
MCours.com

CHAPITRE 2

**Synthèse des connaissances sur les
adsorbants minéraux pour le Césium**

1. ETAT DE L'ART SUR LES ADSORBANTS MINÉRAUX UTILISÉS POUR LA DÉCONTAMINATION EN CÉSIUM

Dans cette partie, un état de l'art est fait sur les adsorbants minéraux utilisés pour la décontamination en Cs. Tout d'abord, nous présenterons les matériaux déjà connus et employés dans le cas de la décontamination du Cs en colonne qui sont les zéolithes naturelles et de synthèse ainsi que les silicotitanates. Un focus plus particulier est porté sur les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) car il s'agit des matériaux parmi les plus sélectifs du Cs et qu'ils entrent dans la composition des matériaux étudiés au cours de cette thèse.

1.1. Les adsorbants minéraux

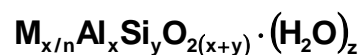
Pour comparer des adsorbants minéraux entre eux, notamment leur performance à extraire sélectivement un radioélément dans un effluent donné, il est nécessaire de connaître la valeur du coefficient de distribution dans cet effluent. Le coefficient de distribution K_d s'exprime en mL/g et est défini selon :

$$K_d = \frac{\text{Concentration du radioélément en phase solide } \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right)}{\text{Concentration du radioélément restant en phase liquide } \left(\frac{\text{mol}}{\text{mL}}\right)} \quad \text{Eq. 3}$$

Plus le K_d sera élevé, plus le matériau sera efficace.

1.1.1. Les Zéolithes naturelles et de synthèses

Les zéolithes (naturelles ou synthétiques) sont des minéraux microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. La formule générale des zéolithes est la suivante :



Où M est un cation de valence n, alcalin ou alcalino-terreux, externe au réseau solide de la zéolithe. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène. Le tétraèdre AlO_4 possède un atome d'aluminium de valence III positif (+3) et est entouré de 4 atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative. Le tétraèdre AlO_4 présente donc une charge négative excédentaire qui doit être contrebalancée par un cation. L'agencement particulier des tétraèdres conduit à la formation de cavités et de tunnels dans le réseau cristallin dont la taille est de l'ordre de la dizaine d'angströms (Voir Figure 8).

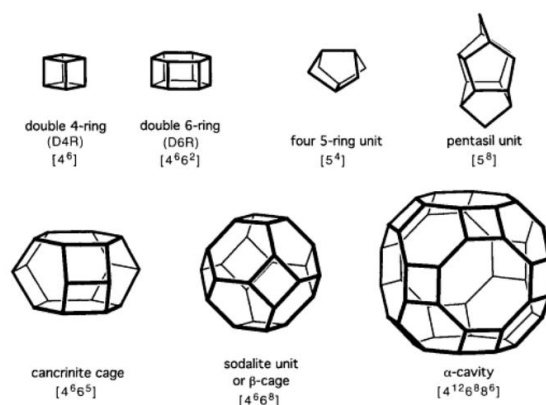


Figure 8 : Cages et tunnels que l'on peut retrouver dans les zéolithes [18]

Il existe des centaines de structure de type zéolithe comme par exemple les zéolithes de type A ou LTA (voir Figure 9), la clinoptilolite, la modernite, la chabazite, l'erionite ou la phillipsite [19].

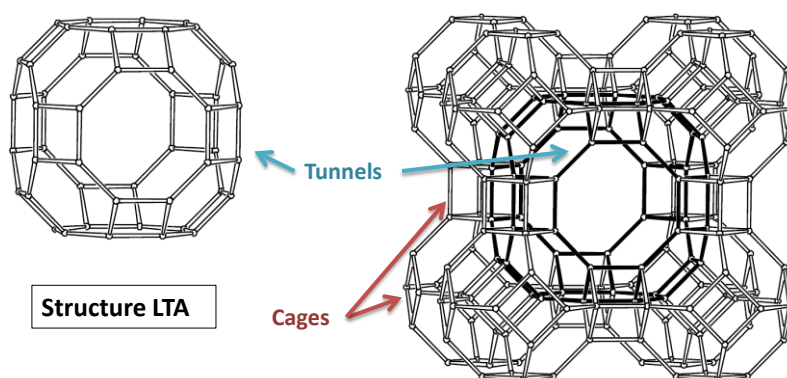


Figure 9 : Représentation de la structure zéolithique LTA

Les zéolithes se sont révélées efficaces pour le traitement des effluents radioactifs par des mécanismes d'échange d'ions [20-23]. En effet, leur cation M, faiblement lié au réseau cristallin est susceptible d'être substitué par les espèces à extraire de la phase liquide. Ces différentes zéolithes sont utilisées pour la décontamination de radioéléments tels que le strontium ou le césium. L'avantage de ces matériaux est la simplicité de mise en forme pour un emploi en colonne sous forme de bille ou plus difficilement sous forme monolithe (encore à l'étude à échelle laboratoire [24]). Il existe des sociétés tels que SOMEZ, KURION ou UOP qui commercialisent des zéolithes naturelles et de synthèses.

L'inconvénient des zéolithes réside dans le fait qu'elles sont très peu efficaces pour les effluents contenant de fortes concentrations en sels inactifs [25]. Les zéolithes sont également instables à pH>10 en raison de la dissolution de la structure aluminosilicatée.

• **Applications industrielles**

La zéolithe IE95 (zéolithe de type A, de synthèse) a fait l'objet de nombreuses études pour la décontamination d'effluents radioactifs. Elle est produite de manière industrielle et a déjà été utilisée pour des opérations de décontamination en colonne. Elle est commercialisée par la société UOP, qui propose aussi les zéolithes IONSIV R9150 et R9160, sélectives du césium dans des milieux faiblement acides ($4 < \text{pH} < 9$). Ces zéolithes sont dites sélectives pour le césium mais il s'avère que la présence d'alcalins ou d'alcalino terreux en solution entraîne un ordre de sélectivité selon : $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ (alcalins) et $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (alcalino terreux).

La zéolithe Herschelite commercialisée par KURION a également fait l'objet de tests dans le cas de la décontamination de l'eau de mer du port de FUKUSHIMA [26, 27]. Des K_d de l'ordre de 10^3 mL/g ont été obtenus pour une décontamination de traces de Cs dans de l'eau de mer.

Les zéolithes naturelles ont également fait l'objet d'applications industrielles. La société ASAMER commercialise de la clinoptilolite avec des granulométries différentes sous le nom de Lithosoil. Le produit commercialisé présente la particularité de contenir, selon la mine d'où il provient, entre 90 et 95 % de clinoptilolite.

Le Tableau 4 regroupe quelques résultats des performances de ces zéolithes naturelles ou de synthèses dans l'eau de mer.

Tableau 4 : Résultats d'essais en batch menés sur des zéolithes naturelles et de synthèse dans l'eau de mer [28]

Zéolithes	Conditions d'essais	Efficacité pour le Cs
Clinoptilolite	Eau de mer, $[\text{Cs}]_i = 1.05$ mmol/L	$K_{d,\text{Cs}} = 117$ mL/g
Mordenite		$K_{d,\text{Cs}} = 389$ mL/g
IE95		$K_{d,\text{Cs}} = 269$ mL/g
Herschelite	Eau de mer, $[\text{Cs}]_i = 1.50 \times 10^{-2}$ mmol/L	$K_{d,\text{Cs}} = 1000$ mL/g

Ces résultats montrent en effet la perte d'efficacité des zéolithes naturelles ou industrielles pour des effluents à forte salinité puisque des K_d du Cs en eau de mer sont de l'ordre de 10^2 mL/g (contre 10^4 mL/g dans de l'eau pure [27]). Il est à noter que ces mesures ont été réalisées dans des milieux contenant une concentration en Cs relativement élevée par rapport à ce qui est réellement détecté dans les effluents liquides FA-MA ($[\text{Cs}] \cong 10^{-7}$ mol/L). Cela peut entraîner une valeur de $K_{d,\text{Cs}}$ plus basse que ce qui serait mesurée lorsque le Cs est à l'état de trace.

1.1.2. Les Silicotitanates

La structure du Silicotitanate a été déterminée par Clearfield et al. [29] et est reportée sur la Figure 10 suivante.

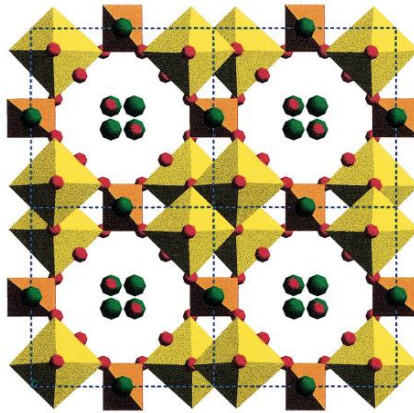


Figure 10 : Structure du silicotitanate de sodium [29]

Sur la Figure 10, les octaèdres de TiO_6 sont représentés en jaune et sont liés aux octaèdres de silicate (en orange) par des ions oxygène en rouge. Dans les tunnels se situent les cations Na^+ (en vert) et les molécules d'eau (en rouge).

La sorption d'un radioélément tel que le Cs^+ se fait majoritairement par échange d'ions entre le Na^+ situé dans les tunnels.

La société UOP fabrique et commercialise des silicotitanates sous le nom CST (ou IE-911). Ces matériaux sont des cristaux de silicotitanate de sodium, de formule $Na_2O, SiO_2, TiO_2 +$ « trade secret oxides ».

- **Applications industrielles**

L'échangeur CST est commercialisé sous forme de poudre ou de grain. Il possède une bonne résistance mécanique, chimique, et radiologique. Les CST sont utilisables pour décontaminer simultanément en césium et en strontium des effluents radioactifs, même fortement salin. Leur bonne tenue chimique permet une utilisation de ces matériaux sur toute la gamme de pH. Cependant, l'augmentation du pH diminue considérablement l'efficacité vis-à-vis du césium contrairement au Sr qui tend à mieux être retenu lorsque le pH est plus basique. Le Tableau 5 regroupe quelques résultats significatifs montrant la performance des CST dans le cas d'effluent fortement salin.

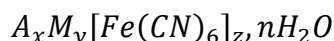
Tableau 5 : Résultats d'essais batch menés sur les silicotitanates UOP en eau de mer [28]

CST	Conditions d'essais	Efficacité pour le Cs
Acid CST (prétraitement acide)	Eau de mer, [Cs] _i =1.05 mmol/L	$K_{d,Cs}=4.0 \times 10^4$ mL/g
Base CTS (prétraitement basique)		$K_{d,Cs}=4.6 \times 10^4$ mL/g

Ces produits ont déjà été utilisés pour les usines de Three Mile Island, Savannah River Plant, West Valley, Handford et plus récemment, ils ont été choisis pour la décontamination des effluents de Fukushima Dai-Ichi en colonne pour l'installation SARRY.

1.2. Les adsorbants sélectifs du Cs: les Analogues de Bleu de Prusse (ABP)

Les hexacyanoferrates font partis de la grande famille des analogues de Bleu de Prusse. Les ABP peuvent être représentés par la formule générale suivante :



Avec : A : un cation monovalent de type K^+ , Na^+ , NH_4^+ ,...

M : un métal de transition bivalent de type Ni, Co, Cu, Fe, Zn,...

x,y et z: les coefficients stœchiométriques,

n : le nombre de molécule d'eau.

Cette composition générale regroupe deux grandes familles de matériaux cyano-pontés :

- Les ferrocyanures $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ avec le fer au degré d'oxydation II
- Les ferricyanures $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ avec le fer au degré d'oxydation III

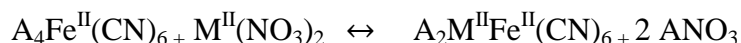
La composition chimique ainsi que la taille des particules obtenues sont directement liées aux conditions de synthèse. Ces deux paramètres fixent les propriétés de sorption du matériau. Depuis plusieurs années, les ferrocyanures font l'objet d'études et d'applications industrielles dans le cas de la décontamination en césium radioactif présent dans les effluents nucléaires. C'est le cas du PPFenNi utilisé dans les stations de traitement des effluents de Marcoule, La Hague et dans le procédé Actiflo-Rad. Plusieurs études comparatives entre ferro et ferricyanures ont mis en évidence de meilleures capacités de sorption en présence de ferrocyanures, c'est-à-dire lorsque le fer est au degré d'oxydation +II [30, 31]. En effet, dans sa thèse. S. Ayrault compare des ferricyanures de cuivre avec des ferrocyanures de cuivre

[30]. Il apparaît alors que la quantité de Cs sorbé, dans le cas du ferricyanure, est nettement inférieure à celle observée dans le cas du ferrocyanure.

Dans la suite de cette partie, seule la synthèse et les propriétés d'échangeur ionique des ferrocyanures seront présentées étant donné que les matériaux étudiés sont composés de ferrocyanures. Des comparaisons ponctuelles avec les ferricyanures seront néanmoins faites.

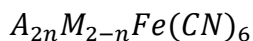
1.2.1. Préparation et structure chimique

P. Haas [32] présente les différentes voies de synthèse de ferrocyanures massifs ainsi que les propriétés physico-chimiques de ces différents matériaux. La méthode de synthèse est similaire à celle des ferricyanures. Il s'agit de la précipitation d'un sel de ferrocyanure soluble avec un sel de métal soluble également. Le sel de ferrocyanure utilisé a pour formule $A_4Fe^{II}(CN)_6$ (dans le cas des ferricyanures, il s'agit de sel de ferricyanure de type $A_3Fe^{III}(CN)_6$ [33]), le sel métallique peut être soit un nitrate $M^{II}(NO_3)_2$ [34-38], soit un sulfate $M^{II}SO_4$ [39-41] soit un chlorure $M^{II}Cl_2$ [42]. La réaction chimique de formation d'un ferrocyanure stœchiométrique est représentée ci-après :



Lorsque le ratio $M^{2+}/Fe(CN)_6^{4-}$ est inférieur à 2, la balance de charge devient négative et pour compenser cela, les ions alcalins A^+ viennent se positionner dans le solide.

D'une manière générale, la formule chimique d'un ferrocyanure est la suivante :



Avec A un cation monovalent, et M un métal de transition bivalent et n pouvant prendre des valeurs comprises entre 0 et 2.

Les ferrocyanures précipités en solution forment une suspension de type colloïdale dans laquelle les cristallites, de taille nanométrique (8-40 nm), sont amassées en agrégats plus gros (1-200 μm). Une photo MEB d'un agrégat obtenu dans le cas de ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ est reporté sur la Figure 11.

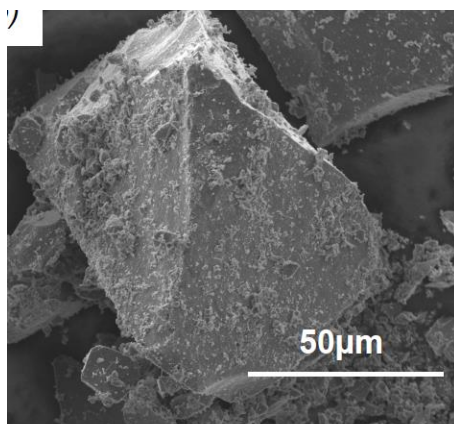


Figure 11 : Photo MEB d'un ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ [31]

Quelques définitions de langage :

- Un ferrocyanure dit « **mixte stœchiométrique** » équivaut $n = 1$,
- Un ferrocyanure dit « **mixte non-stœchiométrique** » équivaut à $n \neq 1$.

La plupart des ferrocyanures ont une structure de type cubique [43] ou cubique faces centrées [44-46] mais on peut trouver dans la littérature également des structures rhombique [47] rhomboédrique [48] ou trigonale [48]. Une représentation d'une structure cristalline type cubique d'un ferro et ferricyanure est reportée sur la Figure 12. Dans le cas d'un ferrocyanure mixte stœchiométrique ($A_2M^{II}Fe^{II}(CN)_6$ Figure 12-A), les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et M^{2+} forment le réseau cristallin tandis que les ions A^+ se situent au centre des mailles cubiques compensant la charge négative. Le paramètre de maille vaut généralement entre 10,1 et 10,36 Å. Pour un ferrocyanure mixte non-stœchiométrique, la quantité d'alcalin n'est pas suffisante pour contrebalancer la charge négative ce qui explique parfois la présence d'ions métalliques M^{2+} également au centre des mailles. Dans le cas de ferricyanure de type cubique face centrée, la répartition des ions alcalins dans le centre des mailles cubiques entraîne la présence de lacunes du fait de la charge +III portée par le Fe (Figure 12-B). Il y a donc moitié moins d'alcalins échangeables dans le cas du ferricyanure.

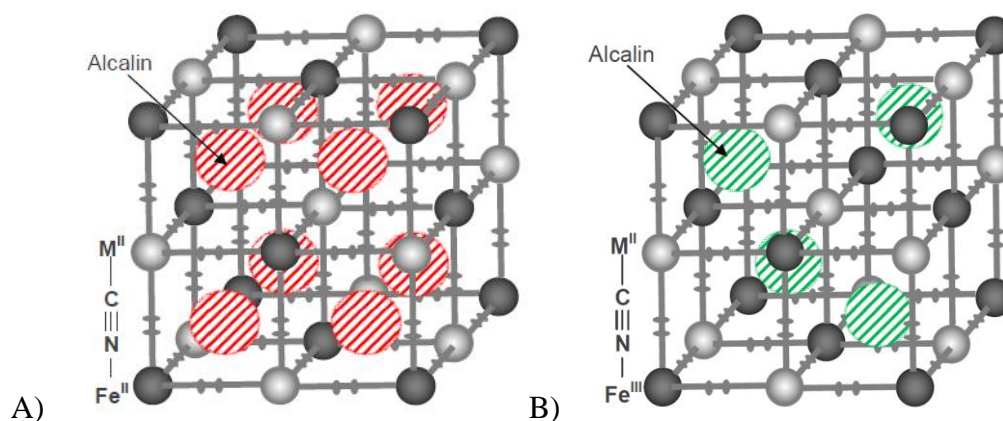


Figure 12 : A) Structure cristalline d'un ferrocyanure type $A_2M^{II}Fe^{II}(CN)_6$. B) Structure cristalline d'un ferricyanure type $AM^{II}Fe^{III}(CN)_6$

1.2.2. Capacité d'échange d'ions

Pour mieux discerner les ions échangeables des ions du réseau cristallin, Letho [49], puis Mimura [36], proposent une formule générale de type $A_{2-x}M_{x/2}[MFe(CN)_6]$ permettant ainsi de quantifier la capacité d'échange cationique (CEC) théorique avec les ions A^+ et M^{2+} . Ce sont ces ions présents au centre des mailles qui sont capables d'échange ionique avec le césium. La CEC théorique s'exprime alors :

$$CEC_{théo} = \frac{1}{M_{\text{Ferrocyanure}}} \cdot \left((2-x) + 2 \times \frac{x}{2} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Avec $CEC_{théo}$ en eq/g et $M_{\text{Ferrocyanure}}$ la masse molaire du ferrocyanure en g/mol.

1.2.3. Les ferrocyanures massifs

- **Ferrocyanure K/Ni**

Mimura et al. ont étudié une série de ferrocyanures K/Ni non stœchiométriques de formule $K_{2-x}Ni_{x/2}[NiFe(CN)_6]$ en faisant varier le ratio Ni/Fe lors de la synthèse [38]. J. Flouret [5], dans sa thèse, a étudié le précipité préformé de ferrocyanure de nickel (PPFeNi) de formule chimique $K_{1.6}Ni_{0.2}[NiFe(CN)_6]$. Les formules chimiques des matériaux obtenus sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition des ferrocyanures mixte K/Ni obtenus par Mimura et al. ([38]) et J. Flouret ([5]) et les CEC théoriques calculées à partir de la formule (Eq. 4)

Ni/Fe (ratio de mélange)	Composition	CEC _{théo} (meq/g)
0.1	$K_{1.94}Ni_{0.03}[NiFe(CN)_6]$	5.74
0.5	$K_{1.95}Ni_{0.025}[NiFe(CN)_6]$	5.74
1.0	$K_{1.90}Ni_{0.05}[NiFe(CN)_6]$	5.74
1.29 [5]	$K_{1.6}Ni_{0.2}[NiFe(CN)_6]$	5.80
1.43	$K_{1.32}Ni_{0.34}[NiFe(CN)_6]$	5.85
3.33	$K_{1.15}Ni_{0.43}[NiFe(CN)_6]$	5.89
4.0	$K_{1.15}Ni_{0.43}[NiFe(CN)_6]$	5.89
5.0	$K_{1.08}Ni_{0.46}[NiFe(CN)_6]$	5.89
48	$K_{0.86}Ni_{0.57}[NiFe(CN)_6]$	5.92
100	$K_{0.80}Ni_{0.60}[NiFe(CN)_6]$	5.93

Les CEC théoriques ont été calculées à partir des quantités de K^+ et Ni^{2+} disponibles pour un échange d'ions selon l'Eq. 4. La CEC théorique tend à diminuer avec le ratio K/Fe qui augmente. Les analyses DRX de ces composés indiquent une structure de type cubique faces centrées avec un paramètre de maille variant entre 10.2 et 10.0 Å. Des isothermes de sorption du Cs^+ sur ces matériaux ont permis de calculer des capacités de sorption maximales expérimentales (Q_{max}). Les résultats sont reportés sur la Figure 13 par la représentation de Q_{max} en fonction du ratio K/Fe. La capacité maximale expérimentale de sorption varie très peu en fonction du ratio K/Fe et est comprise entre 1.0 et 1.5 meq/g. Ces capacités expérimentales représentent en moyenne 20% des CEC théoriques.

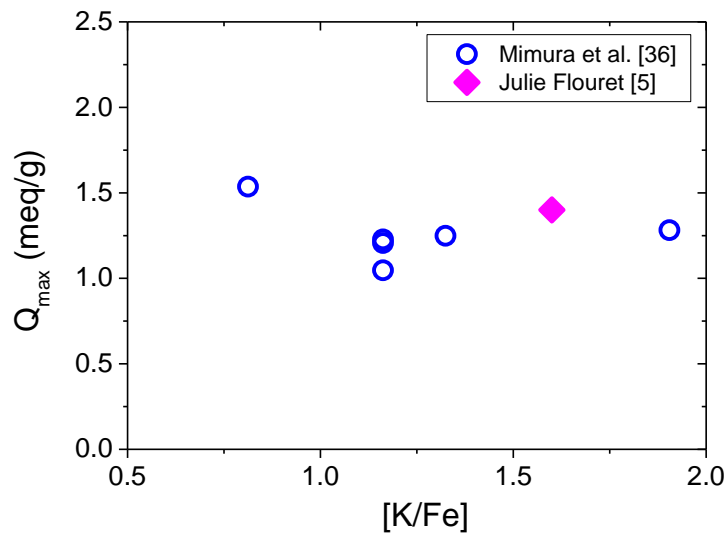


Figure 13 : Capacités de sorption expérimentales du Cs^+ pour différents ratio K/Fe [5, 38]

Dans la thèse de C. Delchet, plusieurs lots de ferrocyanures K/Ni ont été synthétisés. La composition chimique moyenne de tous ces lots est $K_{1.10}Ni_{1.36}Fe(CN)_6$ [31]. D'un point de vue structurale, le ferrocyanure K/Ni obtenu possède une structure cubique face centrée dont le paramètre de maille a été évalué à 10.11 Å. Des analyses DRX effectuées avant et après sorption de Cs ont montré qu'il n'y a pas de modification structurale du matériau, confirmant les résultats similaires rapportés par l'équipe de Loos-Neskovic [45].

Les cinétiques de sorption obtenues par C. Delchet montrent bien l'échange d'ions qui a lieu entre le K^+ ou le Ni^{2+} , également présent dans le réseau cristallin, et le Cs^+ . Le bilan de charges effectué sur tous les points conduit à $[K^+]_{solution} + 2 \times [Ni^{2+}]_{solution} = [Cs^+]_{solide}$ avec les concentrations exprimées en mmol/L. Ces cinétiques sont rapides, de l'ordre de 4 heures pour atteindre l'équilibre thermodynamique (palier de sorption sur la courbe de la Figure 14). Des études complémentaires ont montré que l'étape limitante dans ce processus de sorption est la diffusion des ions dans le matériau.

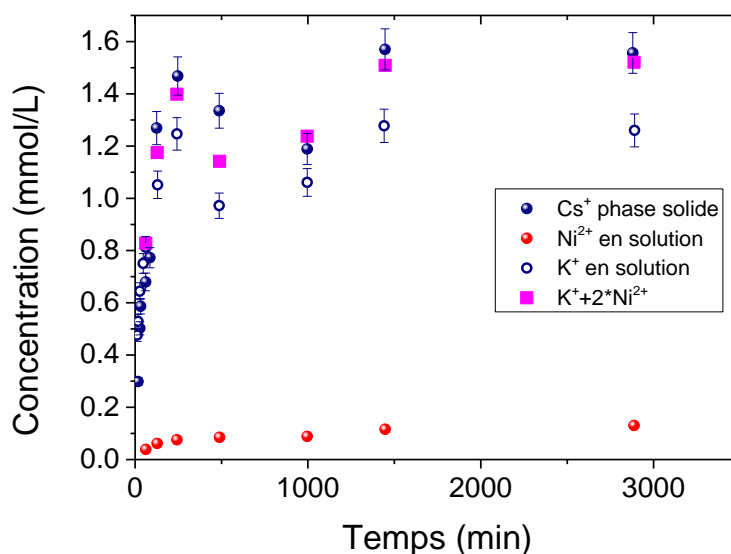


Figure 14 : Cinétiques de sorption réalisées sur un ferrocyanure K/Ni sur 2 jours avec un ratio m/V = 1 g/L en solide et pour une concentration initiale en Cs⁺ = 5 mmol/L dans de l'eau pure [31]

• Ferrocyanure K/Cu

Les ferrocyanures K/Cu ont été étudiés par l'équipe de Loos-Neskovic et al. [50] Ils ont synthétisé des ferrocyanures stœchiométriques $K_2CuFe(CN)_6$ selon une méthode dite de « croissance locale » [51]. Le but de cette étape est d'obtenir des particules de ferrocyanure de taille optimisée pour un emploi en colonne. Cette méthode conduit à la formation de ferrocyanures K/Cu de structure cristalline de type triclinique P-1 comme représentée sur la Figure 15.

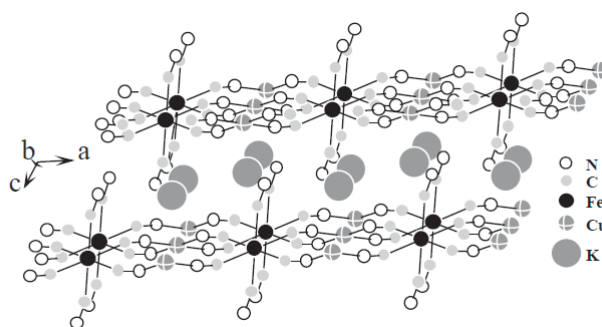


Figure 15 : Schéma de la structure triclinique P-1 du $K_2CuFe(CN)_6$ obtenu par Loos-Neskovic et al. [50]

Ces ferrocyanures stœchiométriques ainsi obtenus captent le Cs⁺ selon 1 cation K⁺ relargué pour 1 cation Cs⁺ capté. Cependant, cette quantité échangée de l'ordre de 0.40 eq/mol Fe reste faible par rapport à la quantité théorique de K⁺ échangeables (2.0 eq/mol Fe) soit environ 20% de la CEC théorique. Cet écart peut être attribué au fait que les ferrocyanures ainsi formés sont sous forme agglomérée, réduisant la surface spécifique de l'échange.

C. Delchet, dans sa thèse, synthétise un ferrocyanure K/Cu selon le même protocole utilisé pour le ferrocyanure K/Ni à savoir : le mélange d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ avec du sulfate

de cuivre CuSO_4 pour un ratio $\text{Cu/Fe}=1.2$. Les nanoparticules de ferrocyanure non stœchiométrique de formule chimique $\text{K}_{0.95}\text{Cu}_{1.55}\text{Fe}(\text{CN})_6$ [31] ont été obtenues dans ces conditions. Dans ce cas présent, Loos-Neskovic et al. [50] rapportent que la structure d'un tel ferrocyanure est de forme cubique faces centrées du fait de la présence $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. La réalisation des cinétiques de sorption a montré que l'équilibre de sorption est atteint rapidement au bout de 4 heures. La CEC théorique d'un tel ferrocyanure a été calculée à 3.26 mmol/g. Ceci s'explique par le fait que le ferrocyanure se présente dans ce cas sous forme de nanoparticules, offrant ainsi une meilleure surface spécifique d'échange.

L'isotherme de sorption réalisée sur ce lot avec de l'eau pure est représentée en Figure 16. Aucune trace de Cu^{2+} n'a été détectée en solution. La capacité maximale de sorption dans ces conditions est de 3.0 mmol/g et la quantité de K^+ relargué est de 2.8 mmol/g. En prenant compte des incertitudes expérimentales, l'échange d'ions est dû exclusivement à un 1 K^+ pour 1 Cs^+ . La CEC théorique est quasiment atteinte ($Q_{\text{max}}=3.0 \text{ mmol/g}$ et $\text{CEC}_{\text{théo}}=3.26 \text{ mmol/g}$).

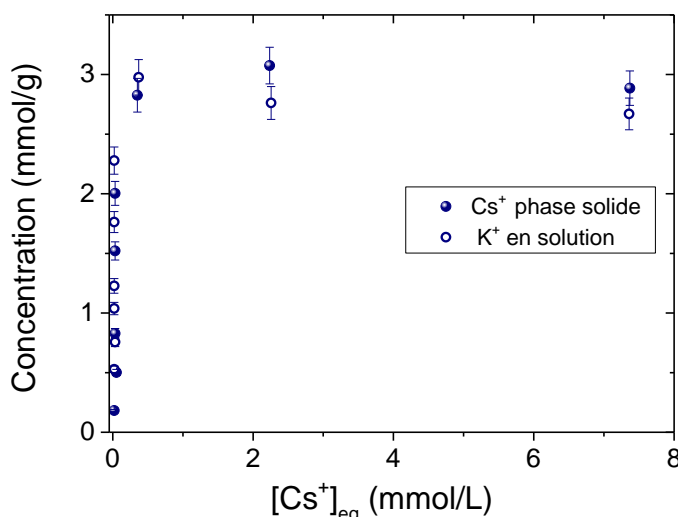


Figure 16 : Isotherme de sorption du ferrocyanure K/Cu de C. Delchet réalisée dans de l'eau pure, $m/V = 1\text{g/L}$ et $[\text{Cs}^+]_i = 0$ à 10 mmol/L [31]

• **Performances des ferrocyanures K/Ni et K/Cu dans des milieux complexes**

Mimura et al. ont étudié l'effet de la présence de cations compétiteurs sur la sorption du Cs en milieu radioactif (en présence de concentrations traces en ^{134}Cs) sur un ferrocyanure K/Ni stœchiométrique $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ [36]. Les cations tels que Na^+ , K^+ , NH_4^+ et Ca^{2+} ont été étudiés séparément en utilisant des concentrations variant de 10^{-4} à 5 mol/L . Dans ce cas précis, c'est la mesure du coefficient de distribution, $K_{d,\text{Cs}}$, qu'il faut suivre. Le $K_{d,\text{Cs}}$ est le ratio entre le Cs capté dans le solide et le Cs restant en solution à l'équilibre moyennant le facteur multiplicatif V/m pour exprimer le K_d en mL/g (voir Eq. 5).

$$K_{d,\text{Cs}} = \frac{[\text{Cs}]}{[\text{Cs}]_{\text{eq}}} \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq. 5}$$

En présence de concentrations traces en Cs, le K_d est constant. Si une espèce compétitrice est ajoutée à la solution, alors cette valeur tendra à diminuer plus ou moins selon l'effet compétitif de l'espèce.

Les résultats de Mimura et al. ont montrés que les cations Na^+ et Ca^{2+} avaient peu, voire pas du tout, d'effet compétitif avec le Cs^+ . En effet, les valeurs de K_d obtenues restent supérieures à 10^5 mL/g. En revanche, l'ajout de NH_4^+ ou de K^+ en solution perturbe la sorption du Cs^+ et tend à faire diminuer la valeur de K_d . Ces résultats sont reportés sur la Figure 17.

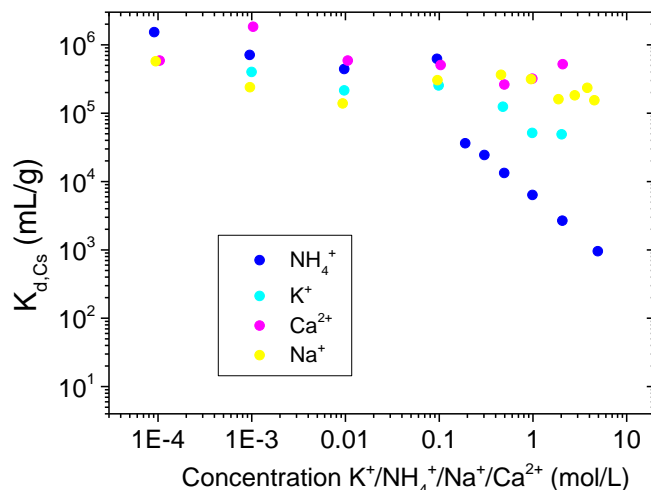


Figure 17 : Effets compétitifs des ions K^+ , NH_4^+ , Na^+ et Ca^{2+} sur un ferrocyanure $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ réalisés avec une concentration trace en ^{134}Cs (7.5×10^{-5} mol/L) et un ratio m/V = 10 g/L [36]

L'effet du pH de la solution a également été étudié par Mimura et al. [36]. Aux pH acides, $\text{pH} < 3$, le $K_{d,\text{Cs}}$ diminue et devient inférieur à 10^5 mL/g. En revanche, la sorption du Cs est meilleure pour des pH basiques de l'ordre de 9 ($K_{d,\text{Cs}}$ supérieur à 10^5 mL/g). Mimura et al. expliquent ce résultat comme étant l'effet de la compétition des protons aux pH acides, cet effet étant beaucoup moins marqué aux pH basiques.

Lee et al. [52] ont mis en évidence l'effet compétitif de la présence de Mg^{2+} en solution sur un ferrocyanure mixte $\text{KCu}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Ils ont observé que la capacité maximale d'un tel composé était proche de la CEC théorique ($\text{CEC}_{\text{théo}} = 2.63$ mmol/g et $Q_{\text{max}} = 2.25$ mmol/g). Cependant, en présence de Mg^{2+} (sous forme nitrate) à une concentration de 0.82 mol/L, la capacité maximale expérimentale diminue et vaut 2.04 mmol/g. Les auteurs concluent alors que les ions Mg^{2+} ont occupés une partie des sites disponibles à la place du Cs^+ . Différents essais de sorption dans différents milieux ont également été menés par ces mêmes auteurs en présence de traces de ^{133}Cs . Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. Ces résultats mettent en évidence la performance du ferrocyanure dans des solutions fortement salines (solution B) avec un K_d de 1.1×10^5 mL/g et de l'effet compétitif des protons par la mesure du pH initial et final (c'est-à-dire après l'incorporation du Cs^+). Une perte de masse de l'ordre de 7 à 20% a été observée pour les solutions à $\text{pH} < 3$. Les auteurs expliquent l'instabilité du ferrocyanure dans ces conditions extrêmes par une dégradation du réseau cristallin. Loos-Neskovic et al.

[50] apportent une explication complémentaire à ce phénomène par des mesures Infra-Rouge et DRX d'un ferrocyanure K/Cu en solution acide (HNO₃ 0.1 M). Ils ont mis en évidence une oxydation du fer au degré d'oxydation +III et une destruction suivie d'une restructuration du réseau cristallin. La compréhension de l'échange d'ions aux pH < 3 est complexe. Loos-Neskovic et al. concluent que le processus d'échange d'ions dans ces conditions acides est dû à la décomposition et à une précipitation de phase du réseau cristallin mais également par un échange H⁺/Cs⁺.

Tableau 7 : Mesures de K_d dans différentes solutions pour un ferrocyanure mixte K/Cu ([Cs]_i = 3.8x10⁻⁶ mol/L, m/V=2.5 g/L) [52]

Solution	A	B	C	D	Effet combiné			H
	Fe(NO ₃) ₃ 0.018 M	NaNO ₃ 5 M	Mg(NO ₃) ₂ 0.82 M	HNO ₃ 0.2 M	A+D	B+D	A+B+D	Eau pure
K _d (mL/g)	9.6×10 ⁴	1.1×10 ⁵	9.7×10 ⁴	1.7×10 ⁵	7.7×10 ⁴	5.9×10 ³	3.2×10 ³	5.8×10 ⁴
pH initial	2.28	4.22	5.20	0.90	0.88	0.40	0.35	6.40
pH final	2.28	7.32	6.98	0.90	0.88	0.40	0.35	8.52

La capacité d'échange d'ions d'un ferrocyanure dépend très fortement de sa composition mais également des conditions opératoires qui ont été mises en œuvre pour effectuer les mesures de sorption. C'est pourquoi, une comparaison directe entre tous ces résultats ne serait pas pertinente. L'effet de la présence de cations compétiteurs sur la sorption du Cs⁺ reste néanmoins commun à tous ces ferrocyanures.

Les ferrocyanures massifs sont constitués de cristallites, de taille nanométrique (8-40 nm) amassées en agrégats plus gros. Sous forme agglomérée, il est alors possible d'obtenir des ferrocyanures de taille micrométrique. Cependant, cette forme reste inexploitable pour une application en colonne. C'est pourquoi le paragraphe qui suit présente une mise en forme des ferrocyanures sur support poreux pour un emploi en colonne.

1.3. Les ABP supportés pour un emploi en colonne

La sorption du césium à partir d'ABP supportés est étudiée depuis les années 60. De nombreuses matrices solides ont été utilisées comme supports, c'est le cas des résines organiques [53-55], des supports de silices [56-58], des supports métal-oxyde [59, 60], des zéolithes[61, 62], des fibres de verre[63], de la biomasse [64-67] et du carbone [68, 69]. Dans cette section, nous présenterons plus spécifiquement les deux matériaux étudiés dans cette thèse, à savoir le T35 et le S202.

1.3.1. Termoxid 35

Le T35 est un adsorbant minéral commercial de forme sphérique et de taille moyenne de 630 µm. Cet adsorbant est composé d'un ferrocyanure mixte K/Ni imprégné sur une matrice

Zr(OH)₄. Le T35 a été développé dans le but de disposer d'un matériau minéral, sélectif du césium, et capable de résister aux variations de pH des effluents radioactifs, souvent très basiques (pH>8) et contenant de fortes concentrations en sels. Le T35 est obtenu par une voie sol-gel [60] ce qui lui confère une très bonne résistance mécanique. Les propriétés physico-chimiques du T35 sont regroupées dans le Tableau 8. La taille des grains de T35 et sa bonne résistance mécanique permettent une utilisation en colonne optimale.

Sharygin et al. [10] ont montré que la structure du ferrocyanure K/Ni ainsi formé était cubique à face centrée. Les ions [Fe(CN)₆]⁴⁻ et Ni²⁺ forment le réseau cristallin tandis que les ions K⁺ se situent dans les centres des mailles cubiques, compensant la charge négative.

Les cristaux de ferrocyanure de K/Ni ont une taille d'environ 54 Å et sont dispersés dans les pores de l'oxyde de zirconium. Des mesures complémentaires (ATG et BET) ont permis de déterminer le volume poreux du T35 à environ 0,35-0,40 cm³/g [10].

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques principales du T35 [10]

TERMOXID 35	
Apparence	Granulés sphériques de couleur vert foncé
Composition	(%mass)
<ul style="list-style-type: none"> • Oxyde de Zirconium • Eau • Ferrocyanure de nickel/potassium 	<p>32-35</p> <p>37-40</p> <p>25-31</p>
Taille des grains (mm)	0,4-1
Fraction efficace (%mass)	> 97%
Masse volumique (kg/L)	1,07-1,11
Capacité d'échange à pH=6,5-7 (mol/kg)	0,45-0,55

• **Performances en batch**

Sharygin et al. [10] ont effectué des mesures de sorption du ¹³³Cs apporté par du chlorure de césium (CsCl) dans une gamme de concentration allant de 0.01 à 2 mmol/L et en présence de ¹³⁷Cs. Un sel de fond a été ajouté (0.10 <[NaCl]< 2 mol/L) et le pH, variant entre 6 et 10, a été fixé avec une solution tampon de borate. La concentration en solide dans le batch est de 2,5 g/L. Le temps de contact est de 20 jours au cours desquels la suspension est agitée périodiquement à 25°C. Quelques résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 18 et la Figure 19.

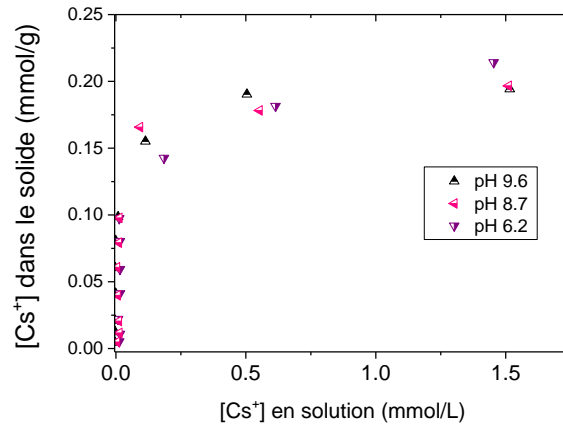


Figure 18 : Isothermes de sorption du Cs sur le T35 en présence de 1 mol/L de NaCl et à différents pH

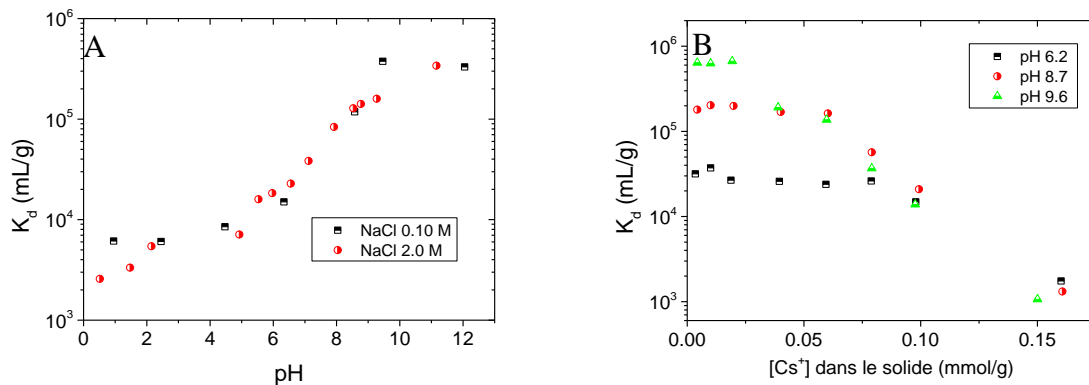


Figure 19 : A- Evolution du K_d en fonction du pH et différentes concentrations en NaCl. B- Evolution du K_d en fonction de la concentration en Cs dans le solide pour différents pH

Ces travaux, ajoutés aux travaux de Sharygin et al. (2003) [70], ont conduit aux conclusions suivantes :

- La capacité de sorption est maximale pour $7,5 < \text{pH} < 11$ et est d'environ 0,20 mmol/g ;
- La sorption du Cs est irréversible ;
- La présence de cations en compétition influe sur les capacités de sorption selon l'ordre suivant : $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$;
- Influence du proton sur les performances de sorption (K_d diminue quand le pH diminue).

• Performances en colonne

Des études de décontamination sur colonne garnie de T35 ont été menées par Sharigyn et al. [71]. Deux types d'effluent ont été testés :

- Un effluent de composition complexe (forte salinité $[\text{Na}^+] > 10 \text{ g/L}$ et $\text{pH}=11,3$) et dont la radioactivité est due à 98% à la présence de ^{137}Cs . Cet effluent a circulé le long de la colonne à un débit de 10 volumes de lit par heure. Le facteur de décontamination

(FD) moyen du ^{137}Cs a été de 807 ($FD = \frac{\text{activité initiale en Cs}}{\text{activité finale}}$) pour 3300 volumes de colonne passés.

- Un effluent contenant des composés boratés tels que BO_3 à 31,58 g/L et de salinité équivalente à 180 g/L à pH=10,2, et contenant d'autres espèces radioactives telles que le ^{60}Co et ^{54}Mn . Le débit de circulation a été fixé à 4-4,8 volumes de lit par heure. Au bout de 720 volumes de colonne, l'activité est passée de 140.10^4 à $7,4.10^4$ Bq/L. L'activité résiduelle est due principalement à la présence du cobalt, non retenu par le T35.

Ces deux essais ont permis d'affirmer que le T35 possède une bonne résistance mécanique et permet une bonne utilisation en colonne. Le fabricant préconise un débit de traitement compris entre 10 et 30 volumes de lit par heure. De plus, au cours de la décontamination, aucune dégradation radiochimique du T35 n'a été constatée.

Ces résultats sur le T35 permettent de conclure sur la qualité du matériau et son efficacité lors de l'emploi en colonne. Cependant, aucune information concernant le phénomène d'échange d'ions n'est détaillée. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés d'échange d'ions pour pouvoir modéliser la sorption du césium sur ce matériau.

1.3.2. Sorbmatech 202

Ce matériau a été développé au laboratoire. Le S202 est un matériau hybride à base de nanoparticules de ferrocyanure mixtes potassium/cuivre immobilisées sur une matrice silice poreuse. L'élaboration de ce type de matériau est née dans les années 90 avec notamment Loos-Neskovic et al. [57] qui proposent de recouvrir la surface d'une silice avec un composé polymère (polyéthylèneimine PEI) avant l'imprégnation de ferrocyanure. Cette procédure permet de protéger la surface de la silice des réactions chimiques éventuelles et favorise la reproductibilité de la synthèse. La deuxième étape consiste à faire croître des nanoparticules de ferrocyanure K/Cu dans le réseau poreux de la silice. Le schéma de la Figure 20 représente les différentes étapes de synthèse du S202.

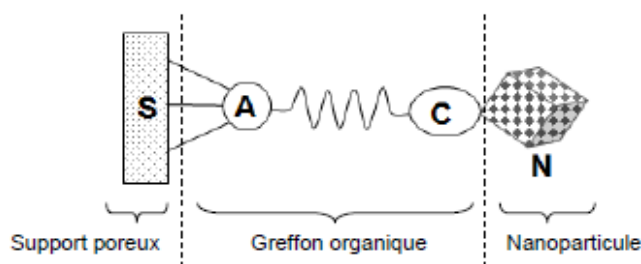


Figure 20 : Structure du S202 [31]

S : Support poreux

A : Point d'Ancrage du greffon organique

C : Complexe permettant ensuite la croissance des nanoparticules

N : Nanoparticule de ferrocyanure

Les études sur la synthèse d'ABP supportés se sont poursuivies notamment avec le travail de thèse de C. Delchet [31, 72]. Dans cette thèse, des nano-hybrides de ferricyanures ont été synthétisés sur différents supports basés sur de la silice : une silice méso-structurée type SBA-15 [73] et des billes de verre poreux. Ce choix de support provient de la forte réactivité de surface de la silice. En effet, la silice est constituée de groupements silane (Si-O-Si) et de groupement silanol en surface (Si-OH). Ces derniers sont sources d'interactions et de réactions chimiques (greffage) entre la surface de la silice et des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. De plus, les composés de silice sont compatibles avec les filières de conditionnement des déchets radioactifs et plus particulièrement le procédé de vitrification.

• **Comparaison ABP massifs et ABP supportés**

Dans sa thèse, C. Delchet compare des ferricyanures massifs types $M_3[Fe(CN)_6]_2$ (M étant du cobalt du nickel ou du cuivre) avec ces mêmes ferricyanures imprégnés dans des billes de verre mésoporeuses notées PG. Ces billes de verre de taille micrométrique (200-500 μ m) ont été fournies par le fabricant Vitrabio. Un tableau comparatif des taux d'incorporation de nanoparticules est reporté ci-dessous (Tableau 9).

Tableau 9 : Comparaison du taux d'incorporation des différents ferricyanures imprégnés sur une même matrice PG-py²

Ferricyanure@PG	CuFC@PG-py	CoFC@PG-py	NiFC@PG-py
Quantité de nanoparticules (%mass)	6.2	2.6	6.1
Q _{max} (mmol/(g de nanoparticules))	1.93	1.05	1.07

La quantité de nanoparticules évolue selon $Co < Ni \leq Cu$, respectant l'ordre d'électronégativité. En effet, le cuivre plus électronégatif que le nickel et que le cobalt sera plus susceptible d'attirer les électrons du doublet non liant de l'azote présent sur le greffon – pyridine. Par conséquent, la formation de la liaison chimique serait plus favorable entre le cuivre et l'azote impliquant alors la croissance d'un plus grand nombre de nanoparticules.

C. Delchet compare également de manière qualitative les cinétiques de sorption obtenues pour un massif CoFC et un hybride CoFC@PG-py. Il apparaît alors que la cinétique est nettement plus rapide (de l'ordre de quelques heures) dans le cas du matériau hybride que pour le matériau massif (4 jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique). Ceci est dû notamment à la disparition de l'étape de diffusion dans le matériau retardant la cinétique dans le cas des matériaux massifs.

Concernant les performances de sorption de ces matériaux hybrides, il s'avère que la présence des ABP sous forme de nanoparticules améliore nettement les capacités de sorption. En effet, comme le montre la Figure 21, la capacité maximale de sorption obtenue dans le cas de

² PG-py : Les billes de verre ont été fonctionnalisées avec un greffon pyridine

CoFC@PG-py ramené par gramme de nanoparticules est significativement bien supérieure à celle obtenue pour le matériau massif.

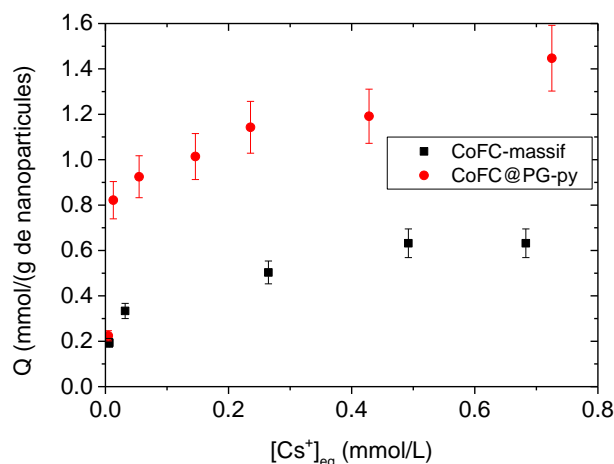


Figure 21 : Isothermes CoFC-massif et CoFC@PG-py réalisées avec un ratio m/V = 0.5 g/L pour différentes concentration en CsNO₃ en eau pure agitées pendant 24h

L'effet de la nature du greffon a également été étudié au travers de deux protocoles de greffage : le protocole de greffage de la pyridine [74] qui est reporté sur la Figure 22 , et le protocole dit de « click chemistry » [75] qui est reporté sur la Figure 23.

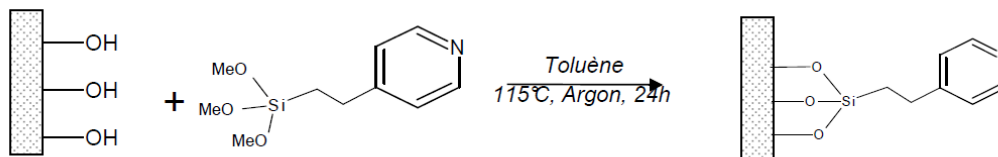


Figure 22 : Protocole de greffage de la pyridine

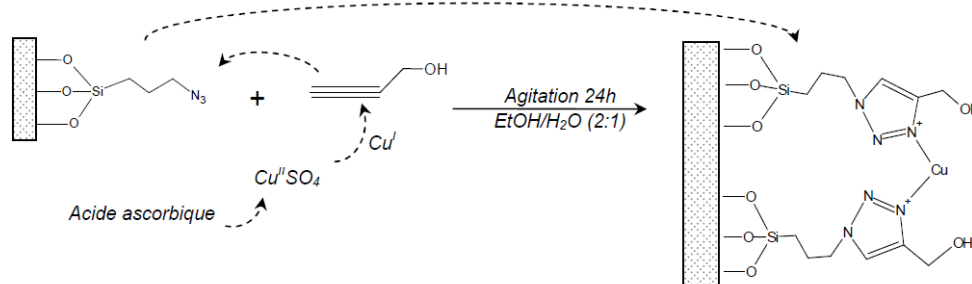


Figure 23 : Protocole de greffage de la réaction « Click »

Les ferricyanures de cuivre et de cobalt synthétisés avec le greffon pyridine et « click » ont été comparés deux à deux. Les résultats des tests de sorption sur les deux paires d'hybrides ainsi obtenus (CoFC@PG-py/CoFC@PG-ck et CuFC@PG-py/CuFC@PG-ck) n'ont montré aucune différence concernant leurs propriétés de sorption vis-à-vis du césium. Ainsi quelle

que soit la nature du greffon utilisé, les propriétés de sorption semblent être uniquement liées à la nature de l'ABP utilisé.

L'intérêt d'un tel matériau a été démontré à échelle laboratoire. Fort de ces résultats, un nouveau matériau issu d'un nouveau protocole de synthèse a été mis au point : le S202.

• **Optimisation de la synthèse**

Comme il a été dit précédemment, le S202 est issu des travaux de C. Delchet mais sa méthode de synthèse a été optimisée dans le but d'une production industrielle de ce matériau mais également dans le but d'un emploi en colonne. L'objectif étant de minimiser les coûts de production et les risques chimiques liés à l'utilisation de produits CMR (Cancérigène mutagène Reprotoxique) ou type BTX (Benzène Toluène Xylène).

Tout d'abord le choix du support s'est porté sur une silice commerciale (Sigma-Aldrich Silica-gel 35-60 mesh ref : 236802) de taille comprise entre 250 et 500 µm, idéal pour un emploi en colonne.

Ensuite, le greffage initialement fait dans le toluène se fait dans de l'éthanol absolu. Le greffon utilisé est le 3-aminopropytriéthoxysilane (3-APTES CAS : 919-30-2). Le schéma du greffage est présenté sur la Figure 24.

Les taux de greffage alors obtenus pour le S202 sont nettement plus bas que pour un greffage dans le toluène, du fait notamment que l'éthanol contient une infime quantité d'eau pouvant induire une polymérisation du greffon, mais ces taux sont suffisants pour la croissance de nanoparticules.

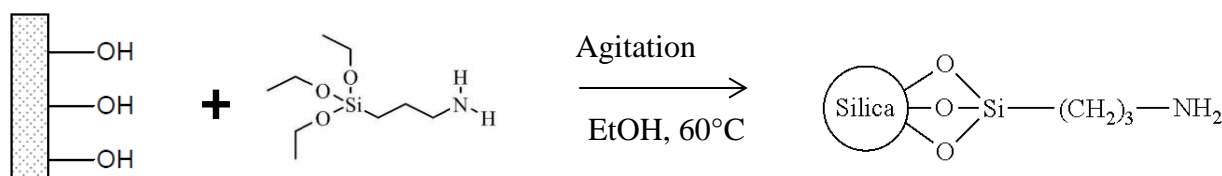


Figure 24 : Protocole de greffage de l'APTES sur la silice

Et pour finir, le choix de l'ABP utilise pour ce matériau découle des différentes conclusions faites dans cette partie à savoir :

- Le ferrocyanure offre de meilleures performances vis-à-vis du Cs que le ferricyanure ;
- L'électronégativité du cuivre permet un meilleur couplage avec l'azote du greffon ;
- Le ferrocyanure mixte K/Cu offre une capacité de sorption expérimentale proche de la CEC théorique.

Ainsi le ferrocyanure mixte K/Cu a été choisi comme matériau sélectif pour le césium.

La méthode de croissance des nanoparticules est toutefois similaire à celle employée par C. Delchet. Il s'agit de mettre en contact dans un premier temps le solide greffé avec une

solution aqueuse de cuivre. Puis de rincer avant de mettre le solide dans la solution aqueuse contenant le ferrocyanure de potassium. Ces deux étapes constituent un cycle d'imprégnation. Le S202 sera alors synthétisé après avoir répété ce cycle 3 fois. La méthode de synthèse du S202 et les caractérisations associées seront plus largement détaillées dans le chapitre 5.