranium(VI).

2.2.1.2.1. Généralités.

Le plus haut degré d'oxydation de l'uranium, et le plus stable en solution aqueuse, est +6. L'ion U^{6+} ne peut exister en raison de sa trop grande densité de charge. Et la stabilisation de U^{VI} intervient par la formation de l'ion uranyle UO_2^{2+} (22-24) selon la réaction :



Les liaisons entre l'atome d'uranium central et les deux oxygènes sont extrêmement fortes. La distance interatomique uranium-oxygène est seulement de 1,7 Å. Cette liaison a donc un caractère plus covalent qu'électrostatique.

L'ion uranyle ne se rencontre pas seulement en solution aqueuse, mais aussi dans les solides comme les composés uranyle, les uranates ou les oxydes hexavalents. L'ion uranyle est linéaire (groupe ponctuel de symétrie : $D_{\infty h}$). Les ligands sont en position équatoriale par rapport à l'atome d'uranium central.

Les solutions aqueuses d'uranyle sont obtenues en dissolvant UO_3 ou de l'uranium métallique dans un acide minéral. L'ion UO_2^{2+} est plus facilement hydrolysable que

les autres ions divalents, ce qui est dû à sa distribution de charge particulière. La charge résiduelle de l'atome central d'uranium étant supérieure à 2, les molécules d'eau de solvation deviennent légèrement acides. En fait, l'hydrolyse devient importante pour un pH supérieur à 3.

En solution aqueuse, UO_2^{2+} est la forme hydrolysée d'ordre le plus faible qui ait été mise en évidence. Même en équilibre avec des solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique, les phases solides de l'uranium(VI) sont des sels d'uranyle (25). L'impossibilité pour l'acide fluorhydrique d'attaquer UO_2^{2+} , en dépit de la forte affinité des fluorures pour l'uranium (26), indique que cet ion persiste probablement dans toutes solutions contenant une proportion non négligeable d'eau.

2.2.1.2.2. Les complexes de l'Uranium(VI).

L'hydrolyse de l'ion uranyle est un phénomène complexe qui a fait l'objet de nombreux travaux (27-35). La diversité des complexes impliqués dans les équilibres a entraîné une grande disparité dans les valeurs thermodynamiques publiées. Cette hydrolyse met en œuvre quelques complexes majoritairement polynucléaires.

La polymérisation a d'abord été envisagée comme le résultat d'une suite d'ajouts d'unités neutres UO_3 sur un noyau central UO_2^{2+} , donnant la formule générale $\text{UO}_2((\text{OH})_2\text{UO}_2)_n^{2+}$ (avec $n = \{2, 4, 6\}$) selon un schéma dénommé "core-links" (36-38). En fait, il a été démontré que les complexes majoritaires sont $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.

Le schéma d'hydrolyse ci-dessous est maintenant bien accepté :



Où la constante cumulative s'écrit :

$$\beta_{n,m} = \frac{((\text{UO}_2)_n(\text{OH})_m^{2n-m}) (\text{H}^+)^m}{(\text{UO}_2^{2+})^n} \quad (11)$$

où $\beta_{n,m}$ est la constante cumulative de complexation obtenue à partir de la constante extrapolée à force ionique nulle $\beta_{n,m}^{\circ}$, à l'aide de la relation étendue de Debye-Hückel.

$$\log \beta_{n,m} = \log \beta_{n,m}^{\circ} + \frac{A \Delta z^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (12)$$

où Δz^2 est la différence du carré de la charge des ions impliqués :

$$\Delta z^2 = \sum z_{\text{produits}}^2 - \sum z_{\text{réactifs}}^2 \quad (13)$$

La majeure partie des études sur l'hydrolyse de l'uranium(VI) a été menée en solution aqueuse modérément acide ($2 < \text{pH} < 5$), avec des concentrations en uranium d'environ 10^{-4} M. Dans ces conditions, un large consensus existe sur le complexe binucléaire majoritaire $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ($\log_{10} \beta_{2,2}^{\circ} = -5,62 \pm 0,04$). Les effets de milieu sur la réaction d'hydrolyse sont faibles. La variation induite par le terme de Debye-Hückel entre 0,1 M et 3,0 M en NaClO_4 entraîne des différences de 0,25 sur les valeurs de $\log_{10} \beta_{2,2}$. Ainsi, les valeurs de la littérature semblent être en accord les unes avec les autres (6).

L'existence des deux complexes trinucéaires $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{+}$ semble établie. Néanmoins, lorsque les conditions expérimentales sont telles qu'aucun de ces complexes n'est majoritaire, les constantes de complexation peuvent être corrélées mathématiquement l'une avec l'autre (39), ainsi qu'avec celle de l'espèce monomère $(\text{UO}_2(\text{OH})^+)$ lors de l'exploitation des courbes potentiel-pH. Les valeurs de β° acceptées par l'O.C.D.E. sont $\log \beta_{4,3}^{\circ} = -11,9 \pm 0,3$ et $\log \beta_{5,3}^{\circ} = -15,55 \pm 0,12$ (6).

L'existence et la constante de complexation de la forme monomère $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ de la réaction d'hydrolyse de UO_2^{2+} sont des sujets de débat depuis plus de quarante ans (27). S'il ne fait aucun doute que $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ est une espèce minoritaire pour des concentrations en uranium supérieures à 10^{-4} M, cette espèce est très importante pour des concentrations inférieures à 10^{-5} M. Il existe une grande disparité de valeurs de $\beta_{1,1}^{\circ}$ ($10^{-5,0} < \beta_{1,1}^{\circ} < 10^{-6,0}$) due

au fait que les déterminations ont été effectuées dans des conditions où $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ n'est pas majoritaire, et/ou à ce que les espèces polynucléaires ne sont pas prises en compte. Des corrélations entre différentes constantes sont donc possibles comme dans le cas des espèces trinucéaires. Nous prendrons comme valeur de constante de complexation $\log_{10} \beta_{1,1}^{\circ} = -5,2 \pm 0,3$.

La prise en compte des complexes ci-dessus satisfait aussi bien à l'ajustement mathématique des données potentiométriques, qui avaient été interprétées selon le schéma "core-links", qu'à l'analyse en ultracentrifugation (40).

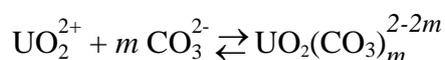
Pour des concentrations en uranium supérieures à 10^{-4} M, de nombreux auteurs ont introduit d'autres complexes polynucléaires positifs pour rendre compte des courbes de titration pHmétrique entre 4 et 5. Le complexe actuellement accepté par la banque de donnée O.C.D.E. est $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ de constante $\log_{10} \beta_{7,4}^{\circ} = -21,9 \pm 1,0$. Il est à noter que, lorsque la concentration totale en uranium n'excède pas 10^{-5} M, la proportion de $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ est peu différente du pour-cent. Lors de nos études, nous ne dépasserons pas une concentration totale en uranium de $5 \cdot 10^{-6}$ M. Nous ne prendrons pas en compte ce complexe, ce qui simplifiera les calculs de bilan.

De nombreux auteurs ont avancé l'existence de complexes anioniques ou neutres. L'étude de ces complexes est rendue difficile par la précipitation des uranates et la forte complexation avec les carbonates sous forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$. De nombreuses preuves qualitatives existent pour affirmer que des complexes polynucléaires différents de $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et de $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ existent en solution basique (41). Certains auteurs ont proposé l'existence du complexe anionique $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ (42). Pour rendre compte de l'existence probable d'un complexe anionique, la constante de complexation ($\log \beta_{7,3}^{\circ} = -31 \pm 2$) est actuellement acceptée, bien qu'il n'y ait aucune preuve directe de l'existence de ce complexe (6).

A faible concentration en uranium, des espèces monomériques de la forme $\text{UO}_2(\text{OH})_n^{2-n}$ devraient être prédominantes par rapport aux espèces polynucléaires. $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ sont les espèces retenues par l'O.C.D.E. Si la valeur de $\log_{10} \beta_{1,3}^{\circ} = -19,2 \pm 0,4$

fait l'unanimité, il existe plusieurs ordres de grandeur entre la valeur limite supérieure recommandée par l'O.C.D.E. ($\log_{10}\beta_{1,2}^0 \leq -10,3$) et la valeur donnée par Lemire et Tremaine ($\log_{10}\beta_{1,2}^0 = -12$) (43). Comme il est noté par l'O.C.D.E., il n'existe aucune preuve directe de l'existence de ce complexe. Les différences entre les valeurs publiées sont suffisamment grandes pour modifier totalement la distribution des espèces.

En ce qui concerne les complexes carbonato de l'ion uranyle, la situation semble plus simple que dans le cas des complexes hydroxo. Nous pouvons limiter notre discussion à trois complexes simples répondant au schéma suivant :



$$\beta_m^0 = \frac{((\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_m)^{2-2m}}{(\text{UO}_2^{2+}) (\text{CO}_3^{2-})^m} \quad (14)$$

La stoechiométrie de ces complexes est, en effet, bien établie. Nous sommes donc en présence de trois complexes : UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

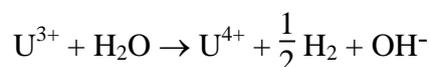
Les constantes de formation extrapolées à force ionique nulle à partir des différentes données disponibles dans la littérature (6) sont :

$$\log_{10} \beta_1^0 = 9,63 \pm 0,05; \log_{10} \beta_2^0 = 17,00 \pm 0,10; \log_{10} \beta_3^0 = 21,63 \pm 0,04.$$

2.2.1.3. Les autres degrés d'oxydation.

2.2.1.3.1. Uranium(III)

Les solutions aqueuses d'uranium(III) s'obtiennent par la dissolution des sels d' U^{III} (UCl_3), ou par réduction des solutions des degrés d'oxydations supérieurs. L'ion U^{3+} est un tel réducteur qu'il décompose l'eau, entraînant une apparition d' U^{IV} .



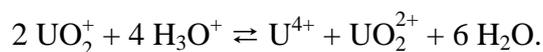
L'étude de l'hydrolyse de U^{III} est rendue difficile par la présence de U^{IV} qui est lui même sujet à une hydrolyse importante. Jusqu'à présent il n'existe aucune référence sur des travaux publiés.

Les études de stabilité de U^{3+} en présence de différents anions ont montré une oxydation rapide en présence de la majorité des anions minéraux ou organiques simples (phosphate, nitrate, nitrite, carbonate, hydroxyde... acétate, tartrate, citrate...). La stabilité de U^{3+} n'a été prouvée qu'en présence d'acides halogéniques, sulfurique et perchlorique.

2.2.1.3.2. Uranium(V).

Le degré d'oxydation instable +5 de l'uranium est représenté en solution aqueuse par l'ion UO_2^+ , parfois dénommé uranyle(V). Son domaine de stabilité est restreint dans un domaine de pH allant de 2,5 à 3, en l'absence d'oxygène dissous, et pour une concentration totale de 1 mM (44).

La principale réaction est la dismutation : U^V donnant U^{IV} et U^{VI} :



Ainsi U^V est susceptible d'être présent dans des solutions contenant U^{IV} et U^{VI} , la concentration en U^V étant contrôlée par l'équilibre de dismutation précédent (45).

2.3. LA FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE.

2.3.1. HISTORIQUE.

La luminescence de l'ion uranyle attire l'attention depuis les études de Brewster en 1833, et a contribué indirectement à la découverte de la radioactivité par Becquerel en 1896. Les travaux d'Edmond Becquerel sont parmi les premiers sur la fluorescence de l'uranyle (46). En observant la fluorescence des sels d'uranium, Becquerel a observé la structure des bandes, et l'influence que peut avoir sur l'allure des spectres la présence de différents anions. En particulier, il a parfaitement observé la modification du spectre de fluorescence en présence de nitrate, propriété qui peut permettre de doser l'uranium en milieu nitrique sans étalonnage par analyse multiparamétrique (15).

Néanmoins, même si l'ion uranyle est le composé le plus connu dans la série des actinides, et que sa spectroscopie est étudiée depuis un siècle, l'interprétation des phénomènes reste un sujet de controverse. La stœchiométrie des composés contenant l'ion uranyle à l'état solide est maintenant bien connue. Par contre, dans le cas des solutions aqueuses de l'ion uranyle, l'étude et l'attribution des transitions électroniques diffèrent selon les modes de calcul utilisés.

Nous présenterons, dans ce qui suit, une revue rapide et synthétique des différents modèles proposés afin de rendre compte des spectres de fluorescence de l'ion uranyle en solution.

2.3.2. SPECTRE DE FLUORESCENCE EN MILIEU PEU COMPLEXANT.

2.3.2.1. Milieu perchlorique.

Les anions perchlorates sont connus pour avoir un pouvoir complexant très faible même vis-à-vis de l'ion uranyle.

L'uranyle présente une luminescence intense dans la région située entre 450 et 600 nm. Un spectre de fluorescence obtenu dans l'acide perchlorique est donné sur la figure 5. Ce

spectre a été résolu mathématiquement en six bandes, situées à 21270, 20502, 19636, 18774, 17917, et 17081 cm^{-1} (47-49).

Il est à noter que les cinq bandes de plus basse énergie sont séparées d'environ 850 cm^{-1} , alors que la sixième bande n'est distante que de 770 cm^{-1} de la précédente. Cet écart a été corrélé avec les différences d'énergie des deux premières bandes d'absorption (figure 6). En utilisant cette hypothèse, deux niveaux fluorescents ont été identifiés comme suit :

- le niveau à 20502 cm^{-1} correspondant au premier niveau d'absorption à 20582 cm^{-1} , affecté par cinq vibrations symétriques de l'état fondamental.

- le niveau à 21270 cm^{-1} correspondant au deuxième niveau d'absorption à 21239 cm^{-1} , qui n'est pas affecté par les vibrations de l'état fondamental.

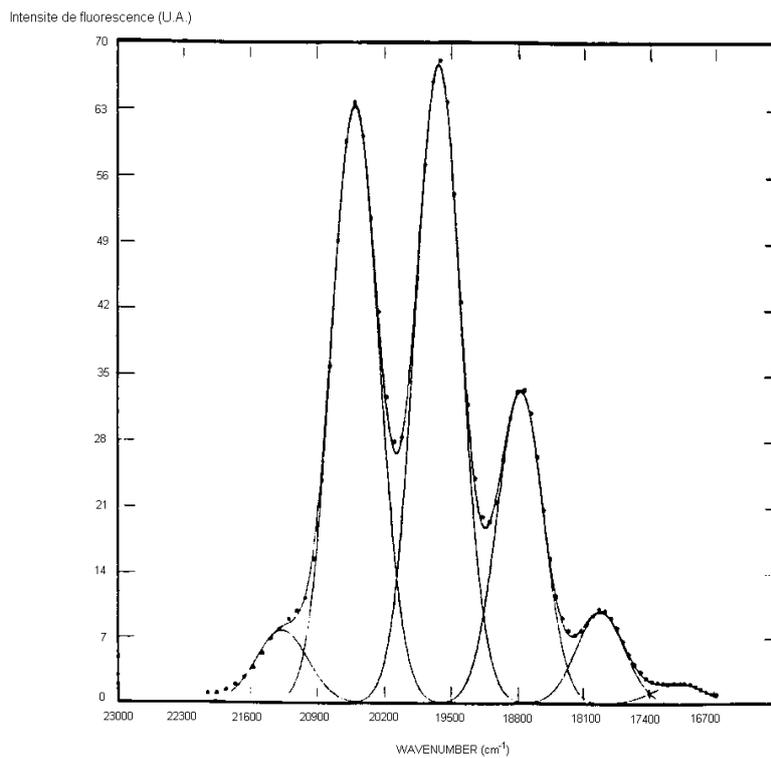


Figure 5 : Spectre de fluorescence de l'ion uranyle en milieu perchlorique d'après Bell et Biggers.

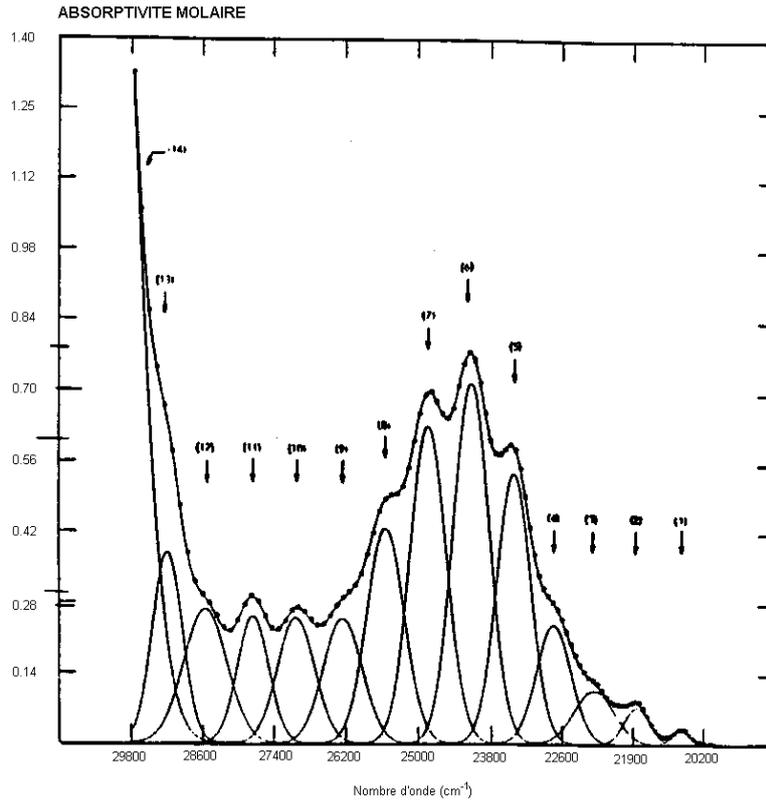


Figure 6 : Spectre d'absorption de l'ion uranyle en milieu perchlorique d'après Bell et Biggers.

2.3.2.2. Influence de la température.

La désexcitation de fluorescence est assimilée à une équation cinétique. L'agitation thermique des molécules en solution entraîne une augmentation du nombre de collisions. L'augmentation de la probabilité de collision à pour conséquence d'augmenter l'efficacité des phénomènes de désexcitation qui se traduisent par une diminution du temps de vie de fluorescence.

L'influence de la température sur la cinétique est bien représentée par la relation d'Arrhénius.

$$k = \frac{1}{\tau} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

où A est une constante, E_a l'énergie d'activation caractéristique de la réaction, R la constante des gaz parfait et T la température absolue. L'étude de l'évolution des phénomènes

d'inhibition de fluorescence en fonction de la température permet donc d'avoir un autre regard sur les mécanismes réactionnels.

En ce qui concerne l'ion uranyle, plusieurs mécanismes physiques ou chimiques ont été proposés pour interpréter la désactivation de l'ion excité (UO_2^{2+})* :

- transfert d'électron ou d'atome d'hydrogène avec l'eau donnant lieu à la formation de l'ion instable UO_2^+ (50).
- transfert d'énergie (51).
- formation de complexes à l'état excité (exciplexes) (52).

Les énergies d'activation déterminées sont de l'ordre de $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Toutes ces études montrent qu'il est difficile de prévoir le comportement luminescent de l'uranyle en solution. De plus, la complexation joue un rôle prépondérant dans les propriétés de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} .

2.3.2.3. Influence de la complexation par les anions inorganiques.

Comme pour la stabilité des complexes en solution, l'influence des anions inorganiques tels que les nitrates, sulfates ou phosphates sur les propriétés de fluorescence de l'ion uranyle est très différente. Même si les valeurs des constantes de stabilité des complexes nitrate sont faibles, l'influence de la concentration en acide nitrique sur la structure du spectre de fluorescence est très importante entre 0,5 et 4 M (14) (15).

Dans les milieux très complexants, comme le milieu acide sulfurique ou phosphorique, la structure des spectres de fluorescence est strictement identique à celle observée en milieu non complexant (perchlorique). Aucune modification de la position des bandes n'a été décelée. Les complexes qui sont ainsi obtenus protègent l'ion uranyle dans une "cage de solvatation" qui prévient l'inhibition dynamique de fluorescence par les molécules d'eau. Les propriétés spectrales et temporelles de la fluorescence sont spectaculairement modifiées dans ces milieux.

Le milieu phosphorique est jusqu'à présent le plus adapté à la détermination de l'uranium en analyse. En effet, le temps de vie d'une solution d'uranium en milieu

phosphorique 5 % ($0,75 \text{ mol.L}^{-1}$) approche les $200 \mu\text{s}$ pour une exaltation de l'intensité de fluorescence d'un facteur 200 par rapport à une solution en milieu perchlorique. A titre de comparaison, en milieu sulfurique $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de vie de l'uranyle est de $30 \mu\text{s}$.

2.4. LES SURFACTIFS.

Les surfactifs sont des composés organiques amphiphiles. Les substances amphiphiles ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe, marquant ainsi une séparation spatiale de leurs propriétés de solvation. Les nombreuses propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de surfactifs, ainsi que leurs applications pratiques, peuvent être reliées à la tendance du groupement non polaire à éviter le contact avec l'eau, alors que la partie polaire tend à être fortement hydratée. L'adsorption des surfactifs aux interfaces (air-liquide, solide-liquide, liquide-liquide) permettant, par exemple, l'extraction assistée du pétrole en est une illustration. L'agrégation des surfactifs en micelles regroupant en général quelques dizaines d'éléments, permettant de dissoudre des composés insolubles dans l'eau, en est une autre.

2.4.1. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

2.4.1.1. Propriétés tensioactives.

La tension interfaciale entre l'air et une solution aqueuse est une fonction de la concentration en soluté. La figure 7 représente les différents types de variation possibles de cette grandeur en fonction de la concentration du soluté. Les courbes montrent la conséquence de l'ajout d'un électrolyte inorganique (I), d'un composé organique (II), puis d'un surfactif (III), sur la tension superficielle γ . Si l'ajout d'un électrolyte n'induit que peu de variation, la présence en solution d'un composé organique ou d'un électrolyte ayant un ion à caractère organique induit une forte diminution de γ .

Dans le cas de la courbe III (figure 7), la rupture de pente est la conséquence de l'adsorption des amphiphiles à l'interface eau-air. Les chaînes aliphatiques tendent à minimiser leurs interactions avec l'eau et se répartissent comme indiqué sur le schéma de la figure 8. Lorsque l'interface eau-air est saturée, l'interaction est minimisée en solution par la formation d'édifices permettant d'éloigner l'eau des chaînes hydrocarbonées, les micelles.

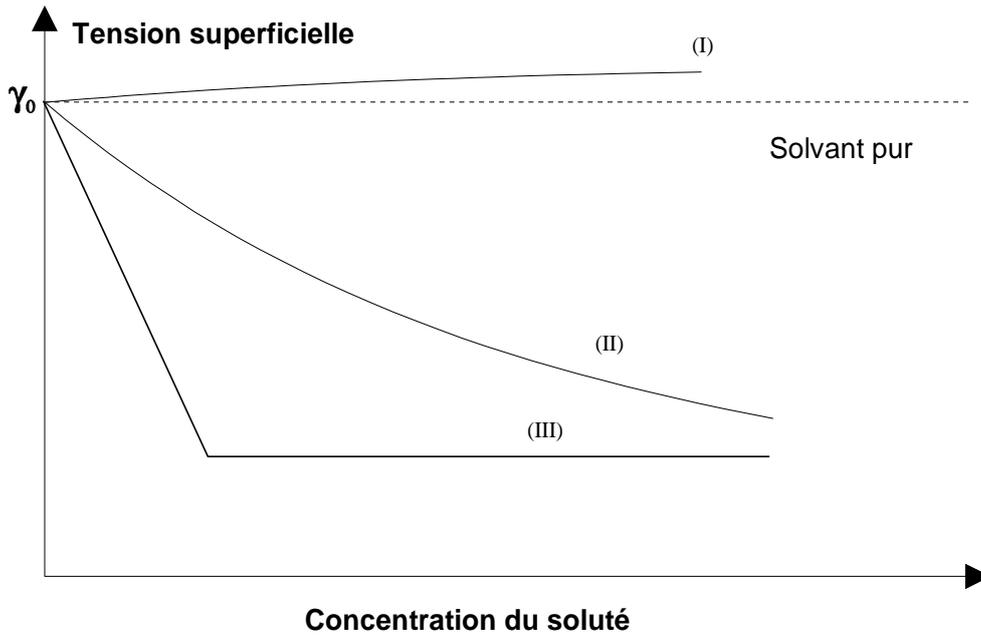


Figure 7 : Variation de la tension superficielle d'une solution d'électrolyte (I), d'un composé organique (II), ou d'un surfactif (III).

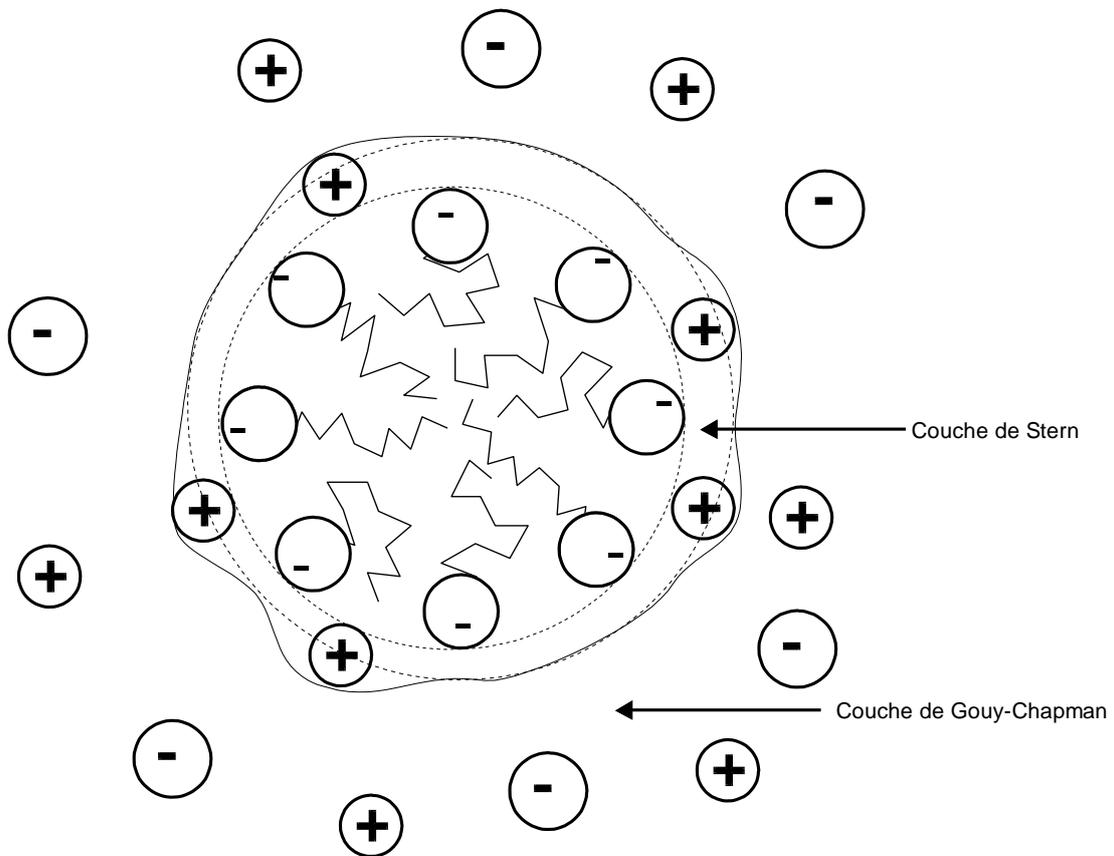


Figure 8 : Répartition des chaînes aliphatiques et des contre-ions.

Une proportion des amphiphiles se regroupant à l'interface, on peut définir n^σ le nombre de molécules de surfactifs par unité d'aire A . L'excès (ou concentration) superficiel du soluté Γ_σ peut être défini comme étant le rapport du nombre de molécules à l'interface.

$$\Gamma_\sigma = \frac{n^\sigma}{A} \quad (16)$$

La concentration superficielle du solvant étant nulle ($\Gamma_{H_2O} = 0$, convention de Gibbs), le phénomène peut être décrit par la relation (17) dérivée de l'équation de Gibbs-Duhem, reliant la tension superficielle γ de la solution au potentiel chimique μ_i des solutés.

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i = - \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (17)$$

Dans le cas d'un électrolyte $M^+ X^-$, en supposant que l'interface est électriquement neutre $\Gamma_M = \Gamma_X$, la variation $d\gamma$ prend la forme :

$$d\gamma = - \Gamma_M d\mu_M - \Gamma_X d\mu_X = - \Gamma_M RT d\text{Ln}(a_M \cdot a_X) = - 2 \Gamma_M RT d\text{Ln}(a_\pm) \quad (\gamma_\pm = 1) \quad (18)$$

Dans le cas des solutions diluées de surfactifs, la concentration superficielle Γ_M peut être obtenue par la pente de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration :

$$\frac{d\gamma}{d\text{Ln } C_{MX}} = - 2 RT \Gamma_M \quad (19)$$

2.4.1.2. Classification des surfactifs.

Les surfactifs peuvent être ioniques ou non-ioniques. Ils sont souvent classés en fonction de la nature de la tête polaire. Nous ne nous intéresserons qu'aux chaînes hydrocarbonées aliphatiques.

2.4.1.2.1. Les surfactifs anioniques.

Les surfactifs anioniques sont représentés par la formule :



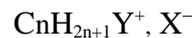
où Y représente la tête polaire et M le contre-ion.

Les têtes polaires les plus employées sont :

- les carboxylates $C_nH_{2n+1}CO_2^-$
- les alkylsulfates $C_nH_{2n+1}OSO_3^-$
- les alkylsulfonates $C_nH_{2n+1}SO_3^-$

2.4.1.2.2. Les surfactifs cationiques.

La formule générale des surfactifs cationiques est la suivante :



Deux grandes familles de surfactifs cationiques sont largement employées :

- les triméthylalkylammonium.



- les alkylpyridinium.

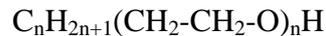
2.4.1.2.3. Les surfactifs non-ioniques et zwitterioniques.

Les surfactifs non-ioniques sont représentés par des molécules dont la partie hydrophobe est encore une chaîne hydrocarbonée, mais la partie hydrophile un groupement polaire :

- une fonction organique polaire simple.

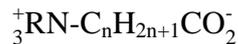


- un polyester d'éthylène glycol



Les surfactifs zwitterioniques sont des molécules contenant deux charges opposées

- acides aminés



2.4.2. MICELLISATION ET CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE.

2.4.2.1. Notion de Concentration Micellaire Critique.

Les propriétés physico-chimiques des surfactifs ont une dépendance envers la concentration. Les différents changements de pente observables sur les diagrammes de la figure 9, traduisent un changement de l'état du soluté en solution : l'agrégation des surfactifs en micelle est la transition de phase la plus connue. A faible concentration, les surfactifs dissous se comportent comme des électrolytes forts entièrement dissociés. Les micelles sont des agrégats regroupant plusieurs dizaines de molécules de surfactifs en équilibre avec des surfactifs non micellisés. Ceci amène à assimiler à des monomères les unités ne participant pas à l'édifice.

L'apparition des micelles se traduit par une variation plus ou moins brutale des propriétés physiques d'une solution de surfactifs. La Concentration Micellaire Critique (CMC), est la concentration en solution à partir de laquelle a lieu l'agrégation en micelles.

Deux modèles permettent d'expliquer le phénomène de micellisation :

- le modèle d'association.
- le modèle de séparation de phase.

La CMC est considérée comme la concentration à saturation du surfactif non micellisé, les micelles représentant une phase organique dispersée dans l'eau. Ce modèle, modèle de la pseudo-phase, ne donne qu'une description approximative du phénomène. En

fait, la CMC n'est qu'une indication quant au domaine de concentration dans lequel se produit la micellisation.

On peut voir sur la figure 9 les changements de propriétés physiques liés à l'apparition de micelles en solution. La notion de CMC est donc très utile pour caractériser la faculté d'un surfactif à former des micelles.

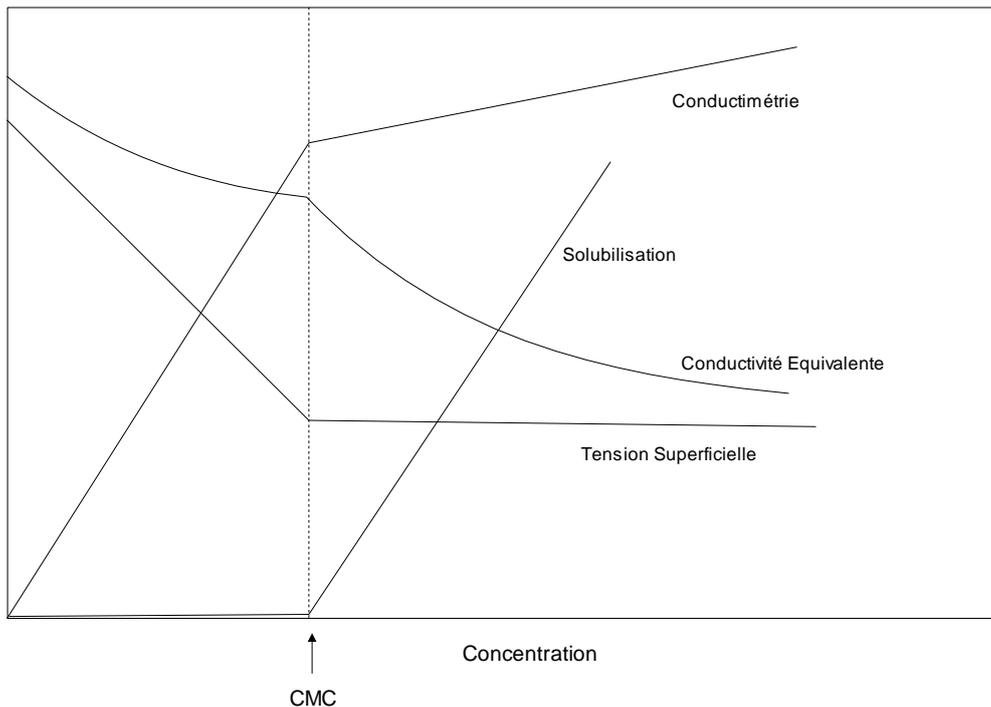


Figure 9 : Variation de différents paramètres physiques en fonction de la concentration en surfactifs.

2.4.2.2. Facteurs influençant la CMC.

2.4.2.2.1. Longueur de la chaîne hydrocarbonée.

La taille de la chaîne hydrocarbonée est un facteur primordial dans le phénomène de micellisation. Les mesures de CMC en fonction de la longueur de chaîne ont été effectuées pour de nombreuses classes de surfactifs. Pour des surfactifs ioniques, une augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne entraîne une diminution de la CMC. De ces mesures, il a été déduit une dépendance entre le logarithme de la valeur de la CMC et le nombre d'atomes de carbone :

$$\log \text{CMC} = a - b n_c \quad (20)$$

où a et b sont des constantes pour une série de composés homologues. Lorsque le nombre d'atomes de carbone dépasse 16, la relation précédente ne s'applique plus et l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée n'a plus d'effet notable sur la valeur de la CMC.

En ce qui concerne l'influence de la partie polaire, les différences de CMC entre les classes de surfactifs sont faibles. Le tableau 2 présente les variations de la CMC des composés à douze atomes de carbone comportant différents groupes polaires.

Tableau 2 : CMC des n-dodécylsulfates ($R = C_{12}H_{25}$) pour différentes têtes polaires.

Formule	$ROSO_3^-(Na^+)$	$RSO_3^-(Na^+)$	$RCO_2^-(K^+)$	$RNH_3^+(Cl^-)$	$RN(CH_3)_3^+(Cl^-)$
CMC (mM)	8	10	12	15	20

Les surfactifs non-ioniques ont des CMC plus faibles de deux ordres de grandeur, en partie dues aux moindres répulsions électrostatiques entre les têtes polaires.

2.4.2.2.2. Nature du contre-ion.

La charge et la taille du contre-ion doivent être prises en considération.

La charge est sans doute le facteur dominant. En effet, dans le cas des surfactifs anioniques, les CMC des n-dodécylsulfates d'ions divalents sont plus faibles d'un facteur 4 que celles des n-dodécylsulfates d'ions monovalents (2 mM pour 8 mM).

En ce qui concerne la taille du contre-ion, deux effets doivent être distingués selon la charge du contre-ion :

- pour les surfactifs anioniques, la taille en solution est fixée par la taille de l'ion solvaté. Dans la série des n-dodécylsulfates de métaux alcalins, la valeur de la CMC varie peu (8.92 à 6.09 mM) et suit la série $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$. La CMC augmente donc avec le rayon hydrodynamique du contre-ion et non avec le rayon ionique.

- en ce qui concerne les ions négatifs, il est clair que la polarisabilité du contre-ion tend à diminuer la CMC. Pour le n-dodécyl triméthyl ammonium et le n-décyl triméthyl ammonium, les valeurs de CMC suivent la séquence de polarisabilité : $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Les alkyl pyridiniums halogénures suivent la même variation.

Il est à remarquer que la CMC la plus faible est toujours obtenue avec l'ion le plus polarisable (Cs^+ , Γ^- , NO_3^-) et le moins solvaté.

2.4.2.2.3. Concentration en sel ajouté.

Les modifications engendrées par l'ajout d'un électrolyte à une solution aqueuse de surfactif ont fait l'objet de plusieurs études dont celle d'Anaker (53).

D'une manière générale, l'addition d'un électrolyte fort abaisse sensiblement la CMC d'un surfactif ionique. La présence de sel ajouté induit une augmentation de la force ionique de la solution. L'intensité des forces de répulsion entre les têtes polaires est réduite, favorisant ainsi la formation des micelles.

Dans le cas simple où l'électrolyte ajouté possède un ion commun avec le surfactif, Corrin et Harkins ont établi une relation empirique liant la CMC à la concentration du sel ajouté.

$$\log \text{CMC} = a \log(\text{CMC} + C_{\text{sel}}) + b \quad (21)$$

où a et b sont des constantes qui dépendent de la nature du surfactif et du sel.

2.4.2.3. Solubilité des surfactifs ioniques : Phénomène de Krafft.

La solubilité des surfactifs ioniques dépend de la température de la solution. Mais il est aussi exact que cette solubilité est influencée par la présence des micelles. A faible température, la solubilité est gouvernée par l'équilibre solide-soluté. Lorsque la température augmente, la solubilité des monomères croît jusqu'à atteindre la valeur de la CMC. La

température pour laquelle la solubilité est égale à la CMC est la température de Krafft. Au-delà de cette température, la solubilité croît très rapidement (figure 10).

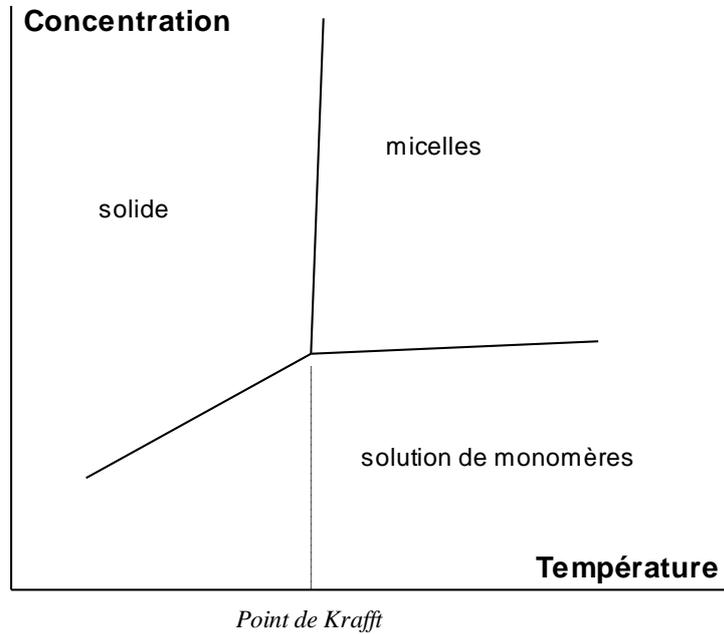
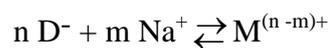


Figure 10 : Variation de la solubilité d'un surfactif en fonction de la température.

2.4.3. FORMATION DES MICELLES.

Plusieurs approches thermodynamiques ont été élaborées pour décrire la formation des micelles. Mais aucune d'entre elles ne permet d'interpréter totalement les résultats expérimentaux. L'une des approches les plus simples découle de l'application de la loi d'action des masses à la formation de la micelle. Dans le cas d'un surfactif ionique, l'équilibre électrochimique suivant peut être postulé :



Si l'on considère le cas des surfactifs ioniques, l'égalité des potentiels électrochimiques s'écrit :

$$n \tilde{\mu}_D + m \tilde{\mu}_{Na} = \tilde{\mu}_M \quad (22)$$

La constante d'équilibre relative à cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{a_M}{a_D^n a_{Na}^m} \quad (23)$$

où K contient le terme relatif aux potentiels électriques ($\Delta\Psi$), et où a_M , a_D , et a_{Na} sont respectivement les activités de la micelle, du surfactif non micellisé (monomère) et du contre-ion. Bien que ce modèle décrive d'une manière satisfaisante la formation des micelles et conduise à une estimation raisonnable du nombre d'agrégation, plusieurs critiques peuvent être formulées :

- l'équilibre (23) ne tient pas compte de la polydispersité des micelles et de la variation de m et de n . La différence de potentiel $\Delta\Psi$ n'est pas connue et peut donc varier. Pour palier cet inconvénient, il est possible de prendre en compte une série d'équilibres multiples.
- la distinction entre contre-ions liés et contre-ions libres ne peut être établie clairement.
- il n'est pas possible de déterminer expérimentalement, ni de calculer le coefficient d'activité de la micelle.

Un deuxième modèle simple est le modèle de séparation de phase. Ici les micelles sont considérées comme une phase dispersée dans la solution aqueuse, cette phase apparaissant à la CMC. L'activité de la phase micellaire, considérée comme une phase pure, peut alors être prise égale à 1.

La constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K' = a_D a_{Na} \quad (24)$$

Si l'on considère le cas des surfactifs ioniques, l'égalité des potentiels électrochimiques s'écrit :

$$n \tilde{\mu}_D + m \tilde{\mu}_{Na} = \tilde{\mu}_M \quad (25)$$

si l'on pose :

$$\Delta\Psi = \Psi_M - \Psi_{aq}, \text{ et } K_o = \exp\left(\frac{\mu_M^o - m \mu_{Na}^o - n \mu_D^o}{RT}\right) \quad (26)$$

la relation précédente devient :

$$n (\mu_D^o + RT \text{Ln } a_D - F \Psi_{aq}) + m (\mu_{Na}^o + RT \text{Ln } a_{Na} + F \Psi_{aq}) = \mu_M^o - (n-m) F \Psi_M \quad (27)$$

soit :

$$a_D^n \cdot a_{Na}^m = K_o \exp\left(-\frac{n-m}{RT} F \Delta\Psi\right) \quad (28)$$

L'équation précédente peut être mise sous la forme logarithmique :

$$\log a_D + r \log a_{Na} = \frac{1}{n} \left(\log K_o - \frac{n-m}{RT} F \Delta\Psi \right); \text{ avec } r = \frac{m}{n} \quad (29)$$

Dans la mesure où la variation de $\Delta\Psi$ peut être considérée comme négligeable, on a la relation :

$$\log a_D + r \log a_{Na} = \text{Cste} \quad (30)$$

Les travaux de Sasaki et collaborateurs (54) ont montré que l'expression logarithmique de l'équation (29) était en accord avec les mesures d'activités effectuées avec des électrodes sélectives au sodium.

Par la suite, nous utiliserons ce modèle, appelé modèle de la pseudo-phase chargée, pour expliquer nos résultats expérimentaux.

2.4.4. STRUCTURE DE LA MICELLE.

Il est généralement admis qu'au voisinage de la CMC, la micelle a une structure sphérique (figures 8 et 11). Les chaînes aliphatiques sont regroupées à l'intérieur de l'agrégat, réduisant ainsi l'interaction défavorable avec les molécules d'eau, et formant le cœur. Les têtes polaires orientées vers l'extérieur forment la couche de Stern (55-59) avec une fraction des contre-ions. Enfin les contre-ions qui ne sont pas associés forment la couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman. Pour de nombreux surfactifs, cette structure se conserve jusqu'à des concentrations égales à quelques CMC.

L'organisation des chaînes alkyl dans le cœur de la micelle est proche de celle des alcanes liquides correspondants. La figure 11 présente le résultat d'une simulation par la méthode de Monte Carlo de la conformation des chaînes aliphatiques. On peut voir que les chaînes peuvent être aussi bien en complète extension comme dans la représentation classique des micelles, que repliées avec le groupement méthyle final pointant vers l'extérieur. La taille ainsi que le nombre de monomères inclus dans une micelle est fonction du nombre d'atomes de carbone. Ainsi, ces paramètres peuvent être calculés en appliquant le modèle simple proposé par Tanford sur les micelles d'alkylsulfates (60) où le diamètre maximal l_{\max} de la micelle est considéré comme étant la longueur de la chaîne carbonée en totale extension :

$$l_{\max} (\text{Å}) = 1,5 + 1,265 n_c \quad (31)$$

où n_c est le nombre d'atomes de carbone.

Le volume de la micelle peut donc être calculé comme suit :

$$V (\text{\AA}^3) = \frac{4}{3} \pi l_{\max}^3 \quad (32)$$

Le volume V d'une chaîne carbonée s'écrit :

$$V (\text{\AA}^3/\text{chaîne}) = 27,4 + 26,9 n_c \quad (33)$$

le nombre d'agrégation est donc :

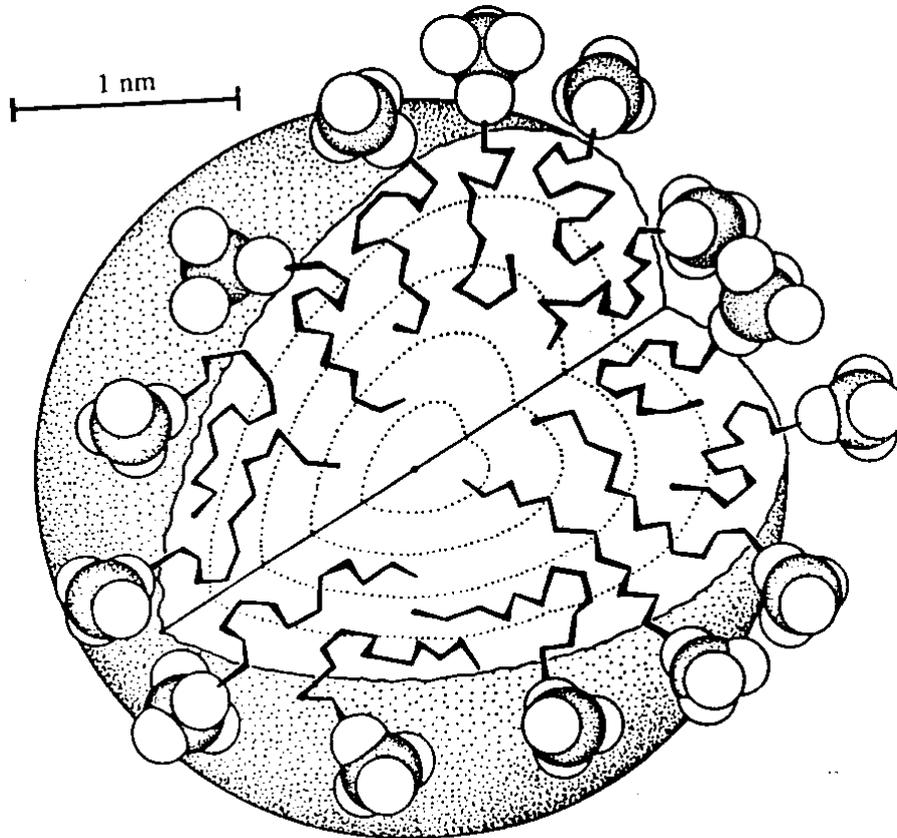
$$N = \frac{V}{V} \quad (34)$$

Tableau 3 : Caractéristiques géométriques des micelles alkylsulfates calculées d'après le modèle de Tanford.

<i>Nombre de carbones</i>	8	10	12	14
CMC	0,128	0,032	0,008	0,002
Volume Chaîne (\AA^3)	243	296	350	404
l_{\max} (\AA)	11,6	14,2	16,7	19,2
Volume Micelle (nm^3) $\frac{4}{3} \pi l_{\max}^3$	6,5	11,8	19,4	29,6
Surface Micelle (nm^2) $4 \pi l_{\max}^2$	16,9	25,1	34,9	46,3
Nombre d'agrégation	27	40	56	74

La fraction α des contre-ions non associés à la micelle est en général de 0,2 à 0,3, ce qui signifie que 70 à 80 % des contre-ions sont localisés dans la couche de Stern. Il a été constaté que la longueur de chaîne et la nature du contre-ion influent sur la valeur de α (54). En effet, en ce qui concerne les bromures d'alkyltriméthylammoniums, la valeur de α diminue lorsque la longueur de chaîne augmente. Cet effet, souvent relié à une augmentation de la

densité surfacique de charge, ne peut être mis en évidence par le modèle simplifié de Tanford. Ce modèle ne tient pas compte du diamètre réel en solution de la micelle.



Dr J. N. Israelachvili & Dr D. W. R. Gruen, Australian National University.

Figure 11 : Représentation de la structure d'une micelle d'après une simulation par méthode de Monte Carlo.

2.4.5. THÉORIE ÉLECTROSTATIQUE DES MICELLES.

La micelle, du fait de sa charge, crée un champ électrique intense au voisinage de sa surface. Ceci engendre une distribution non uniforme des ions répartis autour d'elle. L'atmosphère ionique entourant la micelle est constituée d'une double couche électrique analogue à celle obtenue au voisinage d'une électrode plongée dans une solution électrolytique.

Les ions qui se trouvent près de la surface chargée sont en forte interaction avec elle. Ces ions appartiennent à la couche de Stern qui réduit de manière effective la charge à la

surface de la micelle. Au-delà d'une distance de l'ordre de quelques diamètres atomiques, l'interaction électrique diminuant, les ions subissent plus fortement l'influence de l'agitation thermique. La répartition des ions dans cette zone externe, appelée couche diffuse, est décrite par l'équation de Poisson-Boltzman.

2.4.5.1. La couche diffuse de Gouy-Chapman.

On peut admettre que la répartition des ions dans la couche diffuse obéit à une distribution de Boltzman, et assimiler les ions à des charges ponctuelles.

$$n_i = n_i^o \exp\left(-\frac{e z_i \Psi}{k T}\right) \quad (35)$$

Dans cette équation, n_i^o est le nombre d'ion i par unité de volume loin de la surface de la micelle, n_i est le nombre d'ion i par unité de volume en un point considéré, z_i est la charge de l'ion i , k est la constante de Boltzman, T est la température absolue et Ψ représente le potentiel électrique au point considéré.

Pour évaluer le potentiel électrique à une distance r de la surface de la micelle on applique l'équation de Poisson :

$$\Delta\Psi = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (36)$$

où $\rho(r)$ est la densité volumique de charge à une distance r et ϵ_r la permittivité relative du milieu. La densité volumique $\rho(r)$ est calculée par :

$$\rho(r) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_i^o z_i e \exp\left(-\frac{e z_i \Psi}{kT}\right) \quad (37)$$

La combinaison des équations 35 et 36 aboutie à l'équation de Poisson-Boltzman en coordonnées sphériques :

$$\sum_i n_i^o z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) = \varepsilon \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d\Psi}{dr} \quad (38)$$

La résolution analytique de cette équation est complexe. Elle peut être simplifiée dans l'hypothèse d'une paire d'ions ($z^+ e \Psi < 2kT$) et pour un électrolyte symétrique ($z^+ = z^- = z$) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{d\Psi}{dr} = 0 \text{ quand } r \rightarrow 0 ; \text{ et } \Psi \rightarrow \Psi_0 \text{ à } r = 0$$

$$\Psi(r) = \Psi_0 \exp(-\kappa r) \quad (39)$$

avec :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 n z^2 e^2}{\varepsilon k T}} \quad (40)$$

le facteur κ à les dimensions inverses d'une distance, κ^{-1} est appelé la longueur de Debye, notée aussi λ_D . Ce paramètre permet d'évaluer l'épaisseur de la couche diffuse.

D'après les équations précédentes, il apparaît que l'épaisseur de la couche diffuse diminue lorsque la concentration en électrolytes augmente. Les forces répulsives intermicellaires s'en trouvent affaiblies.

2.4.5.2. La couche de Stern.

On peut considérer que les ions à la surface de la micelle sont adsorbés et que le taux de recouvrement θ peut être décrit par l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{K C_o}{1 + K C_o} \quad (41)$$

où θ est la fraction de sites d'adsorption occupés, ou de charges neutralisées dans le cas d'une micelle, C_o est la concentration (ou activité) en solution et K une constante.

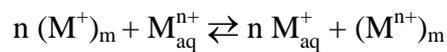
La valeur de θ dépend de la concentration des ions en solution C_o et de la nature des ions (charge, taille et donc polarisabilité) par l'intermédiaire de K .

Du fait de la valeur particulièrement élevée du potentiel électrique dans la couche de Stern, les ions multivalents seront les plus fortement liés à la micelle et donc les plus fortement adsorbés.

Plus le rayon du contre-ion est important, plus il est adsorbé. La taille de l'ion dépend de son rayon cristallin et de son état d'hydratation. Un ion de grande taille sera moins solvaté et plus polarisable.

Cette différence d'affinité de la couche de Stern vis-à-vis des divers ions, favorise un processus d'échange dès que l'on ajoute à une solution de surfactifs micellisés des ions qui diffèrent du contre-ion originel par leurs tailles ou leurs charges.

Par analogie avec les échanges sur résines, l'équilibre d'échange sera décrit par l'équation chimique suivante:



2.5. EXALTATION DE FLUORESCENCE EN MILIEU MICELLAIRE.

2.5.1. GÉNÉRALITÉS.

Bien que les solutions micellaires restent l'objet d'études intensives dans de nombreuses disciplines (61-62), il existe peu d'applications pratiques en chimie analytique.

Le principal intérêt des micelles réside dans la faculté des solutés à s'associer à l'édifice micellaire. Les natures du soluté et du surfactif sont des facteurs importants qui influencent le degré d'association, selon la nature des interactions électrostatiques et/ou hydrophobiques entre solutés et micelles.

Les micelles possèdent plusieurs propriétés qui devraient faciliter les mesures analytiques par fluorescence :

- solubilisation, extraction et séparation des réactifs.
- influence sur le microenvironnement des molécules associées (acidité, polarité...).
- influence sur le rendement quantique de fluorescence.
- influence sur les propriétés chimiques et photophysiques.
- influence sur les équilibres chimiques par déplacement de la loi d'action de masse.

En choisissant judicieusement le milieu d'analyse, il est donc possible d'utiliser les propriétés micellaires pour exalter les propriétés de fluorescence.

L'utilisation des micelles dans la détermination d'analytes par fluorimétrie peut permettre :

- une amélioration de la sensibilité.
- la diminution des phénomènes d'inhibition dynamique (phonons de l'eau).
- des modes opératoires plus simples (pas d'extraction en phase organique).

Même si tous ces avantages ne sont pas réalisés pour tous les systèmes, ils ont été observés dans de nombreux cas pour des milieux polaires ou non.

2.5.2. INFLUENCE SUR LA SENSIBILITÉ.

Les molécules fluorescentes ont été depuis longtemps employées pour étudier la dynamique de la micellisation, pour déterminer la CMC, et pour estimer la polarité de l'environnement fourni par les micelles (63). Les résultats expérimentaux indiquent que le microenvironnement ressenti par l'élément fluorescent en milieu micellaire est très différent de celui ressenti en solution aqueuse.

La fluorescence du soluté associé aux micelles peut être considérablement exaltée. Cette augmentation de fluorescence a été attribuée entre autres facteurs à :

- la protection de l'inhibition vibrationnelle de fluorescence par l'eau offerte à l'analyte par la micelle.
- l'augmentation locale de la viscosité et à une réduction de l'inhibition dynamique de l'oxygène dissous dans l'eau.
- la réduction du contact entre l'analyte et les inhibiteurs induits par le solvant.
- la moindre probabilité d'autres schémas d'inhibitions ou de désexcitations, due à un environnement plus ordonné.

D'un point de vue analytique, la propriété des micelles d'exalter la fluorescence de nombreux analytes, signifie qu'il est possible d'augmenter la sensibilité de la méthode. Ici réside la majeure application des milieux micellaires en fluorimétrie.

La première utilisation des micelles pour l'analyse d'un élément métallique a été publiée par Ishibashi et Kina. Les déterminations ont été effectuées sur des complexes fluorescents de cations métalliques (Al/Ga-Lumogallion, Zn-Acide Oxine-5-sulfonique), où la sensibilité a été augmentée d'un facteur 6 à 20 en présence de micelles (64-66). D'autres auteurs se sont plus particulièrement intéressés à l'exaltation de fluorescence en milieux micellaires de cations fluorescents tels les terres-rares ou les lanthanides non radioactifs (Nb, Tb, Dy, Gd), ou des actinides radioactifs (Cm). L'extraction dans les micelles est assurée par des chélates peu solubles en phase aqueuse. Dans la majeure partie des cas, le chélate utilisé est la 2-thényltrifluoacétone (TTA), complexant largement utilisé dans le cadre de l'extraction des métaux en phase organique (67-70). Dans le cas de l'euporium (71-72),

l'utilisation de système micellaire mixte comprenant un surfactif non-ionique (Triton X100) et un surfactif cationique (CTAB), permet d'augmenter l'intensité de fluorescence de trois ordres de grandeur par rapport à un milieu aqueux contenant du TTA et de la 1,3-diphénylguanidine. La limite de détection a été portée à 2×10^{-12} M. Pour ce qui est du curium, l'utilisation d'un surfactif non-ionique (Triton X100) en présence de TOPO a permis d'augmenter le signal de fluorescence de deux ordres de grandeur par rapport à un milieu carbonate 3M, et d'abaisser la limite de détection à 5×10^{-13} M (10).

Ces résultats démontrent que l'utilisation des milieux micellaires en spectrofluorimétrie permet une amélioration des limites de détection dans de nombreux cas.

2.6. L'ULTRAFILTRATION

La fluctuation du prix des matières premières et le coût sans cesse croissant des dépenses pour la dépollution d'effluents, ont amené au développement des techniques de concentration et de séparation. Les méthodes de filtration sont utilisées pour séparer les constituants d'une solution en opérant une ségrégation par la taille. Le but est soit la séparation d'une matière valorisable, soit l'élimination d'un composé indésirable dans les effluents.

L'extraction liquide-liquide est la méthode la plus employée pour la purification et la concentration des ions métalliques. Mais elle nécessite des changements de phases qui impliquent une perte de solvant. La pollution qui en résulte n'est pas négligeable. La manipulation de forte quantité de solvant organique toxique et/ou inflammable n'est pas sans risque.

Les procédés membranaires constituent un groupe de techniques en pleine évolution. Depuis plusieurs années, ces techniques sont utilisées comme méthodes de purification dans les laboratoires biologiques et pharmaceutiques. Les procédés de séparation membranaire ont aussi été appliqués dans le domaine de la récupération d'ions métalliques.

La séparation d'ions par filtration dans une solution peut se faire soit par la solubilisation-diffusion (osmose inverse), soit par discrimination de mobilité (électrodialyse). L'électrodialyse permet de réaliser une concentration mais non une séparation des ions métalliques en solution. L'osmose inverse paraît être une alternative intéressante, mais les pressions requises sont incompatibles avec nos objectifs. L'ultrafiltration permet de faire une ségrégation efficace en fonction de la taille du soluté et paraît être la technique adaptée.

2.6.1. PRINCIPE GÉNÉRAL.

L'ultrafiltration est une technique de séparation sur membrane qui s'est développée ces quinze dernières années du fait de la mise au point de membranes performantes et résistantes du point de vue chimique, thermique et mécanique. Elle permet de séparer les macrosolutés du solvant et des solutés ioniques ou moléculaires de faible taille par perméation sous pression à travers une membrane microporeuse.

L'ultrafiltration permet d'atteindre trois objectifs :

- la concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polymères, virus, bactéries, colloïdes...), où le rétentat est l'objectif principal.

- la rétention de macrosolutés nocifs présents dans les effluents industriels. Le filtrat est dans ce cas l'objectif principal.

- le fractionnement d'un mélange par élimination des solutés de faible taille. Le filtrat et le rétentat sont, dans ce cas, valorisables.

2.6.1.1. Les grandes méthodes de filtration.

L'ultrafiltration est une méthode qui nécessite un gradient de pression pour vaincre les pressions capillaires. La pression appliquée est comprise entre 0,5 et 5 bars. Les espèces susceptibles d'être séparées par ultrafiltration sont en général des macrosolutés de tailles comprises entre 1 et 300 nm. La figure 12 montre les limites arbitraires entre les différentes techniques de filtration, et la situation de l'ultrafiltration par rapport aux autres techniques.

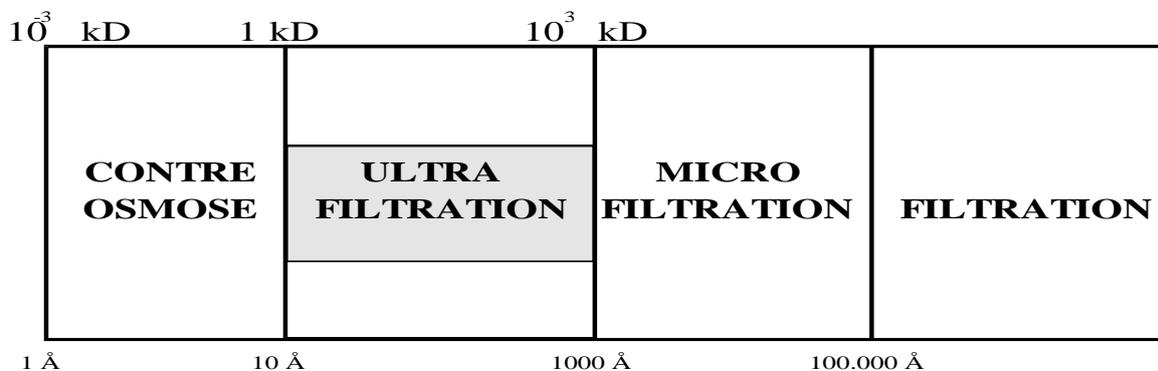


Figure 12 : Les grandes méthodes de filtration.

2.6.1.2. L'ultrafiltration : mise en œuvre.

Les premières membranes ont été des membranes cellulosiques isotropes (73). Leurs domaines d'utilisation en pH, température et pression sont très limités. Ces membranes sont de plus facilement colmatées. La fabrication de membranes de conception différente, les membranes anisotropes, a permis de réduire les problèmes de colmatage.

Les membranes anisotropes sont composées de deux parties (figure 13). D'une part d'un support composé d'un polymère qui confère une résistance à la pression et une souplesse à la membrane. Ce support constitue près de 90% de l'épaisseur de la membrane. D'autre part, coulée sur le support, se trouve la membrane filtrante proprement dite. Généralement le support est en polysulfone sulfonée ou non. Le domaine d'utilisation en pH ($1 < \text{pH} < 13$) et en température (80°C) est beaucoup plus étendu que pour les membranes cellulosiques.

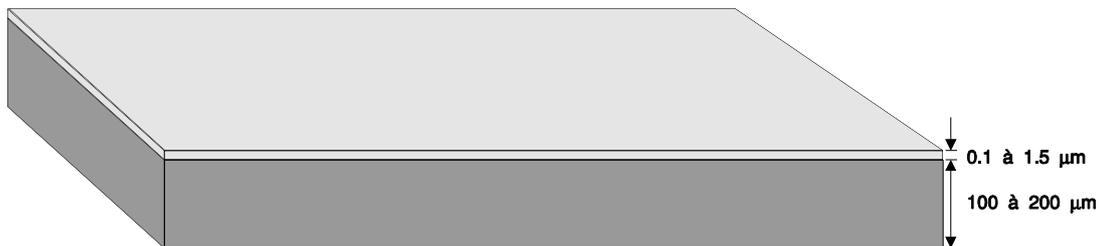


Figure 13 : membrane anisotrope.

Deux types de modules d'ultrafiltration sont disponibles dans le commerce.

Les plus anciens sont les modules d'ultrafiltration frontale. La circulation du solvant s'effectue perpendiculairement et à travers la membrane. Une agitation de la solution à filtrer doit être assurée pour minimiser les phénomènes de polarisation de concentration. L'agitation est obtenue par un agitateur magnétique.

En ultrafiltration tangentielle, la circulation du fluide s'écoule tangentiellement à la surface de la membrane. La vitesse d'écoulement élevée du fluide peut instaurer un régime turbulent, minimisant les phénomènes de polarisation de concentration à la surface.

2.6.2. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES MEMBRANES.

2.6.2.1. Notion de seuil de coupure.

Le matériau poreux constituant la membrane joue le rôle d'un tamis à l'échelle moléculaire. L'efficacité d'une opération d'ultrafiltration vis à vis d'un soluté M est défini à

partir du rapport de la concentration en soluté en aval de la membrane dans le perméat, ($[M]_p$) sur la concentration du soluté en amont de la membrane dans le rétentat ($[M]_r$).

$$R = 1 - \frac{[M]_p}{[M]_r} \quad (42)$$

Ce facteur R est dénommé coefficient de rétention. La rétention est principalement déterminée par le rapport entre le diamètre hydrodynamique du soluté et le diamètre apparent des pores.

Le seuil de coupure d'une membrane correspond à la masse molaire d'un macrosoluté étalon (Dextran[®]) dont le taux de rétention est compris entre 0,9 et 1 (0,95 généralement). Chaque constructeur définissant le seuil de coupure en fonction d'un taux de rétention qui lui est propre dans l'intervalle 0,9 à 1. En pratique, c'est la courbe de rétention en fonction de la masse molaire des macrosolutés étalons qui permet de situer les performances et le domaine d'application de la membrane.

2.6.2.2. Transfert de matière à travers la membrane.

2.6.2.2.1. Ultrafiltration du solvant pur.

En l'absence de solutés, la filtration du solvant peut être décrite par la loi de Poiseuille ou de Darcy. La membrane est assimilée, soit à un bloc solide percé d'une multitude de pores cylindriques uniformément répartis, soit à un empilement de sphères. Le débit de perméat s'exprime par la relation :

$$J = L_p \cdot \Delta P = \frac{1}{\mu_s \cdot R_h} \cdot \Delta P \quad (43)$$

où μ_s , R_h , et L_p représentent respectivement la viscosité de la solution, la résistance hydraulique et la perméabilité de la membrane.

2.6.2.2.2. Ultrafiltration en présence d'un soluté.

Le flux de soluté à travers la membrane dépend essentiellement de la taille des molécules vis-à-vis de la distribution en diamètre des pores et des interactions physico-chimiques à l'interface solution-membrane. Le flux de soluté J_i est proportionnel au flux J de solvant et à la concentration initiale C_o de la solution.

$$J_i = a \cdot C_o \cdot J \quad (44)$$

où a est une constante, de valeur comprise entre zéro et un.

La rétention du soluté induit en général une couche de polarisation qui peut modifier le flux de perméat. Dans les cas extrêmes il peut se former un gel à la surface qui empêche toute perméation du solvant. L'équation de Poiseuille, valable lorsqu'il s'agit d'un solvant pur, ne peut être appliquée à la filtration en présence de soluté macromoléculaire. Il ne s'agit plus seulement d'un transfert capillaire mais d'un phénomène où diffusion et transfert sont couplés.

2.6.2.2.3. Phénomène de concentration de polarisation.

L'apparition d'une zone de concentration de polarisation pose un problème pratique car elle conduit à une réduction du flux du perméat. En raison de la perméabilité au solvant de la membrane poreuse, un flux important de macrosolutés est drainé vers l'interface membrane-solution. De part leurs masses molaires élevées, les macrosolutés ne rediffusent que lentement vers la zone convective. Il en résulte une accumulation de macromolécules à l'interface qui modifie les propriétés rhéologiques au voisinage de cette interface. Afin de limiter l'influence de ce phénomène, le rétentat doit être vigoureusement agité (agitation mécanique en ultrafiltration frontale, ou flux turbulent en ultrafiltration tangentielle). A l'état stationnaire, le transport par convection du soluté est contrebalancé par le flux de diffusion des espèces accumulées à la surface de la membrane vers le rétentat. On suppose que l'épaisseur de la couche de polarisation reste constante et que le coefficient de diffusion du macrosoluté ne dépend pas de la concentration au niveau de la membrane.

A l'état stationnaire, le bilan matière en tout point d'un plan (x,y) perpendiculaire à la membrane permet d'écrire :

$$J_v \cdot C(x) - D \frac{dC}{dx} - J_v C_p = 0 \quad (45)$$

flux convectif flux diffusionnel flux franchissant la membrane

où $C(x)$ et C_p sont respectivement les concentrations en soluté dans la couche limite et dans le perméat, et D le coefficient de diffusion du soluté.

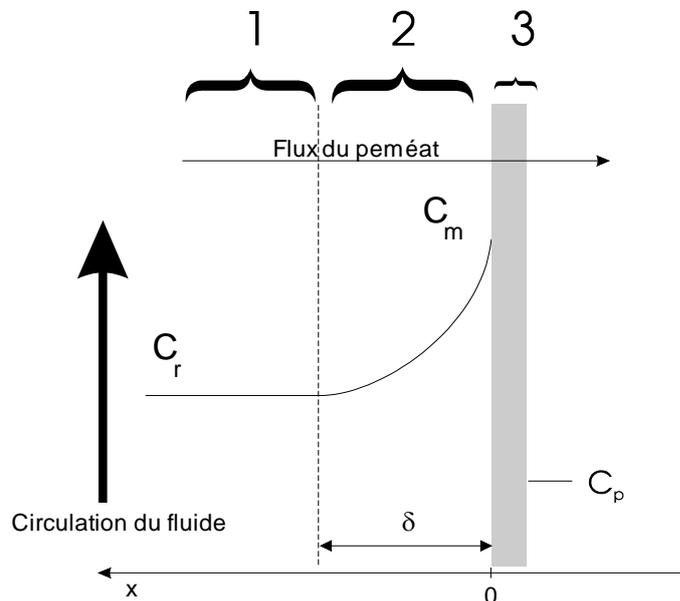


Figure 14 : Profil de concentration à surface de la membrane.

- (1) la solution.
- (2) la couche de polarisation.
- (3) la membrane.

L'intégration de cette équation, en prenant comme conditions aux limites $C = C_m$ pour $x = 0$ et $C = C_r$ pour $x = \delta$ (à la surface de la membrane), conduit à :

$$\frac{C_m - C_p}{C_r - C_p} = \exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D}\right) = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (46)$$

Dans cette équation, $k = D/\delta$, représente le coefficient (ou vitesse) de transfert massique exprimé en $m.s^{-1}$.

On appelle facteur de polarisation θ le rapport :

$$\theta = \frac{C_m - C_p}{C_r - C_p} \quad (47)$$

Dans le cas d'un transport très sélectif, la concentration dans le perméat est très faible : $C_p < C_r$ ou C_m , et donc :

$$\theta = \frac{C_m}{C_r} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (48)$$

Le facteur de polarisation augmente avec le flux J_v et contribue à diminuer la rétention apparente R .

La rétention locale R_m à la surface de la membrane est définie par la relation :

$$R_m = 1 - \frac{C_m}{C_p} \quad (49)$$

La rétention locale et la rétention apparente sont donc liées par l'expression :

$$\frac{R}{1 - R} = \left(\frac{R_m}{1 - R_m}\right) \cdot \theta = \left(\frac{R_m}{1 - R_m}\right) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (50)$$

A faible vitesse de perméation : $J_v \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 1$, et $R \rightarrow R_m$.

Au contraire, à vitesse de perméation élevée, la rétention apparente R peut être très inférieure à la rétention locale R_m . La rétention n'est donc pas améliorée par un accroissement du flux de perméat provoqué par une augmentation de pression.

$$\log \frac{R}{1 - R} = \log \left(\frac{R_m}{1 - R_m}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (51)$$

La forme logarithmique de la relation 50 permet, en portant la variation du logarithme de $(R / 1-R)$ en fonction du flux J_v (figure 15), de calculer le facteur de polarisation θ , et la concentration C_m à la surface de la membrane.

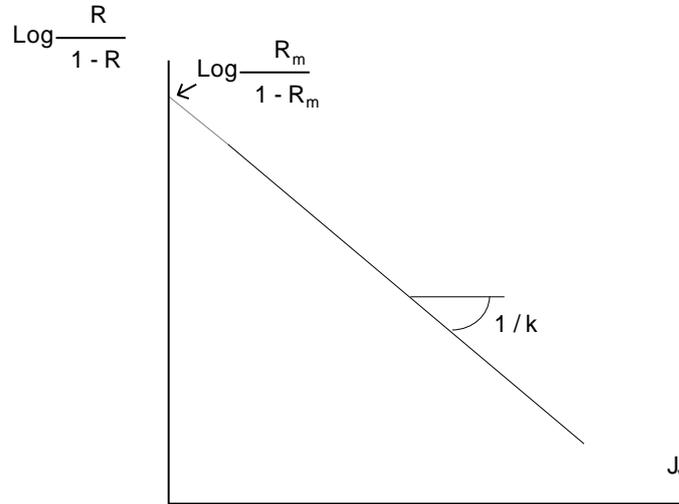


Figure 15 : Variation de $\log(R / 1 - R)$ en fonction du flux.

L'accumulation des macromolécules à l'interface peut entraîner la formation d'une couche de gel à la surface de la membrane. Cette couche augmente la résistance hydraulique de la membrane au passage du perméat. Le point de gel est donc atteint lorsque $C_m = C_g$.

Pour $C_p < C_r$ et C_g on a :

$$\frac{C_g}{C_r} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (52)$$

ou bien :

$$J_v = k \log \frac{C_g}{C_r} = k \log C_g - k \log C_r \quad (53)$$

Lorsque C_r augmente et que C_r tend vers C_g du fait de la rétention du soluté dans le perméat, le flux J_v tend vers 0. La figure 17 montre la variation du flux J_v en fonction de $\text{Log } C_r$. La partie linéaire de la courbe est représentée par l'équation 53.

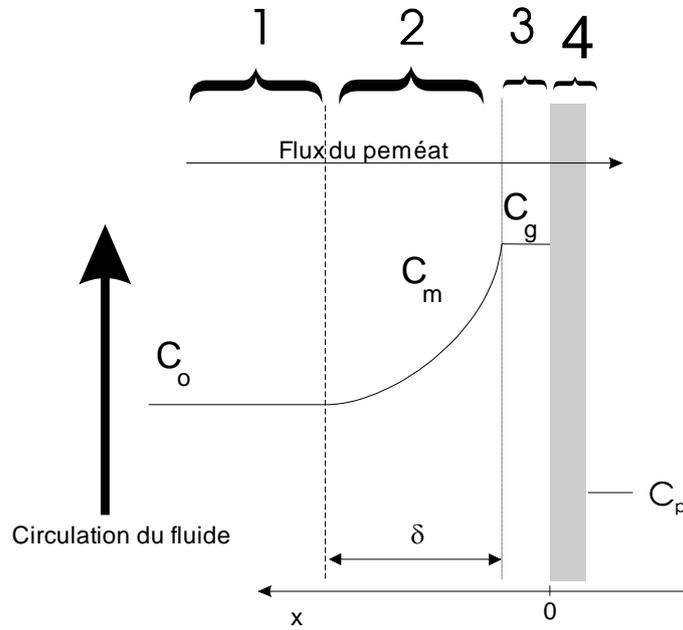


Figure 16 : Profil de concentration à surface de la membrane dans le cas de l'apparition d'une couche de gel.

- (1) la solution.
- (2) la couche de polarisation.
- (3) la couche de gel.
- (4) la membrane.

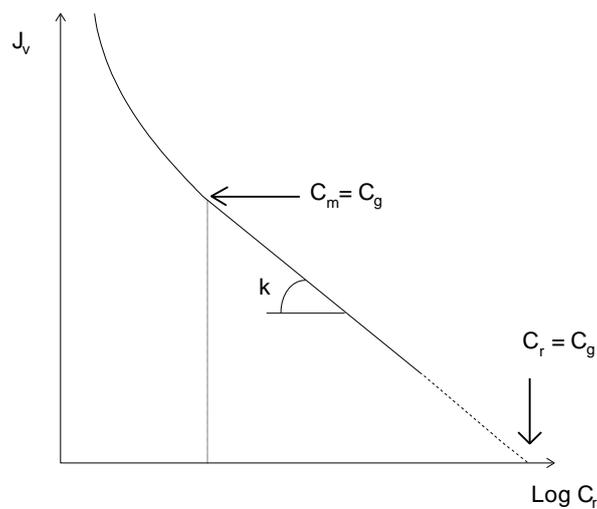


Figure 17 : Variation du flux en fonction de la concentration dans le rétentat C_r .

2.6.2.2.4. Influence de la pression.

A faible pression, on observe généralement un domaine où le flux de perméat varie linéairement avec la pression appliquée au rétentat : les lois de Poiseuille ou de Darcy sont vérifiées, le flux du perméat J_v^0 s'écrit :

$$J_v^0 = L_p \Delta P \quad (54)$$

A partir d'un certain seuil, le flux ne varie plus linéairement avec la pression mais tend vers une limite qui dépend de la nature des solutés, de leur concentration dans le rétentat et de l'agitation en ultrafiltration frontale ou de la vitesse de circulation en ultrafiltration tangentielle. Aux concentrations atteintes à l'interface, même en l'absence de formation de gel, la pression osmotique est beaucoup plus importante que ne le laisserait supposer un calcul fondé sur l'idéalité de la solution.

La pression osmotique est donc une explication du phénomène de limitation du flux de perméat. La pression osmotique $\Delta\pi$ s'oppose à la pression appliquée ΔP . L'expression du flux de perméat devient :

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta\pi) = L_p \Delta P_{ef} \quad (55)$$

La différence de pression osmotique $\Delta\pi$ est une fonction de la concentration à l'interface membrane-solution et de la concentration du filtrat, soit :

$$\Delta\pi = \pi_m - \pi_p \quad (56)$$

avec $\pi_m = a C_m + b C_m^2 + \dots$

et $\pi_p = a C_p + b C_p^2 + \dots$

Lorsque C_m , augmente, la pression efficace appliquée ΔP_{ef} est donc $\Delta P - \Delta\pi$. L'accroissement de $\Delta\pi$ lié à C_m conduit à une limitation du flux (figure 18).

Cependant, ce modèle, pas plus que le précédent ne permet d'expliquer d'une manière simple le flux limite et, *a fortiori*, la décroissance parfois observée aux fortes pressions.

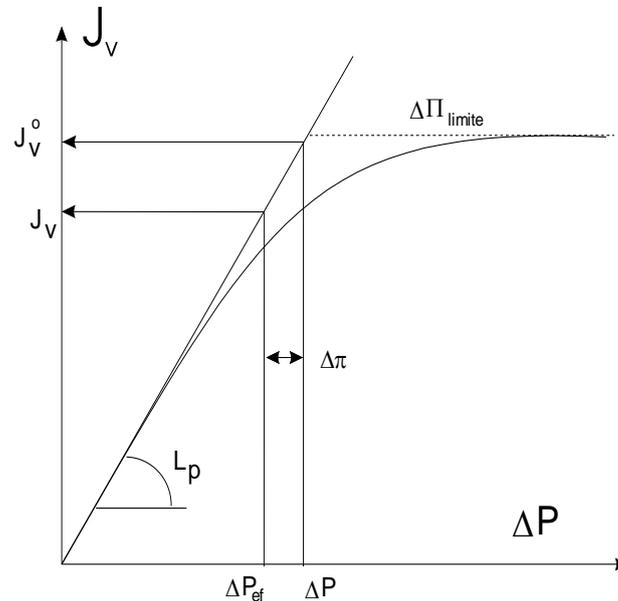


Figure 18 : Variation du flux de perméat en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP .

2.6.2.2.5. Colmatage de la membrane.

Même dans des conditions finies (ΔP , C_m ...) de déséquilibre, le flux transmembranaire peut ne pas être fixé à une valeur constante. Le phénomène n'est pas dû à la polarisation de concentration mais s'explique par des interactions de nature physico-chimiques entre les solutés et la membrane : c'est le colmatage.

Le colmatage de la membrane est donc une autre cause de la limitation du flux de perméat. Ce phénomène provient, en particulier, de l'adsorption des macromolécules dans les pores de la membrane pouvant limiter le flux de perméat. Contrairement au phénomène de concentration de polarisation (adsorption en surface), le colmatage est irréversible (adsorption en profondeur) et ne peut être éliminé que par lavage à contre courant ou par réaction chimique. Le colmatage a donc pour effet d'augmenter la résistance hydraulique de la membrane. On peut, d'une manière descriptive, exprimer le flux de perméat par :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_h + R_c + R_m)} \quad (57)$$

où R_c est la résistance de colmatage et R_m la résistance due à la polarisation de concentration.

Le fait que la concentration de polarisation puisse amplifier le colmatage est une preuve que ces deux phénomènes sont liés l'un à l'autre. Par conséquent toute tentative de modélisation doit tenir compte des deux phénomènes et de leur interdépendance.

Les travaux qui traitent de l'étude du mécanisme de colmatage sont beaucoup moins nombreux que ceux qui traitent de la concentration de polarisation.

2.6.3. DOMAINES D'APPLICATIONS.

L'application la plus connue de cette méthode se trouve dans le domaine médical. Citons entre autres la production d'eau ultra pure, la concentration de cultures virales ou bactériennes et la production de plasma sanguin. L'ultrafiltration est également une technique très utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, notamment pour la récupération des matières nutritives du petit lait ou la concentration des jus de fruits.

L'ultrafiltration présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes de séparation conventionnelles (distillation, centrifugation...) dont :

- conserver aux produits fragiles leurs propriétés.
- effectuer une séparation avec une moindre demande en énergie.

L'avenir de cette technique réside surtout dans le durcissement croissant des normes en matière de pollutions industrielles, et notamment en ce qui concerne le traitement des effluents. L'ultrafiltration est déjà utilisée pour la récupération des peintures et pour le traitement des eaux usées.

Nous pouvons noter ici que des essais ont été menés sur l'utilisation de macrocomplexes polyélectrolytiques pour la concentration de solutions d'uranium(VI) (74).

2.6.4. L'ULTRAFILTRATION ASSISTÉE PAR LES MICELLES.

2.6.4.1. Principes.

Comme nous l'avons vu précédemment (figure 12), les techniques de filtration permettent de séparer les particules en solution en fonction de leur taille. Si des particules telles les polymères, les sucres ou les protéines peuvent être séparés facilement par ultrafiltration, il n'en est pas de même pour des particules de plus petite taille, tels les ions qui nécessitent l'utilisation de la contre osmose, technique coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

Les micelles formées à partir de l'agrégation de molécules ou d'ions amphiphiles présentent des tailles suffisantes pour être retenues par les membranes d'ultrafiltration. Il a notamment été montré que la concentration en ions amphiphiles dans le filtrat restait voisine de la CMC (75). Les micelles sont donc bien retenues par les membranes d'ultrafiltration. Il a aussi été montré dans le cas de module de filtration frontale, que cette rétention ne déplace pas de manière appréciable l'équilibre monomères-micelles (76).

Les micelles échangent des ions à leur surface, ou solubilisent des molécules organiques peu solubles dans l'eau, permettant ainsi de fixer ces particules sur un support pouvant être retenu par une membrane d'ultrafiltration. L'UltraFiltration Assistée par les Micelles (UFAM) a été étudiée depuis une quinzaine d'années. Son application s'étend aussi bien aux molécules organiques (77-79), qu'aux ions en solution aqueuse (76,80-83).

2.6.4.2. Séparation de molécules organiques.

La séparation des molécules organiques d'une solution par UFAM a été historiquement la première application de ce procédé. Scamehorn et collaborateurs ont principalement étudié la solubilisation des alcools. La première partie de ces travaux a porté sur la rétention par le cétylpyridinium chlorure du 4-tert-butylphenol (TBP) (77). Une autre partie a principalement porté sur la séparation des alcools à longue chaîne par des surfactifs cationiques (cétyl pyridinium chlorure) (78).

La solubilisation d'un composé organique dans les micelles augmente d'un facteur 3 pour un incrément d'une unité dans la chaîne carbonée (84-85). En UFAM, il a été constaté

que pour un rapport alcool / surfactif constant ($1/10$), la concentration en alcool dans le perméat diminue d'un facteur 3 à 4 lorsque la chaîne augmente d'un groupement méthyl (78). De même, pour une ultrafiltration de TBP assistée par le CPC, la concentration dans le perméat est égale à la concentration en TBP non dissoute dans les micelles.

La concentration dans le perméat est donc limitée par la concentration de composés non dissous dans les micelles. La solubilisation d'un composé organique dans les micelles étant liée au nombre de micelles dans la solution, le coefficient de rétention d'un composé organique augmente avec le rapport surfactif / composé.

2.6.4.3. Séparation d'ions.

L'UFAM peut être utilisée pour éliminer aussi bien des cations que des anions d'une solution aqueuse. L'application la plus évidente est la séparation des métaux lourds d'un effluent industriel. Citons comme exemple les ions cuivriques (Cu^{2+}), ou bien les ions chromates (CrO_4^{2-}). Un surfactif est dissous dans la solution contenant l'ion cible : surfactif anionique pour une cible cationique, et surfactif cationique pour une cible anionique. Comme nous l'avons vu précédemment, les ions multivalents sont fortement adsorbés à la surface des micelles. Si une opération d'ultrafiltration est menée avec une membrane, dont la dimension des pores est suffisamment faible pour empêcher le passage des micelles et des contre-ions associés, seule la faible proportion des contre-ions restant "libre" passera au travers de la membrane.

Les travaux de Scamehorn et collaborateurs, ont permis de montrer l'influence de nombreux paramètres expérimentaux sur l'efficacité d'une opération d'UFAM (80-81), tels que la concentration en ion cible ou en surfactifs ou bien de l'addition d'un ion monovalent. D'autres auteurs ont permis de connaître les influences de la taille et de la charge de l'ion cible (76,83), et ainsi atteindre par ultrafiltration, la constante d'échange ionique entre l'ion cible et le contre-ion original de la micelle. Nous allons dans la suite détailler ces divers facteurs.

2.6.4.3.1. Influence de la concentration en métal, cas de la dilution limite.

Si la concentration en surfactif reste constante, et que seule la concentration en métal varie, le volume autour de la micelle peut être considéré comme une phase séparée dans laquelle le métal se répartit. L'adsorption du métal à la surface de la micelle sera donc égale à la concentration en métal libre dans le milieu intermicellaire, et proportionnelle à la concentration totale du métal en solution. La concentration en métal dans le perméat sera donc représentative de la concentration du métal non adsorbé en solution. Le métal adsorbé est retenu par la membrane avec les micelles.

L'effet induit par une variation de la concentration en métal sur l'efficacité d'une UFAM est mis en relief par les données du tableau 4 d'après les travaux sur le cuivre de Scamehorn et collaborateurs (80). Lorsque la proportion de Cu^{2+} dans le rétentat est faible ($[\text{Cu}^{2+}]_r / [\text{SDS}] < 0,1$ en normalité), la concentration d'ion Cu^{2+} dans le perméat est 500 fois plus faible que celle dans le rétentat. Il apparaît que, lorsque la concentration en Cu^{2+} dans le rétentat augmente, la variation de la concentration en Cu^{2+} dans le perméat n'est pas proportionnelle.

En effet, lorsque la concentration en ion Cu^{2+} dans le rétentat augmente, la proportion de cet ion à la surface de la micelle augmente. Il en résulte que Cu^{2+} constituant une fraction non négligeable des contre-ions, participe à la réduction du potentiel électrique à la surface de la micelle, et donc à la compression de la double couche électrostatique. Toutefois, même à la plus forte concentration utilisée, lorsque Cu^{2+} est en proportion comparable (en normalité) au surfactif (32 mM soit 64 mN), la séparation atteint un facteur 15, ce qui peut être suffisant dans le cadre d'une application industrielle.

Lorsque le rapport $[\text{M}^{n+}]_r / [\text{SDS}]$ est suffisamment faible (inférieur à 10 en normalité dans le cas de l'ion cuivrique), la proportion d'ion cuivrique dans le perméat varie peu. Cette situation correspond au cas du métal à dilution infinie.

Considérons le cas où un ion multivalent M^{n+} est en faible concentration par rapport au surfactif, et où la concentration en surfactif non micellisé est faible par rapport au surfactif présent sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption de l'ion M^{n+} à la surface des

micelles ne perturbera pas de façon notable celle du contre-ion originel. La structure de la double couche électrostatique ne sera donc pas perturbée par la présence d'ion M^{n+} , même si celui-ci se répartit majoritairement dans cette double couche. Nous reviendrons par la suite sur ce phénomène dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

$[Cu^{2+}]_r$ (mM)	$[Cu^{2+}]_p$ (mM)	R (%)
1,2	0,0022	99,82
4	0,0071	99,82
8	0,0374	99,53
16	0,257	98,39
32	2,16	93,25

Tableau 4 : Effet de la concentration en métal sur l'efficacité de rétention. [SDS] = 0,08 M, Membrane 1 kDa, d'après (80).

2.6.4.3.2. Influence de la charge et de la taille.

Selon le modèle le plus couramment accepté, l'attraction électrostatique subie par un ion dans le champ électrique d'une micelle est proportionnelle à la charge de l'ion et à sa polarisabilité (taille). Il apparaît donc que si une opération d'UFAM est menée avec des ions de charges différentes, les ions dont la charge est la plus importante seront les mieux retenus. Dans une même série, il est aussi clair que l'ion le plus solvaté, donc le moins polarisable, verra son centre des charges éloigné de la surface de la micelle. Sa rétention sera moindre.

Une étude quantitative a été menée par Hafiane et collaborateurs (76) sur les différences de rétention entre des ions monovalents (H^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+), divalents (Cu^{2+}) et trivalents (Cr^{3+}). Scamehorn et collaborateurs (81) ont étudié la rétention de différents cations divalents (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}). De ces études, on peut conclure que le facteur déterminant dans l'obtention d'une valeur élevée du coefficient de rétention R est la charge de l'ion. A faibles concentrations d'ions échangés, il est à noter que le rapport $[M]_p / [M]_r$ diminue environ d'un facteur dix lorsque la charge augmente d'une unité.

Pour ce qui est de l'influence de la taille des cations divalents peu polarisables, il apparaît aux vues des résultats, que la taille a peu d'effet sur la valeur de R. Les résultats

obtenus par Hafiane (83), semblent cependant indiquer que la séquence suivante est respectée pour les ions de la première série D dans des conditions identiques :

$$R(\text{Co}^{2+}) \approx R(\text{Cu}^{2+}) > R(\text{Zn}^{2+})$$

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5 : Comparaison de la rétention de divers ions par UFAM d'après (76).

MWCO = 5 kDa.

Composition initiale (mM)		Coefficient de Rétention (%)					
$[\text{M}^+]_i$	[SDS]	H^+	Li^+	Rb^+	Cs^+	Cu^{2+}	Cr^{3+}
1,00	50	87	71	77	81	98	>99,9
2,50	50	75	71	80	83	96	>99,9
5,00	50	73	70	81	85	94	99,8
7,14	50	72	68	82	85	92	99,8
10,0	50	68	69	80	76	89	99,4
16,6	50	57	63	77	73	85	
25,0	50	55	59	71	68	64	

Tableau 6 : Comparaison de la rétention de divers ions divalents par UFAM d'après (81).

$[\text{M}]_i = 7,5 \text{ mM}$, $[\text{SDS}] = 75 \text{ mM}$, MWCO = 5 kDa.

Métal	C_p (mM)	R (%)
Zn^{2+}	0,058	99,23
Cu^{2+}	0,037	99,50
Ca^{2+}	0,034	99,55

2.6.4.3.3. Influence de la concentration en surfactif.

Dans le cadre d'une application industrielle, la concentration minimale en surfactifs permettant une séparation efficace est un paramètre économique important. Comme il est montré dans la référence (80), où la rétention de l'ion Cu^{2+} est étudiée en fonction de la concentration en SDS, la valeur de R est liée à la fraction de surfactifs micellisés. En effet, la fraction de surfactifs micellisés croît faiblement avec la concentration totale en surfactifs. Il

est donc nécessaire que le surfactif soit à une concentration très supérieure à la CMC pour obtenir une efficacité suffisante (10 CMC dans le cas de SDS).

2.6.4.3.4. Influence de la complexation.

Dans la plupart des applications industrielles, il n'y a que quelques ions à éliminer d'une solution. Les métaux lourds contenus dans les effluents ou les nappes phréatiques, comme Zn^{2+} ou Hg^{2+} , sont mélangés à d'autres cations (Ca^{2+}) en concentration généralement très supérieure. Si une opération d'UFAM est effectuée sur de telles solutions, tous les cations seront retenus avec une égale efficacité alors qu'une sélectivité vis à vis des ions toxiques serait plus souhaitable.

D'après la description que nous venons de faire des mécanismes gouvernant l'UFAM, on peut comprendre que la sélectivité de cette méthode à pour origine les interactions coulombiennes. Il apparaît donc difficile d'obtenir une séparation efficace de deux ions autrement que par leurs différences de charges. Aussi depuis quelques années, différents auteurs se sont engagés dans la voie d'une séparation des ions en modifiant la charge apparente des ions cibles par complexation ou par extraction dans le cœur organique de la micelle (86-89).

Trois équipes ont jusqu'à présent publié des résultats très encourageants.

Les premiers travaux sur l'utilisation des complexants organiques en UFAM ont été ceux de Scamehorn et collaborateurs (86-87). Ayant constaté que tous les ions divalents sont retenus avec la même efficacité en UFAM (81), les auteurs ont étudié la sélectivité d'une séparation Cu^{2+}/Ca^{2+} en UFAM en ajoutant un ligand hydrophobe spécifique de l'ion Cu^{2+} , par l'acide N-n-dodécyl-iminodiacétique (NIDA), soluble en milieu micellaire (Chlorure de Cétylepyridinium). En utilisant un surfactif cationique, l'ion Ca^{2+} ne peut être adsorbé à la surface des micelles. La complexation du NIDA vis à vis du complexe négatif de l'ion Cu^{2+} permet en revanche une séparation sélective efficace.

L'efficacité de filtration vis à vis de Cu^{2+} est sensible à différents paramètres expérimentaux :

- la concentration en ligand qui accroît le coefficient de complexation de Cu^{2+} , donc la rétention par les micelles, et donc la sélectivité de l'opération.
- la concentration en surfactifs permettant une meilleure solubilisation du complexant et du complexe.
- la concentration en ions compétiteurs (Ca^{2+}) qui participent à l'augmentation de la force ionique de la solution, à la diminution de la longueur de Debye, et permet une approche de la surface micellaire plus aisée de l'ion Cu^{2+} .

Tondre et collaborateurs ont effectué des travaux sur la séparation contrôlée par cinétique d'ions divalents de la première série de transition D par l'ultrafiltration micellaire. Il s'agit d'utiliser les différences de constantes cinétiques de substitution d'une molécule d'eau par un complexant, induites par la présence de micelles en solution (88,90). Ces auteurs ont utilisé le fait que la complexation complète de l'ion Co^{2+} par le 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline en milieu micellaire (CTABr) prend environ 2 minutes, alors que pour l'ion Ni^{2+} , la complexation complète requiert plus d'une heure. Les résultats montrent que si l'opération d'ultrafiltration est effectuée dans les cinq minutes après le mélange, la séparation des deux ions métalliques est totale.

Des travaux sur l'influence de l'ajout d'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) ou d'acide tartrique à une solution micellaire d'ions cuivriques, ainsi que sur la présence d'ions halogénures sur la séparation d'ions Cd^{2+} et Zn^{2+} ont été menés (83). Ces études ont montré, qu'en utilisant un modèle fondé sur une description du phénomène de rétention sous la forme d'une isotherme d'adsorption de Langmuir, il était possible de prévoir les variations de rétention d'un ion en fonction des conditions de complexation (pH, Concentration en complexant ...). Nous présenterons ce modèle dans la suite de ce chapitre, et nous l'appliquerons dans notre cas à l'étude de l'échange de l'ion uranyle et à la modélisation de la rétention de l'uranium en fonction du pH.

Dernièrement, des travaux ont été conduit sur l'utilisation de l'UFAM pour effectuer une séparation de l'uranyle d'effluents aqueux. Après une opération de préconcentration par l'ultrafiltration de l'ion uranyle en présence de complexant organique et de micelles (CTABr), l'uranium est détecté par une méthode spectrophotométrique (arsenazo III). Des coefficients de rétention de l'ordre de 99% sont obtenus (89). Mais les résultats qu'il est possible d'obtenir par la détection spectrophotométrique restent malgré tout en deçà des possibilités de la SLRT, pour des préparations d'échantillons plus délicates.

2.6.4.4. Méthode de calcul des constantes d'échanges par un modèle d'échange ionique.

Plusieurs modèles décrivant les résultats d'UFAM ont été proposés. Nous utiliserons un modèle fondé sur un échange 1 à n à la surface d'une micelle (76). On peut écrire l'équilibre d'échange suivant pour un échange à la surface d'une micelle de surfactifs anioniques :



où M^{n+} représente l'ion multichargé et M^+ représente le contre-ion originel, les indices m et l indiquent respectivement les activités à la surface de la micelle et les activités des ions libres.

L'équilibre des contre-ions entre la surface de la micelle et le milieu intermicellaire requiert pour un ion i l'égalité des potentiels électrochimiques :

$$\tilde{\mu}_m(i) = \tilde{\mu}_l(i)$$

$$\mu_m^o(i) + RT \ln a(i_m) + F.V = \mu_l^o(i) + RT \ln a(i_l) \quad (59)$$

où i est l'un des contre-ions de charge n (M^{n+} ou M^+) et V le potentiel électrique de l'ion, V étant choisi nul dans le milieu intermicellaire.

Si $\Delta G^0 = \mu_m^0(i) - \mu_1^0(i)$ est l'énergie libre standard d'adsorption et $K(i)$ la constante d'équilibre qui lui est associée, les activités de l'ion M dans les deux phases sont liées par la relation :

$$a(M_m) = a(i) \cdot K(i) \cdot \exp\left(-\frac{F \cdot V}{RT}\right) \quad (60)$$

Le rapport des activités des ions à la surface de la micelle devient :

$$\frac{a(M_m^{n+})}{a(M_m^+)^n} = K_e \frac{a(M_1^{n+})}{a(M_1^+)^n} \quad (61)$$

Pour des micelles de forme sphérique, et en négligeant les interactions entre contre-ions à la surface, il est possible de prendre comme variable de composition la fraction de charge neutralisée. Les activités à la surface de la micelle peuvent être remplacées par celle-ci. Ce qui donne pour l'ion M^{n+} :

$$a(M_m^{n+}) = X(M_m^{n+}) = \frac{n [M_m^{n+}]}{[\text{Surfactif}]^0 - \text{CMC}} \quad (62)$$

La somme des fractions de charges neutralisées pour chaque cation donne l'unité :

$$\sum_n X(i) = 1 \quad (63)$$

Ce qui revient à prendre $\mu = \mu_{M^{n+}}^{0,m}$, lorsque la charge de la micelle est totalement compensée par l'ion multichargé ($X(M^{n+}) = 1$).

L'équation 61 peut être réécrite :

$$\frac{X(M^{n+})}{(1-X(M^{n+}))^n} = K_e \frac{a(M_1^{n+})}{a(M_1^+)^n} \quad (64)$$

L'équation ci-dessus comporte deux termes et peut être symbolisée sous la forme :

$$Y = f(Z) \quad (65)$$

- où Z est un terme caractéristique de la composition de la solution intermicellaire et donc du perméat.
- où Y est un terme représentatif du phénomène d'adsorption de l'ion multichargé.

Il est à noter que l'équation 64 est une forme particulière de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

**FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE
EN PRÉSENCE DE SURFACTIFS**

3. FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE EN PRÉSENCE DE SURFACTIFS.

Les travaux sur l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par différents inhibiteurs sont nombreux (51,91-97). Mais peu d'entre eux ont été menés en présence de surfactifs (98,99). Notamment, les données sur les inhibitions dynamique et statique ne sont pas disponibles à l'heure actuelle pour la majorité des surfactifs. Avant d'examiner les propriétés temporelles de la fluorescence de UO_2^{2+} , il nous faut étudier l'influence des surfactifs sur les propriétés optiques de l'ion uranyle.

Les spectres d'absorption UV/Visible sont caractéristiques de la structure vibrationnelle de l'état excité. Les spectres de fluorescence, quant à eux, sont caractéristiques de la structure vibrationnelle de l'état fondamental. Nous pourrions donc qualifier le type d'interaction qui existe entre l'ion uranyle et les surfactifs en solution, d'abord par l'acquisition des spectres d'absorption de UO_2^{2+} , puis par l'acquisition des spectres de fluorescence continus en fonction de la concentration en surfactifs. Ces données étant obtenues, nous pourrions quantifier les phénomènes d'inhibition de fluorescence éventuels par SLRT.

Nous utiliserons le milieu perchlorique puisque celui-ci est le moins complexant vis-à-vis de l'uranyle. Les coefficients d'extinctions molaires des différentes bandes d'absorption de l'ion uranyle dans ce milieu sont très faibles. Nous devons donc nous efforcer de conserver des concentrations en uranium comparables dans les différentes expériences que nous aurons à conduire.

Les surfactifs les plus couramment utilisés en UFAM dans le cas des cations métalliques sont les alkylsulfates. Ceux-ci sont réputés instables en solutions fortement acides (hydrolyse) (100) dans lesquelles nous serons amenés à travailler. Nous utiliserons donc une famille de surfactifs de structure proche, plus résistante vis-à-vis de l'hydrolyse, les alkylsulfonates de sodium ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$).

Nous ferons une étude aussi exhaustive que possible, et afin de pouvoir apprécier de façon générale l'évolution des propriétés de fluorescence de l'uranyle en présence d'ions

organiques, il apparaît opportun d'étudier l'effet de la longueur de chaîne. Nous avons choisi d'étudier les alkylsulfonates ayant des longueurs de chaîne comprises entre 1 et 14 carbones ($n = \{1, 4, 6, 8, 10, 12, 14\}$).

Afin de valider notre étude, nous comparerons la détermination des constantes d'inhibition de fluorescence par un surfactif non-ionique le Triton X100 par SLRT avec celles obtenues par Formosinho et collaborateurs (99).

3.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

3.1.1. PRODUITS UTILISÉS.

La solution mère d'uranium (10 g.L^{-1}) a été obtenue par dissolution de UO_3 dans de l'acide perchlorique concentré (Aristar), puis étendue à 200 ml par de l'eau déionisée (Millipore). Les alkylsulfonates à chaîne courte ($n = \{1, 4, 6\}$) ont été obtenus auprès de Sigma, ceux susceptibles de former des micelles ($n = \{8, 10, 12, 14\}$) auprès de Fluka. Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) a été obtenu de Bio-Rad (USA).

3.1.2. MÉTHODES UTILISÉES.

Les spectres d'absorption ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 5. Les spectres de fluorescence ont été obtenus avec un spectrofluorimètre Aminco. Le montage de SLRT (Boxcar-Photomultiplicateur) a déjà été décrit (cf. § 2.1.6.2., page 23).

La détermination des concentrations micellaires critiques a été effectuée par mesure de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration en surfactifs, par la méthode de l'arrachement à la lame de platine sur un tensiomètre Prolabo N3.

3.1.3. CONCENTRATION EN URANIUM, CONDITIONS DE pH ET DE TEMPÉRATURE.

La concentration en uranium a été fixée à 1 g.L^{-1} afin de pouvoir observer la conséquence de l'ajout de surfactifs aussi bien en absorption, en fluorescence continue qu'en SLRT.

Le pH des solutions est fixé par la dilution de la solution mère ($\text{pH} \approx 1$). Les mesures de temps de vie de fluorescence par SLRT sont effectuées à température contrôlée ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$) pour les raisons évoquées plus haut (cf. § 2.3.2.2., page 37).

3.2. ETUDES PRÉLIMINAIRES.

3.2.1. DÉTERMINATIONS DES CMC DANS LE MILIEU.

Comme nous l'avons vu plus haut, la valeur du pH dans le milieu, n'est pas sans effet sur la CMC des surfactifs. Le tableau 7 donne les valeurs des concentrations micellaires critiques des surfactifs contenant de 8 à 14 atomes de carbone dans la chaîne en milieu perchlorique 0,1 molaire. A titre de comparaison, les valeurs obtenues en absence d'électrolytes ajoutés sont reportées dans le même tableau.

Si pour l'octylsulfonate, aucune variation de la CMC n'est observée, des variations d'un facteur 8 pour le décylsulfonate et d'un facteur 10 pour le dodécyl et 25 pour le tétradécylsulfonate sont mises en évidence. Les valeurs de CMC obtenues en présence d'acide perchlorique 0,1 M sont celles que nous utiliserons lors de la détermination des constantes d'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} .

Tableau 7 : CMC des alkylsulfonates C_8 à C_{14} en présence ou non d'acide perchlorique 0,1 M.
* d'après (101).

Nombre de carbones	CMC (M)*	CMC HClO_4 0,1 M (M)
8	0,15	0,15
10	4×10^{-2}	5×10^{-3}
12	$9,8 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}
14	$2,5 \text{ à } 3 \times 10^{-3}$	1×10^{-4}

3.2.2. ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION.

Les spectres d'absorption de l'ion uranyle en présence de surfactifs comportant 8, 10, 12 et 14 carbones sont reportés sur les figures 19, 20, 21 et 22. Les spectres en trait plein représentent l'absorption pour une concentration en surfactifs de dix fois inférieure à la CMC. Les spectres en traits tiretés représentent l'absorption pour une concentration en surfactifs de dix fois supérieure à la CMC.

Les spectres obtenus en dessous de la CMC ne présentent pas de changements notables par rapport au milieu perchlorique 0,1 M. En ce qui concerne les spectres à des concentrations supérieures à la CMC, on constate un élargissement des bandes d'absorption ainsi qu'un déplacement d'environ 4 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes pour l'octylsulfonate de sodium (SoSp) et le décylsulfonate de sodium (SdSp).

Ces effets peuvent être attribués à un changement de la structure vibrationnelle de l'état excité en présence de micelles. Les différences entre les coefficients d'absorption avant et après la CMC sont faibles et n'indiquent pas de complexation forte. La valeur de l'absorbance à 355 nm est peu différente de celle en milieu perchlorique. L'effet de pré-filtre à cette longueur d'onde (laser Nd-YAG triplé) sera donc négligeable.

Le cas du tétradécylsulfonate de sodium (STSp) doit être considéré à part dans notre discussion. Une augmentation très importante de la valeur de l'absorbance concomitante à une augmentation du bruit de fond peut être due à la formation d'un gel en solution. La solution de STSp de concentration égale à dix fois la CMC présente un trouble. Cette augmentation d'absorption due à la formation de gel a déjà été observée dans des solutions d'uranium ou de plutonium formant des polymères lors de leurs hydrolyses (102).

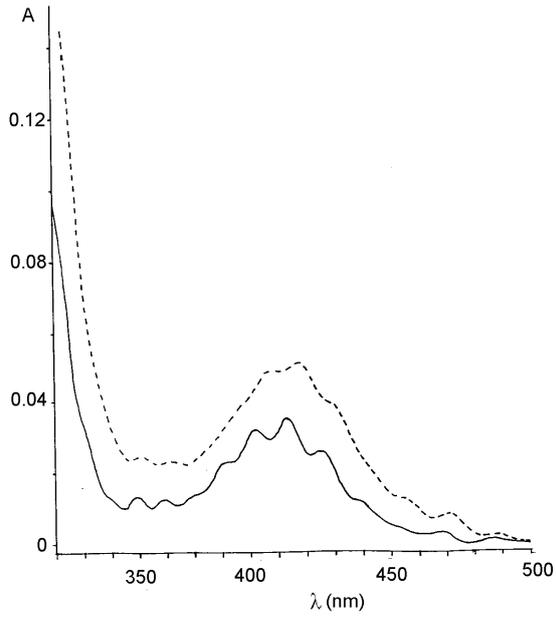


Figure 19 : Spectre d'absorption de l'uranyle en présence de SoSp

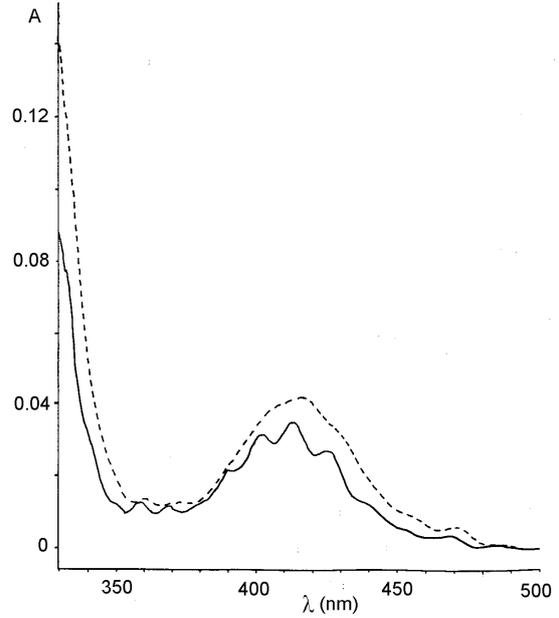


Figure 20 : Spectre d'absorption de l'uranyle en présence de SdSp

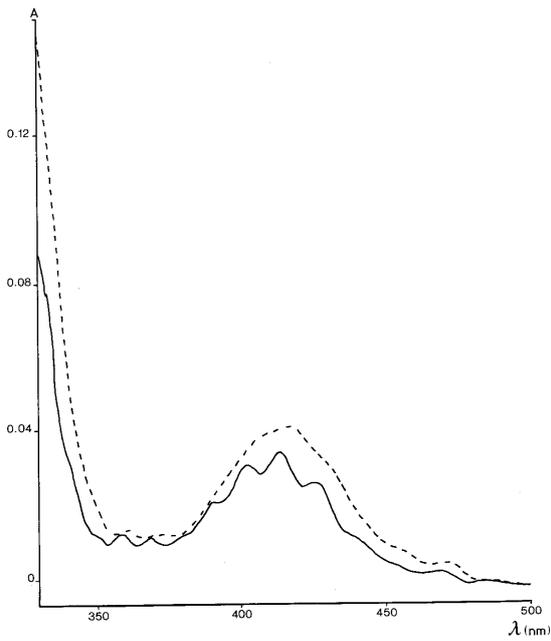


Figure 21 : Spectre d'absorption de l'uranyle en présence de SDSp

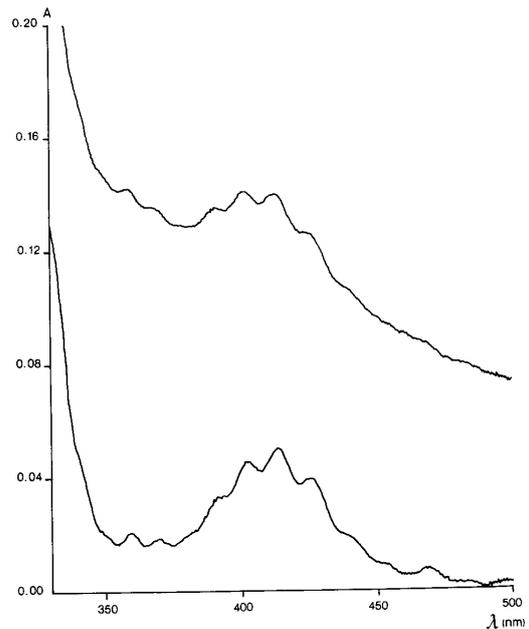


Figure 22 : Spectre d'absorption de l'uranyle en présence de STSp

3.2.3. ETUDE DES SPECTRES DE FLUORESCENCE CONTINUE.

Les spectres d'excitation en fluorimétrie continue sont reportés sur les figures 23, 24 et 25 pour les surfactifs C₈, C₁₀ et C₁₂ respectivement.

Pour tous les surfactifs, une décroissance de l'intensité de fluorescence des quatre bandes intenses est observée sans perte de structure. Lorsque l'intensité de fluorescence est quasi nulle, un phénomène de fluorescence parasite vient se surajouter au spectre de l'uranyle. Cette fluorescence parasite peut être attribuée aux surfactifs présents en grande concentration en solution. Cet effet se fait ressentir dès les concentrations inférieures à la CMC pour SoSp, alors que l'augmentation de fluorescence parasite n'est perceptible qu'à dix fois la CMC en présence de SdSp. Cette effet n'est pas perceptible pour SDSp dans la gamme de concentration étudiée.

La décroissance de fluorescence peut être attribuée à un phénomène d'inhibition dynamique par les surfactifs, par l'augmentation du taux de collisions avec UO_2^{2+} .

Ces phénomènes d'inhibition dynamique de fluorescence par les surfactifs seront étudiés plus en détail dans la suite de cette étude.

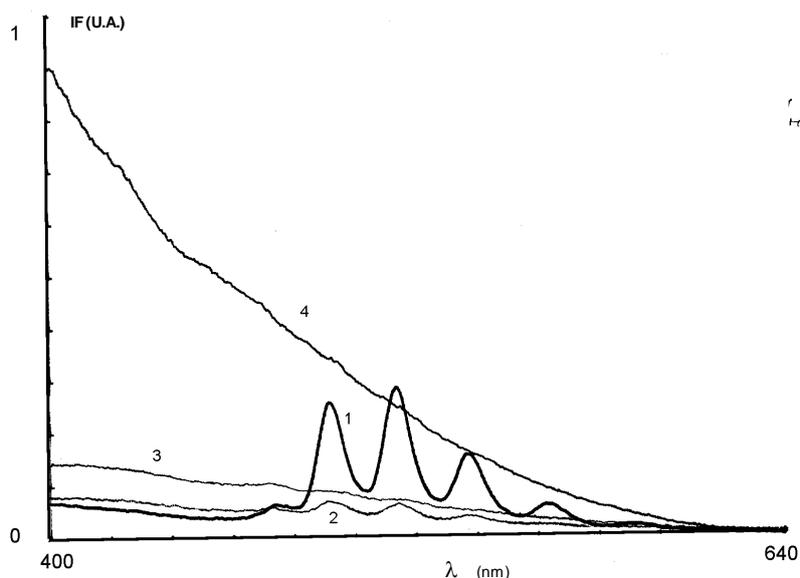


Figure 23 : Spectre d'excitation continue de fluorescence de l'ion uranyle en fonction de la concentration en SoSp, $\lambda_{em} = 337 \text{ nm}$, $\text{UO}_2^{2+} = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,13 \text{ M}$, (1) Uranium seul, (2) $[\text{SoSp}] = \text{CMC}/2$, (3) $[\text{SoSp}] = \text{CMC}$, (4) $[\text{SoSp}] = 10 \text{ CMC}$.

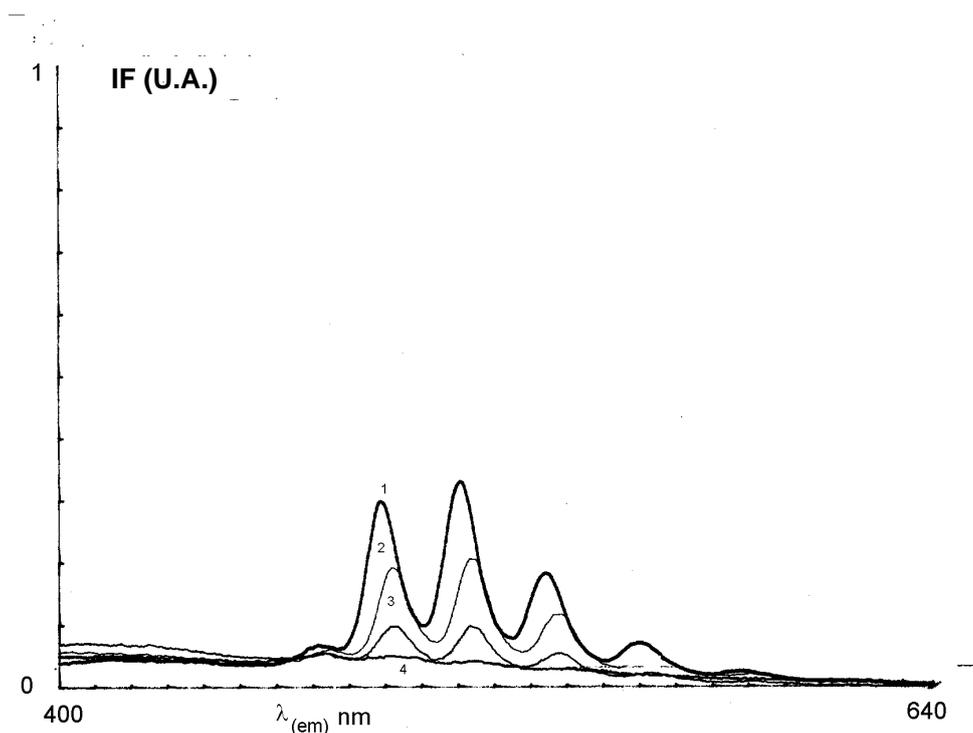


Figure 24 : Spectre d'excitation continue de fluorescence de l'ion uranyle en fonction de la concentration en SdSp, $\lambda_{em} = 337 \text{ nm}$, $\text{UO}_2^{2+} = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,13 \text{ M}$, (1) Uranium seul, (2) $[\text{SdSp}] = \text{CMC} / 10$, (3) $[\text{SdSp}] = \text{CMC}$, (4) $[\text{SdSp}] = 10 \text{ CMC}$.

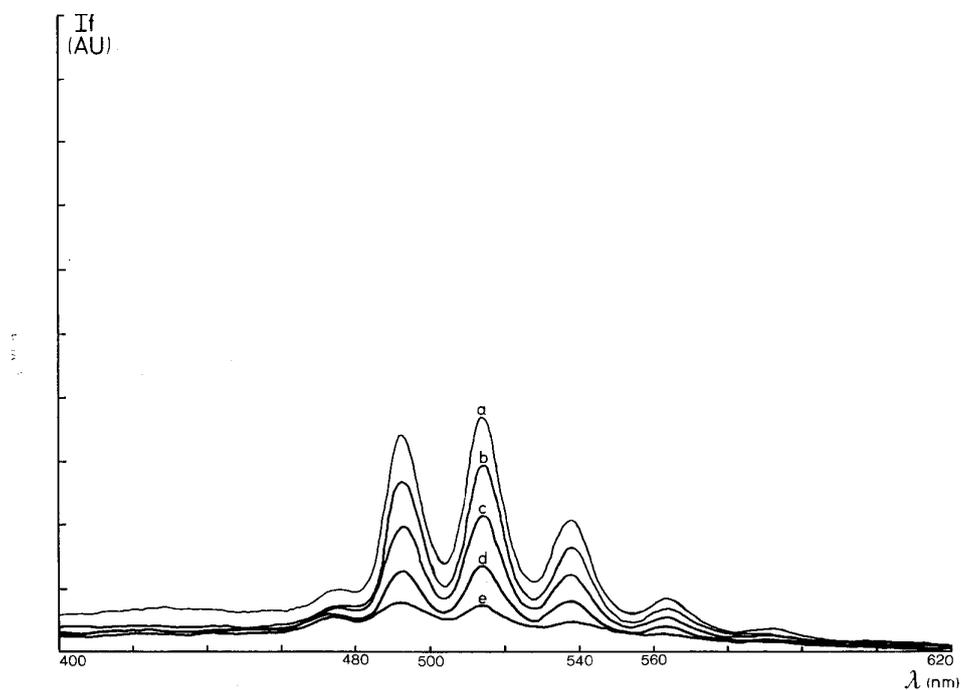


Figure 25 : Spectre d'excitation continue de fluorescence de l'ion uranyle en fonction de la concentration en SDSp, $\lambda_{em} = 337 \text{ nm}$, $\text{UO}_2^{2+} = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,13 \text{ M}$, (a) uranium seul, (b) $\text{CMC}/2$, (c) CMC , (d) 5 CMC , (e) 10 CMC .

3.3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'INHIBITION DE FLUORESCENCE.

Nous avons vu que la présence de surfactifs en solution a une grande importance sur les propriétés optiques de l'ion uranyle. Les spectres d'absorption nous ont permis de montrer que la structure vibrationnelle de l'état excité est altérée par la présence de micelles en solution. Les ions uranyle sont donc en forte interaction avec la surface de la micelle.

Les spectres de fluorescence continue ne semblent pas indiquer une modification de la structure vibrationnelle de l'état fondamental, mais la décroissance progressive de l'intensité de fluorescence implique une inhibition dynamique de fluorescence par les surfactifs.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc étudier la variation des propriétés temporelles de fluorescence de l'ion uranyle en présence d'alkylsulfonates. En appliquant la relation de Stern-Volmer (équation 8, page 21), l'évaluation des différentes constantes d'inhibition de fluorescence (k_q), nous permettra de préciser les différents paramètres influents.

Dans ce qui suit, nous nommerons k_q les constantes d'inhibition de fluorescence déterminées avant la CMC, et k'_q les constantes déterminées après la CMC.

3.3.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Afin d'étudier l'influence de la température sur la fluorescence de l'ion uranyle analysée par SLRT, des mesures de temps de vie τ ont été effectuées entre 291 et 303 Kelvins. Les valeurs moyennes sur dix déterminations sont regroupées dans le tableau 8, la droite d'Arrhénius est représentée figure 26. Dans tous les cas, la décroissance de fluorescence est une monoexponentielle.

L'énergie d'activation obtenue est de $E_a = - (48,9 \pm 0,9) \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui est en accord avec des résultats obtenus par ailleurs (94,103). Cette valeur implique une dépendance très forte du temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} en milieu perchlorique envers la température. Elle correspond à une variation de τ de plus de 4% par degré. On voit donc

l'importance que peut revêtir le contrôle de la température de la solution dans les expériences qui vont suivre.

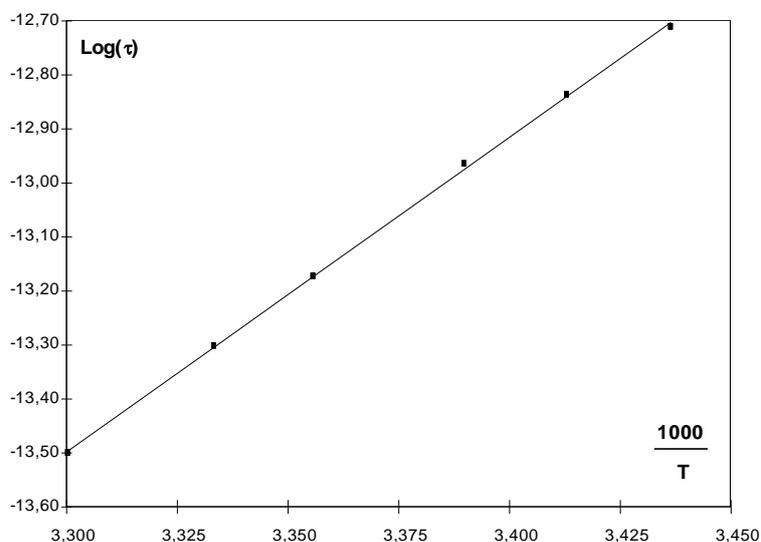


Figure 26 : Droite d'Arrhénius pour la désexcitation de fluorescence de l'ion uranyle, $[UO_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[HClO_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

Tableau 8 : temps de vie de fluorescence de l'ion uranyle entre 291 et 303 K.

T (K)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
291	$3,02 \pm 0,06$
293	$2,66 \pm 0,06$
295	$2,34 \pm 0,06$
298	$1,90 \pm 0,04$
300	$1,67 \pm 0,06$
303	$1,37 \pm 0,06$

3.3.2. INHIBITION DE FLUORESCENCE PAR UN SURFACTIF NON-IONIQUÉ.

Les études réalisées par Formosinho et collaborateurs sur l'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} en présence de Triton X100 (TTX 100) ont été effectuées sur des solutions nitriques d'uranyle à $\text{pH} = 3$ (99). Dans ces milieux, l'ion uranyle subit une décroissance de fluorescence biexponentielle. Néanmoins, certains résultats obtenus par cette équipe sont directement comparables avec les résultats de cette étude.

Le Triton X100 étant un surfactif non-ionique, sa CMC ne subit pas de changement notable avec la force ionique. La valeur de la CMC déterminée sans électrolyte ajouté peut donc raisonnablement être prise comme valeur de CMC dans le milieu : $CMC \approx 2,7 \times 10^{-4} M$.

Les temps de vie déterminés pour des valeurs de concentration en Triton X100 encadrant la valeur de la CMC sont regroupés dans le tableau 9. La corrélation de Stern-Volmer, montrant l'évolution de $1/\tau$ en fonction la concentration en TTX 100 est présentée figure 27. Les constantes d'inhibition de fluorescence obtenues par le calcul de la pente de l'équation 8 sont comparées aux constantes déterminées par Formosinho et collaborateurs (99) dans le tableau 10.

Comme l'avait observé Formosinho pour le rapport des intensités de fluorescence I_0/I , il apparaît un changement de pente dans l'évolution des propriétés temporelles de fluorescence de l'ion uranyle dans un domaine de concentration compatible avec la valeur de la CMC du Triton X100. Les constantes d'inhibition de fluorescence sont obtenues par régression linéaire sur les cinq premiers et cinq derniers points expérimentaux. Comme il peut être observé sur le tableau 10, les constantes k_q obtenues dans les deux études sont en bon accord. Les différences peuvent être attribuées à la différence de pH expérimental. Comme il a été démontré par la même équipe, la valeur du pH a une influence indirecte sur les propriétés temporelles de fluorescence de l'ion uranyle (96). Cette influence a été attribuée à l'interaction chimique entre l'état excité de l'ion UO_2^{2+} et les molécules d'eau.

En ce qui concerne la différence de constantes d'inhibition de fluorescence avant et après la CMC, l'interprétation donnée par l'équipe de Formosinho est que l'ion uranyle est capable de pénétrer profondément dans le manteau polyoxyéthylène externe des micelles de Triton X100. Dans ce milieu, l'inhibition de fluorescence s'effectue par interaction avec le noyau aromatique. Cette interprétation ne pourra évidemment pas s'appliquer à l'inhibition de fluorescence par les surfactifs anioniques, mais pourrait avoir son importance lors de l'utilisation du Triton X100 pour exalter la fluorescence de l'ion uranyle.

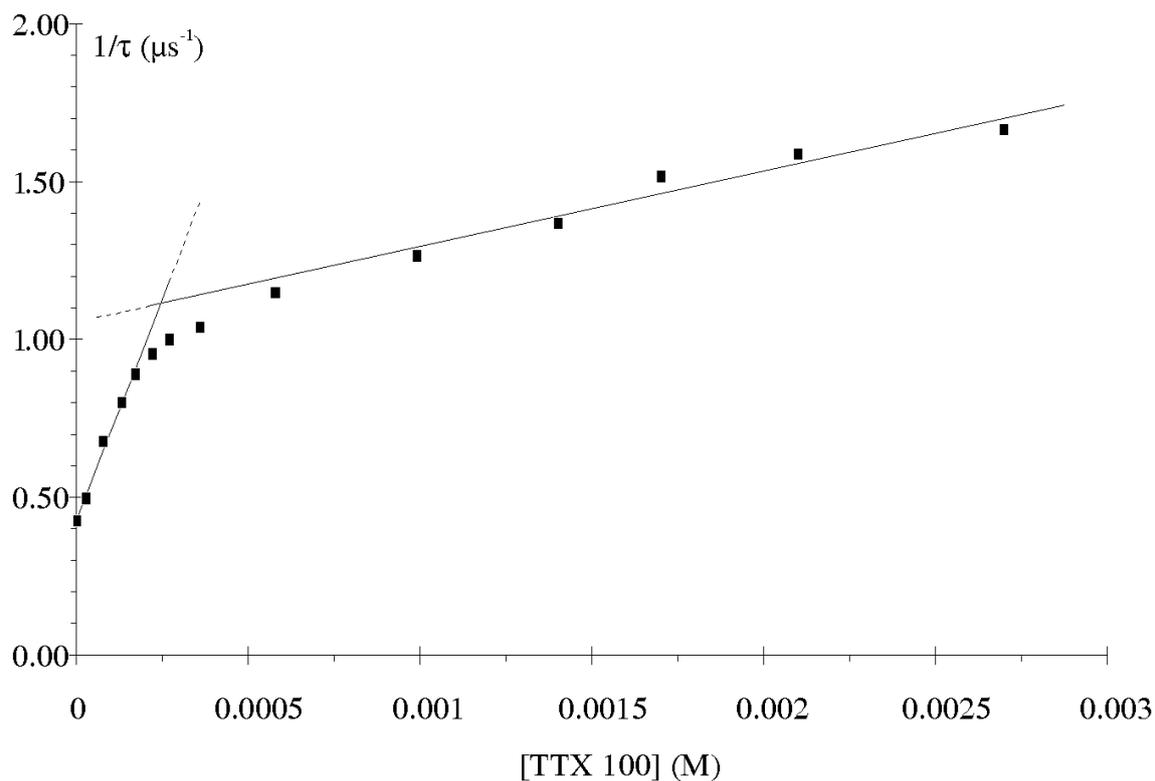


Figure 27 : Corrélation de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par le Triton X100. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$

Tableau 9 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu $[\text{HClO}_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en Triton X100.

[TTX 100] (M)	$\bar{\tau}$ (μs)
0	2,35
$2,90 \times 10^{-5}$	2,01
$7,80 \times 10^{-5}$	1,47
$1,30 \times 10^{-4}$	1,25
$1,70 \times 10^{-4}$	1,12
$2,20 \times 10^{-4}$	1,05
$2,70 \times 10^{-4}$	1,00
$3,60 \times 10^{-4}$	0,96
$5,80 \times 10^{-4}$	0,87
$9,90 \times 10^{-4}$	0,79
$1,40 \times 10^{-3}$	0,73
$1,70 \times 10^{-3}$	0,66
$2,10 \times 10^{-3}$	0,63
$2,70 \times 10^{-3}$	0,60

Tableau 10 : Constantes d'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} par le Triton X100, (†) présente étude, (*) d'après la référence (99).

Triton X100	C < CMC	C > CMC
$k_q \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (†)	$28,0 \pm 3,1$ (†)	$2,40 \pm 0,68$ (†)
$k_q \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (*)	15 (*)	1,6 (*)

3.3.3. INHIBITION DE FLUORESCENCE PAR LES ALKYL SULFONATES.

Dans ce qui suit, une détermination de temps de vie sera le résultat d'une moyenne sur dix mesures.

Dans le tableau 11 sont regroupés les temps de vie obtenus pour les différentes concentrations en alkylsulfonates à chaîne courte (C_1 , C_4 et C_6). Les constantes d'inhibition de fluorescence obtenues par le calcul de la pente de la corrélation de Stern-Volmer (équation 8) sont présentées dans le tableau 16. Les droites de Stern-Volmer sont reportées sur les figures 28 (C_1), 29 (C_4), et 30 (C_6).

Lorsque la longueur de chaîne atteint 8 atomes de carbone, les molécules sont susceptibles de former des micelles. Afin d'observer les changements éventuels dans les propriétés temporelles de fluorescence de UO_2^{2+} , les temps de vie doivent être mesurés autour des valeurs de CMC déterminées en tension superficielle. Les valeurs des temps de vie pour les différents surfactifs susceptibles de former des micelles (C_8 à C_{14}), sont reportées dans les tableaux 12, 13, 14 et 15.

Les valeurs des constantes d'inhibition de fluorescence pour les alkylsulfonates à chaîne courte, ou pour les monomères avant la CMC, s'étendent sur trois ordres de grandeur. Ces valeurs de k_q sont à comparer avec celles des inhibiteurs forts inorganiques de l'ion uranyle tels Ag^+ ($5 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$), Br^- ($2 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$), ainsi qu'avec les inhibiteurs faibles tels Ba^{2+} ($2 \times 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$) ou Gd^{3+} ($5 \times 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$). Selon les niveaux énergétiques de l'inhibiteur, la désexcitation de l'uranyle se produit selon un mécanisme de transfert électronique passant par l'ion UO_2^{2+} ou par un transfert énergétique (104-105). En ce qui concerne les molécules organiques dans des mélanges eau-acétone, les constantes d'inhibitions sont d'environ $10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$ pour les éthers, à $10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ pour les alcanes (99).

Tableau 11 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en alkylsulfonates de sodium.

$[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau}$ (μs)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)	$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
0,00	$2,35 \pm 0,06$				
0,14	2,07	$1,75 \times 10^{-3}$	$2,31 \pm 0,12$	$0,48 \times 10^{-3}$	$2,27 \pm 0,11$
0,23	2,05	$3,44 \times 10^{-3}$	$2,12 \pm 0,11$	$0,95 \times 10^{-3}$	$1,99 \pm 0,10$
0,29	1,83	$5,06 \times 10^{-3}$	$2,06 \pm 0,10$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,83 \pm 0,09$
0,34	1,76	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,92 \pm 0,10$	$1,88 \times 10^{-3}$	$1,73 \pm 0,09$
0,46	1,69	$1,03 \times 10^{-2}$	$1,75 \pm 0,09$	$2,79 \times 10^{-3}$	$1,46 \pm 0,07$
0,69	1,41	$1,36 \times 10^{-2}$	$1,59 \pm 0,08$	$3,69 \times 10^{-3}$	$1,35 \pm 0,07$

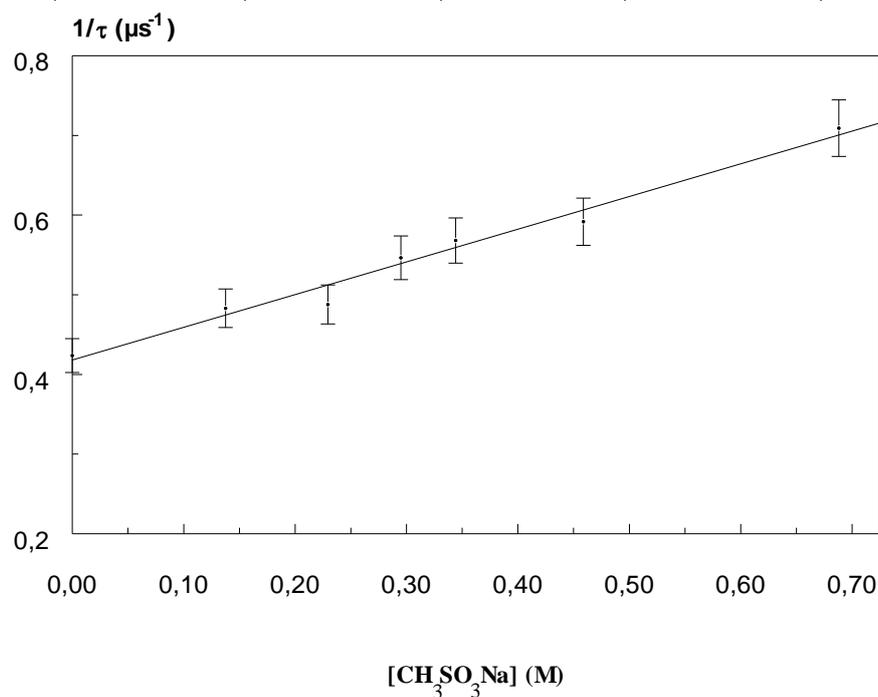


Figure 28 : Corrélations de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

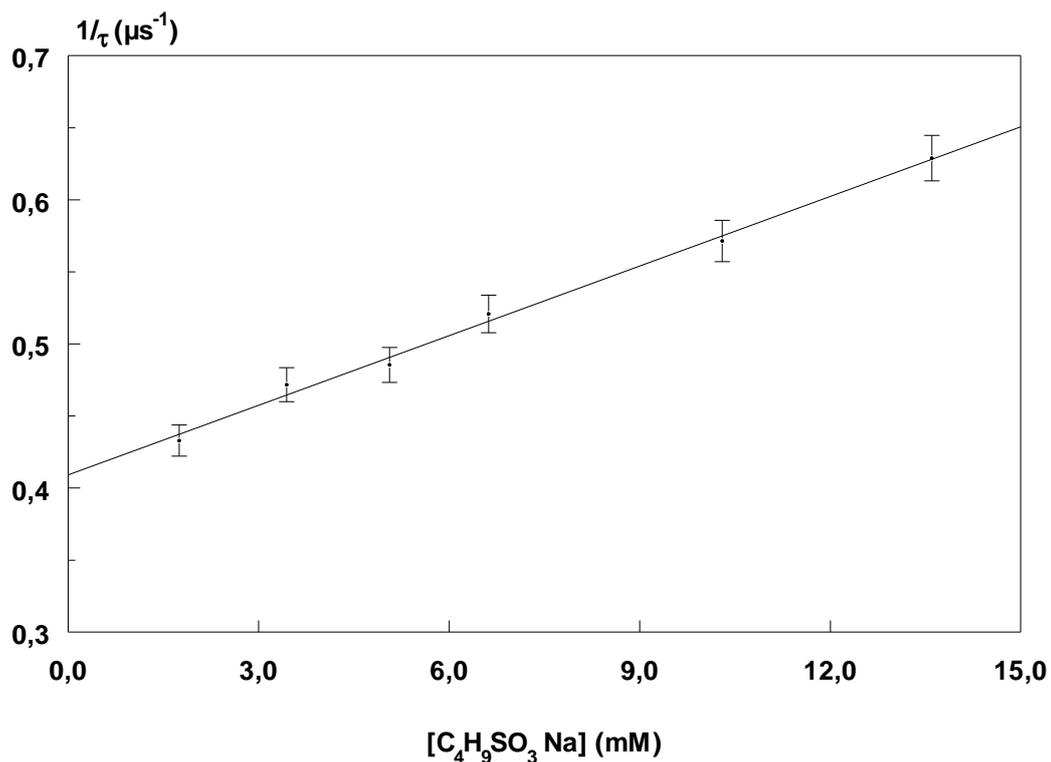


Figure 29 : Corrélations de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par $C_4H_9SO_3Na$. $[UO_2^{2+}] = 1,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[HClO_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

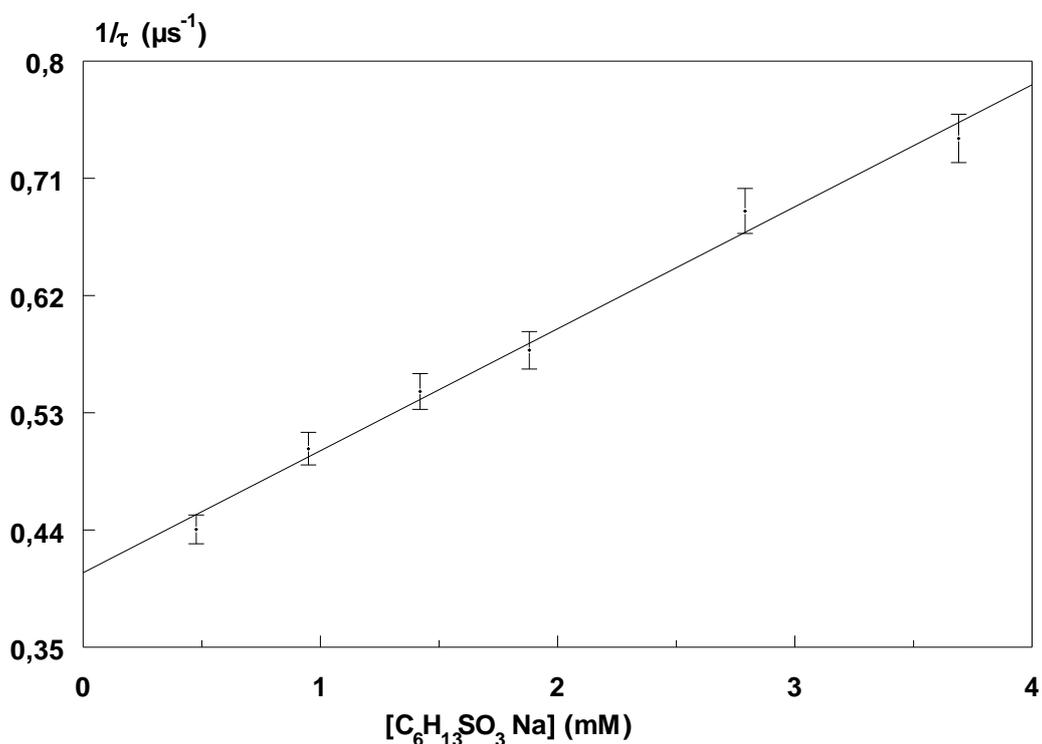


Figure 30 : Corrélations de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par $C_6H_{13}SO_3Na$. $[UO_2^{2+}] = 1,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[HClO_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

Tableau 12 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en octylsulfonate de sodium.

$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
$1,5 \times 10^{-2}$	$0,36 \pm 0,02$
$3,0 \times 10^{-2}$	$0,24 \pm 0,02$
$4,0 \times 10^{-2}$	$0,18 \pm 0,02$
$5,0 \times 10^{-2}$	$0,11 \pm 0,006$

Tableau 13 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en décylsulfonate de sodium.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
$1,0 \times 10^{-3}$	$1,34 \pm 0,04$
$1,2 \times 10^{-3}$	$1,27 \pm 0,04$
$1,6 \times 10^{-3}$	$1,12 \pm 0,04$
$2,4 \times 10^{-3}$	$1,00 \pm 0,02$
$5,0 \times 10^{-3}$	$0,65 \pm 0,04$
$1,0 \times 10^{-2}$	$0,36 \pm 0,02$
$1,5 \times 10^{-2}$	$0,27 \pm 0,02$
$2,0 \times 10^{-2}$	$0,21 \pm 0,02$

Tableau 14 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en dodécylsulfonate de sodium.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
$9,0 \times 10^{-5}$	$2,30 \pm 0,12$
$2,7 \times 10^{-4}$	$1,97 \pm 0,12$
$4,5 \times 10^{-4}$	$1,76 \pm 0,12$
$6,2 \times 10^{-4}$	$1,56 \pm 0,06$
$8,0 \times 10^{-4}$	$1,40 \pm 0,04$
$1,0 \times 10^{-3}$	$1,30 \pm 0,04$
$1,4 \times 10^{-3}$	$1,15 \pm 0,04$
$2,3 \times 10^{-3}$	$0,99 \pm 0,04$
$3,8 \times 10^{-3}$	$0,79 \pm 0,04$
$5,3 \times 10^{-3}$	$0,67 \pm 0,04$
$7,9 \times 10^{-3}$	$0,51 \pm 0,04$
$1,0 \times 10^{-2}$	$0,46 \pm 0,04$

Tableau 15 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$, en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en tétradécylsulfonate de sodium.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-]$ (M)	$\bar{\tau} \pm 2\sigma$ (μs)
$1,1 \times 10^{-5}$	$2,34 \pm 0,08$
$2,1 \times 10^{-5}$	$2,53 \pm 0,16$
$4,2 \times 10^{-5}$	$2,36 \pm 0,14$
$6,3 \times 10^{-5}$	$2,50 \pm 0,08$
$8,4 \times 10^{-5}$	$2,25 \pm 0,04$
$1,1 \times 10^{-4}$	$2,46 \pm 0,10$
$1,5 \times 10^{-4}$	$2,48 \pm 0,14$
$2,0 \times 10^{-4}$	$2,17 \pm 0,10$
$3,6 \times 10^{-4}$	$2,22 \pm 0,14$
$5,0 \times 10^{-4}$	$1,97 \pm 0,10$
$7,6 \times 10^{-4}$	$2,09 \pm 0,06$
$1,0 \times 10^{-3}$	$1,89 \pm 0,08$

Tableau 16 : Constantes d'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par les alkylsulfonates pour différentes longueurs de chaînes

Alkylsulfonates	$k_q \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
	$k_q \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} : C < \text{CMC}$	$k'_q \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} : C > \text{CMC}$
CH_3SO_3^-	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^5$	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^7$	
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$	$(9,4 \pm 0,9) \times 10^7$	
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^8$	*
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^8$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^8$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^8$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^8$
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$	$1,6 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$

Cette évolution des valeurs des constantes d'inhibition de fluorescence par les alkylsulfonates nécessite quelques commentaires. L'augmentation de quatre unités de la longueur de chaîne (C_1 à C_4) entraîne une augmentation de la valeur de k_q d'un facteur 50, alors que l'addition de deux carbones supplémentaires dans la chaîne (C_4 à C_6) n'entraîne qu'une augmentation d'un facteur 5. L'addition de groupes méthyl supplémentaires n'induit que des faibles variations de la valeur de k_q (facteur 3 de C_8 à C_{12}).

Il apparaît donc que l'inhibition de fluorescence de l'uranyle par des homologues organiques à longueur de chaîne variable tend vers une valeur limite (figure 31). Une même évolution a été observée dans le cas de l'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} par les alcools aliphatiques entre C_1 et C_4 (106), où le mécanisme d'inhibition de fluorescence s'effectue par voie chimique via l'abstraction d'un atome d'hydrogène. Par contre, dans ce dernier cas, les valeurs de k_q sont plus faibles et ne se répartissent que sur un ordre de grandeur ($10^5 < k_q \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} < 10^6$).

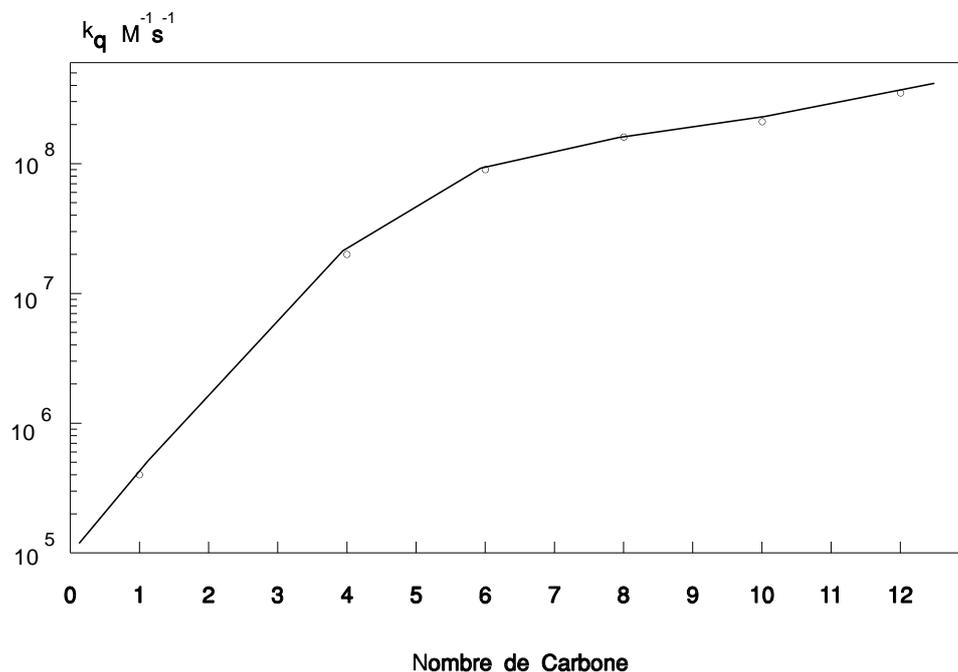


Figure 31 : Constantes d'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par les monomères en fonction de la longueur de chaîne, pour les alkylsulfonates. $[UO_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[HClO_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

Afin de comparer graphiquement les corrélations de Stern-Volmer pour les différents surfactifs, il apparaît opportun de reporter les valeurs de l'inverse des temps de vie de fluorescence en fonction d'un terme adimensionnel. Nous avons choisi de porter $1/\tau$ en fonction de η le nombre de CMC ($\eta = [\text{Surfactif}] / \text{CMC}$) sur la figure 32. L'allure des corrélations de Stern-Volmer pour les différents surfactifs nécessite quelques commentaires.

La CMC de SoSp étant importante (0,15 M), l'inhibition induite par le surfactif ne nous a pas permis de mesurer les temps de vie de fluorescence pour des concentrations supérieures à la CMC, et donc d'atteindre la valeur de k_q .

En ce qui concerne SdSp, on n'observe pas de changement de propriétés temporelles de fluorescence de UO_2^{2+} avant ou après la CMC. Il semble raisonnable de penser que la présence de micelles en solution n'a donc que peu d'influence sur les propriétés de fluorescence de UO_2^{2+} . L'interaction entre l'ion uranyle et les micelles de ce surfactif est très faible.

Un changement de pente dans la représentation de Stern-Volmer pour SDSp intervient dans le domaine de concentration compatible avec la valeur de CMC déterminée en tension superficielle dans les conditions opératoires. L'interaction entre l'ion uranyle et les micelles de SDSp est plus importante qu'avec le SdSp.

Les constantes d'inhibition de fluorescence déterminées avant et après la CMC sont reportées dans le tableau 16. Comme nous l'avons noté plus haut, aucun changement de pente dans la corrélation ne peut être observé dans le cas de SdSp, et les valeurs de k_q avant et après la CMC sont identiques. En ce qui concerne le SDSp, le changement de pente a pu être mis en évidence (figure 33). A faible concentration en SDSp, le surfactif n'est présent qu'à l'état de monomère et la valeur de k_q est de $3,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque la concentration devient supérieure à la CMC, les micelles se forment en solution et la valeur de k_q décroît d'un facteur 2 ($k_q = 1,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

En solution micellaire, les surfactifs se répartissent entre monomères libres, présents à une concentration proche de la CMC, et monomères micellisés. La différence entre les

constantes d'inhibition de fluorescence avant et après la CMC peut être attribuée au fait que la majeure partie des ions uranyle est adsorbée à la surface des micelles. Les fortes interactions diélectriques dans la couche de Stern induisent une augmentation de la viscosité par rapport au milieu intermicellaire, le mouvement Brownien de l'ion uranyle et des molécules d'eau sont donc réduits à la surface des micelles. La désexcitation de fluorescence de UO_2^{2+} par des voies collisionnelles devient moins probable. Ceci permet d'interpréter les deux valeurs de k_q observées dans le cas de SDSp.

Pour ce qui est de l'homologue en C_{10} (SdSp), il semble raisonnable de dire que la plus faible longueur de chaîne entraîne une plus faible adsorption des contre-ions à la surface des micelles. La désexcitation de fluorescence des ions UO_2^{2+} par les monomères devient plus probable au-dessus de la CMC, la constante k'_q est donc plus forte que celle de l'homologue à douze atome de carbone. L'influence de la longueur de chaîne du surfactif sur la valeur de la constante d'échange a déjà été mise en évidence dans le cas des ions halogénures à la surface de micelles d'alkyltriméthylammoniums (107).

Le cas du STSp doit être traité à part dans cette discussion. Comme il peut être observé sur la figure 32, aucun changement dans la valeur de la constante d'inhibition de fluorescence ne peut être constaté. De plus, les valeurs des k_q sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles des autres surfactifs. Ceci peut être mis en relation avec ce que nous avons observé sur les spectres d'absorption. La formation d'une phase micro-gel en solution permet de réduire le taux de collision entre les ions UO_2^{2+} et les surfactifs.

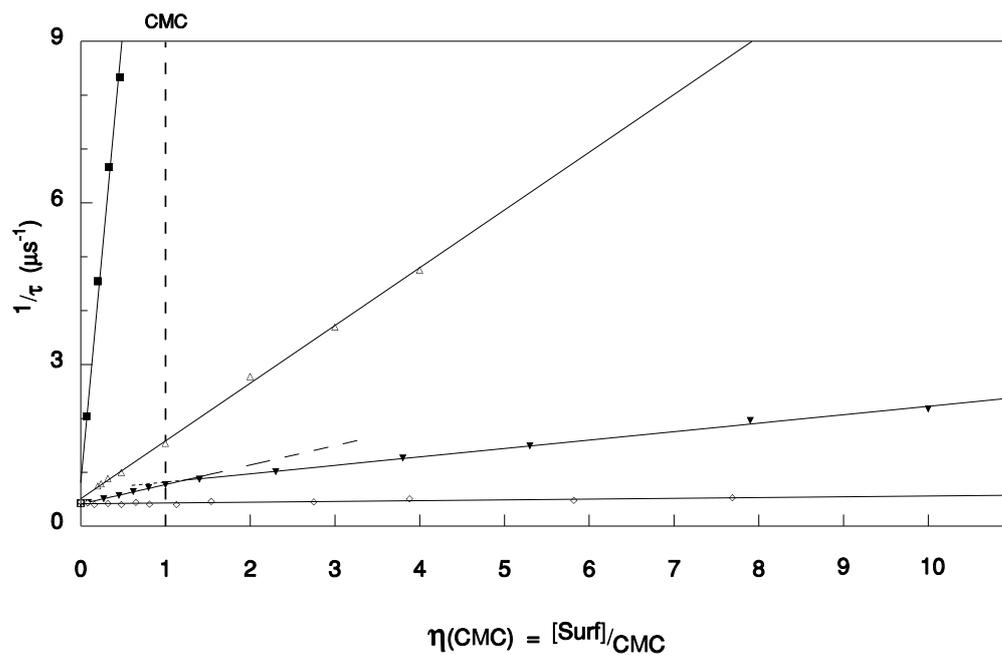


Figure 32 : Corrélations de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle pour différente longueur de chaîne en fonction du paramètre η . ■ SoSp, \triangle SdSp, \blacktriangledown SDSp, \diamond STSp, $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

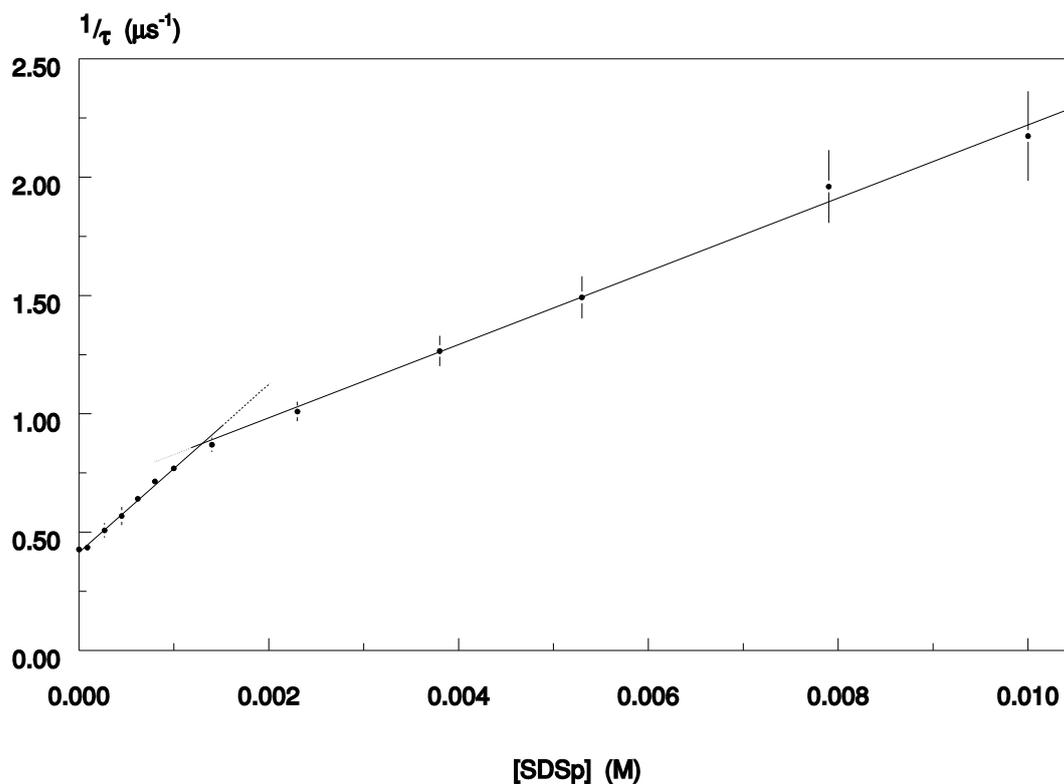


Figure 33 : Corrélations de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'ion uranyle par SDSp. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$.

3.3.4. INHIBITION DE FLUORESCENCE PAR LE DODÉCYL SULFATE DE SODIUM.

Comme nous l'avons vu, le dodécylsulfate de sodium (SDS) est l'un des surfactifs le plus employé lors des études en UFAM des cations. Nous allons maintenant tenter de déterminer les constantes d'inhibition de fluorescence par SLRT du SDS, puis de comparer le comportement des alkylsulfates et des sulfonates.

La CMC du SDS en solution aqueuse est de 0,008 M (101). Cette valeur est proche de celle de la CMC du dodécylsulfonate. La CMC dans le milieu de mesure est voisine de 0,001 M.

Les valeurs des temps de vie de fluorescence de l'ion uranyle pour différentes concentrations en SDS encadrant la valeur présumée de la CMC dans le milieu, sont reportées dans le tableau 17. La corrélation de Stern-Volmer en fonction de la concentration en SDS est représentée sur la figure 34.

Comme dans le cas du SDS_p, la corrélation de Stern-Volmer montre un changement de pente aux alentours de la CMC. Les constantes d'inhibition de fluorescence obtenues sont reportées dans le tableau 18. Il est à remarquer que les valeurs de k_q et de k'_q pour le SDS sont comparables avec celles obtenues précédemment avec le SDS_p (Tableau 16). L'accord qui existe entre les valeurs de k_q avant la CMC pour le dodécyl sulfonate et le dodécyl sulfate n'est pas étonnant car les structures ainsi que les CMC de ces deux surfactifs sont très proches.

Il semble donc que pour une famille de surfactifs, les comportements d'inhibition de fluorescence soient comparables.

Tableau 17 : Temps de vie de fluorescence de UO_2^{2+} $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ en milieu HClO_4 $0,12 \text{ M}$, $T = 22^\circ\text{C}$, pour différentes concentrations en dodécylsulfate de sodium.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-]$ (M)	Temps de vie (μs) $\bar{\tau} \pm 2\sigma$
$8,0 \times 10^{-5}$	$2,08 \pm 0,18$
$1,6 \times 10^{-4}$	$2,03 \pm 0,18$
$3,3 \times 10^{-4}$	$1,77 \pm 0,12$
$4,9 \times 10^{-4}$	$1,51 \pm 0,11$
$6,5 \times 10^{-4}$	$1,43 \pm 0,12$
$8,2 \times 10^{-4}$	$1,33 \pm 0,10$
$1,1 \times 10^{-3}$	$1,15 \pm 0,09$
$1,6 \times 10^{-3}$	$0,95 \pm 0,11$
$3,2 \times 10^{-3}$	$0,75 \pm 0,08$
$4,7 \times 10^{-3}$	$0,62 \pm 0,04$
$6,1 \times 10^{-3}$	$0,53 \pm 0,02$
$7,5 \times 10^{-3}$	$0,47 \pm 0,04$
$8,9 \times 10^{-3}$	$0,43 \pm 0,04$

Tableau 18 : Constantes d'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} par le dodécylsulfate de sodium.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$	$C < \text{CMC}$	$C > \text{CMC}$
$k_q \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,4 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,04$

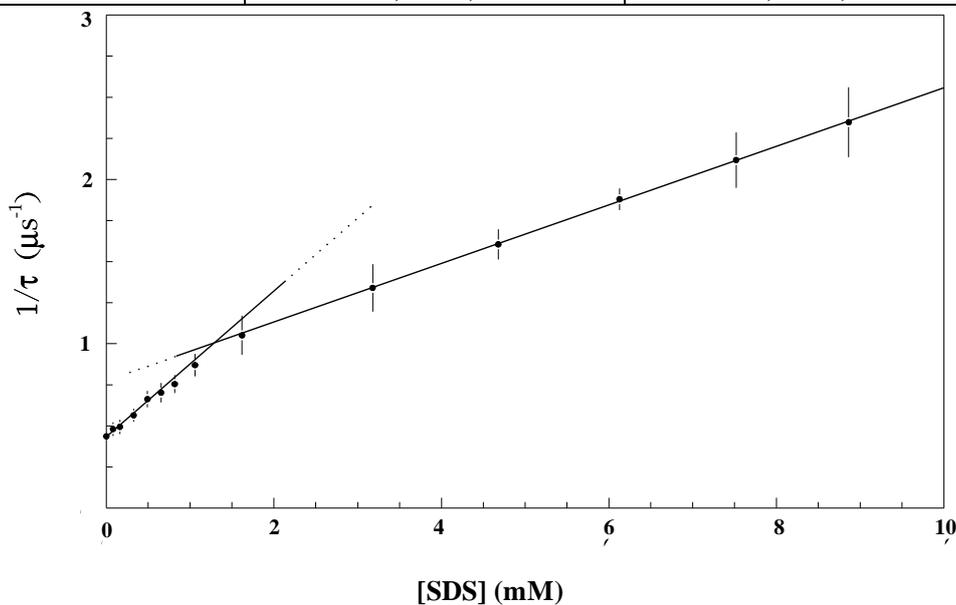


Figure 34 : Corrélation de Stern-Volmer pour l'inhibition de fluorescence de l'uranyle par le dodécyl sulfate de sodium.

3.3.5. CONCLUSIONS SUR L'INHIBITION DE FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE EN PRÉSENCE DE SURFACTIFS.

Nous avons vu que la présence de surfactifs en solution a une importance non négligeable sur les propriétés optiques de l'ion uranyle. Les spectres d'absorption nous ont permis de révéler une faible interaction de UO_2^{2+} avec les alkylsulfonates non micellisés. Les spectres de fluorescence à excitation continue ont montré l'importance de l'inhibition dynamique de fluorescence induite par la présence de surfactifs en solution.

Les études menées en SLRT nous ont permis de qualifier et de quantifier l'inhibition dynamique de fluorescence par les surfactifs anioniques. Par l'étude de l'influence de la longueur de chaîne, il nous a été possible de présenter l'évolution générale du *quenching* des monomères. La longueur de chaîne est le paramètre déterminant dans le phénomène d'inhibition par les alkylsulfonates.

Par la variation de la concentration en surfactifs, nous avons pu montrer un changement de propriétés temporelles de fluorescence de l'ion uranyle lorsque l'interaction micelle-uranyle est suffisamment forte. Ce changement de propriétés ne peut être attribué qu'à l'apparition de micelles en solution. Les micelles permettent de réduire significativement l'inhibition de fluorescence des monomères. Cet effet est beaucoup plus sensible dans le cas du triton X100, où le nombre total d'atomes de carbone est important. La nature des interactions, essentiellement coulombienne entre l'ion UO_2^{2+} et les micelles de surfactifs anioniques, est différente de celles qui existent avec les surfactifs non-ioniques.

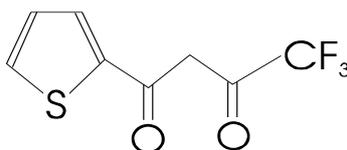
Les travaux sur l'inhibition de fluorescence par les alkylsulfonates ont fait l'objet d'une publication au *Journal of Colloid and Interface Sciences* (108), et ceux sur l'inhibition par le SDS ont fait l'objet d'une note dans *Applied Spectroscopy* (109).

3.4. FLUORESCENCE DE L'ION URANYLE EN MILIEU MICELLAIRE EN PRÉSENCE DE COMPLEXANT ORGANIQUE.

Nous venons de voir que la présence de surfactifs en solution provoque une forte inhibition de la fluorescence de l'ion uranyle, particulièrement attribuable aux monomères. L'adsorption à la surface de micelles de surfactifs non-ionique ou anionique n'induit qu'une faible protection contre cette inhibition. Cette protection semble plus efficace dans le cas du triton X100 en raison de la pénétration de l'ion UO_2^{2+} dans le "manteau" polyethoxy des micelles.

La solubilisation de complexes métalliques en phase micellaire permet une exaltation des propriétés de fluorescence des lanthanides et des actinides. Les lanthanides ont fait l'objet de nombreux travaux, mais l'application aux actinides est plus délicate. Jusqu'à présent, seul le curium a pu être étudié dans les milieux micellaires. Dans la majeure partie des études, la 2-thényltrifluoroacétone (TTA) est utilisée avec succès comme chélate. Les dicétones tels la trifluoroacétone, la pivaloyltrifluoroacétone, et TTA, ont un pouvoir très important de complexation vis-à-vis de l'uranium.

Formule développée de la 2-thényltrifluoroacétone peut s'écrire selon le formalisme suivant :



Dans ce qui suit, nous étudierons l'influence de la complexation par le TTA en milieu micellaire, sur les propriétés de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} .

3.4.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

La 2-thényltrifluoroacétone a été obtenue auprès de Sigma, le triton X100 auprès de Fluka.

L'ajustement du pH est effectué par faible ajout de solution de HClO_4 (Aristar) ou de NaOH (Sigma).

Les solutions stock de TTA ont été obtenues par dissolution dans une solution aqueuse de triton X100 à 0,2%.

La mesure du pH, l'acquisition des profils temporels de fluorescence et le calcul des temps de vie, se sont effectués comme précédemment.

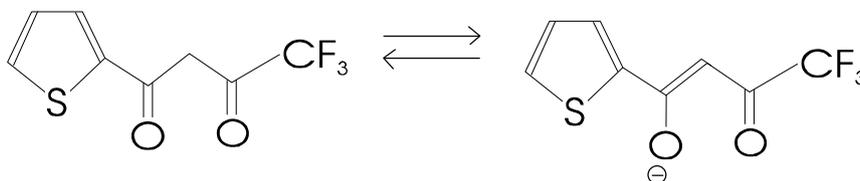
Un laser à azote émettant à 337 nm, de 2 mJ d'énergie pendant un pulse de 7 ns, avec un taux de récurrence de 20 Hz, a été utilisé comme source excitatrice. L'acquisition des spectres de fluorescence s'est effectuée sur un FLUO 2001.

Les différents spectres ont été normalisés aux conditions suivantes :

- délai de la porte de mesure : 200 ns.
- ouverture de la porte de mesure : 99 μ s.
- temps d'intégration : 2s.

3.4.2. INTENSITÉ DE FLUORESCENCE EN FONCTION DU pH.

Les β dicétones subissent une réaction d'énolisation qui peut être symbolisée comme suit :



C'est la forme énolate qui permet la complexation du métal.

On peut donc comprendre que l'extraction d'un métal en solution micellaire puisse dépendre de trois paramètres :

- la complexation entre la β dicétone et le métal.
- l'équilibre d'énolisation en phase aqueuse de la β dicétone.
- l'extraction du complexe formé.

C'est pourquoi, dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les conditions optimales de détection de l'uranium en milieu micellaire.

Des études sur la composition du complexe uranyle TTA ont été menées en spectrophotométrie (110). La stœchiométrie de ce complexe est $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$. Afin que TTA soit en excès, pour une concentration en uranium de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($5 \times 10^{-7} \text{ M}$), la concentration en TTA a été fixée à $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en solution triton X100 0,2%.

Les spectres d'excitation obtenus entre pH 4 et 10 montrent un maximum de l'intensité de fluorescence entre pH 7 et 9. La figure 35 présente l'intensité de fluorescence de l'ion uranyle en fonction du pH à 520 nm. L'optimum se situe autour de pH 7,5. Il est à noter que le comportement de complexation de l'ion UO_2^{2+} en fonction du pH est comparable à celui de l'euporium (Eu^{3+}) en milieu micellaire mixte (71).

Cette augmentation de fluorescence correspond à la complexation de l'ion uranyle par la forme énolate du TTA. Ce complexe est favorisé en milieu organique (111), ce qui renforce les propriétés extractantes.

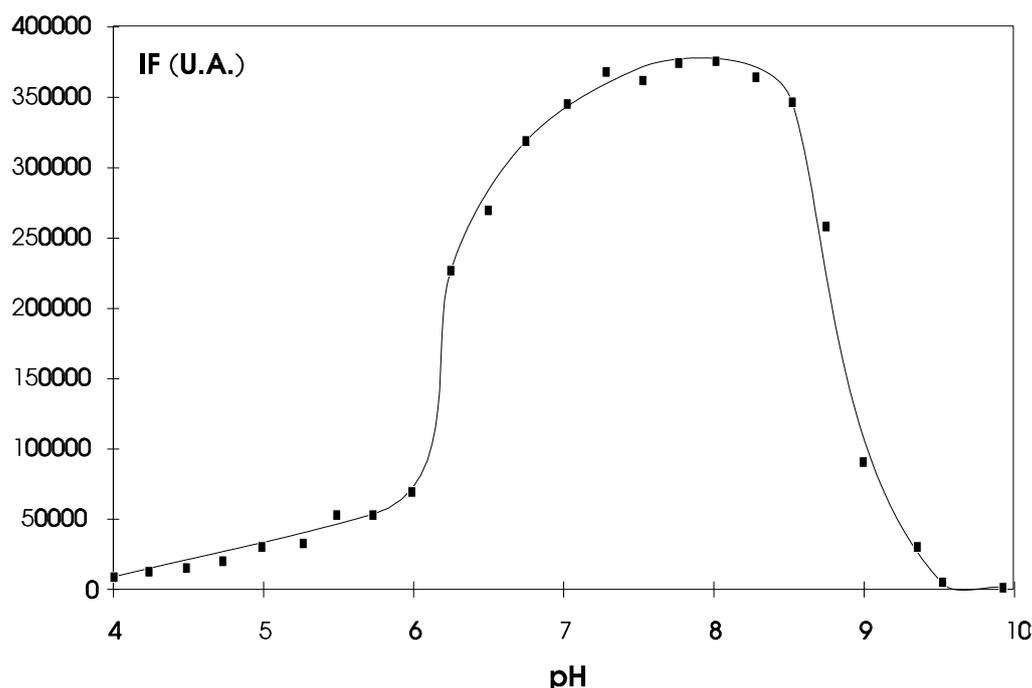


Figure 35 : Influence du pH sur l'intensité de fluorescence de l'ion uranyle en milieu $[\text{TTA}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ -Triton X100 0,2%.

3.4.3. INFLUENCE SUR LES PARAMÈTRES DE FLUORESCENCE.

Sur la figure 36, sont reportés les spectres d'excitation de l'uranyle à une concentration de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ en milieu phosphorique 5% [I], et en milieu TTA $1,5 \times 10^{-4}$ M - Triton X100 0,2% [II], pour une longueur d'onde de 337 nm. Si les intensités maximum de fluorescence sont comparables, on observe un déplacement de l'ensemble du spectre vers les plus grandes longueurs d'onde. Le maximum de fluorescence, situé à 515 nm dans le cas de l'acide phosphorique, se situe à 520 nm dans le cas du milieu TTA-Triton X100. Ce déplacement en longueur d'onde traduit la complexation de l'uranyle par le TTA.

Il est à noter que la structure vibrationnelle de l'ion uranyle n'est pas modifiée en milieu TTA-Triton, les quatre bandes intenses étant déplacées de 4 nm.

Pour connaître plus avant la nature de l'interaction entre UO_2^{2+} et TTA en milieu micellaire, il nous faut avoir accès aux paramètres temporels de fluorescence. Sur la figure 37 sont reportés les profils temporels de l'uranyle à 494 nm, en milieu H_3PO_4 5% [I], et $[\text{TTA}] = 1,5 \times 10^{-4}$ M - Triton X100 0,2% [II], pour une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. Le traitement mathématique des courbes [I] et [II] montre une décroissance monoexponentielle de la fluorescence. Les paramètres temporels de fluorescence sont reportés dans le tableau 19.

L'expression du signal de fluorescence résolu dans le temps pendant l'ouverture d'une porte de mesure peut être écrite comme suit :

$$F = \int_{t_1}^{t_2} F_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Le résultat du calcul de l'intégrale entre 0,2 et 99 μs donne des résultats comparables pour les deux signaux. Dans le tableau 19, la colonne IRF donne les Intensités Relatives de Fluorescence que l'on peut atteindre dans les milieux les plus courant pour l'analyse de

l'uranium. Le milieu Fluran (pyrophosphate) est jusqu'à présent le plus adapté, nous lui donnons la valeur 1. Le milieu micellaire semble donc présenter des propriétés intéressantes.

Tableau 19 : Paramètres temporels de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} dans différents milieux, ^a d'après (7), ^b d'après (11).

Milieu	τ (μs)	F_0 (U.A.)	I. R. F.
HClO_4 0,1 M	2,4		0,001
H_2SO_4 4,5 M ^a	30		0,3
Fluran 10% ^b	60		1
H_3PO_4 5%	180	12200	0,7
TTA-Triton	50	26000	0,6

Les valeurs des temps de vie τ et de fluorescences initiales F_0 nécessitent quelques commentaires.

L'augmentation du signal de fluorescence observée en milieu complexant inorganique (H_3PO_4 0,75 M et H_2SO_4 4,5 M) est due à une protection par la "cage de solvation" des anions des modes de vibrations de la molécule d'eau. Dans le cas du milieu micellaire, l'ion uranyle est complexé par deux molécules de TTA (110) qui participent à l'isolement des phonons de l'eau. De plus, ce complexe est extrait dans la phase micellaire, ce qui complète la protection de l'ion uranyle.

L'augmentation importante de la valeur de F_0 peut être attribuée à un phénomène de transfert d'énergie depuis l'état triplet du TTA vers l'ion uranyle. L'augmentation relative de τ en milieu micellaire paraît faible. Cette faible valeur du temps de vie par rapport à celui obtenu en milieu phosphorique peut être interprétée par l'inhibition de fluorescence occasionnée dans la micelle par le noyau aromatique de la structure du Triton X100.

L'intensité relative à 494 nm lors d'une excitation à 337 nm est visiblement différente de celle qui est observée lors d'une excitation à 355 nm. Ce phénomène peut être dû à un effet

de pré-filtre à 337 nm par le noyau aromatique du Triton X100. L'excitation à 355 nm est donc plus favorable dans ce cas.

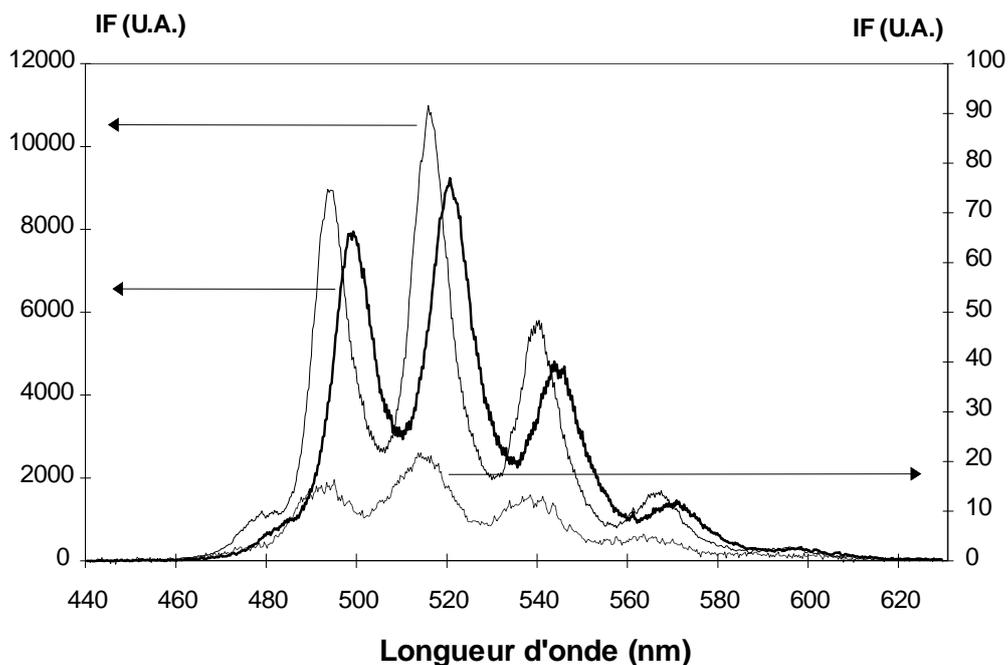


Figure 36 : Spectres d'excitation de fluorescence de l'ion uranyle, $\lambda_{exc} = 337$ nm, en milieu H_3PO_4 5% (trait fin), et $[TTA] = 1,5 \times 10^{-4}$ M- Triton 0,2%- pH = 7,5 (trait gras), $HClO_4 = 0,1$ M (traits tiretés).

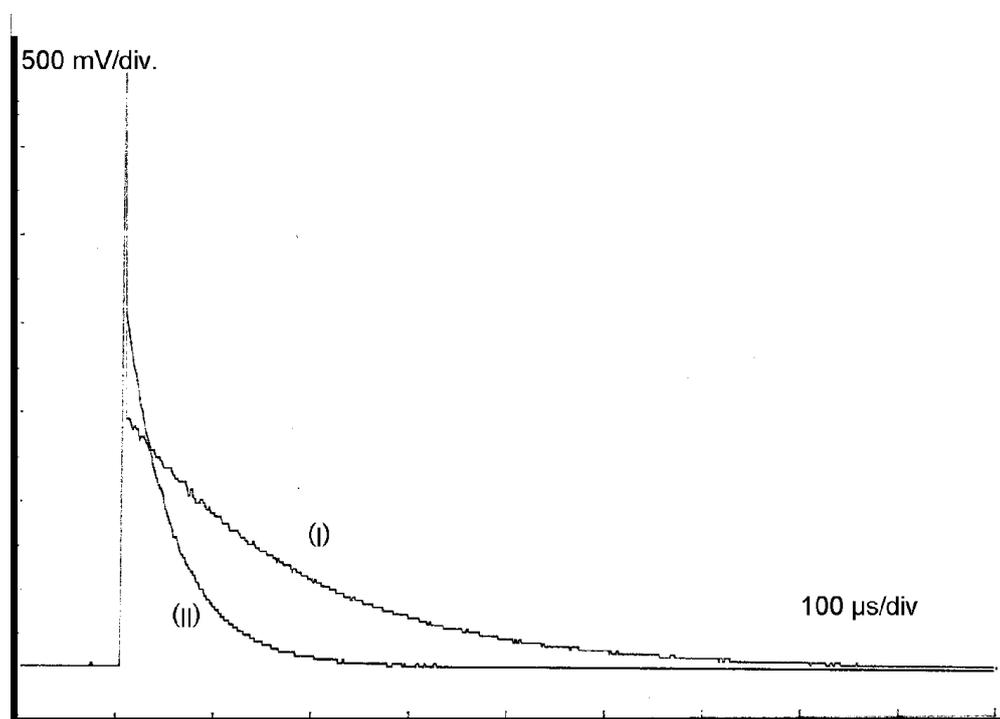


Figure 37 : Profils temporels de fluorescence de l'ion uranyle à 100 $\mu g/L$, $\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm en milieu (I) H_3PO_4 5%, et (II) $[TTA] = 1,5 \times 10^{-4}$ M- Triton 0,2%- pH = 7,5.

**UTILISATION DE LA SLRT COUPLÉE À
L'ULTRAFILTRATION ASSISTÉE PAR
LES MICELLES.**

4. UTILISATION DE LA SLRT COUPLÉE À L'ULTRAFILTRATION ASSISTÉE PAR LES MICELLES.

Lorsque l'on ajoute un électrolyte fort à une solution micellaire, les contre-ions initialement fixés à la micelle, du fait de leur charge, peuvent être échangés. Nous avons vu qu'il était possible de modéliser le phénomène d'échange ionique à la surface des micelles (cf. § 2.6.4.4.) et que l'influence de la charge de l'ion est un facteur déterminant pour l'efficacité d'une opération d'UFAM.

Nous étudierons donc, dans ce qui suit, l'adsorption de l'ion UO_2^{2+} à la surface de micelles anioniques. Les constantes d'échanges ioniques n'ont pas encore été déterminées à notre connaissance (112). Nous étudierons ensuite l'influence de l'hydrolyse de l'ion uranyle sur les valeurs du coefficient de rétention membranaire.

4.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

4.1.1. LE MODULE D'ULTRAFILTRATION TANGENTIELLE.

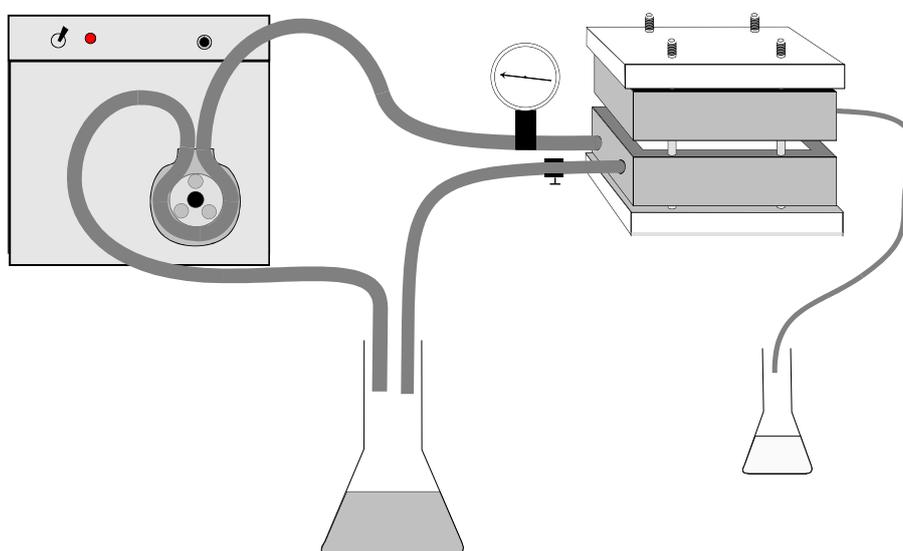


Figure 38 : Schéma du module de filtration tangentielle Minitan-S.

Les opérations d'ultrafiltration ont été réalisées au moyen d'un module d'ultrafiltration tangentielle Millipore modèle Minitan-S. La circulation du fluide en amont de la membrane

est assurée par une pompe péristaltique dont le débit a été fixé à $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La pression transmembranaire, fixée à 1 Bar, est contrôlée par restriction du tube de recirculation. Le volume mort total de l'installation est de 30 cm^3 . Les membranes d'ultrafiltration utilisées sont de fabrication Millipore type PTGCOMS 10, de seuil de coupure 10.000 Daltons. Elles peuvent supporter une pression maximale de 2,5 Bars et une température de 50° C . Elles ont une structure asymétrique et en polysulfone. Le volume initial de la charge est de 100 ml. Le perméat est récupéré par fraction de 20 ml.

4.1.2. ETUDES PRÉLIMINAIRES.

4.1.2.1. Mise en condition du module.

Les opérations de filtration peuvent entraîner une modification des propriétés de la membrane par adsorption des solutés. De plus, les équilibres de sorption peuvent être réversibles et modifier de façon notable les concentrations des espèces passant à travers la membrane. La mise en condition du module d'ultrafiltration est donc très importante. Dans notre cas, les composants des solutions que nous sommes appelés à étudier doivent être éliminés du module afin que les bilans matières soient interprétables correctement.

Après une opération de filtration, nous avons suivi le mode opératoire suivant :

Passage à grande vitesse tangentielle ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) de trois fois 200 ml d'eau déionisée sans filtration afin d'effectuer un premier rinçage.

Passage à grande vitesse tangentielle ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) de trois fois 200 ml d'une solution éthanol-eau déionisée à 50% en volume sans filtration pour éliminer les surfactifs à la surface de la membrane.

Passage à grande vitesse tangentielle ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) de trois fois 200 ml d'eau déionisée sans filtration.

Filtration (vitesse tangentielle $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1 \text{ Bar}$) de deux fois 200 ml d'eau déionisée, pour effectuer un premier rinçage de la partie interne de la membrane.

Filtration (vitesse tangentielle $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1 \text{ Bar}$) de deux fois 200 ml d'une solution éthanol-eau déionisée à 50% en volume, afin d'éliminer le surfactif adsorbé dans la partie interne de la membrane.

Filtration (vitesse tangentielle $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1 \text{ Bar}$) de deux fois 200 ml d'une solution d' HNO_3 10^{-2} M , afin d'éliminer l'uranium.

Filtration (vitesse tangentielle $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $P = 1 \text{ Bar}$) de trois fois 200 ml d'eau déionisée pour effectuer un dernier rinçage de la membrane.

Un contrôle de la concentration en uranium peut être effectué par SLRT dans les solutions de lavage nitriques.

4.2. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉCHANGE ENTRE L'ION URANYLE ET LE SODIUM À LA SURFACE DE MICELLES ANIONIQUES.

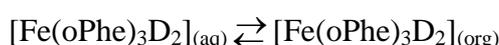
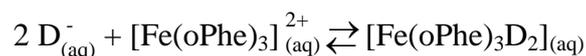
4.2.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

La concentration en surfactif sera fixée à dix fois la CMC. La CMC du SDS est de $0,008 \text{ M}$ en solution aqueuse, et celle du STS de $0,002 \text{ M}$ (101). Les concentrations dans les solutions d'étude seront donc de $0,08 \text{ M}$ pour SDS et de $0,02 \text{ M}$ pour STS. Le volume initial de rétentat est de 100 ml. Les ultrafiltrations se déroulent à une surpression de 1 bar, la vitesse de circulation du fluide est de $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'hydrolyse de l'ion uranyle implique l'apparition d'ions complexes hydroxydes de charges et de géométries différentes à partir de $\text{pH} = 3$. Afin que ceux ci ne perturbent pas l'équilibre d'adsorption, nous nous placerons dans des conditions de pH telles que tout l'uranium présent en solution soit sous forme UO_2^{2+} . Les conditions de stabilité de la membrane limitent le domaine de pH de travail. Nous fixons donc le pH de la solution à 2 par ajout d'acide perchlorique $11,8 \text{ M}$ (Aristar).

4.2.2. MÉTHODES DE DOSAGE DES ALKYL SULFATES.

Les alkylsulfates peuvent se doser aisément par colorimétrie (113). En effet, ils forment une paire d'ions soluble en phase organique avec l'orthophénanthroline ferreuse selon le schéma suivant :



La mesure de l'absorption ($\lambda_{max} = 589 \text{ nm}$) de la phase organique permet après l'établissement d'une courbe d'étalonnage, de connaître la concentration en surfactifs dans la solution originelle.

4.2.3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉCHANGES.

4.2.3.1. Application du modèle à nos conditions expérimentales.

Plusieurs études ont montré que la micelle ne présente aucune sélectivité vis à vis de l'association avec des ions monovalents simples tels Li^+ , Na^+ , ou H^+ (76,107,114,115). Seul des ions monovalents fortement polarisables, comme Cs^+ ou Rb^+ , présentent un taux d'association légèrement plus élevé. Les ions monovalents participant à la force ionique des solutions micellaires étudiées (Na^+ , H^+) ont, vis à vis de la micelle, un comportement identique. Il en résulte qu'il est possible de prendre en considération dans les équations d'échanges ioniques leur somme et non la nature.

Dans l'équation 64, la composante représentative du milieu intermicellaire, doit donc prendre en compte la somme des ions monovalents positifs dans le calcul des constantes d'échanges ioniques. L'équation 64 peut donc être écrite sous la forme :

$$\frac{X(M^{n+})}{(1-X(M^{n+}))^n} = \frac{a(M^{n+})_I}{\gamma_I^n ([Na^+]_I + [H^+]_I)^n} K_e \quad (66)$$

Le calcul des coefficients d'activité dans le filtrat s'effectue par la théorie étendue de Debye-Hückel :

$$\log \gamma = \frac{A z^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (67)$$

où A est égal à 0,509 à 25°C et à 0,518 à 35°C (116). Le coefficient B sera pris égal à 1,5 dans le cas de l'uranium (6).

4.2.3.2. Constantes d'échange en présence d'alkylsulfates.

Afin de contrôler que l'ion uranyle n'était pas spontanément adsorbé à la surface des membranes, nous avons effectué une opération d'ultrafiltration sans surfactif. Aucun phénomène de rétention de l'ion uranyle n'a pu être décelé entre pH 1 et 4 pour une concentration de 10 mg.L⁻¹ (*i.e.* 5 10⁻⁵ M) en uranium.

Des solutions micellaires de concentrations variables en uranium et de concentrations constantes en surfactifs ont été filtrées à pH = 2.

Dans les tableaux 21 et 22 sont regroupés respectivement les résultats expérimentaux obtenus pour les dosages des composants des différents filtrats en présence de dodécyl et de tétradécylsulfate. Une comparaison des coefficients de rétention mesurés dans les solutions de SDS et de STS est montrée sur le graphe de la figure 41. Quelques commentaires préliminaires peuvent être fait.

Les valeurs des coefficients de rétention R obtenues sont proches de l'unité. Dans la gamme de concentration étudiée, moins de 1% de l'uranium passe au travers de la membrane. Ceci signifie que plus de 99% de l'uranium est adsorbé à la surface des micelles alkylsulfates. Ces résultats confirment l'hypothèse faite par Sullivan et collaborateurs d'après une étude de la vitesse de réaction entre l'uranium(VI) et l'électron hydraté en milieu micellaire SDS (112).

Les valeurs de R obtenues pour l'ion UO₂²⁺ sont en accord avec celles obtenues pour d'autres ions divalents (cf. § 2.6.4.3.2.) (76) (81) (83)

. A faible concentration en ion cible, les valeurs de R et de la concentration en ion sodium dans les filtrats sont pratiquement constantes. Cela signifie que la rétention limite R_{∞} , suggérée par ailleurs (80) et prévue par le modèle d'échange ionique, est atteinte.

La concentration en surfactifs dans le filtrat est égale à la CMC à la force ionique fixée par les conditions expérimentales (*i.e.* force ionique). Les concentrations en surfactifs dans les filtrats seront utilisées comme valeurs de CMC pour les calculs des constantes d'échanges.

Des coefficients de rétention comparables sont obtenus pour les deux surfactifs. Le STS étant présent à une concentration quatre fois moindre, il en résulte que l'efficacité en rétention du STS est supérieure à celle du SDS.

Le calcul des constantes d'échange ionique est effectué à partir de l'équation 66. Les concentrations en UO_2^{2+} , Na^+ et surfactifs sont celles reportées dans les tableaux 21 et 22. Comme cela a été vérifié par ailleurs (76), l'ion ClO_4^- passe librement au travers de la membrane :

$$[\text{ClO}_4^-]_p = [\text{ClO}_4^-]_r$$

La concentration en ion H^+ est déterminée à l'aide du bilan électrique dans le filtrat :

$$[\text{H}^+]_p + [\text{Na}^+]_p + 2 \cdot [\text{UO}_2^{2+}]_p = [\text{ClO}_4^-]_p + [\text{S}^-]_p$$

où $[\text{S}^-]_p$ représente la concentration en ions amphiphiles dans le filtrat.

La valeur de la constante d'échange est obtenue à partir du graphe représentant les variations de Y en fonction de Z :

$$Y = \frac{X(\text{UO}_2^{2+})}{(1 - X(\text{UO}_2^{2+}))^2} \qquad Z = \frac{a(\text{UO}_2^{2+})_p}{\gamma_p^2 ([\text{Na}^+]_p + [\text{H}^+]_p)^2}$$

Le graphe représentatif de la fonction $Y = f(Z)$ est linéaire. Le coefficient directeur de cette relation linéaire est égale à la valeur de K_e .

La fraction de charges neutralisées est calculée à partir des concentrations en UO_2^{2+} et en alkylsulfates dans le rétentat. Ce calcul nécessite l'utilisation d'un bilan entre l'uranium total et la concentration en uranium déterminée dans le rétentat. Les calculs de coefficients d'activité ont été effectués selon la loi étendue de Debye-Hückel.

Les courbes des figures 42 et 43 représentent les variations de $Y = f(Z)$. De ces courbes, il est possible d'obtenir les valeurs des constantes d'échange ionique reportées dans le tableau 20, pour le SDS et le STS.

La valeur de ${}^{SDS}K_e (UO_2^{2+}/M^+)$ est à comparer avec celles obtenues, en utilisant la même méthode, pour d'autres cations métalliques (tableau 20). Nous pouvons déduire de cette comparaison que les ions de grande taille et non sphériques comme l'ion UO_2^{2+} sont plus fortement adsorbés à la surface des micelles anioniques que les ions divalents de la première série de transition D. Cette évolution a été aussi observée pour les ions alcalins de grand rayon ionique (Cs^+ , Rb^+) (76). Ceci peut être interprété par la distribution des charges.

L'ion uranyl possède une distribution de charge particulière, où l'atome d'uranium central possède une charge résiduelle positive supérieure à 2 (117).

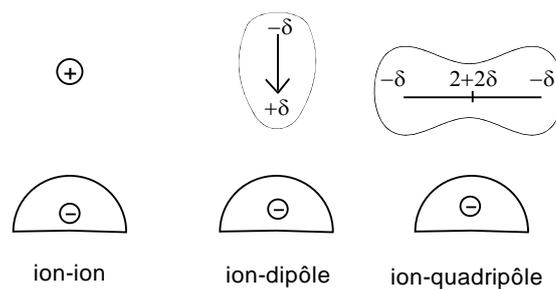


Figure 39 : Schématisation des interactions entre les différents ions positifs et une micelle anionique.

Il est possible de représenter les différents cas par les schémas de la figure 39. Le calcul du champ électrique induit dans le cas des ions de petite taille, peu polarisables et très fortement hydratés, peut se faire en assimilant les ions à des charges ponctuelles dans une

première approximation. Le champ électrique créé en un point par une charge ponctuelle est de la forme :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \quad (68)$$

où r est la distance et q la charge.

Ceci implique que nous considérerons le champ électrique entre la surface de la micelle et les ions fortement polarisables, comme résultant d'une interaction charge dipôle. Le dipôle étant créé par la séparation du barycentre des charges positives et négatives. Si cette distance est notée $2a$, alors le champ électrique créée par le dipôle dans son plan est de la forme :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2a q \cos \theta}{r^2} \quad (69)$$

Nous pouvons aussi admettre que la distribution électronique de l'ion UO_2^{2+} entraîne la création d'un quadripôle linéaire électrique. Le champ électrique est de la forme.

$$V = \frac{ap}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (70)$$

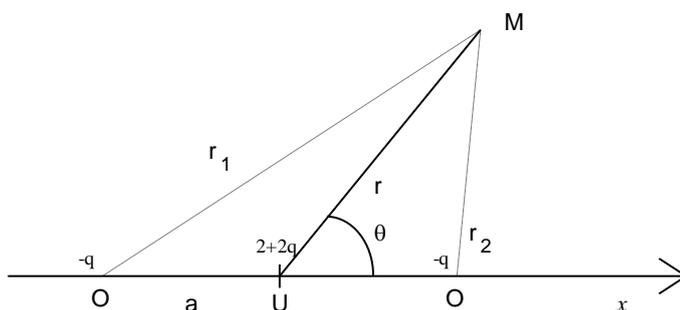


Figure 40 : Schématisation du calcul du champ exercé par l'ion uranyle.

Le champ électrique créé un point par le système particulier de l'ion uranyle peut être modélisé comme sur la figure 40, et calculé comme suit :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-q}{r_1} + \frac{-q}{r_2} + \frac{2+2q}{r} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-q}{r_1} + \frac{-q}{r_2} + \frac{2q}{r} \right) \quad (71)$$

Les relations entre les côtés d'un triangle quelconque permettent de calculer r_1 et r_2 en fonction de r , et d'exprimer le champ du quadripôle comme pour l'équation 70. L'équation 71 peut donc être réécrite comme suit :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{a^2 q}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (72)$$

L'interaction entre la surface de la micelle peut donc être considérée en première approximation comme la somme d'un terme de charge supérieure à 2 et d'un terme quadripolaire. L'énergie d'interaction est donc supérieure à celle d'une charge simple, mais ne peut être qu'inférieure à celle d'un ion trivalent.

La différence entre $^{SDS}K_c$ et $^{STS}K_c$ illustre un effet de la longueur de chaîne sur les propriétés d'adsorption des surfactifs, comme nous l'avons déjà observé dans le cas de l'inhibition dynamique de fluorescence par les alkylsulfonates. Récemment, cet effet de longueur de chaîne a aussi été observé sur l'extraction du cuivre(II) par UFAM en présence de complexants (118).

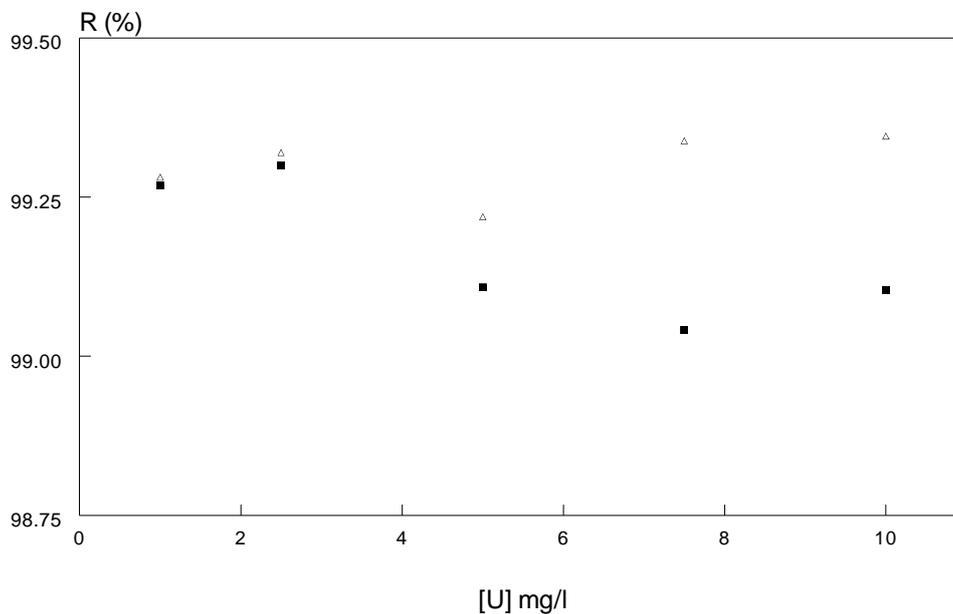


Figure 41 : Comparaison des valeurs de coefficients de rétention en fonction de la concentration en uranium à pH = 2, ■ SDS, △ STS.

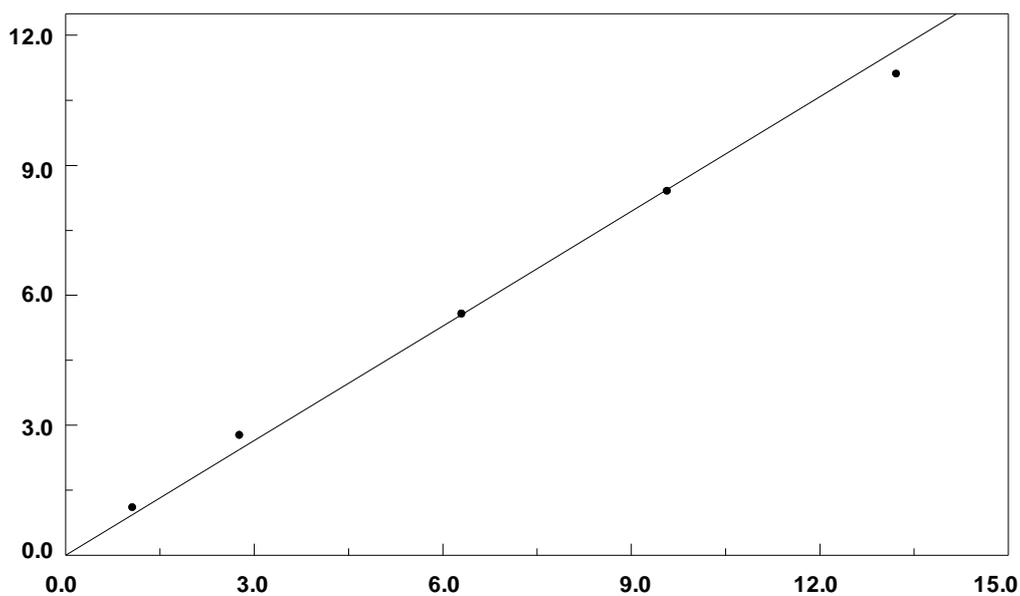
Tableau 20 : Valeurs des constantes d'échange ionique déterminées par UFAM, (*) d'après référence (76), (†) d'après référence (83).

ION	$^{SDS}K_e (M^{n+}/M^+)$	$^{STS}K_e (M^{n+}/M^+)$
UO_2^{2+}	0,88	2,20
Cu^{2+} (*, †)	0,42	
Co^{2+} (†)	0,43	
Pb^{2+} (†)	0,50	

Tableau 21 : Composition des filtrats pour les ultrafiltrations en présence de SDS à 25°C à pH = 2.

$[U]^{\circ} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} / (M)$	$[U]_p \text{ (M)}$	$[\text{Na}^+]_p \text{ (M)}$	$[\text{DS}^-]_p \text{ (M)}$	R (%)
$1 / 4,2 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$5,10 \times 10^{-3}$	99,27
$2,5 / 10,5 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-8}$	$0,99 \times 10^{-2}$	$4,90 \times 10^{-3}$	99,25
$5 / 21,0 \times 10^{-6}$	$18,7 \times 10^{-8}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-3}$	99,11
$7,5 / 31,5 \times 10^{-6}$	$30,2 \times 10^{-8}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-3}$	99,04
$10 / 42,0 \times 10^{-6}$	$37,6 \times 10^{-8}$	$0,99 \times 10^{-2}$	$4,95 \times 10^{-3}$	99,10

$$\frac{x(\text{UO}_2^{2+})}{(1 - x(\text{UO}_2^{2+}))} \times 10^4$$



$$\frac{a(\text{UO}_2^{2+})_p}{\gamma_p^2 (\sum [\text{M}^+]_p)^2} \times 10^4$$

Figure 42 : Détermination de la constante d'échange entre UO_2^{2+} et les ions monovalents M^+ à la surface de micelles de SDS.

Tableau 22 : Composition des filtrats pour les ultrafiltrations en présence de STS à 35°C à pH = 2.

$[U]^{\circ} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} / (M)$	$[U]_p \text{ (M)}$	$[\text{Na}^+]_p \text{ (M)}$	$[\text{TS}^-]_p \text{ (M)}$	R (%)
1 / $4,2 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$5,30 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-4}$	99,28
2,5 / $10,5 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-8}$	$4,90 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-4}$	99,32
5 / $21,0 \times 10^{-6}$	$16,0 \times 10^{-8}$	$5,29 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-4}$	99,22
7,5 / $31,5 \times 10^{-6}$	$21,0 \times 10^{-8}$	$4,80 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-4}$	99,34
10 / $42,0 \times 10^{-6}$	$27,5 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$	99,35

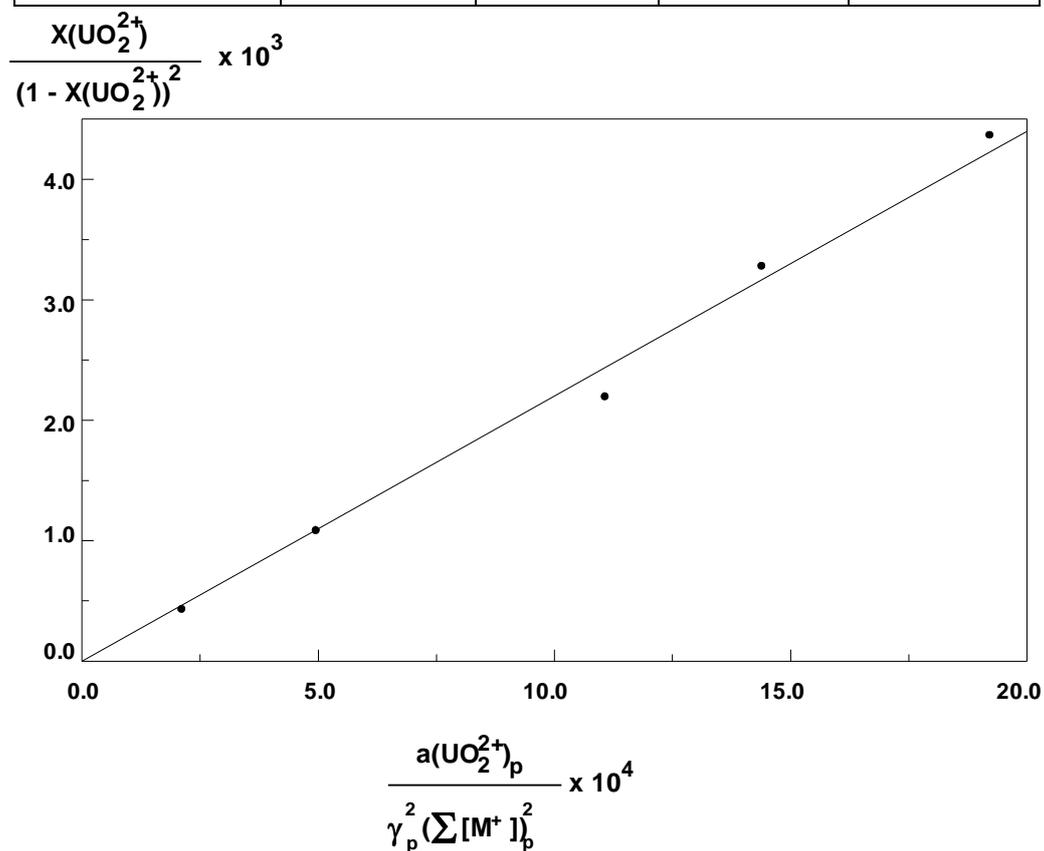


Figure 43 : Détermination de la constante d'échange entre UO_2^{2+} et M^+ à la surface de micelles de STS.

4.2.3.3. Mise en évidence d'une rétention limite.

Pour traiter de façon théorique l'échange ionique à la surface d'une micelle, nous devons prendre en compte le fait que la charge d'une micelle ne peut être complètement neutralisée. Ceci nous amène à considérer le fait qu'il existe une limite à la proportion de contre-ion qui peut être échangée. Lorsque l'ion multivalent M^{n+} est très dilué, la répartition du contre-ion monovalent, entre la phase aqueuse et la phase micellaire, n'est plus perturbée par l'ion M^{n+} . Ceci revient à dire que la fraction de charge neutralisée $X(M^{n+})$ devient très faible et peut être négligée devant l'unité. Dans ces conditions, l'équation 64 peut donc être simplifiée et réécrite comme suit :

$$\frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_l} = \frac{K_e}{n} \frac{\gamma_{(M^{n+})_l}}{\gamma_{(M^+)_l}^n} \frac{[\text{Surf.}]^\circ - \text{CMC}}{[M^+]_l^n} = K', \quad (73)$$

où K' est le coefficient apparent de distribution pour l'ion M^{n+} .

Nous avons vu que le coefficient de rétention R est fonction du coefficient de distribution (équation 42). En substituant l'équation 73 dans l'équation 42, il apparaît qu'à forte dilution, R ne dépend plus que de K' . La valeur limite du coefficient de rétention R_∞ est liée à celle de K' par la relation :

$$R_\infty = \frac{K'}{1 + K'}, \quad (74)$$

A notre connaissance, la limite théorique de rétention n'a pas été expérimentalement atteinte, car les techniques de dosages utilisées s'avéraient avoir une sensibilité insuffisante. Lorsque la valeur de R_∞ peut être établie, la détermination de K_e peut être réalisée par l'application des équations 73 et 74.

Dans les tableaux 21 et 22, les coefficients de rétention R varient peu avec la concentration initiale relativement faible en uranium. Il apparaît donc qu'une limite de rétention soit atteinte. Une telle limite avait été suggérée par Christian et *al.*(80, 81).

Dans notre cas, les valeurs de K_e déterminées avec le modèle complet, devraient nous permettre de connaître la valeur théorique du coefficient limite de rétention R_∞ . Le calcul à partir des équations 73 et 74 donne : $^{SDS}K' = 116$, $^{SDS}R_\infty = 0,9915$ pour SDS ; $^{STS}K' = 147$, $^{STS}R_\infty = 0,9932$ pour STS. Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs de $^{SDS}R_\infty$ et de $^{STS}R_\infty$.

Dans le tableau 23 sont regroupées les constantes d'échanges ioniques calculées à partir de la valeur de la rétention à dilution infinie du métal cible pour les différentes concentrations en uranium utilisées. Les constantes obtenues sont en bon accord avec celles déterminées précédemment.

Notons que, même si cette détermination de la constante d'échange ionique est plus rapide, elle reste moins précise et ne permet pas d'appréhender le phénomène dans son ensemble.

Tableau 23 : Calcul des constantes d'échange dans le cas de la dilution limite du métal.

U° (mg.L ⁻¹)	1	2,5	5	7,5	10
R (%) SDS	99,27	99,25	99,11	99,04	99,10
K'	135,6	132,7	111,1	103,3	110,6
K_e	1,05	1,01	0,88	0,88	0,84
R (%) STS	99,28	99,32	99,22	99,34	99,35
K'	138,1	146,1	127,1	150,2	151,9
K_e	2,06	2,19	1,98	2,27	2,25

4.3. ETUDE DE LA RÉTENTION DE L'URANIUM(VI) EN FONCTION DU pH.

4.3.1. INTRODUCTION.

Les constantes de complexation extrapolées à force ionique nulle de UO_2^{2+} avec les ions minéraux courants (OH^- , NO_3^- , phosphates...) sont encore aujourd'hui des sujets de recherches. Les données sont parfois incertaines et les interprétations qui sont faites des résultats sont parfois contradictoires. De plus, les mesures ont souvent été effectuées à la limite de détection des méthodes analytiques utilisées. Il en résulte que la répartition exacte des espèces de l'uranium dans les solutions naturelles est encore mal connue.

L'hydrolyse des ions métalliques induit des changements importants dans la charge apparente et dans la taille de ces espèces en solution. Compte tenu que les interactions électriques à la surface des micelles gouvernent l'efficacité de l'échange entre ions, l'hydrolyse d'un ion métallique, tel que UO_2^{2+} , doit entraîner des différences de rétention.

Comme cela a été observé lors des travaux d'Hafiane sur la désorption du cuivre par l'EDTA et sur la ségrégation $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ par la présence d'ions halogénures, toute modification de charge se traduira par une modification de rétention (83) (76). Le changement de charge apparente d'un ion permet d'effectuer une séparation par UFAM.

Pour compléter cette étude, nous déterminerons l'effet de l'hydrolyse de l'ion uranyle par modification du pH du milieu aqueux sur la rétention de cette espèce.

4.3.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Pour ces expériences, nous avons utilisé comme surfactif le SDS à la concentration de 0,08 M, et le mode opératoire est celui décrit précédemment (cf. page 118). La concentration en uranium a été fixée à 1 mg.L^{-1} .

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre conventionnel (PHN 78, Tacussel) et d'une électrode de verre à référence interne. La valeur du pH a été fixée par l'ajout

de faible quantité de base (NaOH). Du fait de la neutralisation et de l'absence de dilution, la force ionique de la solution initiale est maintenue constante.

4.3.3. ETABLISSEMENT D'UN DIAGRAMME DE RÉPARTITION DES ESPÈCES EN FONCTION DU pH.

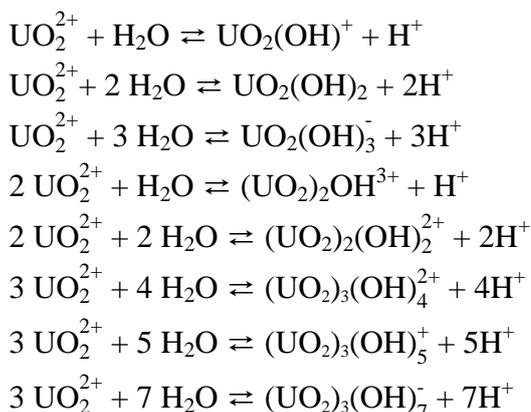
4.3.3.1. Exposé du problème et approximations.

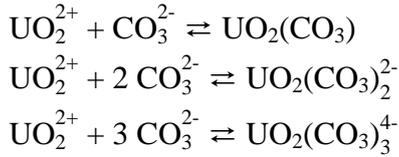
L'hydrolyse de l'ion uranyle implique l'apparition de complexes polynucléaires d'ordre 2 ou 3 même pour de faibles concentrations en uranium (≈ 100 ppb). Il apparaît donc souhaitable de pouvoir disposer d'une méthode rapide permettant de calculer un diagramme de répartition des espèces dans les conditions expérimentales données (pH, I , $[\text{UO}_2^{2+}]$). La détermination de ce diagramme implique la résolution d'un polynôme du troisième degré.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Cardan détaillée en annexe page 158. Cette méthode présente l'avantage de se prêter aisément au calcul informatisé. L'effet des variations des constantes cumulatives β , dues à la force ionique, peuvent être prises en compte. Lorsque la concentration en ions trinucéaires est faible devant les autres ions, le calcul diverge car le radicande d'une racine carrée dans le calcul devient négatif à la suite d'un effet "d'horizon" sur les nombres. La résolution d'un polynôme du second degré, plus simple et plus rapide par ailleurs, peut prendre le relais.

4.3.3.2. Etablissement d'un diagramme de répartition d'espèces.

D'après la littérature, 12 espèces différentes conduisent à 11 constantes d'équilibres et une relation de conservation :





Les constantes cumulatives (extrapolées à force ionique nulle) s'écrivent :

$$\beta_{n,m}^o = \frac{[(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_m^{2n-m}] [\text{H}^+]^m}{[\text{UO}_2^{2+}]^n} \quad (75)$$

$$\beta_m^o = \frac{[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_m^{2-2m}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^m} \quad (76)$$

La relation de conservation de l'uranium en solution s'écrit :

$$\begin{aligned} U_t = & [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2(\text{OH})^+] + [\text{UO}_2(\text{OH})_2] + [\text{UO}_2(\text{OH})_3^-] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] + \\ & [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] + 2 [(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}] + 2 [(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+] + \\ & 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-] \end{aligned} \quad (77)$$

Pour connaître la variation de la concentration en carbonates en solution avec le pH, les équilibres suivants doivent être pris en compte :



En substituant les relations d'équilibres dans la relation de conservation, il vient une expression uniquement fonction de la concentration en ion UO_2^{2+} , H^+ , et CO_3^{2-} .

$$\begin{aligned} U_t = & [\text{UO}_2^{2+}] \left(1 + \frac{\beta_{1,1}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{1,2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{1,3}}{[\text{H}^+]^3} + \beta_1 [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_2 [\text{CO}_3^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{CO}_3^{2-}]^3 \right) + 2 \left(\frac{\beta_{2,1}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{2,2}}{[\text{H}^+]^2} \right) [\text{UO}_2^{2+}]^2 + \\ & 3 \left(\frac{\beta_{3,4}}{[\text{H}^+]^4} + \frac{\beta_{3,5}}{[\text{H}^+]^5} + \frac{\beta_{3,7}}{[\text{H}^+]^7} \right) [\text{UO}_2^{2+}]^3 \end{aligned} \quad (81)$$

Les coefficients a, b et c de l'équation à résoudre par la méthode de Cardan (cf. § 6.2. p 158) sont donc :

$$a = \frac{2}{3} \frac{\frac{\beta_{2,1}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{2,2}}{[\text{H}^+]^2}}{\frac{\beta_{3,4}}{[\text{H}^+]^4} + \frac{\beta_{3,5}}{[\text{H}^+]^5} + \frac{\beta_{3,7}}{[\text{H}^+]^7}} \quad (82)$$

$$b = \frac{1}{3} \frac{1 + \frac{\beta_{1,1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{1,2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{1,3}}{[H^+]^3} + \beta_1 [CO_3^{2-}] + \beta_2 [CO_3^{2-}]^2 + \beta_3 [CO_3^{2-}]^3}{\frac{\beta_{3,4}}{[H^+]^4} + \frac{\beta_{3,5}}{[H^+]^5} + \frac{\beta_{3,7}}{[H^+]^7}} \quad (83)$$

$$c = -\frac{1}{3} \frac{U_t}{\frac{\beta_{3,4}}{[H^+]^4} + \frac{\beta_{3,5}}{[H^+]^5} + \frac{\beta_{3,7}}{[H^+]^7}} \quad (84)$$

Lorsque le calcul diverge, nous pouvons admettre que la concentration en complexes trinuécléaires est négligeable par rapport aux autres complexes. L'équation de bilan sur l'uranium du deuxième degré en $[UO_2^{2+}]$ peut être écrite comme suit :

$$U_t = [UO_2^{2+}] \left(1 + \frac{\beta_{1,1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{1,2}}{[H^+]^2} + \frac{\beta_{1,3}}{[H^+]^3} + \beta_1 [CO_3^{2-}] + \beta_2 [CO_3^{2-}]^2 + \beta_3 [CO_3^{2-}]^3 \right) + 2 \left(\frac{\beta_{2,1}}{[H^+]} + \frac{\beta_{2,2}}{[H^+]^2} \right) [UO_2^{2+}]^2 \quad (85)$$

Le calcul de la concentration en CO_3^{2-} en fonction du pH peut être faite avant la résolution de l'un ou l'autre polynôme, tant que la loi de Henry peut s'appliquer, par la relation :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{k_H} \frac{P_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad (86)$$

La composition du milieu est entièrement déterminée par la résolution des équations précédentes. Ainsi nous pourrions relier les variations éventuelles de la rétention de l'uranium en fonction du pH aux différents complexes présents. Nous pourrions aussi discuter des différentes constantes proposées par différents auteurs en fonction de nos résultats expérimentaux.

D'après les valeurs des constantes cumulatives de complexation disponibles dans la littérature, deux diagrammes de répartition d'espèces peuvent être tracés. Les figures 44 et 45 représentent les diagrammes obtenus pour nos conditions expérimentales, avec la valeur limite recommandée par l'O.C.D.E. (6) pour le complexe neutre $UO_2(OH)_2$, et avec la valeur déterminée par Lemire et Tremaine (43).

L'association des espèces ioniques aux micelles étant fonction de la nature des espèces présentes en solution, toute variation de la composition de la solution se traduira par une variation de rétention. Le but de l'étude qui suit est de déterminer le type de diagramme de répartition le plus conforme aux résultats expérimentaux obtenus par UFAM, après modélisation des équilibres en présence de micelles.

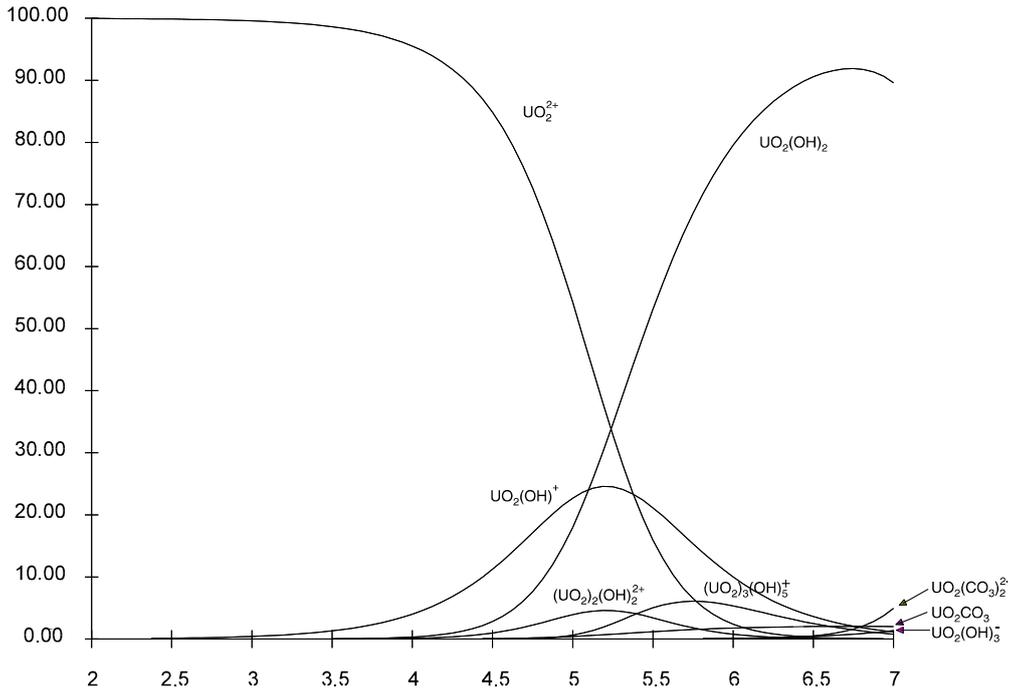


Figure 44 : Diagramme de répartition des espèces hydroxyles et carbonates de l'ion uranyle en fonction du pH, d'après les valeurs de constantes recommandées par l'O.C.D.E. (6).
 $U_t = 1 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}$, $I = 0,08 \text{ M}$.

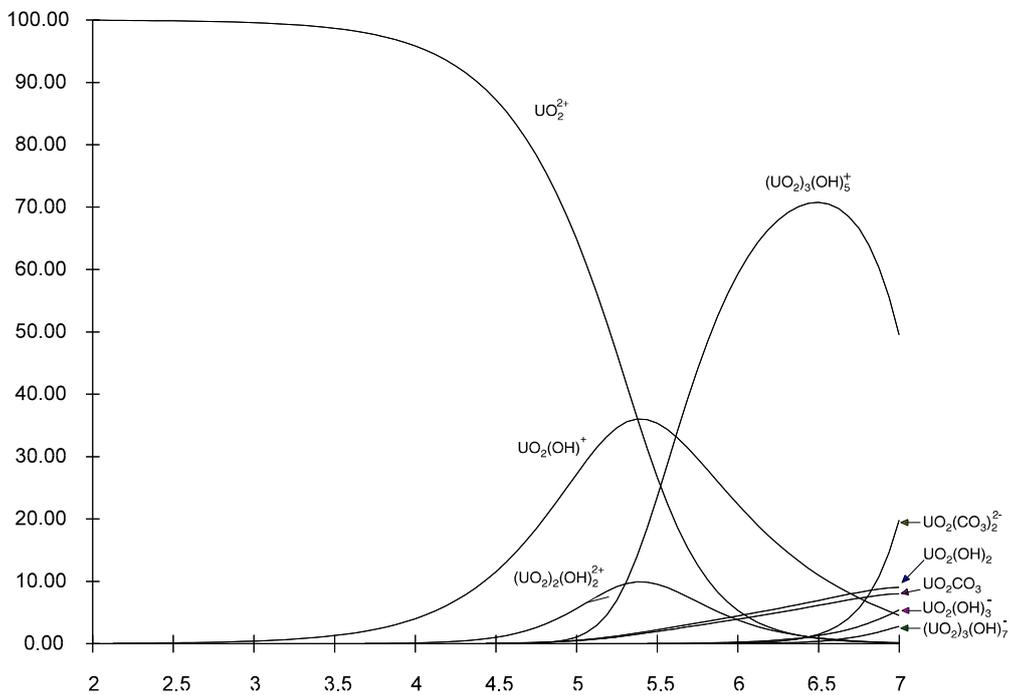


Figure 45 : Diagramme de répartition des espèces hydroxyles et carbonates de l'ion uranyle en fonction du pH, d'après les valeurs déterminées par Lemire et Tremaine (43).
 $U_t = 1 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}$, $I = 0,08 \text{ M}$.

4.3.4. ETABLISSEMENT DES RELATIONS EN VUE D'UNE MODÉLISATION.

Des essais de modélisation de la rétention par UFAM de complexes métalliques ont déjà été effectués (83). Nous appliquerons le modèle d'échange ionique au cas de l'hydrolyse de l'ion uranyle. Nous suivrons donc la même démarche qu'Hafiane et *al.* (83).

Dans le cas général d'un ion M de charge n, subissant une réaction multiple de complexation donnant i ions M_i de charge n_i susceptibles d'être adsorbés à la surface de micelles, l'équation de bilan sur M s'écrit :

$$[M] = \sum_i [M_i] \quad (87)$$

En désignant par α_i , le facteur de complexation de l'espèce M_i :

$$\alpha_i = \frac{[M_i]}{[M]} \quad (88)$$

Lorsque l'espèce M_i est adsorbée à la surface des micelles, le coefficient de distribution K_i' d'un ion M_i entre la phase aqueuse et la surface micellaire s'écrit, selon les équations 62 et 64, lorsque le contre-ion originel N⁺ est présent en excès (cas de la rétention limite) :

$$K_i' = \frac{[M_i]_m}{[M_i]_{aq}} = \frac{1}{n_i} \frac{\gamma_{(M_i)_{aq}} K_e ([\text{Surfactif}] - \text{CMC})}{(\gamma_{(N^+)_{aq}})^{n_i} ([N^+]_{aq})^n}$$

le coefficient de rétention de l'ion M_i est donné par :

$$R_i = 1 - \frac{[M_i]_{aq}}{[M_i]_t} = 1 - \frac{[M_i]_{aq}}{[M_i]_{aq} + [M_i]_m} \quad (89)$$

En combinant les deux équations précédentes on obtient l'expression reliant le taux de rétention de l'espèce M_i à son coefficient de distribution :

$$1 - R_i = \frac{1}{1 + K'_i} \quad (90)$$

La rétention totale de M peut donc s'écrire :

$$R = 1 - \frac{[M]_p}{[M]_t} = 1 - \frac{[M]_{aq}}{[M]_t} = 1 - \sum_i \frac{[M_i]_{aq}}{[M]_t} \quad (91)$$

Soit en combinant avec l'équation 89 :

$$R = 1 - \sum_i (1 - R_i) \frac{[M_i]}{[M]_t} \quad (92)$$

En incluant l'équation 88, on obtient :

$$R = 1 - \sum_i \alpha_i (1 - R_i) \quad (93)$$

et enfin en incluant l'expression (89) reliant le taux de rétention particulier de l'espèce M_i à son coefficient de distribution on obtient :

$$R = 1 - \sum_i \frac{\alpha_i}{1 + K'_i} \quad (94)$$

4.3.5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les résultats obtenus pour les opérations d'UFAM en fonction du pH, pour une concentration en uranium de 1 mg.L^{-1} , sont présentés dans le tableau 24 et sur la figure 46. Il est possible de diviser la courbe $R = f(\text{pH})$ en quatre parties. Dans la première partie (**I**), le coefficient de rétention varie peu ($R \approx 0,99$). Dans la deuxième partie, on observe une chute de $R \approx 0,99$ à $R \approx 0,87$ (**II**). Dans la troisième partie (**III**), la valeur de la rétention est quasiment

constante ($R \approx 0,87$). Enfin dans la quatrième partie (**IV**), une deuxième chute de la valeur de R intervient.

Tableau 24 : Concentrations en uranium et coefficients de rétention en fonction du pH, $[U]^\circ = 1 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{SDS}]^\circ = 0,08 \text{ M}$.

pH	$U_{\text{perméat}} (\mu\text{g.L}^{-1})$	$U_{\text{bilan}} (\text{mg.L}^{-1})$	$U_{\text{rétentat}} (\text{mg.L}^{-1})$	R (%)
2,77	7,2	1,25	1,23	99,3
3,54	11,3	1,25	1,18	98,8
3,65	33,6	1,24	1,22	96,6
4,22	69,5	1,22	1,21	93,0
4,64	137,0	1,22	*	86,3
5,1	130,1	1,22	1,20	87,0
5,66	134,1	1,22	1,18	86,6
6,4	193,4	1,20	*	80,7
6,5	239,6	1,19	1,11	76,0

* non mesurés.

Comme le montrent les résultats reportés dans le tableau 24 pour un coefficient de concentration de 1,25 ($V_{\text{initial}} = 100 \text{ ml}$, $V_{\text{final}} = 80 \text{ ml}$), l'équation de bilan matière concernant l'uranium est vérifiée dans l'intervalle de confiance de la méthode de détermination (5%), pour les valeurs de pH comprises entre 2 et 5,66.

Ainsi, les valeurs des coefficients de rétention peuvent être attribuées à l'adsorption des complexes de l'uranium à la surface des micelles et non sur la membrane.

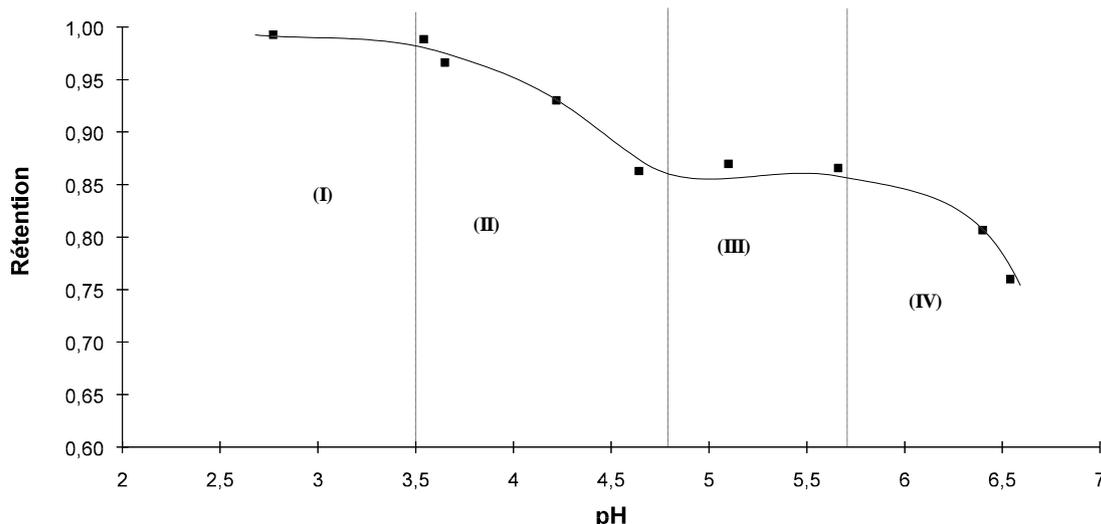
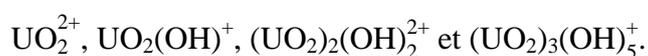


Figure 46 : Résultats d'UFAM en fonction du pH, $[UO_2^{2+}] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$, $[SDS] = 0,08 \text{ M}$.

4.3.5.1. Discussion.

Comme on peut le voir sur les figures 44 et 45, les complexes ioniques majoritaires dans l'intervalle de pH, pour une concentration en uranium total de 1 mg.L^{-1} , sont :



Dans la partie (I) de la courbe de rétention, les valeurs de R à faible pH sont caractéristiques d'un ion divalent majoritaire en solution. En effet, lorsque UO_2^{2+} est prédominant en solution, les valeurs observées de R sont peu différentes de celles observées précédemment. Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 3,5 (II), la chute des valeurs de R est due à la formation de $UO_2(OH)^+$. La charge gouverne l'échange ionique à la surface des micelles et est le facteur principal qui influe sur la valeur de R, que ce soit pour adsorption des ions métalliques (76), pour la séparation compétitive cinétique (88) ou pour L'UFAM modifiée par complexation (86,87).

La stabilisation des valeurs de R dans la partie (III) de la courbe de rétention, nous permet de discuter des valeurs de $\beta_{1,2}$ publiées par certains auteurs. La banque de données de l'O.C.D.E. recommande comme valeur de constante cumulative la limite supérieure de $\log_{10}\beta_{1,2}^0 \leq -10,3$ en précisant qu'aucune preuve directe de l'existence de ce

complexe n'existe. Dans ces conditions, il apparaît clairement que pour des pH voisins de la neutralité, le complexe neutre $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ est majoritaire (figure 44). Il apparaît peu probable que ce complexe puisse être fortement associé aux micelles, il ne peut donc que participer à l'augmentation de la concentration en uranium dans le filtrat, s'il n'est pas adsorbé à la surface des micelles. La présence majoritaire de ce complexe implique donc une décroissance continue des valeurs de R en fonction du pH, s'il n'est pas adsorbé sur la membrane, ou un déséquilibre de l'équation de bilan matière.

Par contre, la valeur de $\log_{10}\beta_{1,2}^0$ déterminée par Lemire et Tremaine que nous avons utilisé pour le calcul du diagramme sur la figure 45, permet d'interpréter la stabilisation des valeurs de R comme le résultat d'une compétition entre les complexes UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.

Dans la partie (IV) de la courbe de rétention, une deuxième chute des valeurs de R est observée. Celle ci peut être attribuée au fait que la proportion des complexes $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ et $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ décroît et que celle du complexe trinuéculaire $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ augmente.

4.3.5.2. Application de la modélisation au cas de l'hydrolyse de l'ion uranyle.

Dans le cas de l'hydrolyse de l'ion uranyle, l'équation du bilan matière sur l'uranium s'écrit :

$$\begin{aligned} U_t = & [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2(\text{OH})^+] + [\text{UO}_2(\text{OH})_2] + [\text{UO}_2(\text{OH})_3^+] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)] + \\ & [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] + 2 [(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}] + 2 [(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}] \\ & + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-] \end{aligned}$$

En ne tenant compte que des espèces majoritaires ($X > 1\%$), l'équation précédente peut se simplifier :

$$\begin{aligned} U_t = & [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2(\text{OH})^+] + [\text{UO}_2(\text{OH})_2] + [\text{UO}_2(\text{OH})_3^+] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)] + \\ & [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] + 2 [(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+] + 3 [(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-] \end{aligned}$$

Parmi les différents complexes majoritaires de l'uranyle dans les conditions expérimentales, seules les espèces positives peuvent être associées aux micelles.

Soient $K'_{n,m}$, les coefficients de distribution des espèces cationiques :

$$K' = \frac{(UO_2^{2+})_m}{(UO_2^{2+})_{aq}} \quad K'_{1,1} = \frac{(UO_2(OH)^+)_m}{(UO_2(OH)^+)_{aq}}$$

$$K'_{2,2} = \frac{((UO_2)_2(OH)_2^{2+})_m}{((UO_2)_2(OH)_2^{2+})_{aq}} \quad K'_{3,5} = \frac{((UO_2)_3(OH)_5^+)_m}{((UO_2)_3(OH)_5^+)_{aq}}$$

Seule la valeur de K' a été déterminée. En première approximation, nous considérerons que l'effet de la charge est prédominant sur celui de la taille et de la nature de l'ion. Nous prendrons comme hypothèse de travail, que les coefficients de distribution des ions monovalents sont égaux à celui d'un ion monovalent simple, et que le coefficient de distribution de $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ est égal celui d'un ion divalent polarisable (Pb^{2+}).

En appliquant la méthode de Cardan pour déterminer les coefficients α_i des complexes et en attribuant arbitrairement des valeurs pour $K'_{1,1}$, $K'_{2,2}$ et $K'_{3,5}$, il est possible de tracer la courbe théorique de rétention de l'uranium en fonction du pH.

Deux cas de figures peuvent être envisagés. Les calculs des coefficients α_i peuvent s'effectuer en tenant compte de la valeur de $\beta_{1,2}^0$ recommandée par la banque de données de l'O.C.D.E., ou bien en tenant compte de la valeur déterminée par Lemire et Tremaine par exemple.

Dans chacun des cas nous devons poser les approximations suivantes quant aux valeurs des constantes d'échanges ioniques :

- les complexes cationiques sont adsorbés à la surface des micelles de dodécylsulfate de sodium en fonction de leur charge et de leur taille. L'ion $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ étant minoritaire, son influence sera faible sur le résultat final de l'ajustement. Nous fixerons donc sa constante d'échange ionique à une valeur proche de celle des cations de la première série de transition D.
- comme l'a montré Hafiane pour les complexes négatifs de l'ion Cu^{2+} (83), les complexes négatifs sont repoussés par le champ électrique des micelles anioniques de dodécylsulfate. Ils ne sont donc pas retenus. Leur rétention est nulle ($R = 0$).
- le cas des complexes neutres est plus délicat à traiter. Certains travaux sur la rétention de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en présence de micelles anioniques, tendent à montrer que les complexes neutres ont une forte affinité pour les membranes en polysulfone. La rétention observée est reliée à une adsorption à la surface de la membrane. Nous sommes en présence de deux complexes neutres dans le cas de l'uranyle, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et UO_2CO_3 .

Nous ferons successivement les deux hypothèses suivantes, dans le cas de la constante cumulative de l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ recommandée par l'O.C.D.E., puis par celle calculée par Lemire et Tremaine.

- nous considérerons que les complexes neutres passent librement au travers du filtre, nous leur attribuerons donc une rétention nulle.
- nous considérerons ensuite que les complexes neutres sont totalement adsorbés à la surface de la membrane, leur rétention sera prise égale à 1.

D'après les équations 93 et 94, la rétention totale de l'uranium peut être exprimée comme suit :

$$R = 1 - \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{U}_t]} \frac{1}{1 + K'} - \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})^+]}{[\text{U}_t]} \frac{1}{1 + K'_{1,1}} - \frac{[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{U}_t]} \frac{1}{1 + K'_{2,2}} - \frac{[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+]}{[\text{U}_t]} \frac{1}{1 + K'_{3,5}} - \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_2]}{[\text{U}_t]} (1 - R_{\text{UO}_2(\text{OH})_2}) - \frac{[\text{UO}_2\text{CO}_3]}{[\text{U}_t]} (1 - R_{\text{UO}_2\text{CO}_3}) \quad (95)$$

Les courbes théoriques de rétention en fonction du pH, dans les quatre cas, sont présentées en regard des résultats expérimentaux sur la figure 47.

Nous avons détaillé plus haut la forme générale de la variation des données de rétention de l'uranium en fonction du pH. Seul la prise en compte des données de Lemire et Tremaine permettent d'interpréter correctement la double chute de rétention. Il semble donc que les réserves émises par les experts de la banque de données de l'O.C.D.E., soient justifiées au regard de nos résultats expérimentaux.

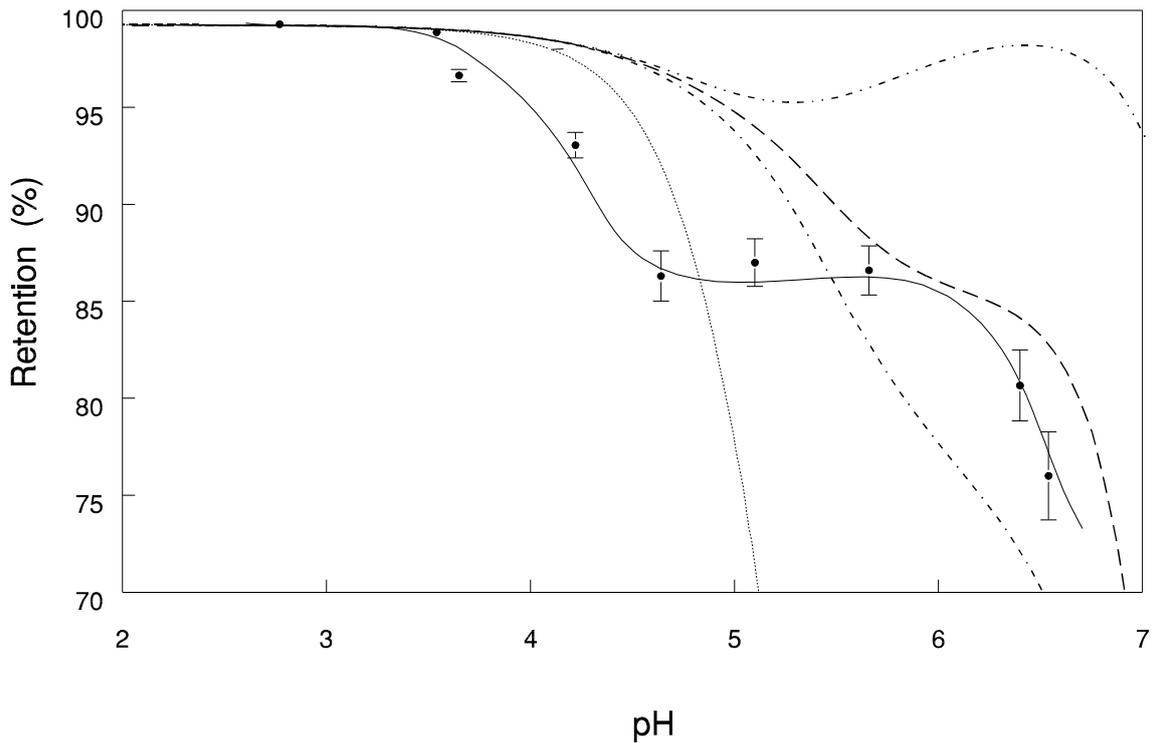


Figure 47 : Résultats d'ultrafiltration et ajustement du modèle :

- Courbe expérimentale
- dans l'hypothèse O.C.D.E.- espèces neutres adsorbés.
- ... dans l'hypothèse O.C.D.E.- espèces neutres non adsorbés.
- - - dans l'hypothèse Lemire-Tremaine - espèces neutres adsorbés.
- · - dans l'hypothèse Lemire-Tremaine - espèces neutres non adsorbés.

$$U_t = 1 \text{ mg.L}^{-1}, P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}, [\text{SDS}] = 0,08 \text{ M.}$$

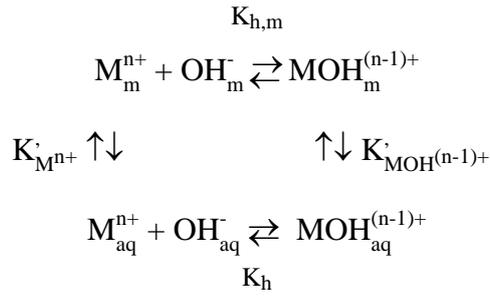
Si le complexe $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ était effectivement majoritaire, dans les conditions expérimentales (Hypothèse O.C.D.E.) :

- nous observerions une décroissance monotone de la rétention, dans le cas de la non-adsorption
- des déséquilibres dans les bilans matières seraient décelés pour des valeurs de pH plus faibles, puisque $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ atteindrait 5% dès pH 4, dans le cas de l'adsorption. Les résultats de bilans matières ne nous indiquent une adsorption décelable par SLRT (> 5%) qu'au-delà de pH 6.

Les résultats des ajustements dans l'hypothèse Lemire et Tremaine montrent un écart entre le modèle et les valeurs expérimentales. Cet écart peut être expliqué par la conjonction de différents paramètres et approximations que nous avons employés :

- l'hydrolyse de l'ion uranyle amène au moins trois paramètres ajustables dans la modélisation mathématique, et l'incertitude sur certaines constantes d'hydrolyse est très importante.
- le déplacement des équilibres électrochimiques à la surface des micelles est un phénomène connu (119,120), et son influence sur le phénomène complexe de l'hydrolyse de l'ion UO_2^{2+} ne peut être appréciée de manière simple.
- les constantes cumulatives corrigées de la force ionique sont calculées dans l'hypothèse d'un milieu homogène et d'une solution électrolytique diluée, alors que nous avons effectué nos études dans un milieu micellaire, où les définitions de force ionique et d'activité sont difficiles à appréhender.

L'influence des milieux micellaires sur les équilibres électrochimiques est importante (119-120). Si nous considérons un équilibre d'hydrolyse pour un ion M^{n+} en phase aqueuse, il peut être postulé que cet équilibre a aussi lieu à la surface de la micelle. Nous pouvons écrire les équilibres électrochimiques multiples suivants, en considérant l'ion OH^- pour simplifier l'exposé :



où K_h et $K_{h,m}$ sont respectivement les constantes d'hydrolyse en solution aqueuse et à la surface de la micelle.

Les coefficients de distribution des ions à la surface de la micelle peuvent s'écrire :

$$K'_{M^{n+}} = \frac{(M_m^{n+})}{(M_{aq}^{n+})} \qquad K'_{MOH^{(n-1)+}} = \frac{(MOH_m^{(n-1)+})}{(MOH_{aq}^{(n-1)+})}$$

Les concentrations en ions OH^- en phase aqueuse et à la surface de la micelle sont reliées par :

$$(OH_m^-) = (OH_{aq}^-) \exp\left(-\frac{F\Delta\Psi}{RT}\right) \qquad (96)$$

La constante d'hydrolyse de l'ion M^{n+} à la surface de la micelle peut donc s'écrire :

$$K_{h,m} = \frac{(MOH_m^{(n-1)+})}{(M_m^{n+})(OH_m^-)} = \frac{K'_{MOH^{(n-1)+}} (MOH_{aq}^{(n-1)+})}{K'_{M^{n+}} (M_{aq}^{n+})(OH_{aq}^-)} \exp\left(-\frac{F\Delta\Psi}{RT}\right) \qquad (97)$$

et il vient donc :

$$K_{h,m} = K_h \frac{K'_{MOH^{(n-1)+}}}{K'_{M^{n+}}} \exp\left(-\frac{F\Delta\Psi}{RT}\right) \qquad (98)$$

L'équation 98 peut être exprimée sous forme logarithmique :

$$pK_{h,m} = pK_h + \log \left(\frac{K_{M^{n+}}}{K_{MOH^{(n-1)+}}} \right) + \frac{F}{2,3 RT} \Delta\Psi \quad (99)$$

La constante d'hydrolyse apparente à la surface d'une micelle dépend du rapport entre les constantes d'échanges ioniques des différents complexes et d'un terme de potentiel. Ce terme ne peut être déterminé de façon univoque.

De plus, l'équation 99 montre qu'il est difficile de déterminer, dans notre cas, la valeur des $pK_{h,m}$ car les valeurs des $K_{MOH^{(n-1)+}}$ ne peuvent être obtenues directement à partir de nos expériences. De plus, la valeur de la différence de potentiel $\Delta\phi$ ne peut être estimée de manière sûre.

On peut donc voir qu'aucune conclusion quantitative quant aux constantes d'échange ionique des différents complexes ne peuvent être tirées des résultats expérimentaux par ajustage d'une courbe théorique, car trop de paramètres ajustables devraient être utilisés lors de la modélisation.

Ces résultats nous permettent néanmoins de penser que la constante cumulative $\beta_{1,2}^{\circ}$ est très nettement inférieure à la valeur limite recommandée par l'O.C.D.E. ($\log \beta_{1,2}^{\circ} \leq -10,3$), et est certainement plus proche de la valeur déterminée par Lemire et Tremaine ($\log_{10} \beta_{1,2}^{\circ} = -12$).

4.3.6. PROSPECTIVES.

Pour nous permettre de donner une interprétation quantitative aux constantes d'échange ioniques déterminées après ajustement, il nous faudrait diminuer le nombre de paramètres ajustables, et notamment répéter nos expériences en faisant varier la concentration en uranium. Ceci permettrait de déterminer avec plus de précision les constantes d'échange ioniques, par la variation de la proportion de chacun des complexes.

Lorsque la concentration en uranium totale est de 100 mg.L^{-1} (*i.e.* $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), trois espèces chargées sont majoritaires : UO_2^{2+} , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ et $(UO_2)_3(OH)_5^+$. La proportion d'ion trinuéculaire $(UO_2)_3(OH)_5^+$ atteint un maximum de plus de 97 % à $pH = 6,4$ (figure 48). Ceci pourrait permettre de déterminer la constante d'échange ionique de cette espèce.

Lorsque la concentration en uranium totale est de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (i.e. $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) (figure 49), les deux espèces majoritaires sont UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. Si $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ atteint un maximum de 62% à $\text{pH} = 5,9$, la proportion cumulée d'espèces neutres ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et UO_2CO_3) atteint 17,5%. Dans ces conditions, il apparaît plus opportun de travailler entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 5$, où la proportion d'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ atteint un maximum de 30%, mais où la proportion cumulée des espèces neutres n'atteint que 1% à $\text{pH} = 5$. Dans ces conditions, la constante d'échange ionique de UO_2^{2+} étant connue, la détermination de $K_e(\text{UO}_2(\text{OH})^+/\text{Na}^+)$ devrait être possible.

A titre d'exemple, il est possible de tracer les courbes de rétention théoriques en fonction du pH , pour différentes concentrations en uranium. Sur le graphe de la figure 50 sont regroupées de telles courbes, obtenues à partir du modèle d'échange ionique en fixant les constantes d'échange ionique $K_{1,1}$ et $K_{3,5}$ à 1, et $K_{2,2}$ à 0,5, en supposant les espèces neutres adsorbées sur la membrane. Au vu de ces courbes, il apparaît que la variation de la proportion des espèces hydroxyles chargées aurait une influence non négligeable sur la proportion d'uranium retenue par les micelles lors d'une opération d'UFAM.

Le point de concours des courbes théoriques à $\text{pH} = 6,5$ ne pourrait être que fortuit car :

- dans le cas où l'uranium est le plus concentré (100 mg.L^{-1}), la valeur de R serait majoritairement le résultat de la rétention de l'espèce $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (97%).
- dans le cas le moins concentré ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$), la valeur de R serait le résultat de la rétention de $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ et de l'adsorption des espèces neutres $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et UO_2CO_3 .

L'application aux complexes négatifs de l'ion uranyle entraînera l'utilisation de surfactifs positif. Une étude systématique des propriétés d'adsorption du système devra être menée, afin de s'affranchir des problèmes liés à l'adsorption des surfactifs positifs sur un médium filtrant telles que les membranes en polysulfone sulfonée. Celles-ci portant des charges résiduelles négatives en surface, pour éviter l'adsorption des bactéries Gramm moins, peuvent voir une

part non négligeable des surfactifs positifs s'adsorber à leur surface. Ce qui entraîne des changements de propriétés intrinsèques de la membrane.

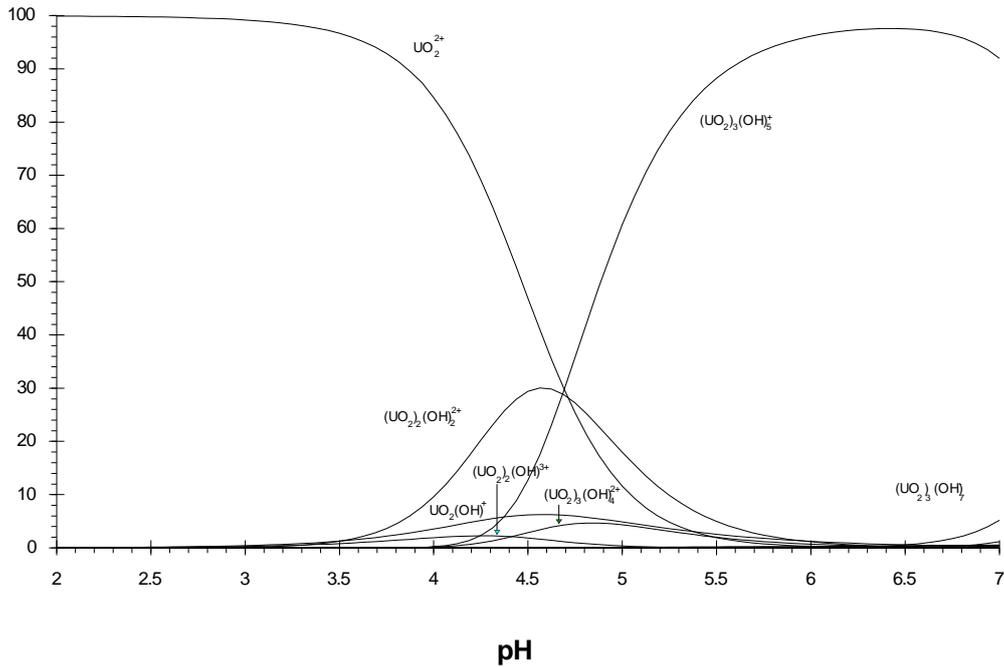


Figure 48 : Diagramme de répartition des espèces hydroxyles et carbonates de l'ion uranyle en fonction du pH, d'après les valeurs déterminées par Lemire et Tremaine (43), $U_t = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}$, $I = 0,08 \text{ M}$.

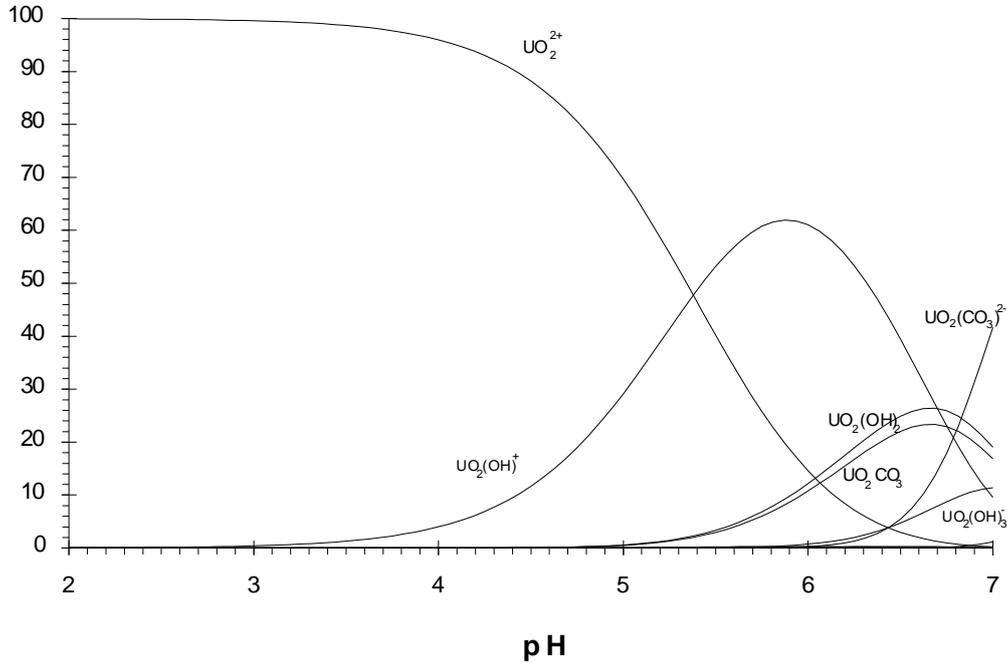


Figure 49 : Diagramme de répartition des espèces hydroxyles et carbonates de l'ion uranyle en fonction du pH, d'après les valeurs déterminées par Lemire et Tremaine (43), $U_t = 100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}$, $I = 0,08 \text{ M}$.

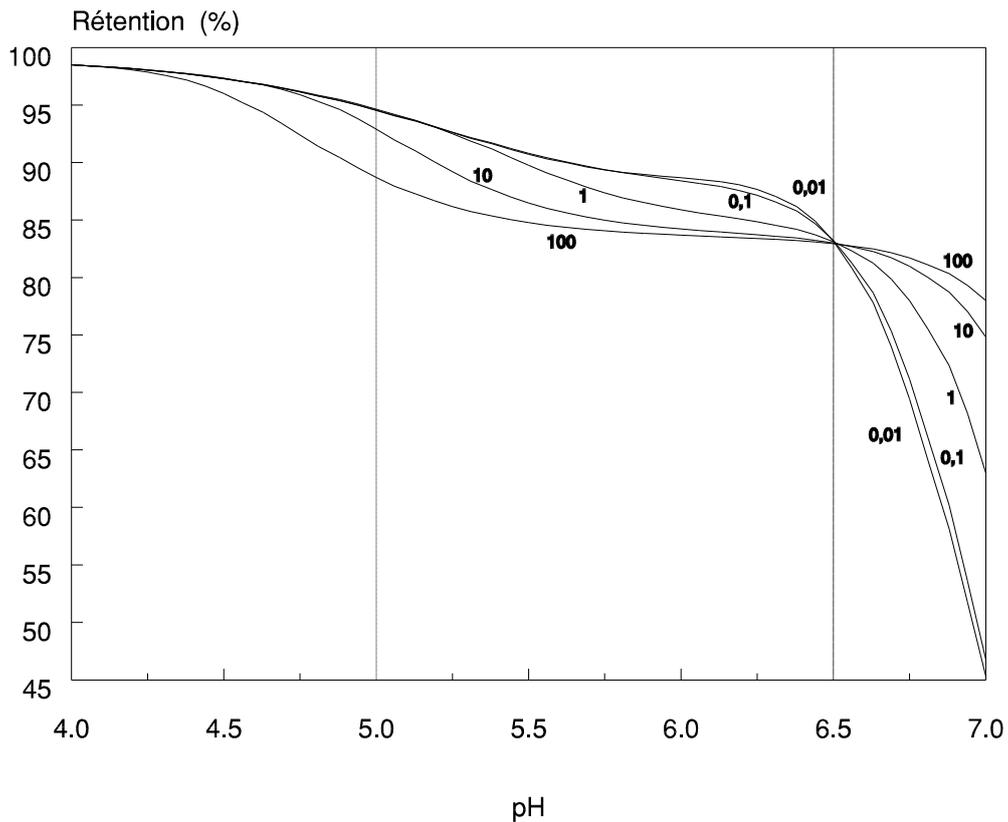


Figure 50 : Variation théorique de la rétention de l'uranium en fonction du pH pour différentes concentrations à partir d'un diagramme de répartition des espèces hydroxyles et carbonates de l'ion uranyle en fonction du pH, d'après les valeurs déterminées par Lemire et Tremaine (43). Les complexes neutres étant considérés comme adsorbés à la surface de la membrane, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5}$ atm, $[\text{SDS}] = 0,08$ M.

4.3.7. CONCLUSIONS.

En utilisant un modèle d'échange ionique aboutissant à une forme de l'isotherme de Langmuir, nous avons pu mettre en évidence par UFAM les différences d'adsorption qui existent entre l'ion UO_2^{2+} et les ions divalents de la première série de transition d. Les constantes d'échanges ioniques déterminées à la surface de micelles d'alkylsulfates de sodium, illustrent ces différences de propriétés. Nous avons tenté de les relier à la distribution électronique particulière de l'ion uranyle. L'utilisation de la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle nous a permis d'effectuer les dosages d'uranium dans des conditions satisfaisantes de rapidité et d'échantillonnage, mais surtout de préciser le phénomène de rétention limite à forte dilution de l'ion cible. Une expression dérivée du modèle d'échange ionique a été proposée et semble bien représenter le phénomène.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication acceptée au *Journal of Colloid and Interface Sciences* (121).

La variation de l'hydrolyse de l'ion uranyle en solution micellaire, nous a permis de démontrer l'influence de la charge effective d'une espèce sur le phénomène d'adsorption à la surface d'une micelle. Les résultats obtenus nous permettent de dire que l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ n'est pas prédominante dans les conditions expérimentales.

Comme nous l'avons noté plus haut, il est illusoire de donner une interprétation quantitative aux constantes d'échanges qui pourraient être déterminées par l'ajustement mathématique. Il nous faudrait effectuer d'autres expériences en donnant une troisième dimension à l'étude, par la variation de la concentration en uranium, et ainsi diminuer le nombre de paramètres ajustables.

Néanmoins l'utilisation couplée de l'UFAM et de la SLRT nous a permis d'apporter un nouvel éclairage sur les études de spéciation de l'uranium en solution.

CONCLUSION GÉNÉRALE

5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Lors de ce travail, nous nous sommes efforcés de révéler l'apport possible des milieux micellaires pour l'étude par SLRT de l'uranium en solution naturelle. Nous nous sommes intéressés successivement :

- à l'influence des surfactifs sur les propriétés temporelles de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} .
- à l'utilisation de l'UFAM couplée à la SLRT, pour l'étude de l'association de l'ion uranyle aux micelles anioniques,
- à l'utilisation de l'UFAM couplée à la SLRT, pour l'étude de la spéciation de l'uranyle en solution.

Les études spectroscopiques en absorption et en fluorescence, ont permis de qualifier l'interaction entre l'ion uranyle et les surfactifs. En absorption, nous avons notamment pu constater que la structure vibrationnelle de l'état excité (UO_2^{2+})* est perturbée en présence de micelles, du fait de l'adsorption à la surface. Par contre, les spectres de fluorescence continue montrent que la structure de l'état fondamental reste inchangée.

Les données temporelles de fluorescence en présence de surfactifs anioniques indiquent que ceux ci sont de forts inhibiteurs dynamiques de l'ion uranyle. Par la variation de la longueur de chaîne des alkylsulfonates, nous avons montré que le nombre d'atomes de carbone est un paramètre primordial dans le phénomène d'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} par les surfactifs. Lorsque la longueur de chaîne permet un échange ionique efficace entre l'ion UO_2^{2+} multichargé et le contre-ion originel, l'apparition de micelles en solution permet de réduire le phénomène de *quenching*. Cette relative protection peut s'interpréter par la réduction des collisions entre l'uranyle, adsorbé à la surface des micelles, et les monomères libres. Le rapport des valeurs des constantes d'inhibition est cependant plus faible que dans le cas des surfactifs non-ioniques, où l'uranyle peut pénétrer dans le "manteau" polyethoxy des micelles. L'étude sur le dodécylsulfate de sodium montre que deux familles proches de surfactifs ont des comportements comparables d'inhibition de fluorescence de UO_2^{2+} .

La complexation par la 2-thényltrifluoroacétone en milieu micellaire non-ionique, nous a permis d'observer une modification des propriétés temporelles de fluorescence de l'ion uranyle. L'exaltation de la fluorescence obtenue est comparable à celle d'un milieu contenant des phosphates (H_3PO_4 5%), mais les mécanismes sont différents. La complexation par les phosphates permet de protéger UO_2^{2+} des phonons de l'eau (temps de vie très long), alors que la complexation par le TTA en milieu micellaire permet un meilleur transfert d'énergie (fluorescence initiale importante).

En utilisant l'UFAM, nous avons pu déterminer les constantes d'échange entre l'ion uranyle et le sodium à la surface de micelles alkylsulfates. Les constantes sont calculées à partir d'un modèle d'échange ionique, incluant une forme de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les constantes obtenues, pour des longueurs de chaîne de douze et quatorze atomes de carbone, montrent que l'adsorption de UO_2^{2+} à la surface de micelles est plus forte que celle des ions de la première série de transition D. Cette différence a été attribuée à l'importance de la charge résiduelle sur l'atome d'uranium. Comme cela a souvent été observé, la constante d'échange de UO_2^{2+} est sensible à la longueur de chaîne.

Les performances analytiques de la SLRT, nous ont permis de mettre clairement en évidence le phénomène de rétention limite pour le métal infiniment dilué. Une expression du taux de rétention limite en accord avec le modèle d'adsorption a été proposée.

L'influence de l'hydrolyse de l'ion uranyle sur la rétention de l'uranium en solution a été étudiée. La variation de la concentration en uranium dans le filtrat, en fonction du pH initial de la solution, a été corrélée avec la répartition des complexes hydroxyles. Nous avons pu, de plus, constater que la prise en compte de la valeur d'une constante cumulative de complexation, donnée avec réserves par la banque de données de l'O.C.D.E. pour un des complexes neutres de l'uranyle, n'est pas en accord avec nos résultats expérimentaux.

L'application future du couplage SLRT-UFAM pour la détermination de l'uranium en solutions naturelles, nécessite que des études soient entreprises pour évoluer vers des solutions plus proches de la réalité géochimique. Des études devront être entreprises afin de déterminer les paramètres d'interactions entre les différents complexes de l'uranium en

solution et les micelles. Ces études devront aussi bien porter sur les constantes d'échanges des différents complexes hydroxo uranyle, que sur les complexes carbonato majoritaires dans les eaux naturelles. L'application aux différents complexes de l'ion U^{4+} pourra être également envisagée afin d'étudier la répartition des complexes hydroxo de cet ion.

Néanmoins, dans les différents domaines que nous avons explorés, nous avons pu montrer que l'utilisation des milieux micellaires est très prometteuse, tant en ce qui concerne la détection de l'uranium à bas niveau, qu'en ce qui concerne les études sur la chimie de l'uranium en solution.

L'utilisation des surfactifs devrait permettre de donner un nouvel éclairage sur les études de spéciation en général et sur la spéciation de l'uranium en particulier.

ANNEXES

6. ANNEXES.

6.1. RAPPELS DE NOTIONS STATISTIQUES.

La concentration de la solution inconnue est extrapolée pour un signal nul par une régression linéaire sur i ajouts de concentration connue dans la solution inconnue. Le signal observé y est porté en fonction de la concentration x en élément ajouté.

$$y = b x + a$$

Où la pente b est calculée comme suit :

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

\bar{x} et \bar{y} sont respectivement les valeurs moyennes des x_i et des y_i .

La valeur de l'ordonnée à l'origine est calculée par :

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

Le coefficient de régression r s'exprime :

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

La valeur estimée de y (\hat{y}) par la régression linéaire :

$$\hat{y} = a + b x$$

L'incertitude sur la détermination y par la régression :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

L'incertitude sur la pente b :

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

L'incertitude sur la détermination de la concentration c extrapolée à $y_i = 0$:

$$S_c = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Où n est le nombre de points expérimentaux.

6.2. RÉOLUTION D'UNE ÉQUATION DU TROISIÈME DEGRÉ : MÉTHODE DE CARDAN.

Cette méthode de résolution s'applique aux équations pouvant être écrites sous la forme :

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0 \tag{100}$$

En effectuant le changement de variable :

$$x = y - \frac{a}{3} \tag{101}$$

On obtient une équation du troisième degré dont il manque le terme du second degré de la forme :

$$y^3 + Ay + B = 0 \quad (102)$$

avec :

$$A = b - \frac{a^2}{3} \quad (103)$$

et :

$$B = \frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c \quad (104)$$

L'équation 102 admet une solution :

$$y = \sqrt[3]{-\frac{B}{2} + \sqrt{\frac{B^2}{4} + \frac{A^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{B}{2} - \sqrt{\frac{B^2}{4} + \frac{A^3}{27}}} \quad (105)$$

BIBLIOGRAPHIE

7. BIBLIOGRAPHIE.

1. Robbins, J.C., *CIM Bull.*, **71**, 61 (1978)
2. Mauchien, P., Rapport CEA-R-5300, 1985.
3. Berthoux, T. , Decambox, P., Kirch, B., Mauchien, P., Moulin, C., *Anal. Chim. Acta*, **220**, 235 (1989)
4. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, V., Theyssier, M., *Radiochim. Acta*, **52/53**, 119 (1991).
5. Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., de Ruty, O., *Radiochim. Acta*, **58/59**, 121 (1992)
6. Grenthe, I., Fuger, J., Lemire, R., Muller, A., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., dans "Nuclear Energy Agency - Thermodynamic Data Bank : Chemical thermodynamics of uranium" Organisation for Economic Co-operation and Development, 1992.
7. Berthoux, T., Decambox, P., Kirch, B., Mauchien, P., Moulin, C., *Anal. Chem.*, **60**, 1296 (1988).
8. Berthoux, T. , Decambox, P., Kirch, B., Mauchien, P., Moulin, C., *Anal. Chim. Acta*, **220**, 235 (1989).
9. Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, C., *Radiochim. Acta*, **48**, 23 (1989).
10. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., *Anal Chim Acta*, **254**, 1-2, 145 (1991).
11. Moulin, C., Beaucaire, C., Decambox, P., Mauchien, P., *Anal. Chim. Acta*, **238**, 291 (1990).
12. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., *Appl. Spectrosc.*, **45**, 116 (1991).
13. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, V., Theyssier, M., *Radiochim. Acta*, **52/53**, 119-125 (1991).
14. Decambox, P., Deniau, H., Mauchien, P., Moulin, C., *Radiochim. Acta* , **61**, 23 (1992).
15. Deniau, H., "Développement de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle pour le contrôle en ligne de l'uranium dans les solutions du procédé Purex.", Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, 1992.
16. Moulin, C., Rougeault, S., Hamon, D., Mauchien, P., *Appl. Spectrosc.*, **47**, 12, 2007 (1993).
17. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P., Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Vol.1, 1991.

18. Krauss, K.A., Nelson, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3901, (1950)
19. Ryan, J.L., Rai, D., *Polyhedron*, **2**, 947 (1983)
20. Parks, G.A., Pohl, D.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 863 (1988)
21. Bruno, J., Casas, I., Lagerman, B., Munoz, M., Waste Management Boston 1986, *Mat. Rec. Soc. Symp. Proc.*, N° 84, p 153.
22. Connick, R.E., Hugus, Z.Z., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6012 (1952)
23. Jones, L.H., Penneman, R.A., *J. Chem. Phys.*, **21**, 542 (1953).
24. Crandell, H.W., *J. Chem. Phys.*, **17**, 602 (1949).
25. Prinz, G., Cordfunke, E.H.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 119 (1975).
26. Franz, Ch., Schmitt, R.-E., dans "*Gmelin Handbook of inorganic chemistry, U, Supplement volume D1, Properties of uranium ions in solution and melts*" Editeurs Vera Haase & Rudolf Keim, Gmelin Institut, Frankfurt am Main, 1984.
27. Sutton, J., *J. Chem. Soc.*, **S275**, 285 (1949).
28. Hearne, J.A., White, A.G., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2168.
29. Gustafson, R.L., Richard, C., Martell, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1526 (1960).
30. Baes Jr., C.F., Meyer, N.J., *Inorg. Chem.*, **1**, 4, 780-789 (1962).
31. Cole, D.L., Eyring, E.M., Rampton, D.T., Silzars, A., Jensen, R.P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2771 (1967).
32. Langmuir, D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 547-569 (1978).
33. Sylva, R.N, Davidson, M.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1979, 465.
34. Caceci, M.S., Choppin, G.R., *Radiochim. Acta*, **33**, 207 (1983).
35. Donguarra, G., Langmuir, D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 11, 1747 (1980).
36. Sillén, L.G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 318 (1954).
37. Ahrlund, S., Hietanen, S., Sillén, L.G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1907 (1954).
38. Rossotti, F. J. C., Rossotti, H., Sillén, L.G., *Acta Chem. Scand*, **10**, 203 (1956).
39. Milic, N.B., Suranji, T.M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **489**, 197 (1982).
40. Rush, R.M., Johnson, J.S., Krauss, K.A., *Inorg. Chem.*, **1**, 378 (1962).

41. Maya, L., Begun, G.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2827 (1981).
42. Tsymbal, C, "Contribution à la chimie de l'uranium(VI) en solution", Thèse, Université de Grenoble, CEA-R-3479, 1969.
43. Lemire, R.J., Tremaine, P. R., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 361 (1980).
44. Barnard, R., Bullock, J.I., Gellatly, B.J., Larkworthy, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 604.
45. Ahrlund, S., *Scand. Chem. Acta*, **3**, 374 (1949)
46. Becquerel, E., *Anal. Chim. (Paris)*, **27**, 539 (1871).
47. Bell, J.T., Biggers, R.E., *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 247 (1965).
48. Bell, J.T., Biggers, R.E., *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 262 (1967).
49. Bell, J.T., Biggers, R.E., *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 312 (1968).
50. Benson, P., Cox, A., Kemp, T.J., Sultana, Q., *Chem. Phys. Letters*, **37**, 195 (1975).
51. Formosinho, S.J., Miguel, M.D.G., *J Chem Soc, Faraday Trans I*, **80**, 1745 (1984).
52. Marcantonatos, M.D., Deschaux, M., Celardin, F., *Chem. Phys. Letters*, **69**, 5421 (1971).
53. Anaker, E.W., dans "Solution Chemistry of Surfactants", Mital K.L. éditeur, Volume 1, 247 (1979).
54. Sasaki, T., Hattori, M., Sasaki, J., Nukina, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 1397 (1975).
55. Stigter, D., *J. Phys. Chem*, **68**, 12, 3603 (1964).
56. Stigter, D., *J. Colloid Int. Sci.*, **23**, 379 (1967).
57. Stigter, D., *J. Colloid Int. Sci.*, **47**, 2, 473 (1974).
58. Stigter, D., *J. Phys. Chem.*, **78**, 24, 2480 (1974).
59. Stigter, D., *J. Phys. Chem.*, **79**, 10, 1008 (1975).
60. Tanford, C., *J. Phys. Chem*, **76**, 21, 3020 (1972).
61. Fendler, J. H., "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New-York, 1982.
62. Atwood, D., Florence, A. T., *Surfactant Systems*, Chapman & Hall, New-York, 1983.

63. Singer, L. A., Mittal, K. L., Fendler, E. J., (Editeurs), "*Solution Behavior of Surfactant*", Vol. 1, Plenum Press, New-York, 1982, p. 73-112.
64. Ishibashi, N., Kina, K., *Anal. Lett.*, **5**, 367 (1972).
65. Kina, K., Ishibashi, N., *Microchem. J.*, **19**, 26 (1974).
66. Kina, K., Tamura, K., Ishibashi, N., *Japan Analyst*, **23**, 1406 (1974).
67. Poskanzer, A.M., Foreman, B.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 323 (1961).
68. Khopkar, S.M., De, A.K., *Z. Anal. Chem.*, **171**, 241 (1959).
69. De, A.K., Rahaman, MD.S., *Anal. Chem.*, **35**, 159 (1963).
70. Fischmann, A.J., Finston, H.L., Goldberg, B.E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2497 (1973).
71. Si Z., Zhu G., Li J., *Analyst*, **116**, 309 (1991)
72. Zhu G., Zhikun, S., Ping, L., Wei, J., *Anal. Chim. Acta*, **247**, 37 (1991).
73. Sourirajan, S., Loeb, S., *Adv. Chem. Serv.*, **38**, 117 (1962).
74. Bimaghra, I., "Concentration d'ions métalliques par complexation-ultrafiltration : application au cas de l'uranium(VI)" Thèse de 3^{ème} cycle, Institut polytechnique de Grenoble, 1983.
75. Osborne-Lee, I.W., Shechter, R.S., Wade, W.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 179 (1979).
76. Hafiane, A., Issid, I., Lemordant, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 167 (1991).
77. Dunn, R.O., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., *Sep. Sci. Tech.*, **22** (2&3), 763 (1987).
78. Gibbs, L. L., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., *J. Membrane Sci.*, **30**, 67 (1987).
79. Lemordant, D. , Letellier, P., Rumeau, M., Soma, C., *Textile Month*, November 1988, 41.
80. Scamehorn, J.F., Ellington, R.T., Christian, S.D., Penney, B.W., Dunn, R.O., Bhat, S.N., "Removal of multivalent metal cations from water using micellar-enhanced ultrafiltration", *Recent advances in separation technique-III*, N.N. Li, Ed., *AIChE Symp. Ser*, **82** (250), 42 (1986)
81. Christian, S.D., Bhat, S.N., Tucker, E.E., Scamehorn, J.F., El-Sayed, D.A., *AIChE J.*, **34**, 2, 189 (1988).
82. Scamehorn, J.F., Christian, S.D., Ellington, R.T., dans "Surfactant based separation processes", J.F. Scamehorn & J.H. Harwell Eds, Marcel Dekker, New York (1988).

83. Hafiane, A., "Ultrafiltration assistée par les surfactifs ioniques, application à la récupération d'ions métalliques", Thèse de 3^{ème} cycle, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, 1990.
84. Hayase, K., Hayano, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 83 (1977).
85. Stilbs, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 385 (1982).
86. Klepac, J., Simmons, D.L., Taylor, R.W., Scamehorn, J.F, Christian, S.D., *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 165 (1991).
87. Dharmawardana, U. R., Christian, S. D., Taylor, R.W., Scamehorn, J. F., *Langmuir*, **8**, 414 (1992).
88. Ismael, M., Tondre, C., *Langmuir*, **1992**, 8, 1039.
89. Pramauro, E, Prevot, AB, Pelizzetti, E, Marchelli, R, Dossena, A, Biancardi, A, *Anal. Chim. Acta*, **264**, 303 (1992)
90. Tondre, C., Claude-Montigny, B., Ismael, M., Scrimin, P., Tecilla, P., *Polyhedron*, **10**, 1791 (1991).
91. Marcantonatos, M.D., *Inorg. Chim. Acta*, **26**, 41 (1978).
92. Marcantonatos, M.D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 2273 (1979)
93. Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Miguel, M.D.G., Pinto-Coelho, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 163 (1976).
94. Burrows, H.D., Formosinho, S.J., *J. Chem Soc. Faraday Trans. II*, **73**, 201 (1977).
95. Formosinho, S.J., Miguel, M.D.G., Burrows, H.D., *J Chem Soc , Faraday Trans I*, **80**, 1717 (1984).
96. Miguel, M.D.G., Formosinho, S.J., Cardoso, A.C., Burrows, H.D., *J Chem Soc, Faraday Trans I*, **80**, 1735 (1984).
97. Burrows, H.D., Cardoso, A.C., Formosinho, S.J., Miguel, M.D.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **81**, 49 (1985).
98. Pakalns, P., Lane, H.T., *Microchim. Acta*, 71, 259 (1979).
99. Formosinho, S.J., Miguel, M.D.G., *J. Chem. Soc, Faraday Trans I*, **81**, 1891 (1985).
100. Gaboriaud, R., Charbit, G., Dorion, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 2 (1984).
101. Mukerjee, P., Mysels, K. J., *National. Standard Reference Data, National Bureau of Standard (U.S.)*. NSRDS-NBS 36 (1971).

102. Katz, J.J., Seaborg, G.T., Morss, L.R., dans "The chemistry of the actinides elements", 2^{ème} édition, Chapman and Hall, New-York, 1986.
103. Moriyasu, M., Yokohama, Y., Ikeda, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2211 (1977).
104. Romanovskaya, G. I., Pogonin, V. I., Chibisov, A. K., *Zh. Prikladnoi Spektroskopii*, **33**, 850 (1980).
105. Moriyasu, M., Yokohama, Y., Ikeda, S., *J. Inorg. Nucl. Chim.*, **39**, 2205 (1977).
106. Matsushima, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6010, (1972).
107. Drummond, C. J., Grieser, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 281 (1989).
108. Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C., Lemordant, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 411 (1993).
109. Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C., Lemordant, D., *Appl. Spect.*, **47/12**, sous presse (1993).
110. Aihara, M., Mori, Y., Taketatsu, T., *Bul. Fac. Home Life Sci.*, **14**, 53 (1983).
111. Reid, J.C., Calvin, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2948 (1950).
112. Meisel, D., Mulac, W., Sullivan J.C., *Inorg. Chem.*, **20**, 12 (1981)
113. Yamamoto, Y., Tarumoto, T., Iwamoto, E., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 213 (1957).
114. Bunton, C. A., Ohmenzetter, K., Sepulveda, L., *J. Phys. Chem.*, **81**, 2000 (1977).
115. Quina, F. H., Politi, M. J., Cuccovia, I. M., Martins-Franchetti, S. M., Chaimovich, H., in "Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects" (K. L. Mittal and E. J. Fendler Eds), Vol. 2, p. 1125, Plenum, New York, 1982.
116. Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., *Am. J. Sci.*, **281**, 1249 (1981).
117. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", eighth edition, Supplement Volume A 6, p. 31-68, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
118. Tondre, C., Son, S-G., Hebrant, M., Scimin, P., Tecilla, P., *Langmuir*, **9**, 950 (1993)
119. Minero, C., Pelizzetti, E, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **37**, 319 (1992).
120. Dorion, F., Charbit, G., Gaboriaud, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 27 (1984).
121. Reiller, P., Lemordant, D., Moulin, C., Beaucaire, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 81.