



**HAL**  
open science

# Sorption et transport réactif d'ions dans des monolithes de silice fonctionnalisés aux hexacyanoferrates pour le traitement d'effluents radioactifs

Clément Cabaud

► **To cite this version:**

Clément Cabaud. Sorption et transport réactif d'ions dans des monolithes de silice fonctionnalisés aux hexacyanoferrates pour le traitement d'effluents radioactifs. Radiochimie. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEM034 . tel-02388702

**HAL Id: tel-02388702**

**<https://pastel.hal.science/tel-02388702>**

Submitted on 2 Dec 2019

**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.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à MINES ParisTech

**Sorption et transport réactif d'ions dans des monolithes  
de silice fonctionnalisés aux hexacyanoferrates pour le  
traitement d'effluents radioactifs**

Sorption and reactive transport of ions in HCF-functionalized  
silica monolith for the treatment of contaminated water

Soutenue par

**Clément CABAUD**

Le 26 septembre 2019

Ecole doctorale n° 398

**Géosciences, Ressources  
Naturelles et Environnement**

Spécialité

**Géosciences et géoingénierie**

Composition du jury :

Benoit, COASNE Directeur de recherche, CNRS	<i>Président</i>
Carine, JULCOUR Directrice de recherche, ENSIACET	<i>Rapporteure</i>
Cécile, VALLIÈRES Professeur, ENSIC - Université de Lorraine	<i>Rapporteure</i>
Yves, BARRÉ Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	<i>Examineur</i>
Pierre, BAUDUIN Ingénieur de recherche, ICSM - CEA Marcoule	<i>Examineur</i>
Laurent, DE WINDT Directeur de recherche, MINES ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



---

# **Remerciements**

## Remerciements

---

*Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble du jury pour l'intérêt et le temps consacré pour juger ce travail de thèse, ainsi que pour les discussions pertinentes qui ont eu lieu durant la soutenance.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier les trois personnes qui m'ont encadré et qui ont grandement contribué au si bon déroulement de la thèse, aussi bien scientifiquement qu'humainement. Laurent, merci pour ce temps accordé en modélisation, pour ton investissement malgré la distance, surtout dans les moments les plus intenses, probablement au-delà de ton rôle de directeur de thèse. Yves, merci pour ta disponibilité, ton aide à prendre du recul sur le sujet lors de nos nombreux échanges, et de m'avoir permis de trouver le positif dans des moments difficiles. Agnès, merci pour ton implication dans la thèse, non prévue initialement, mais qui a beaucoup apporté. Et merci pour la confiance accordée tout au long de la thèse et notamment dans le cadre du projet américain.*

*Merci à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de cette thèse, qu'il s'agisse des membres du projet CHWM (prononcez [chewim]) rencontrés à plusieurs reprises aux US, de Nicolas M, prêt à partir rencontrer ces partenaires avec un jour d'avance. Je porte une attention toute particulière à Mícheál (prononcez « Me-All »), merci bucket tous ces échanges en Franglais-Irlandais, ton aide notamment sur les interprétations de structure.*

*Merci à Fabrice pour ce stage en 2<sup>e</sup> année qui a bien contribué notamment à ces mesures de DTS et à ce montage de chromatographie ionique. Merci à Jérémy pour le soutien théorique sur les procédés, entrecoupé de blagues vaseuses dont on ne se lassera pas (excepté peut être celle du chameau...). Merci à Virginie et Myriam D pour avoir répondu à toutes mes « petites questions » du quotidien au laboratoire. Merci à Pascal de son aide sur la DRX (et les discussions sportives), David pour la formation au MEB (je l'ai même pas trop cassé, enfin, il marchait encore), Adrien pour les passages en poro mercure. Pour finir avec l'analytique, un clin d'œil à Myriam B et Rajae pour l'ICP de dernière minute sur G1 à trois semaines du rendu du manuscrit. Merci également à Dominique, puis Laurène, Kelly, et Denise pour le suivi administratif et pour leur gentillesse. Merci à Célia L. pour avoir su dénicher le talent qui sommeillait en moi en me faisant arriver au LPSD en stage de fin d'école.*

*Dans un autre registre, je tiens à remercier Antoine (Lui) pour le soutien (2 min du) populaire, pour avoir fait dévier mon humour du calembour stupide vers... autre chose, Hein. Et par ailleurs, merci également Antoine (L'autre) pour son aide sur la bibliographie ludique qui fort heureusement ne fait pas partie du manuscrit. On se revoit en mai à la crémaillère ! Chapeau également à HAT pour ses performances inégalées en blagues. Merci à Anh-Hoang, pour ces discussions scientifiques et non scientifiques, ces débats de société, et cette grande ouverture en général. Se reverra-t-on ? Ouuuuuu. Vertige Il y avait au Labo, sans Limites Evidemment, Fromages et canard O Repas en récitant le Tableau périodique. Merci à toi Bastien, pour tes « petites soirées », ta vidéothèque composée entre autres de PiPou et des bons plans de Pascal O avec son nez « avisé », et merci accessoirement pour le transfert de CV qui a payé, et qui nous fera nous côtoyer pendant je l'espère de nombreuses années.*

*Merci au groupe du labo voisin, Oriane, Matthieu, Pauline, Nicolas C, toujours partants pour une petite discussion de labo, rigolade de soirée, partie de jeux de société... En parlant de jeu, je pense à*

## Remerciements

---

*MOHAMMED-Nidal, un co-bureau aussi déjanté que mauvais joueur que je ne suis pas près de parvenir à remplacer, « voilà quoi ». Dans cette famille, je n'oublie pas les partenaires de basket-bureau François et Tom. Sans oublier d'ajouter dans la bande, le Moukateur Loïc. Merci Valentin pour ces missions/formations partagées qui ont été tellement plus agréables ainsi. Merci également « au couloir » avec Maryline, Géraldine, Arnaud, Karine. Merci à tous les membres du LPSD, des anciens (Célia G., Aurélie, Nicolas F., Luce, Julia...) aux actuels (Fabien, Alban, JC, Guy, Lucas, Sofyane, Marieke, Angel, Charly, Thibault, Sylvain, Justin...). Et plus généralement, au-delà d'une liste de personnes, merci à cet ensemble d'HERAïens (Antoine (lequel?) je t'ai vu sourire, ta langue a fourché !) avec qui j'ai eu la chance de travailler, tous ceux que j'ai côtoyé au quotidien et qui contribuent à cet environnement de travail exceptionnel.*

*Merci enfin aux proches, notamment Papa et Ben pour avoir été présent, pas seulement pendant ces trois ans, mais plus généralement dans les moments difficiles où votre présence fut essentielle, et le sera encore.*

*Du parc des capucins au « sportif » Aven d'Ornac, de la crêperie de Fontainebleau à la maison de Dingo, en passant par la rue de la Sauline, du Ouigo direction le sud aux cascades du Sautadet, merci pour cette présence presque au quotidien, un soutien sans faille.*

## Non remerciements

*Parce qu'une thèse est tout sauf un long fleuve tranquille cette petite partie vise à illustrer les aléas qui donnent toute leur saveur à la thèse. Et comment ne pas laisser l'honneur d'ouvrir cette partie à Dame Audrey, car après trois ans à se taquiner et à manger des carottes, on ne peut que se considérer comme irrattrapables. Je tacherai de me servir des pics de notre cactus pour la poupée vaudou. Je tiens à non remercier l'absorption atomique, pour ces heures d'analyses trop souvent interrompues par des coupures, bouchages ou divers messages d'erreurs, illustrant une capacité incroyable à se renouveler. Dupliquer les analyses, c'est bien, avoir des résultats c'est mieux. Je non remercie aussi certains fournisseurs qui proposent sur leur catalogue des appareils qui ne se font plus, et dont leur incroyable réactivité fait qu'ils mettent plus de deux mois à s'en rendre compte. Mais merci néanmoins pour l'envoi, sept mois après, du consommable allant avec cet appareil inexistant, j'en avais fort besoin. Je souhaite également non remercier certaines personnes qui avec une once de mauvaise foi se proposent d'avalier du césium pour dire que ce n'est pas si dangereux, mais qui annoncent que s'ils devaient le faire, ils absorberaient ensuite une bonne dose du sorbant. Un compliment, finalement, de considérer que le matériau est efficace... J'adresse enfin mes derniers non remerciements à la personne qui a gentiment mis son genou dans mon dos lors d'une chute massive à vélo. Une vertèbre de cassée, un mois d'arrêt, trois mois sans manips et un été en armure... Trois ans vous dites ? On est laaaarge.*

*Il est où le lac ? <3*



## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I.....</b>	<b>7</b>
<b>État de l'art sur les sorbants minéraux du césium et du strontium.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Décontamination des effluents radioactifs liquides .....</b>	<b>9</b>
1.1. Composition des effluents.....	9
1.2. Les procédés de traitement des effluents FA-MA .....	10
<b>2. Principaux échangeurs minéraux du césium et du strontium .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Sorption du césium par les hexacyanoferrates.....</b>	<b>17</b>
3.1. Hexacyanoferrates massifs.....	17
3.2. Hexacyanoferrates supportés .....	23
<b>4. Les supports monolithiques à porosité hiérarchique.....</b>	<b>27</b>
4.1. Avantages des monolithes sur les lits particuliers.....	28
4.2. Domaines d'applications des monolithes de silice .....	30
4.3. Préparation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique .....	31
<b>5. Décontamination d'effluents par coprécipitation du strontium.....</b>	<b>35</b>
5.1. Coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum.....	35
5.2. Couplage échange d'ions et coprécipitation .....	39
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre II.....</b>	<b>43</b>
<b>Méthodes expérimentales et outils de modélisation.....</b>	<b>43</b>
<b>1. Théorie de l'hydrodynamique des écoulements .....</b>	<b>45</b>
1.1. Écoulements dans les milieux poreux.....	45
1.2. Transport réactif en colonne .....	47
1.3. Distribution des temps de séjour.....	48
1.4. Théorie des courbes de percée .....	50
<b>2. Théorie de l'échange d'ions.....</b>	<b>52</b>
2.1. Équilibre d'échange d'ions .....	52
2.2. Définition des coefficients de sélectivité .....	54
2.3. Cinétique de l'échange d'ions.....	55
<b>3. Outils de modélisation .....</b>	<b>59</b>
3.1. Modélisation chimique avec CHESS.....	59
3.2. Modélisation du transport réactif avec HYTEC .....	61
<b>4. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>63</b>

4.1.	Étude de sorption en batch.....	63
4.2.	Étude du matériau en dynamique.....	66
<b>Chapitre III</b>	<b>.....</b>	<b>69</b>
	<b>Synthèse et caractérisation de matériaux siliciques fonctionnalisés aux nanoparticules d'hexacyanoferrates.....</b>	<b>69</b>
<b>1.</b>	<b>Propriétés intrinsèques des Cu-HCF vis-à-vis de la sorption du césium.....</b>	<b>72</b>
1.1.	État des connaissances structurales des HCF.....	72
1.2.	Structure et mécanismes d'échange d'ions de Cu-HCF massifs et fonctionnalisés sur silice.....	76
<b>2.</b>	<b>Monolithes siliciques à porosité hiérarchique .....</b>	<b>90</b>
2.1.	Synthèse .....	90
2.2.	Préparations des colonnes monolithiques .....	97
2.3.	Caractérisations des monolithes fonctionnalisés .....	100
<b>3.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Chapitre IV.....</b>	<b>.....</b>	<b>111</b>
	<b>Monolithes fonctionnalisés appliqués à la décontamination du césium.....</b>	<b>111</b>
<b>1.</b>	<b>Modélisation du monolithe avec HYTEC .....</b>	<b>113</b>
<b>2.</b>	<b>Détermination des propriétés de sorption en système statique .....</b>	<b>116</b>
2.1.	Cinétiques de sorption.....	116
2.2.	Isothermes de sorption .....	118
<b>3.</b>	<b>Propriétés hydrodynamiques des colonnes monolithiques .....</b>	<b>122</b>
3.1.	Étude des pertes de charge.....	122
3.2.	Distribution des temps de séjour.....	125
<b>4.</b>	<b>Détermination des propriétés de sorption en dynamique .....</b>	<b>130</b>
4.1.	Courbes de percée à 1 m.h <sup>-1</sup> .....	130
4.2.	Courbe de percée en inactif à 8 m.h <sup>-1</sup> .....	132
4.3.	Étude de sensibilité du modèle .....	133
4.4.	Courbes de percées à faible concentration à 8 m.h <sup>-1</sup> .....	135
<b>5.</b>	<b>Comparaison du monolithe et de garnissage particulaires.....</b>	<b>139</b>
5.1.	Matériaux étudiés.....	139
5.2.	Comparaison des propriétés hydrodynamiques .....	140
5.3.	Comparaison des propriétés de sorption.....	143
<b>6.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>148</b>
<b>Chapitre V .....</b>	<b>.....</b>	<b>151</b>
	<b>Monolithe fonctionnalisé échangé au baryum appliqué à la décontamination simultanée du césium et du strontium.....</b>	<b>151</b>
<b>1.</b>	<b>Echange d'ions .....</b>	<b>153</b>
1.1.	Détermination des coefficients de sélectivité de cations divalents.....	153

1.2.	Équilibre d'échange d'ions dans l'eau d'Évian .....	156
1.3.	Influence des sulfates sur la sorption .....	157
<b>2.</b>	<b>Propriétés de sorption en dynamique .....</b>	<b>161</b>
2.1.	Tenue du baryum en présence de sulfate de sodium.....	161
2.2.	Percée du strontium et du césium à forte teneur en sulfates .....	162
2.3.	Simulation percée du strontium et du césium à faible teneur en sulfates	164
<b>3.</b>	<b>Caractérisations des matériaux après décontamination .....</b>	<b>166</b>
3.1.	Diffraction des rayons X.....	166
3.2.	Imagerie .....	166
3.3.	Mesures de porosité .....	169
3.4.	Propriétés hydrodynamiques.....	169
<b>4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>170</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>173</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>181</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>191</b>
<b>1.</b>	<b>Annexe 1 : Effluents et déchets solides radioactifs .....</b>	<b>193</b>
1.1.	Cycle du combustible nucléaire en France .....	193
1.2.	Classification.....	194
<b>2.</b>	<b>Annexe 2 : Techniques de caractérisations du solide .....</b>	<b>196</b>
2.1.	Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote .....	196
2.2.	Techniques d'imagerie.....	200
2.3.	Techniques spectroscopiques.....	201
2.4.	Diffraction des rayons X.....	204
2.5.	Analyses élémentaire du solide.....	205
<b>3.</b>	<b>Annexe 3 : Techniques d'analyses d'ions en solution .....</b>	<b>206</b>
3.1.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif .....	206
3.2.	Scintillation $\gamma$ .....	207
3.3.	Spectrométrie d'absorption atomique .....	207
<b>4.</b>	<b>Annexe 4 : Protocole de synthèse des monolithes fonctionnalisées .....</b>	<b>208</b>
4.1.	Protocole de synthèse de monolithes par décomposition spinodale .....	208
4.2.	Protocole de fonctionnalisation.....	209
<b>5.</b>	<b>Annexe 5 : Ajustements par la méthode de Le Bail des diffractogrammes des Cu</b>	
	<b>-HCF fonctionnalisés sur silice .....</b>	<b>211</b>
<b>6.</b>	<b>Annexe 6 : Calculs des nombres adimensionnels de transfert de masse.....</b>	<b>212</b>
<b>7.</b>	<b>Annexe 7 : Données de modélisation .....</b>	<b>213</b>
5.1	Calculs de capacité dans HYTEC.....	213
5.2	Calculs de volume pour les modélisations de cinétiques.....	214
5.3	Fichier HYTEC pour la modélisation de la percée Chapitre IV § 4.2.....	215

<b>8.</b>	<b>Annexe 8 : Percée du strontium à forte teneur en sulfates .....</b>	<b>217</b>
<b>9.</b>	<b>Annexe 9 : Calculs en actif .....</b>	<b>219</b>
9.1.	Relation entre activité et concentration.....	219
9.2.	Préparation d'une courbe de percée de HCF@MonoSil en actif.....	220

---

# Introduction



L'industrie nucléaire produit des effluents radioactifs d'origines diverses nécessitant un traitement spécifique avant leur rejet dans l'environnement. Ces effluents contiennent fréquemment deux radionucléides qui sont le césium 137 et le strontium 90, deux produits de fission de l'uranium 235 d'une période radioactive voisine de 30 ans les rendant particulièrement radiotoxiques. Leur extraction constitue donc un préalable au rejet des eaux contaminées dans l'environnement. La décontamination des effluents radioactifs consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité et à la concentrer dans un volume solide le plus faible possible, compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs (vitrification, cimentation). Le concentrât solide est ensuite conditionné puis stocké. Cette étape de « concentration » de la radioactivité dans un composé solide permet de diminuer considérablement le volume de déchet, de simplifier sa gestion et d'éviter sa dissémination.

Dans un objectif de réduction de l'activité des rejets et du volume de déchets associé, des procédés de traitement en colonne garnie mettant en œuvre des adsorbants spécifiques sont en cours d'étude et de développement dans de nombreuses équipes à l'international. Le développement de matériaux poreux innovants est de première importance pour le traitement des eaux par des procédés de décontamination en colonne. Construire l'architecture la plus efficace requiert la synthèse de matériaux hiérarchisés avec une forte affinité pour les ions radioactifs cibles, mais également une bonne compréhension du transport en fonction du réseau poreux. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre puis de modéliser le transport réactif d'ions dans un milieu poreux multi-échelle afin d'aider au dimensionnement d'objets techniques pour l'extraction sélective d'ions radioactifs comme les unités industrielles de décontamination.

Cette thèse s'articule autour de monolithes de silice à porosité hiérarchique fonctionnalisés aux hexacyanoferrates mixtes de cuivre et de potassium (K/Cu-HCF), des échangeurs ioniques sélectifs du césium, connus depuis les années 60, qui connaissent un regain d'intérêt ces dernières années grâce à une diversification de leur mise en forme sur des supports poreux. Les monolithes sont des matériaux inorganiques massifs qui réduisent le risque de dispersion par rapport aux sorbants particuliers dans cadre de la gestion des déchets, et qui sont pourvus d'une résistance accrue à la radiolyse. Ces supports multi-échelles constitués d'un réseau macroporeux interconnecté qui assure le transport advectif du fluide, possèdent un squelette mésoporeux, accessible par diffusion, avec une grande surface d'échange pour la sorption. Enfin l'échelle nanométrique se compose des cages cristallines des K/Cu-HCF, dans lesquelles intervient la réaction d'échange ionique avec le potassium aboutissant à l'incorporation des radionucléides. Le projet de recherche s'inscrit dans la continuité de travaux antérieurs au Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) du CEA Marcoule, avec notamment la thèse de Caroline Michel

portant sur l'étude d'HCF sur des supports particulières, où la compréhension de la physico-chimie de l'échange d'ions a été approfondie.

Dans le but de développer un procédé industriel de décontamination d'effluents radioactifs, la prédiction des performances du matériau dans des conditions opératoires bien définies, en tenant compte du couplage des effets hydrodynamiques et des effets physico-chimiques, est importante en raison de la complexité de mise en œuvre de tels essais. Il est ainsi souhaitable de pouvoir modéliser le transport et les échanges d'ions pour un procédé en colonne pour dimensionner les unités industrielles de décontamination. Cette modélisation permet de proposer une étude mécanistique qui pourra être utilisée dans des modèles de génie chimique servant à l'extrapolation à plus grande échelle. L'analyse théorique et la modélisation des résultats expérimentaux sont réalisées à l'aide du logiciel de transport réactif HYTEC. Ce code numérique développé à MINES ParisTech couplant le transport advectif/dispersif et le transport diffusif a permis de représenter l'ensemble des mécanismes de transfert intervenant dans la macroporosité et la mésoporosité des monolithes. Les mécanismes chimiques d'échange d'ions, la chimie complète en solution, et les précipitations de solides ont été pris en compte grâce au couplage de HYTEC avec le code d'équilibre thermodynamique CHESS (*Chemical Equilibrium of Species and Surfaces*) où les données d'équilibre des HCF déterminées expérimentalement ont été implémentées.

Une eau minérale naturelle (eau d'Évian) a été choisie comme milieu de référence pour étudier l'échange d'ions sur ces matériaux en raison de sa composition, offrant un spectre classique de l'ensemble des cations compétiteurs, et également de sa disponibilité qui en font une matrice de référence également à l'échelle mondiale. Cette eau a été dopée avec du césium, alternativement dans une gamme de concentration élevée en inactif avec l'isotope stable du césium ( $^{133}\text{Cs}$ ), et aux concentrations traces en actif avec du  $^{137}\text{Cs}$ . La sorption des autres cations tels que les alcalino-terreux par les HCF rend possible la décontamination d'autres radioéléments cibles, tel que le strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ), en utilisant le monolithe fonctionnalisé aux Ba/Cu-HCF, ce qui permettrait ainsi la décontamination simultanée du césium par échange d'ions et du strontium par coprécipitation avec le sulfate de baryum. La compréhension de l'évolution de la sélectivité en fonction des modifications de structure résultant de l'incorporation du césium dans l'échangeur est un des enjeux de la thèse.

Le Chapitre I propose une introduction à la décontamination des effluents radioactifs liquides, suivi d'une présentation des échangeurs ioniques minéraux du césium et du strontium. Une revue bibliographique sur les hexacyanoferrates appliqués à la sorption du césium est réalisée, portant d'une part sur les HCF massifs et d'autre part sur les HCF déposés sur un support permettant d'améliorer les propriétés de sorption du césium. Dans cette optique, une partie est dédiée à l'intérêt des supports monolithiques à porosité hiérarchique

pour une utilisation en colonne. Enfin, la thématique de la décontamination du strontium par coprécipitation en présence de sulfate de baryum est présentée, avec également une ouverture sur un mécanisme couplant échange d'ions et coprécipitation.

Le Chapitre II est dédié aux théories utilisées dans le cadre de la thèse, tels l'hydrodynamique des écoulements et la théorie de l'échange d'ions, ainsi qu'aux méthodes expérimentales mises en œuvre pour déterminer les propriétés de sorption du césium. Les codes de modélisation thermodynamique CHESS et de transport réactif HYTEC sont également présentés.

Le Chapitre III est le premier chapitre de résultats portant sur la thématique des matériaux. Une première partie présente une analyse structurale des hexacyanoferrates de cuivre afin de mieux comprendre leur affinité vis-à-vis de la sorption du césium. Elle a fait l'objet de deux articles dont je suis coauteur :

- « From disorder to order: Understanding Copper Hexacyanoferrate (II) and its Cesium/Potassium exchange mechanism from a structural point of view » soumis au *Journal of the American Chemical Society* [1] ;
- « Searching for the nano effect in Cu-HCF (II) particles to improve Cs sorption efficiency: Highlighting the use of intrinsic magnetism » accepté pour publication dans le journal *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (Elsevier)* [2].

Une seconde partie est dédiée aux monolithes siliciques à porosité hiérarchique synthétisés par décomposition spinodale, où l'influence de paramètres de synthèse sur les porosités a été étudiée. Au regard de cette analyse paramétrique, le monolithe sélectionné a été préparé en colonne avec des étapes de gainage et de fonctionnalisation des HCF puis caractérisé.

Le Chapitre IV est consacré aux monolithes mis en œuvre pour la décontamination du césium au travers d'essais de sorption en système statique et en dynamique. La caractérisation de l'écoulement dans ces colonnes a été réalisée par les mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) et des mesures de pertes de charge. Une représentation du monolithe fonctionnalisé a été réalisée avec le logiciel HYTEC qui a permis de modéliser l'ensemble des résultats précédents. Le modèle HYTEC qui a permis la détermination d'un jeu de paramètres, à partir des données de cinétiques et d'isothermes de sorption ainsi que des DTS, est utilisé pour la modélisation de courbes de percées. L'influence de la concentration en césium sur sa sorption ainsi que du débit de l'effluent ont été considérés avec attention. Enfin, les résultats obtenus avec les colonnes monolithiques ont été confrontés à des garnissages particuliers, d'une part avec des particules de silice fonctionnalisées aux HCF selon le même procédé que les monolithes, et d'autre part avec la comparaison de courbes de percée obtenues

avec d'autres familles d'échangeurs minéraux. Ce chapitre est au cœur de deux articles publiés, dont je suis le premier auteur :

- « Linking the multiscale porous structure of hexacyanoferrate-loaded silica monoliths to their hydrodynamic and cesium sorption properties » publié en 2019 dans le journal *Separation and Purification Technology (Elsevier)* [3] ;
- « Removing Cs within a continuous flow set-up by an ionic exchanger material transformable into a final waste form » publiée en 2019 dans le journal *Adsorption (Springer)* [4].

Le Chapitre V est consacré aux monolithes mis en œuvre pour la décontamination simultanée du césium et du strontium. Le monolithe fonctionnalisé aux HCF est échangé au baryum, permettant un couplage des mécanismes d'échange ionique et de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. La base de données de modélisation relative à l'échange d'ions a été complétée avec la détermination de coefficients de sélectivité des HCF pour les cations divalents  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Les essais de percée ont été modélisés avec HYTEC et les colonnes caractérisées à l'issue des essais de décontamination afin de confirmer les processus mis en jeu.

---

## **Chapitre I**

# **État de l'art sur les sorbants minéraux du césium et du strontium**



## 1. Décontamination des effluents radioactifs liquides

Une introduction générale sur les déchets radioactifs solides et liquides, avec notamment leur origine et leur classification est proposée en Annexe 1. Seule la partie relative aux effluents liquides qui constitue le cadre de la thèse est développé dans ce chapitre.

### 1.1. Composition des effluents

Les effluents aqueux radioactifs sont en majeure partie issus de l'industrie électronucléaire, mais proviennent aussi des activités de recherche, de la défense ou d'autres domaines tel que le médical. Ils sont caractérisés par leur salinité (comprise entre  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et  $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) principalement due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Ces éléments sont présents naturellement dans les eaux et sont accompagnés de chlore, sulfate, bore, fer et aluminium en proportions variables. Ces déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants, ...).

Trois familles de contamination sont distinguées : les émetteurs  $\alpha$ , les émetteurs  $\beta$ - $\gamma$ . Les temps de demi-vie des principaux contaminants sont reportés dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur temps de demi-vie.**

Rayonnement	Radionucléide	Période ( $T_{1/2}$ )
Emetteurs $\alpha$	$^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$	$7,52 \cdot 10^4$ ans pour $^{230}\text{Th}$
	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$	$2,44 \cdot 10^4$ ans pour $^{239}\text{Pu}$
	$^{241}\text{Am}$	$4,33 \cdot 10^2$ ans
	$^{237}\text{Np}$	$2,14 \cdot 10^6$ ans
Emetteurs $\beta$ - $\gamma$	$^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$	30 ans pour $^{137}\text{Cs}$
	$^{106}\text{Ru}$	1 an
	$^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$	29 ans pour $^{90}\text{Sr}$
	$^{58}\text{Co}$ , $^{60}\text{Co}$	5 ans pour $^{60}\text{Co}$

Le  $^{137}\text{Cs}$  et le  $^{90}\text{Sr}$  représentent les principaux contaminants des déchets radioactifs et leur extraction sélective constitue un préalable à la diminution des volumes de matières contaminées. Leur période d'environ 30 ans les rend particulièrement radiotoxiques et ce temps est considéré comme trop long pour laisser la décroissance se faire naturellement sans envisager de traitement. De plus, la décontamination de ces effluents est rendue complexe par la présence de fortes concentrations d'alcalins et d'alcalino-terreux en solution ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.), pouvant posséder des propriétés chimiques similaires à ces radioéléments, rendant la séparation plus difficile par les procédés d'extraction sur phase solide. A noter que ce  $^{137}\text{Cs}$  marque la limite des radionucléides à vie courte.

Plusieurs types de procédés peuvent être utilisés selon la nature et la quantité des éléments radioactifs présents dans les effluents. Les traitements existants sont chimiques (coprécipitation, échange d'ions et adsorption), électrochimiques, membranaires ou évaporatoires. Parmi tous les types de procédés existants, les plus utilisés industriellement pour le traitement de volume important de déchets sont l'évaporation et les traitements chimiques.

## **1.2. Les procédés de traitement des effluents FA-MA**

Ces traitements consistent à extraire la radioactivité de la phase liquide pour la concentrer sous la forme d'un solide de plus faible volume en vue du stockage. En moyenne un colis de déchets est composé en volume de 15 % de déchets pour 85 % d'emballage/enrobage.

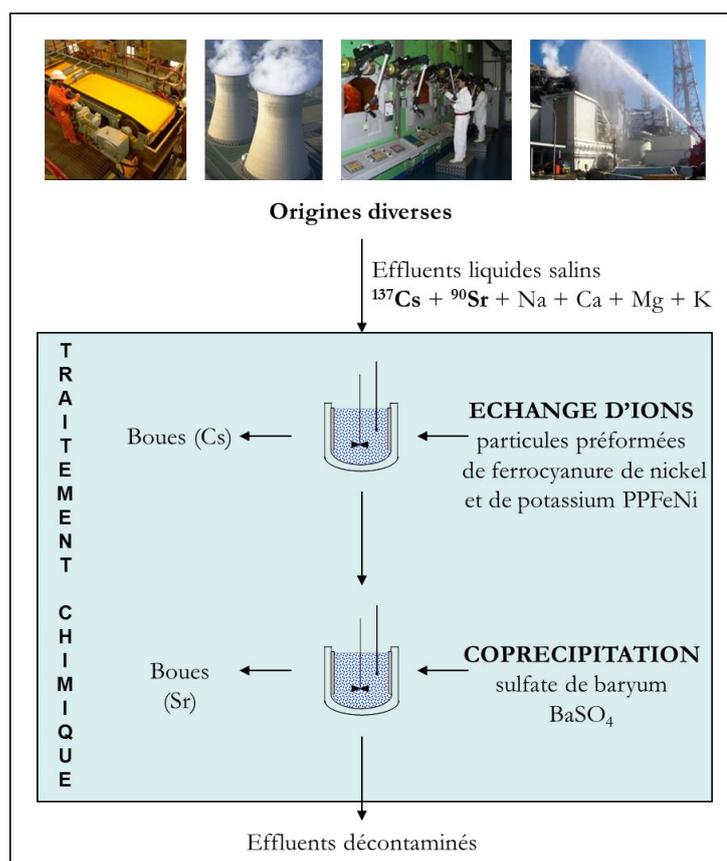
### **1.2.1. L'évaporation**

L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer la radioactivité dans un volume réduit. Les concentrats ainsi obtenus ont une concentration en sel de l'ordre de 300 g.L<sup>-1</sup> et parfois jusqu'à 750 g.L<sup>-1</sup>. Selon la composition chimique du concentrat, celui-ci est soit vitrifié, soit compacté puis cimenté. Bien qu'elle soit efficace, cette technique reste très énergivore. De plus, tous les effluents ne sont pas compatibles avec ce procédé par exemple : les effluents de forte salinité (entartrage), les effluents contenant des composés organiques pouvant former des mousses ou encore une réaction violente avec les nitrates, mais aussi les effluents contenant des chlorures, sulfates et phosphates qui engendrent des problèmes de corrosion à haute température.

### **1.2.2. Les traitements chimiques**

- **Les procédés de référence à La Hague et Marcoule**

Les procédés de traitements chimiques permettent de traiter les effluents incompatibles avec le traitement par évaporation. Il arrive que l'effluent subisse un processus d'évaporation en amont. Les traitements chimiques consistent à ajouter dans l'effluent des réactifs permettant de piéger les radionucléides ciblés dans une phase solide. A l'issue de ces traitements, deux phases sont obtenues : une phase liquide appauvrie en radioéléments et une phase solide enrichie en radioéléments. Le solide est alors récupéré par filtration ou décantation, puis séché et enfin incorporé dans une matrice de confinement spécifique en vue d'un stockage en tant que déchet ultime. Un schéma du traitement chimique du césium (<sup>137</sup>Cs) et du strontium (<sup>90</sup>Sr), mis en œuvre dans les Stations de Traitement des Effluents Liquides (STEL) à la Hague et Marcoule, est reporté sur la Figure 1.



**Figure 1 : Schéma du procédé chimique actuellement mis en œuvre à la Hague et Marcoule pour décontaminer les effluents FA-MA en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ .**

Trois mécanismes peuvent être sollicités pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide : la coprécipitation, l'adsorption, et l'échange d'ions. Bien adapté au traitement de grands volumes d'eaux contaminées notamment en césium et en strontium, ce procédé présente néanmoins le désavantage de générer des volumes de boues relativement importants, de l'ordre du pourcent du volume d'effluents traité. Ces boues sont ensuite conditionnées en matrice cimentaire. Des études récentes menées au CEA ont montré l'impact des paramètres de procédé, tels que le mode et débit d'introduction des réactifs et le mélange, sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Un modèle de coprécipitation a été élaboré qui a conduit à la conception d'un réacteur innovant : le réacteur/décanteur continu [5]. Ce réacteur, breveté, est constitué de deux zones : la partie inférieure est agitée mécaniquement et chicanée, tandis que la partie supérieure de plus grand diamètre a pour fonction de réaliser la séparation liquide/solide Figure 2 [6, 7]. De ce fait, la phase solide est retenue dans la zone de réaction et sort lentement de la partie inférieure du réacteur avec un temps moyen de séjour bien plus élevé que celui de la phase liquide. Cela crée dans la zone de réaction une forte concentration de la phase solide et une excellente efficacité de décontamination. Dans des conditions opératoires similaires, ce réacteur permet d'atteindre un facteur de décontamination en césium de l'ordre de 1500, soit 25 fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Pour un facteur de décontamination en strontium de 400 (soit 4 fois

plus important que celui généralement nécessaire pour satisfaire les normes de rejet industriel), le volume de boues générées peut être diminué d'un facteur 2,5 par rapport à un procédé classique.

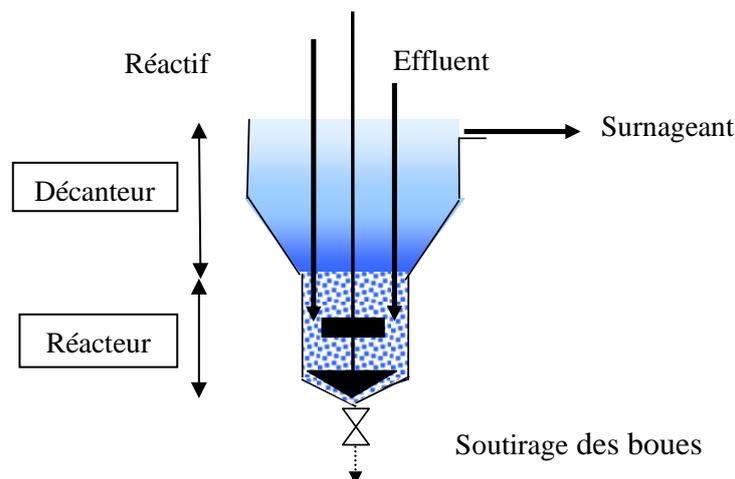


Figure 2 : Schéma du réacteur/décanteur.

- ***Un procédé alternatif : le procédé en colonne garnie***

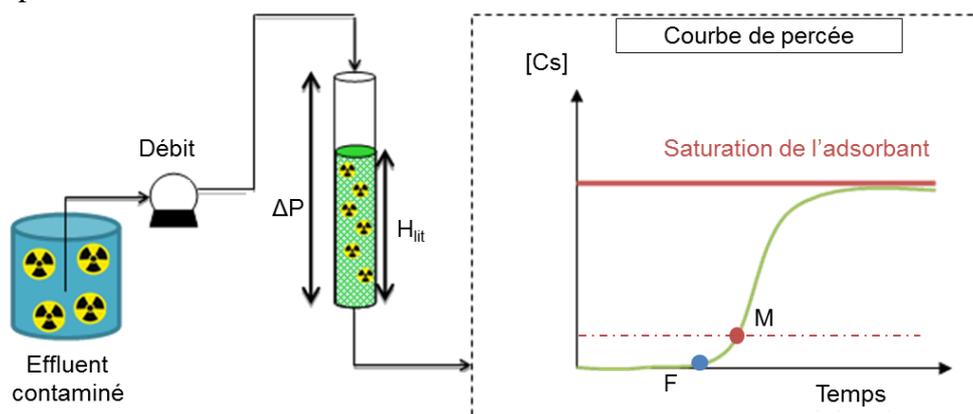
Pour pallier les inconvénients liés à l'utilisation de ces types de procédés précédemment expliqués, avec notamment la formation de grandes quantités de boue, un procédé alternatif est envisagé. Il s'agit du procédé de traitement en colonne avec des matériaux échangeurs d'ions qui permet une décontamination poussée tout en minimisant le volume de déchets secondaires. Cette technique compacte est utilisée avec succès dans des conditions très variées de salinité ou d'acidité grâce au choix d'un support très sélectif. Cependant, cette technique n'est généralement mise en œuvre que lorsque la composition de l'effluent est parfaitement définie et stable dans le temps. En effet, une variation de la composition de l'effluent peut avoir une grande influence sur l'efficacité et la durée de vie de l'échangeur. Le procédé en colonne est ainsi utilisé dans de nombreux cas de traitement « à la source », c'est-à-dire lorsqu'un effluent ne constitue pas un assemblage de divers effluents dont la composition chimique et radiochimique varie dans le temps. La description de ce procédé est détaillée dans la partie suivante.

### ***1.2.3. Les procédés d'échange d'ions en colonne***

- ***Principe des courbes de percées***

La colonne est garnie d'échangeurs d'ions sur une hauteur notée  $H_{lit}$ . L'effluent contenant le radioélément à extraire est injecté à l'aide d'une pompe située en amont de la colonne. En sortie de colonne, la concentration en radioélément est mesurée. Le suivi sur un graphique de la concentration en radioélément en sortie de colonne en fonction du temps est

appelé courbe de percée. Le schéma de la Figure 3 illustre ce procédé ainsi que le tracé d'une courbe de percée.



**Figure 3 : Principe d'un procédé de décontamination en colonne et suivi de la concentration en radioélément en sortie de colonne (courbe de percée) ; F et M représentent respectivement le point de fuite et la limite maximale de rejet.**

Au début du traitement, le radioélément est entièrement capté par l'échangeur et aucune trace de ce dernier n'est détectée en sortie de colonne. Aux temps intermédiaires, un front de concentration apparaît dans la colonne, comme illustré Figure 4, et une fuite est alors détectée en sortie de colonne, représenté par le point F sur la courbe Figure 3. Si le procédé est relié directement à un rejet dans l'environnement, alors une limite représentée par le point M sur la Figure 3, est fixée et le procédé est arrêté avant que la concentration mesurée en sortie atteigne cette limite. En continuant à injecter l'effluent, l'échangeur finit par se saturer entièrement et la concentration détectée en sortie est alors égale à la concentration de l'effluent.

Les facteurs de concentration (FC, I - 1), c'est-à-dire le ratio entre le volume d'effluent à traiter et le volume final de déchets, peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000. Lors de l'emploi de matériaux très sélectifs pour un radioélément, les facteurs de décontamination (FD, I - 2) en sortie de colonne peuvent également atteindre des valeurs supérieures à 1000.

$$FC = \frac{\text{Volume d'effluent traité}}{\text{Volume de lit}} \quad \text{I - 1}$$

$$FD = \frac{\text{Concentration injectée}}{\text{Concentration en sortie de colonne}} \quad \text{I - 2}$$

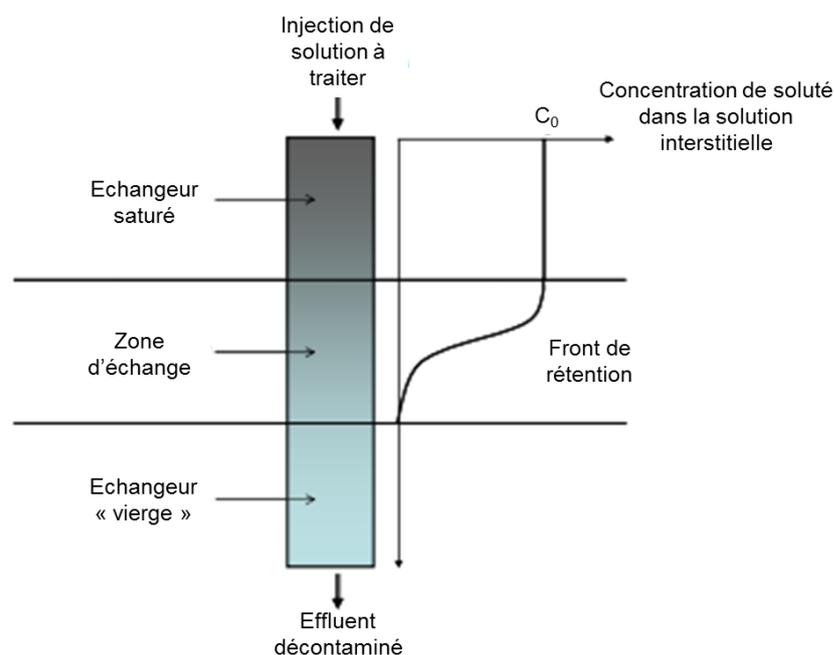


Figure 4 : Schéma représentatif du front de saturation dans une colonne garnie d'échangeurs ioniques [8].

- **Cas des Résines Echangeuses d'Ions**

Le traitement d'effluents en colonne est déjà très utilisé dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire nécessaires pendant le fonctionnement de la centrale. La colonne est alors garnie de Résines Echangeuses d'Ions (REI), connues pour offrir de grandes surfaces spécifiques et qui sont idéales pour la rétention d'éléments traces dans les milieux de composition simple. En effet, en raison de leur très faible affinité pour les radionucléides, elles fixent l'ensemble des cations présents dans le milieu. Les REI sont constituées d'un squelette polystyrène réticulé présentant des groupements fonctionnels. Les résines cationiques (échangeuses de cations) présentent des groupes fonctionnels sulfonates associés à des protons. Les résines anioniques (échangeuses d'anions) sont constituées d'amines quaternaires associées à des hydroxydes [8, 9]. La taille quasi millimétrique de ces REI génère de faibles pertes de charge dans la colonne permettant de travailler à des débits élevés.

Bien qu'elles soient la solution adoptée pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire des REP, les REI, utilisées dans des conditions sévères, atteignent une limite en termes de stabilité chimique, mécanique et thermique mais également en termes de sélectivité.

- **Choix du matériau échangeur d'ions**

Dans le cas de la décontamination des eaux industrielles contaminées, la forte charge ionique de la matrice (solution aqueuse) rend la décontamination impossible avec des REI. C'est pourquoi de nombreuses études se focalisent sur le développement de nouveaux sorbants/échangeurs ioniques, présentant des sélectivités accrues pour le traitement d'effluents

complexes, notamment fortement salins (cas de l'eau de mer suite à l'accident de Fukushima). Même si les matériaux organiques sont beaucoup plus répandus et moins chers, les matériaux inorganiques leur sont préférés pour ces applications de décontamination en milieu agressif (chimique et radioactif) car ils possèdent des propriétés de résistance mécanique, chimique, thermique, et une tenue à la radiolyse bien supérieures [10]. De plus, les matériaux inorganiques présentent une meilleure compatibilité avec l'exutoire des déchets existants.

## 2. Principaux échangeurs minéraux du césium et du strontium

Cette partie présente succinctement les principales familles d'échangeurs d'ions minéraux utilisés pour la décontamination du césium et du strontium. Cette introduction comprend une présentation des structures chimiques, ainsi qu'une ouverture sur leur utilisation industrielle. Une attention plus particulière est portée dans une partie suivante sur les hexacyanoferrates étudiés tout au long de cette thèse. L'utilisation d'échangeurs minéraux est privilégié pour la sorption de radioéléments en raison de leur résistance à la radiolyse, contrairement aux matériaux organiques comme les résines [10].

- **Les zéolites**

Si des zéolites sont présentes naturellement dans la nature, d'autres peuvent également être synthétisées. Cette famille regroupe à ce jour pas moins de 240 structures selon l'*International Zeolite Association*. Ce sont des aluminosilicates cristallins hydratés qui possèdent des structures tridimensionnelles formées par l'arrangement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , liés par des atomes d'oxygène pontant et délimitant des canaux et cavités. La Figure 5a présente une structure de zéolithe A (ou LTA) fréquemment utilisé pour la sorption du strontium ([11, 12]). Elle est composée de petites cages sodalite (ou cages  $\beta$ ) connectées entre elles pour former de plus grandes cages (supercages ou cages  $\alpha$ ). La substitution d'une partie des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  induit un déséquilibre de charges négatives qui sont compensées par des cations, localisés dans les cages de la zéolithe. Ces cations mobiles confèrent aux zéolithes des propriétés d'échangeurs ioniques. D'une manière générale, favorisées par un faible coût de production, les zéolithes naturelles sont couramment utilisées pour la capture des radionucléides tels que le césium et le strontium présents dans les effluents contaminés en milieu neutre ou modérément acide [13].

- **Les silicotitanates**

Les silicotitanates, ou CST pour *crystalline silicotitanate*, sont composés d'une structure d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  et de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dont un exemple est donné Figure 5b. Les ions échangeables se trouvent dans les tunnels (représentés en vert) et au sein du réseau composant les parois des tunnels (représentés en violet).

La société américaine UOP commercialise toute une gamme de CST pour le traitement des effluents radioactifs. Elle a notamment développé des billes de CST pour une utilisation en colonne, où environ 25 % du titane a été substitué par du niobium. Distribué sous le nom IONSIV® IE-911, ce Nb-CST possède une forte affinité à la fois pour le césium ( $K_{d,Cs} = 35\,490 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et pour le strontium ( $K_{d,Sr} = 13\,500 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ), ainsi qu'une grande capacité de fixation par échange cationique, respectivement de  $3,2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $11,8 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  [10, 14]. A titre de comparaison, les autres échangeurs commerciaux (zéolithes, titanates, hexacyanoferrates) possèdent des capacités plus faibles, comprises entre  $2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

- **Les titanates**

Les titanates sont des composés de faible cristallinité organisés en feuillets chargés négativement. Des cations échangeables se trouvent au sein de l'espace inter-feuillet, et maintiennent la neutralité électrique (Figure 5c). Leur performance en décontamination est très sensible à la présence d'ions calcium, compétitif du strontium [11]. Ces composés sont néanmoins utilisés industriellement pour la décontamination en strontium, comme par exemple le SrTreat®, un échangeur ionique à base de titanate de sodium développé par des équipes finlandaises dans les années 1990, utilisé pour le traitement des effluents nucléaires alcalins [15]. Il a été mis en œuvre suite à l'accident de Fukushima.

- **Les hexacyanoferrates**

Les hexacyanoferrates (HCF) sont des composés cristallins organométalliques de la famille des Analogues de Bleu de Prusse (APB) (Figure 5d), qui possèdent une très grande affinité pour le césium. Les propriétés des hexacyanoferrates de cuivre, qui ont été les matériaux de référence de la thèse, sont présentées plus en détails dans la section suivante.

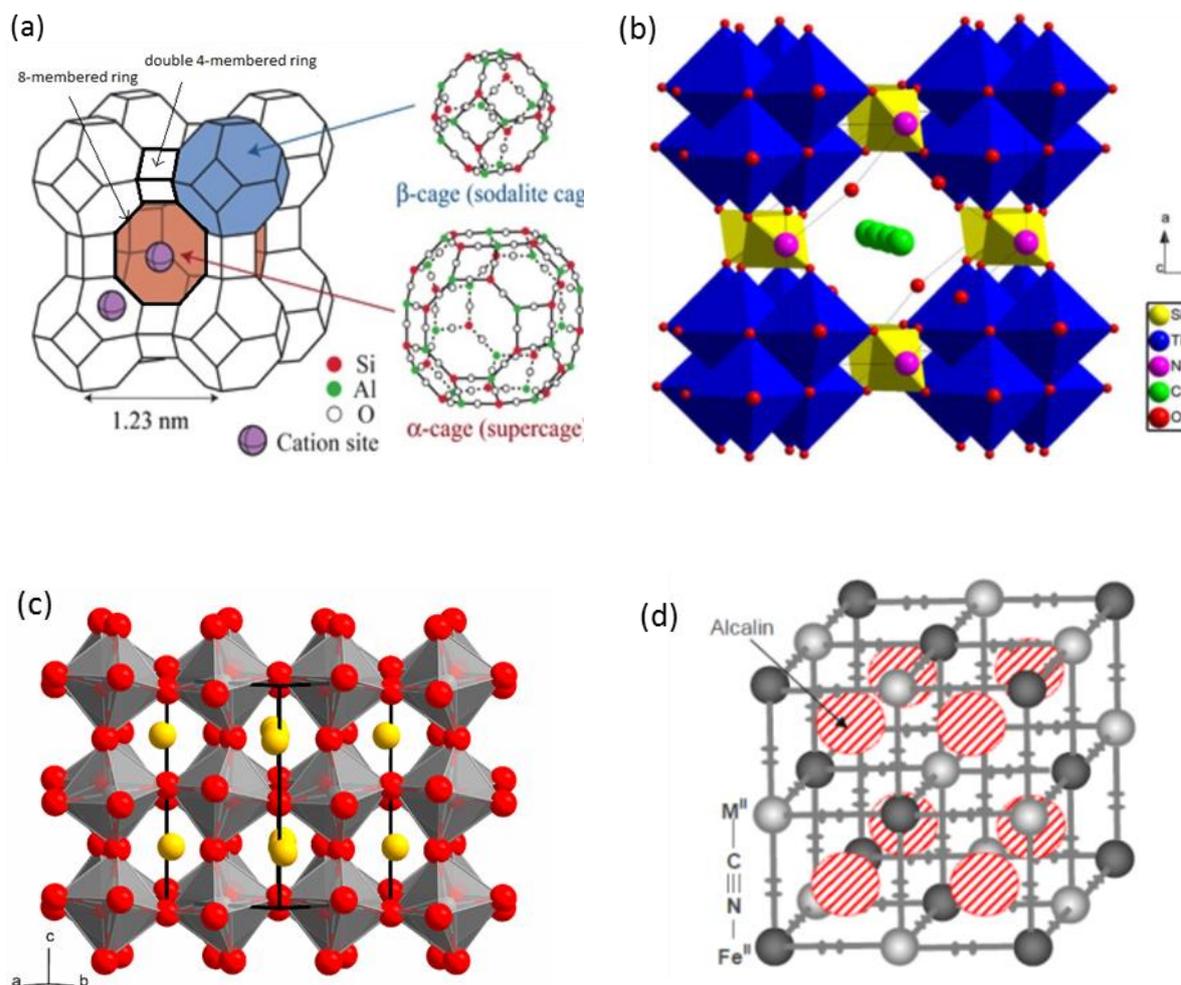


Figure 5 : Exemples de structures cristallines des quatre principales familles d'échangeurs minéraux du césium et/ou du strontium : (a) zéolite A [16]; (b) ; silicotitanate  $\text{HNa}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [17] (c) titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  ; (d) hexacyanoferrates.

### 3. Sorption du césium par les hexacyanoferrates

Comme présenté en introduction, les « hexacyanoferrates », parfois appelés par abus de langage « ferrocyanures », sont des adsorbants minéraux qui possèdent des propriétés d'échangeur d'ions d'une remarquable affinité pour le césium. De fait, ces composés ont été retenus dans le cadre de cette étude, et ont fait l'objet d'une synthèse bibliographique.

#### 3.1. Hexacyanoferrates massifs

Des hexacyanoferrates massifs, développés par des équipes finlandaises dans les années 1990, sont utilisés industriellement pour la décontamination d'effluents contaminés au césium radioactif [18-20]. Il s'agit d'HCF non supportés ( $\text{KCoHCF}$ ), mis sous forme de grains et qui sont utilisés en colonnes garnies encore aujourd'hui, notamment sur le site de Fukushima au Japon. En France, c'est l'hexacyanoferrate mixte Ni/K qui est utilisé en réacteur agité dans les STEL de Marcoule et la Hague pour l'extraction sélective du césium.

- **Synthèse des hexacyanoferrates**

La synthèse d'hexacyanoferrates a été étudiée par l'équipe de Loos-Neskovic [21-23]. Plusieurs méthodes de croissance ont été expérimentées. La plus courante est la précipitation qui consiste à mettre en contact les deux réactifs en solution, et conduit à des agrégats de particules dont l'homogénéité est difficile à contrôler. Les composés ainsi formés sont fréquemment mis en œuvre dans les essais de sorption. Une autre méthode, dite de « croissance locale », consiste en une croissance lente des cristaux en solution en contrôlant les concentrations en réactifs et la température [21, 23]. Des particules sphériques homogènes ont ainsi pu être synthétisées, avec une taille optimisée pour l'emploi en colonne. Ce procédé a permis l'obtention d'hexacyanoferrates stœchiométriques ( $\text{K}_2\text{CuFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ) possédant une structure cristalline triclinique (Figure 6) [23].

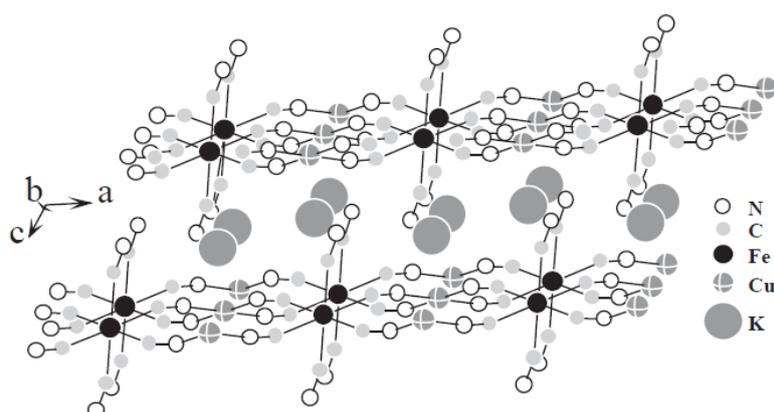


Figure 6 : Structure du cristal de  $\text{K}_2\text{CuFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  [23].

Pour ce composé, la sorption du césium intervient par échange d'ions avec le potassium. Cependant, la quantité maximale sorbée correspond à seulement 20 % de la quantité de potassium présente initialement dans le solide. La capacité est significativement plus faible pour ce matériau que pour un  $\text{Cu}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  de structure cubique obtenue par précipitation [24]. Ces différences ont été attribuées d'une part à une compétition avec le proton, et d'autre part à la forme agglomérée des particules qui diminue la surface d'échange : ce serait donc une limitation cinétique. Ismail et al. ont d'ailleurs montré que la cinétique de sorption dans ces matériaux massif est gouvernée par la diffusion intra particulaire des ions [25].

Une troisième méthode de synthèse consiste en la croissance des cristaux dans un gel dans le but d'obtenir un cristal unique. L'intérêt est de limiter la cinétique de mise en contact des réactifs pour former un cristal homogène permettant la détermination de la structure par diffraction des rayons X [21].

• **Propriétés de sorption des hexacyanoferrates**

Les mécanismes de sorption ont été étudiés par Ayrault qui suggère sur la base d'études cinétiques un mécanisme gouverné par la diffusion intra-grain dans un HCF de cuivre (distribution de taille de grains de 10  $\mu\text{m}$  à 1 mm) [24]. La Figure 7 donne la cinétique de sorption du césium dans un milieu acide nitrique 0,1 M. Le nombre de césium sorbé par atome de fer est indiqué en fonction de la racine carrée du temps, ce qui permet un agrandissement des temps courts tout en allant jusqu'à des temps de contacts de six mois. Sur les plus faibles temps, jusqu'à trois jours, la cinétique de sorption du césium est rapide et fait intervenir en plus de l'échange d'ions l'incorporation dans le solide de la paire d'ions  $\text{Cs}^+/\text{NO}_3^-$ . Pour des temps plus longs, au-delà d'une certaine concentration de la paire d'ions dans le solide, un autre mécanisme plus lent intervient : le solide se réarrange pour former de nouvelles phases solides, augmentant ainsi progressivement la quantité de césium fixé. La séparation de la paire d'ions  $\text{Cs}^+/\text{NO}_3^-$  s'accompagne du relargage de cuivre en solution, qui vient contrebalancer la charge apportée par le césium sorbé.

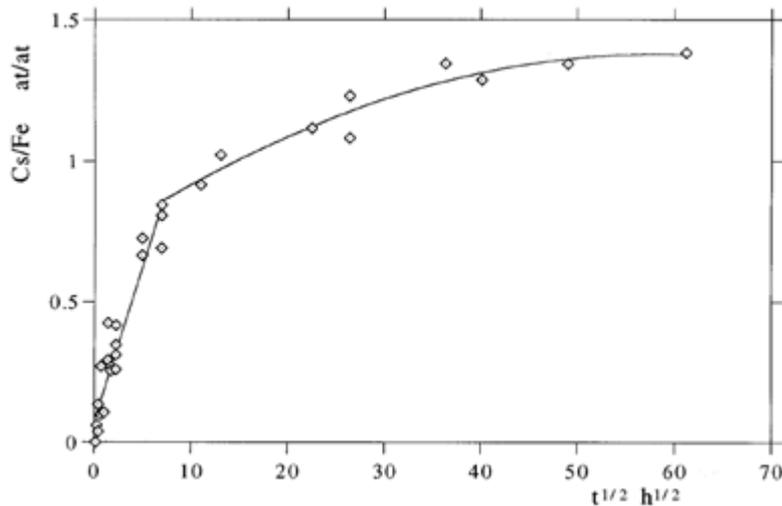


Figure 7 : Cinétique de sorption du césium sur CuHCF dans un milieu acide nitrique 0,1 M [24].

L'ion potassium  $\text{K}^+$  est cité le plus souvent dans la littérature comme l'ion initialement présent dans la structure cristalline et qui est responsable de l'échange ionique avec le  $\text{Cs}^+$ . La sorption de protons est également rapportée, avec un échange croissant avec l'acidité de l'effluent [21, 26]. L'équipe de Loos-Neskovic propose le classement suivant de l'affinité de ces trois ions :  $\text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Cs}^+$  [23]. Le potassium, peu retenu dans la cage, est facilement échangé par le césium pour lequel il présente la plus grande d'affinité. Il a été montré dans cette précédente étude que du potassium est relargué même en l'absence de césium dont l'explication pourrait être un échange avec le proton. Dernièrement, il a été suggéré par Tachikawa [27] que la sélectivité des hexacyanoferrates de nickel et de potassium (KNiHCF) pour le césium était gouvernée par la différence de l'énergie d'hydratation en solution entre l'ion  $\text{K}^+$  et l'ion  $\text{Cs}^+$ . En effet, il a été montré dans cette étude, par des calculs basés sur la méthode de calcul quantique DFT (Density Functional Theory), que l'énergie d'hydratation du césium est

significativement plus faible que celle du potassium, et que finalement la migration préférentielle du césium vers la phase solide serait en partie due à sa plus faible affinité au milieu aqueux. C. Michel a également montré d'après des calculs d'énergie libre que la présence de césium dans le solide est énergétiquement défavorisée, mais qu'en considérant la libération de  $K^+$  en solution, l'échange devient alors favorable [28].

Des changements de structure cristalline possibles résultant de l'incorporation du césium pour des hexacyanoferrates de nickel et de zinc ont également été reportés précédemment par Loos-neskovic et Fedoroff [29] ainsi que par Ismail [26].

- ***Influence de la composition chimique sur les propriétés de sorption***

Le métal de transition et la stœchiométrie des hexacyanoferrates ont un impact sur l'immobilisation du césium. De même, l'ajout de potassium en solution lors de la synthèse améliore grandement la capacité de sorption [30]. La Figure 8 compare les cinétiques de sorption de quatre hexacyanoferrates, et met en évidence que la capacité de sorption ainsi que la cinétique varient dans ce sens :  $Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$ . De plus, l'ajout de potassium dans la structure d'un NiHCF, formant un KNiHCF, améliore considérablement les performances puisque celles-ci surpassent alors celles d'un CuHCF. Mimura a étudié les propriétés de sorption de ce même composé et a montré que des rapports K/Fe plus faibles (de l'ordre de 0,8) conduisent à une augmentation de la cinétique et de la capacité [31]. Nielsen et al. [32] ont étudié les propriétés de sorption de plusieurs HCF en faisant varier le métal de transition et ont montré que l'hexacyanoferrate mixte K/Cu possède les meilleures propriétés de sorption du césium.

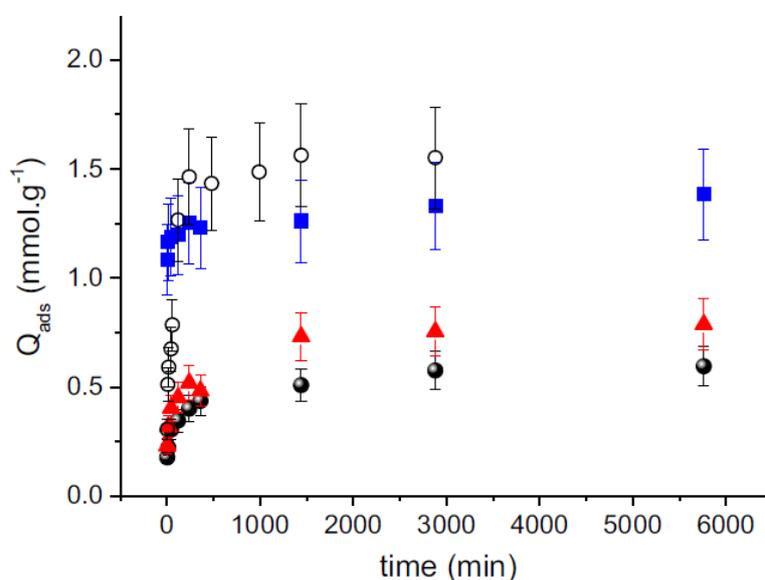


Figure 8 : Cinétique de sorption du césium pour différents composés (● : NiHCF ; ▲ : CoHCF ; ■ : CuHCF ; ○ : KNiHCF) [30].

Les différences de comportement de FeHCF et CuHCF ont été étudiées en fonction de l'acidité [33]. Le premier hexacyanoferrate s'avère être plus efficace pour des solutions acides ( $0,1 < \text{pH} < 3$ ) tandis que le second est à privilégier pour les solutions moins acides et alcalines.

Le degré d'oxydation du fer impacte fortement les propriétés de sorption. En effet, de la quantité d'ions alcalins nécessaires pour contrebalancer la charge négative du réseau cristallin est plus importante en présence de fer (II) [24, 30].

- **Effets compétitifs en solutions complexes**

Mimura [34] a étudié les effets compétitifs des cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec le  $\text{Cs}^+$  (Figure 9). Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ont un impact faible sur la valeur du coefficient de distribution, qui varie peu avec la concentration de ces ions. A l'inverse, la présence des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  entraîne une diminution du coefficient de distribution du césium  $K_{d,\text{Cs}}$ , qui représente le rapport entre la concentration en césium dans le matériau et la concentration en césium restante en solution (Cf. Chapitre II, § 2.1) et dont la valeur décroît significativement pour des concentrations supérieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

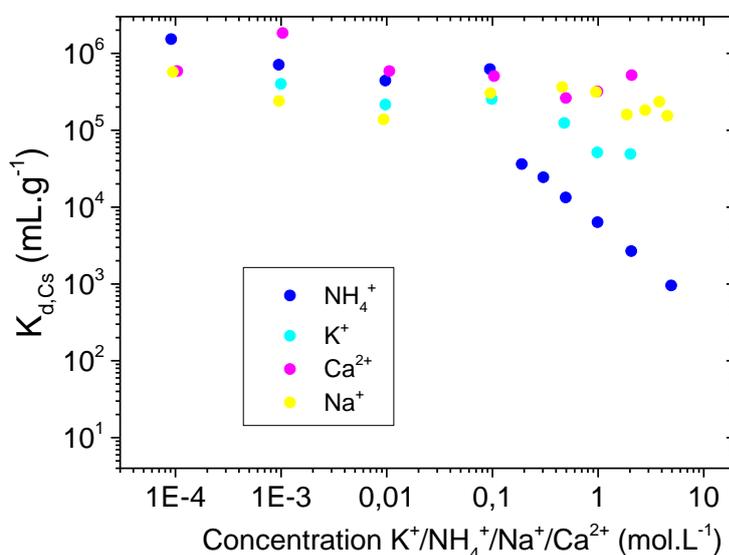


Figure 9 : Effets compétitifs des cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sur un KNiHCF massif ( $[\text{Cs}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $m/V = 10 \text{ g.L}^{-1}$ ) [34].

Les protons  $\text{H}^+$ , au même titre que les autres cations, sont enclins à pénétrer dans les cages entrant donc en compétition avec le césium. Cet effet est donc croissant avec l'acidité. Cependant, il a été montré dans le cas de CuHCF massifs l'existence d'un réarrangement de structure plus marqué en milieu acide que neutre [23]. Il conduit à une incorporation progressive du césium dans la structure en raison d'une oxydation partielle du fer (II) en fer (III) accompagnée d'un relargage de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ . La sorption du césium compense les charges. Le Tableau 2 récapitule la quantité de césium capté par des CuHCF massifs testés à différents pH.

Pour ces différentes phases cristallines, la capacité est améliorée en présence d'une solution acide.

**Tableau 2 : Capacité maximale d'ions césium par des CuHCF massifs.**

Adsorbant	$C_{\text{capté}}/\text{Fe}$ (5 < pH < 8)	$C_{\text{capté}}/\text{Fe}$ (HNO <sub>3</sub> 0,1M)	Temps de contact	Ref.
$\text{K}_{1,91}\text{Cu}^{\text{II}}_{1,05}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$	0,4	1,0	6 mois	[23]
$\text{K}_{1,98}\text{Cu}^{\text{II}}_{1,18}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$	0,4	1,3	1 mois	[23]
$\text{K}_{1,91}\text{Cu}^{\text{II}}_{1,10}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	0,4	0,95	1 mois	[23]
$\text{K}_{1,72}\text{Cu}^{\text{II}}_{1,09}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$	-	1,4 <sup>1</sup>	24 h	[23]
$\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	0,82	-	96 h	[35]
$\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,02	1,13	72 h	[32]
$\text{Cu}_2^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1,05	1,50	6 mois	[24]

<sup>1</sup> HNO<sub>3</sub> C = 3 mol.L<sup>-1</sup>

L'augmentation de capacité reportée en milieu acide est indépendante de la sélectivité du matériau. En effet plusieurs auteurs ont constaté une diminution de  $K_d$  lorsque la quantité de proton augmente [34, 36, 37], mais le matériau reste toutefois très sélectif du césium sur une large échelle de pH [38].

- **Stabilité des hexacyanoferrates**

Ayrault a étudié la stabilité de plusieurs CuHCF dans diverses solutions. Leur structure demeure inchangée sur une durée de plusieurs mois [24]. Une évolution a été reportée par certains auteurs, notamment à pH acide avec un relargage de cuivre en solution [29] (ou de nickel dans le cas de NiHCF [26]), et une oxydation partielle de ferrocyanure en ferricyanure en milieu nitrique [36], également constatée en milieu nitrate d'ammonium. Au-delà de pH = 11, une dissolution partielle de KCuHCF se produit [23]. Cette stabilité sur une large gamme de pH a été mise à profit par Micheau et al. qui ont établi un procédé de flottation des nanoparticules de Cu-HCF où des ajustements de pH ont permis de réaliser une séparation des HCF chargés en césium de la solution traitée, tout en recyclant le tensioactif [39].

Le stockage d'hexacyanoferrates échangés au césium non radioactif plusieurs mois dans l'eau a entraîné un petit relargage de cet élément, attribué à des changements de structure [24] qui induisent donc la nécessité d'un confinement pour prévenir ce phénomène pour le stockage ou l'entreposage à long terme.

Letho a montré la stabilité de KCoHCF massif sous irradiation par un rayonnement gamma jusqu'à 5 MGy, supérieur à l'irradiation émise dans le cas d'un matériau avec un

échange maximal au  $^{137}\text{Cs}$  [40]. Dans le cas de matériaux supportés, la stabilité des matériaux sur supports inorganiques est meilleure que les matériaux basés sur des polymères organiques.

Les hexacyanoferrates possèdent par ailleurs une bonne stabilité thermique puisque leur décomposition thermique intervient à 340 °C [41], cependant insuffisante pour la vitrification.

### **3.2. Hexacyanoferrates supportés**

#### **3.2.1. Généralités**

Les hexacyanoferrates connaissent un regain d'intérêt ces dernières années grâce à la diversification de leur mise en forme sur des supports poreux. L'intérêt premier de cette technique est la diminution de la taille des particules d'HCF, qui contribue à augmenter le nombre de sites accessibles et par conséquent le potentiel d'échange, tout en s'affranchissant des problèmes liés au colmatage [42]. Parmi les supports inorganiques, la silice est le plus couramment utilisée, sous forme de grains [43-46] ou de monolithes [47], mais également sur des minéraux naturels [48], le charbon actif [49], ou encore de verre poreux [45] qui, après capture du césium et fermeture de la porosité pourrait servir aussi de matrice de confinement. Des supports organiques font également l'objet d'études comme, les polymères [50] et bio polymères [51].

L'association de deux métaux de transition, le nickel et le cuivre, au sein d'un hexacyanoferrate en présence d'un liant polymérique a été expérimenté par Nilchi, permettant la synthèse d'un matériau composite macroporeux et mésoporeux de plusieurs centaines de micromètres. Il a été obtenu par un échange partiel du nickel par du cuivre dans un  $\text{KNiHCF}$  préformé, aboutissant à la stœchiométrie suivante  $\text{K}_{2,3}\text{Cu}_{0,65}\text{Ni}_{1,7}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  [52], et dont les propriétés de sorption sont similaires à un  $\text{KCoHCF}$  étudié par le même auteur [53].

Delchet a montré que la cinétique de sorption ainsi que la capacité sont nettement améliorées lors d'un emploi sur support [45]. Cela a été attribué à une augmentation de la surface accessible pour l'échange d'ions obtenu par le dépôt de nanoparticules, sans pour autant perdre la sélectivité pour le césium. La Figure 10 présente la quantité de césium capté en fonction du temps pour des  $\text{CoHCF}$  massifs et supportés. La capacité est rapportée à la masse totale du support. Le massif a donc la capacité la plus élevée. Mais rapporté à la masse d'hexacyanoferrates, la capacité est cette fois trois fois plus grande avec les nanoparticules supportées. De plus les résultats de cinétique démontrent la sorption plus rapide avec un équilibre atteint en une heure, contre 10 heures pour le matériau massif.

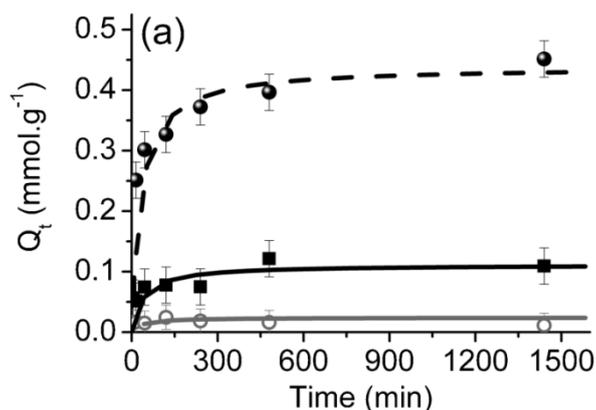


Figure 10 : Effet du temps de contact sur la quantité de césium adsorbée pour un CoHCF supporté sur silice (○), supporté sur un verre poreux (■), massif (●) avec un modèle cinétique [45].

Enfin, les propriétés d'immobilisation du césium sous calcination peuvent être améliorées grâce à la matrice support. Aucune volatilisation du radioélément n'a été constatée suite à la calcination à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  d'un KNiHCF sur des silices mésoporeuses échangé au césium [54].

### 3.2.2. KCuHCF supporté sur silice

C. Michel a étudié au cours de sa thèse des KCuHCF supportés sur des grains de silice mésoporeuse (taille de grains :  $250\text{-}500\ \mu\text{m}$  ; mésoporosité :  $60\ \text{\AA}$ ) [37]. Le matériau est appelé par la suite S202. En raison de la continuité entre ses travaux et ma thèse au LPSD, ses principaux résultats sur l'échangeur ionique sont présentés dans cette partie.

#### • Cinétique de sorption

La Figure 11 donne la capacité de sorption  $Q$  en fonction du temps dans une matrice  $\text{NaNO}_3$  à  $10^{-2}\text{ M}$ . La cinétique de sorption du césium est très rapide puisqu'un équilibre est atteint en une heure.

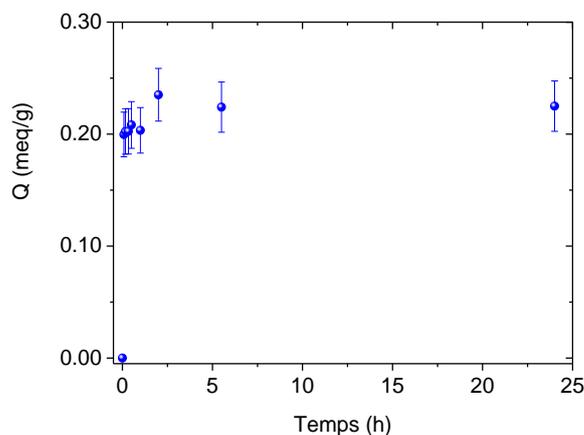
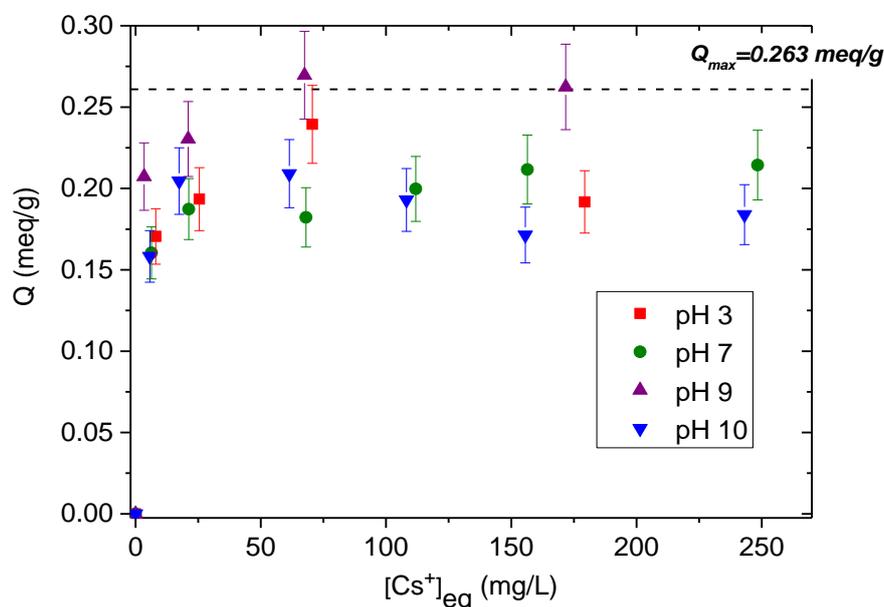


Figure 11 : Cinétique de sorption réalisée avec du  $\text{Cs}^+$  sur le S202 à  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $[\text{Cs}^+]_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NaNO}_3] = 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $6,5 < \text{pH} < 7$ ) [37].

- **Tests en milieux complexes**

Des isothermes de sorption ont été effectuées à quatre différents pH compris entre 3 et 10. Il apparaît que la capacité maximale est obtenue en milieu légèrement alcalin, à pH = 9. Au-delà, à pH = 10, celle-ci diminue. Lorsque le pH diminue, la capacité diminue également en raison de la compétition avec le proton qui devient non négligeable.



**Figure 12 : Isothermes de sorption réalisées à pH 3, 7, 9 et 10 avec le S202 à 1 g.L<sup>-1</sup> ([Cs]<sub>0</sub> = 0-300 mg.L<sup>-1</sup>) [37].**

L'eau douce et l'eau de mer contiennent des cations alcalins et alcalino-terreux susceptibles au même titre que le césium d'être captés dans la cage, et qui constituent donc des éléments compétitifs à l'échange  $K^+ \leftrightarrow Cs^+$ . Cet effet compétitif a été mis en évidence grâce à la comparaison d'isothermes de sorption du césium dont la capacité est plus faible en présence d'autres cations. La comparaison de ces isothermes en eau douce et eau de mer est indiquée Figure 13. La capacité en eau de mer est plus faible qu'en eau douce, même aux fortes concentrations en césium ce qui indique que les ions compétiteurs restent dans les cages. Cependant, au regard de la quantité d'ions présente dans l'eau de mer, les matériaux demeurent très performants dans cette matrice notamment pour des très faibles concentrations en césium (Figure 14).

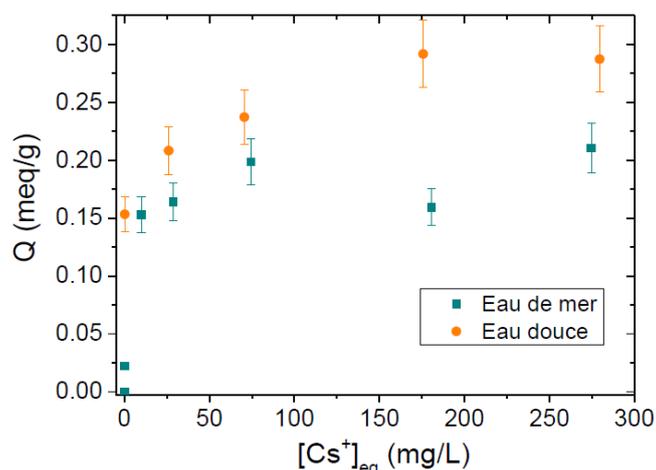


Figure 13 : Isothermes de sorption réalisées en eau douce et eau de mer avec le S202 à 1 g.L<sup>-1</sup> ([Cs]<sub>0</sub> = 0-300 mg.L<sup>-1</sup>) [37].

La représentation des coefficients de distribution  $K_d$  en fonction de la concentration en césium en solution à l'équilibre est reportée Figure 14. Les points correspondant aux concentrations comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> sont associés aux isothermes de sorption Figure 12 et Figure 13. Les pentes obtenues dans cette zone sont similaires dans toutes les matrices étudiées, ce qui a confirmé un même mécanisme de sorption quelles que soient les conditions. Aux concentrations traces, le  $K_d$  a été déterminé par mise en contact de solutions dopées au <sup>137</sup>Cs radioactif dont la limite de détection est beaucoup plus faible. La valeur de  $K_d$  la plus élevée a été obtenue pour une matrice d'eau pure à pH = 7. Celle-ci diminue lorsque la salinité de la solution augmente. Bien que plus faible dans la matrice complexe qu'est l'eau de mer, le  $K_d$  demeure toujours très élevé ( $2.10^5$  mL.g<sup>-1</sup>).

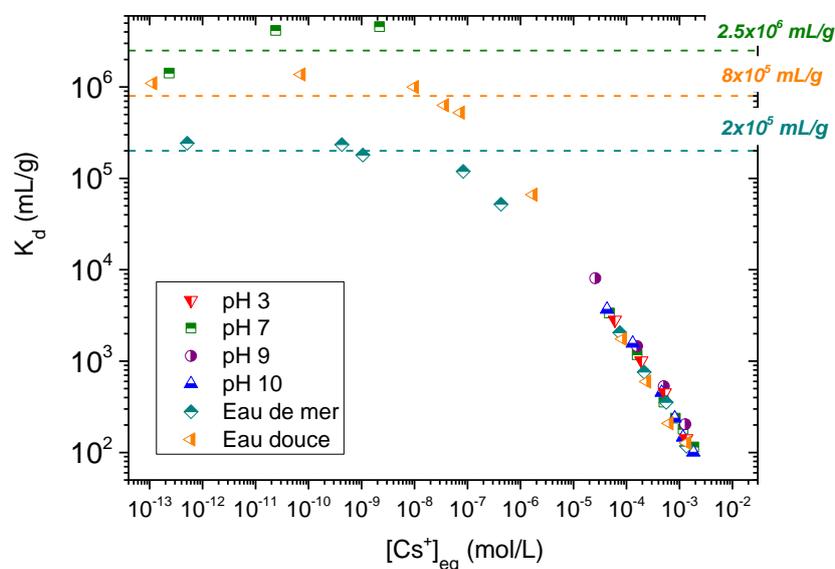


Figure 14 : Isothermes de sorption réalisées dans différents milieux aqueux pour une large gamme de concentration en Cs<sup>+</sup> avec le S202 à 1 g.L<sup>-1</sup>. Représentation du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction de la concentration en Cs<sup>+</sup> restant à l'équilibre [37].

La haute sélectivité en eau de mer des CoHCF supportés sur silice a également été démontrée par Delchet [45].

- **Bilan**

Les hexacyanoferrates mixtes K/Cu ont été sélectionnés pour ce projet de recherche en raison de leurs meilleures propriétés de sorption du césium, ainsi que de la faible toxicité du réactif  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  contrairement aux NiHCF ou CoHCF dont les précurseurs des métaux de transition ( $\text{NiSO}_4$  et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) sont classés CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique).

Le KCuHCF supporté sur la silice et étudié par C. Michel présente des propriétés de sorption remarquables. La cinétique très rapide du matériau a été démontrée avec une capacité maximale qui est atteinte en moins d'une heure. Par ailleurs, l'emploi de solutions aqueuses plus complexes entraîne la compétition d'autres cations avec le césium et diminue donc les performances. Le matériau reste cependant très sélectif du césium.

L'influence du pH ( $3 < \text{pH} < 10$ ) a également été étudiée en raison de la variation de ce paramètre d'un effluent industriel à un l'autre. Les résultats montrent une capacité maximale atteinte à  $\text{pH} = 9$ , mais celle-ci n'est que légèrement inférieure avec la compétition du proton à  $\text{pH} = 3$ .

Le coefficient de sélectivité de l'échange  $\text{K} \leftrightarrow \text{Cs}$  a été déterminé expérimentalement et modélisé. Il décroît linéairement en échelle logarithmique en fonction de la fraction molaire en césium dans la phase solide. Pour les autres échanges ( $\text{K} \leftrightarrow \text{Na}$ ,  $\text{K} \leftrightarrow \text{Mg}$ ), les coefficients de sélectivité évoluent aussi avec la concentration en ions en solution, mais n'ont pas été étudiés. Ils ont donc été assimilés à des constantes. Lee a montré un impact plus marqué du magnésium sur la capacité dont d'importantes variation de concentration peuvent avoir un impact non négligeable sur le coefficient de distribution [35]. Dans le but d'enrichir la base de données thermodynamique pour la modélisation, ce coefficient de sélectivité associé à l'échange  $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$  sera déterminé au cours de cette thèse (Cf. Chapitre V).

#### **4. Les supports monolithiques à porosité hiérarchique**

Il a été démontré dans la partie précédente l'intérêt de mettre en forme les hexacyanoferrates sur des supports afin d'améliorer leurs propriétés de sorption. Le support monolithique à porosité hiérarchique est un de ces candidats qui a été considéré avec attention.

#### 4.1. Avantages des monolithes sur les lits particuliers

Les monolithes à porosité hiérarchique sont des supports massifs constitués d'un réseau macroporeux interconnecté qui assure le transport advectif du fluide, tandis que le squelette mésoporeux, accessible par diffusion, possède une grande surface d'échange pour la sorption. Le premier atout de ces supports concerne la grande liberté dans le design du réseau poreux, contrairement aux empilements particuliers. En effet, en fonction de la voie de synthèse utilisée et des conditions expérimentales, un monolithe peut présenter une vaste gamme d'architectures internes, de toutes tailles, des plus structurées aux plus désordonnées. La Figure 15 illustre cet intérêt majeur du réseau macroporeux des monolithes, dont le découplage des longueurs caractéristiques d'écoulement ( $L_{flow}$ ) et de diffusion ( $L_{stag}$ ) est rendu possible pour ces supports, tandis que pour des lits particuliers, ces grandeurs sont toutes deux reliées à la taille de grain. Cette augmentation des degrés de liberté pour les monolithes rend possible la création de réacteurs dont les propriétés sont spécifiquement ajustées à l'application.

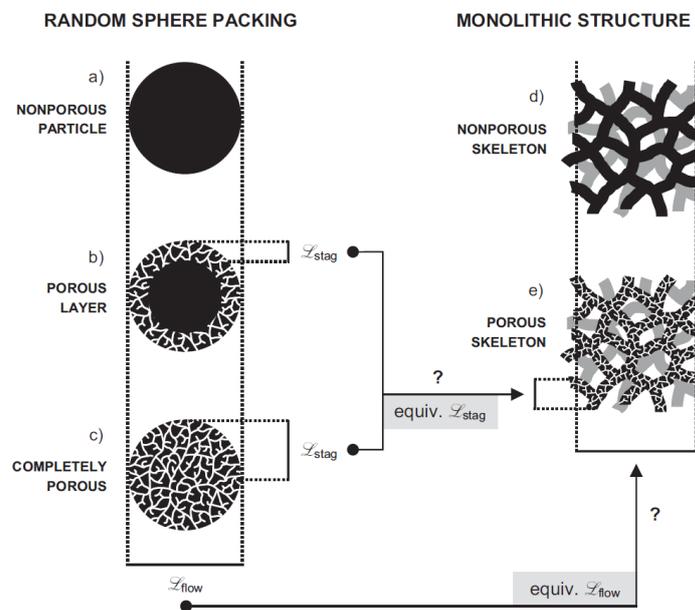
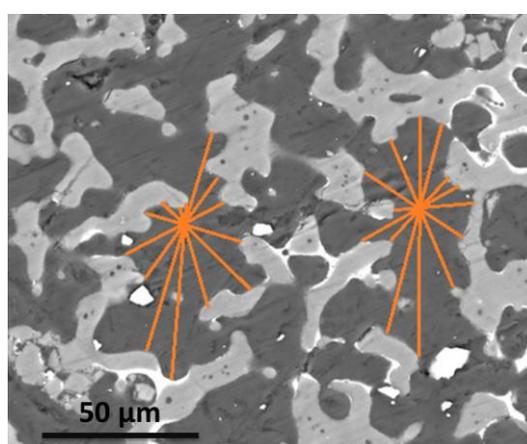


Figure 15 : Schéma comparatif des longueurs caractéristiques de dispersion/diffusion et de conductivité hydraulique pour des lits de particules sphériques et des monolithes en fonction de la distribution de la porosité interne [55].

Le squelette mésoporeux possède une plus faible épaisseur de diffusion facilitant les échanges rapides. Des épaisseurs similaires peuvent être obtenues dans le cas de particules cœur-coquille possédant une couche externe mésoporeuse. Mais le volume poreux total du lit (mésoporosité + macroporosité) demeure amoindri par la présence du cœur non poreux qui est un volume perdu, indisponible à l'écoulement advectif ainsi qu'aux échanges diffusifs.

D'une manière générale, les monolithes bénéficient d'une grande perméabilité, qui permet de travailler à des débits importants, offrant une grande résistance mécanique jusqu'à des porosités liées aux macropores relativement élevées  $\varepsilon = 0,65$ . La perméabilité associée à ce type de monolithe, utilisé en HPLC et dont la taille de pore de  $1 \mu\text{m}$ , est équivalente à celle d'un empilement de particules sphériques de  $5\text{-}6 \mu\text{m}$ , dont la porosité avoisine  $\varepsilon = 0,4$  [56]. De plus, la perméabilité des lits particulaires est intimement liée aux tailles des particules. Leur garnissage doit être le plus compact possible, afin d'éviter des inhomogénéités conduisant à des chemins préférentiels et une perte de résistance mécanique aux hautes pressions, au détriment de la perméabilité.

Outre la perméabilité, le réseau macroporeux des monolithes est homogène, le plus souvent isotrope, avec de nombreuses interconnexions, minimisant les constriction à l'instar de celles induites par les contacts entre les grains. Ces dernières sont à l'origine de mélanges à contre-courant dont la conséquence directe est, pour une vitesse interstitielle donnée, une plus grande dispersion axiale des lits de particules. L'homogénéité du réseau poreux peut être caractérisée par une étude des longueurs de cordes, définies comme les distances entre deux points opposés du squelette et représentées par les segments oranges sur la Figure 16. Au réseau poreux est associé une répartition statistique des longueurs de cordes, dont le premier moment correspondant à la longueur moyenne des cordes est noté  $\mu$  (m). Le second moment  $k$  est lié à l'allure de la distribution, prenant en compte la déviation standard  $\sigma$  [57]. Plus la valeur  $k$  est élevée, plus le réseau macroporeux est homogène. La Figure 17 démontre que les monolithes présentent des réseaux poreux pouvant être très homogènes, et avec des possibilités beaucoup plus variées en termes de tailles, qui doivent néanmoins être nuancées par la corrélation existante entre la taille des macropores et l'épaisseur du squelette [58].



**Figure 16 : Tracé des cordes en deux points du réseau macroporeux d'un monolithe de silice ; vue d'une section polie en résine observé au microscope électronique à balayage.**

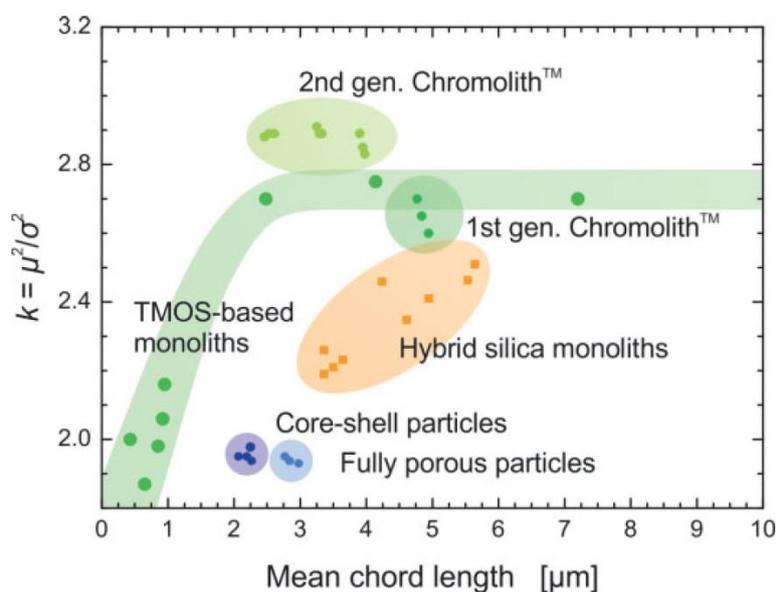


Figure 17 : Comparaison de la morphologie du réseau macroporeux de supports monolithiques et particulaires, basée sur l'analyse de la distribution des longueurs de cordes [59].

#### 4.2. Domaines d'applications des monolithes de silice

- **Utilisation en catalyse**

Les monolithes sont utilisés en tant que microréacteur catalytique sous flux, après une étape de fonctionnalisation. La littérature reporte deux familles principales d'utilisations avec tout d'abord la catalyse hétérogène par des monolithes contenant du palladium [60, 61]. La seconde application concerne la production de molécules organiques, telles que des molécules d'intérêt en pharmaceutique, réalisées à partir de monolithes hybrides où le support de silice est fonctionnalisé par des groupements organiques pour de la catalyse solide-liquide [62, 63].

- **Utilisation en adsorption**

Les colonnes monolithiques chromoliths® commercialisées par Merck sont utilisées depuis le début des années 2000 comme colonne de séparation pour HPLC (High Pressure Liquid Chromatography). Leur emploi améliore l'efficacité des colonnes chromatographiques en termes de séparation et également de vitesse puisque le transfert de matière est facilité et les pertes de charge diminuées [64, 65]. Les recherches sur ces matériaux portent également sur leur utilisation pour l'extraction sur support solide en micro fluidique notamment en biochimie [66-68] ou l'immobilisation de polluants en traitement de l'eau [69].

### 4.3. Préparation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique

#### 4.3.1. Freeze casting

Le freeze-casting est une méthode de synthèse « bottom-up » qui consiste à construire un monolithe à partir de grains de silice mésoporeuse préalablement synthétisés. La Figure 18 indique les différentes étapes du procédé de fabrication de monolithes par cette méthode. Un mélange constitué des particules mésoporeuses et de liants est ajouté à un solvant pour former une suspension, généralement de l'eau [70-72] ou plus rarement du camphène [73, 74] sont utilisés. Eventuellement un dispersant peut être ajouté pour stabiliser celle-ci [70, 74], ou encore d'autres additifs pour contrôler la taille de la porosité [70, 72, 75]. Le mélange introduit dans un moule est gelé progressivement par contact avec une surface froide. A l'issue de la gélation, le solvant est retiré par sublimation, laissant apparaître la macroporosité. Enfin, un traitement thermique, à une température de frittage de 1250 °C pour la silice [76], conduit à la consolidation du monolithe.

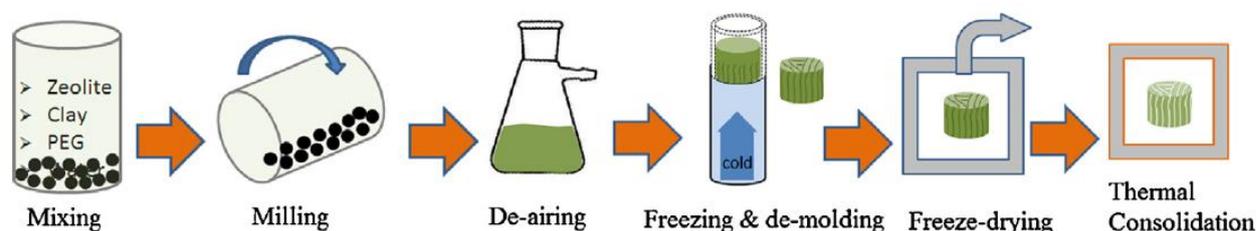


Figure 18 : Schéma du procédé de freeze-casting de synthèse de monolithes [77].

La croissance progressive des cristaux conduit à la formation d'un matériau anisotrope, dont la structure dépend des conditions de gélation [73]. Le contrôle de la croissance des cristaux dans l'axe du monolithe permet à cette structure lamellaire ainsi formée de favoriser l'écoulement pour une utilisation dans un procédé en colonne.

Lors de la formation des cristaux à une vitesse adaptée, les particules sont éjectées vers l'extérieur, s'agréant entre elles pour former les murs du monolithe (Figure 19). En revanche si la gélation intervient trop rapidement, les particules n'ont pas le temps d'être éjectées et restent disséminées dans les cristaux conduisant à une absence de cohésion à l'issue de la sublimation. A l'inverse, un gélation trop lente conduit à une progression frontale des cristaux et une éjection des particules au-dessus de celui-ci.

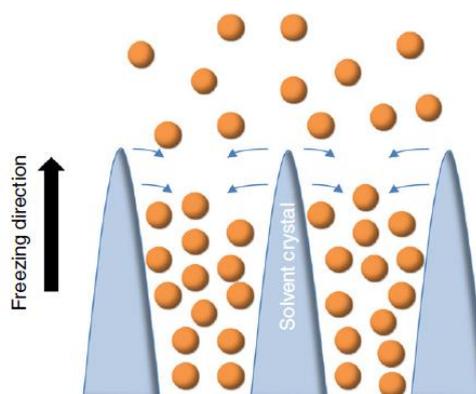
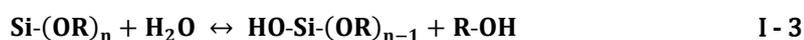


Figure 19 : Schéma de la formation des murs lors de la croissance des cristaux de glace [74].

Le freeze-casting permet la synthèse de monolithes sans limitation de taille en raison du séchage par sublimation. Pour d'autres voies de synthèses cette l'étape provoque des forces de tension d'autant plus importante que l'objet est gros, et peut provoquer la rupture de la structure. De plus, le freeze-casting peut être utilisé pour de nombreux types grains de poudres autres que la silice. Le premier paramètre critique du procédé est d'obtenir une bonne dispersion des particules dans la suspension initiale qui va leur permettre de s'agréger entre elles sans emprisonner de solvant et d'assurer leur cohésion [71]. Le second concerne l'usage de liant qui peut engendrer une réduction du volume poreux conduisant à une diminution de la surface, donc de l'efficacité [77].

#### 4.3.2. *Elaboration par le procédé sol-gel*

Le procédé sol-gel est un procédé de chimie douce, réalisé à basse température et en voie humide. Pour cela un précurseur de silice est utilisé sous forme d'alcoxyde ( $M-OR_n$ ) solubilisé dans un solvant. Une réaction d'hydrolyse catalysée en milieu acide et basique, dont la vitesse est minimale à  $pH = 7$ , a alors lieu :



La condensation des molécules ainsi hydrolysées se produit en parallèle et conduit à la formation d'un polymère inorganique. Une des réactions de polymérisation possible est indiquée ci-dessous :



La synthèse de silices avec une structure mésoporeuse organisée nécessite l'ajout d'additifs capables d'orienter les espèces lors de la condensation afin de former une mésoporosité ordonnée et homogène d'une particule à l'autre. Ils sont appelés « templates ». De nombreux types de template sont adaptés à la synthèse de matériaux à base de silice, et peuvent générer la microporosité ou la mésoporosité des particules de silice, mais également la macroporosité nécessaire à l'obtention d'objets massifs comme les monolithes. Le template est

éliminé de la structure par un traitement thermique du matériau gélifié, précédé éventuellement par des lavages. L'utilisation de plusieurs types de template sont reportés dans la littérature.

- **Les templates « mous »**

Les templates mous sont de nature organique et utilisés en solution. Pour obtenir des matériaux microporeux ou mésoporeux, ces templates sont généralement des micelles composées de tensioactifs (ioniques ou non ioniques) ou de copolymères en solution. La polymérisation des monomères de silice s'effectue alors autour de celles-ci, laissant, après élimination des molécules organiques par lavages et/ou traitement thermique, une porosité dépendant de l'organisation initiale des micelles. A titre d'exemple, le Pluronic P123 est un polymère formant des canaux de micelles hexagonaux à l'origine de la structure ordonnée des silices mésoporeuses SBA 15 [78-82] couramment utilisées en catalyse en raison de leur grande surface spécifique [83].

Pour obtenir des matériaux macroporeux, et plus spécifiquement des monolithes, la formation d'une émulsion stable (ou stabilisée) au sein d'un système gélifiant va pouvoir être utilisée comme template. Ce type de template permet l'obtention de pores dont la taille va dépendre de la taille des gouttelettes de l'émulsion. La maîtrise de la taille et de la distribution de taille des gouttelettes pilote alors la porosité au sein du matériau final. Cette catégorie regroupe les templates constitués d'un solvant organique huileux comme le dodécane [84], l'hexadécane [85], ou l'hexane [86]. L'ajout d'un tensioactif au sol de silice aqueux rend possible la création d'une émulsion entre ces deux phases. Des particules solides peuvent aussi être utilisées formant dans ce cas une émulsion de Pickering [87] et qui a été adapté à la synthèse de monolithes par Backov [85]. Le tensioactif peut aussi jouer un double rôle, en plus de celui d'émulsifiant, en créant dans le squelette du monolithe une microporosité ou mésoporosité ordonnée, comme expliqué précédemment. Une stabilité de quelques jours est alors nécessaire pour permettre au gel de se figer autour de l'huile qui, une fois retirée (par calcination ou extraction par solvant type soxhlet), laisse place à la macroporosité.

- **Les templates « durs »**

Il s'agit cette fois de matériaux solides sous forme de particules, qui vont permettre de générer des matériaux macroporeux. Li et al ont utilisé par exemple un assemblage compact de billes de polymère PMMA autour desquelles un sol de silice a été placé [88]. Après gélification et calcination, le matériau obtenu correspond au négatif de l'assemblage initial de billes de PMMA. Cette voie est compatible avec l'utilisation de template micellaire dans le sol de silice, aboutissant à la formation d'un matériau à porosité hiérarchique.

- **Les templates formés *in situ***

Les monolithes silicieux à porosité hiérarchique sont obtenus en couplant le procédé sol-gel et la décomposition spinodale. Cette dernière est induite par l'ajout le plus souvent d'un polymère formant un mélange binaire silice/polymère dans le sol initial. Ce mode de synthèse a été initialement développé par Nakanishi en 1997 [89]. Outre les polymères, d'autres molécules telles que des tensioactifs [90, 91] ou encore le formamide [92] peuvent être utilisées. Dans le cas de la décomposition spinodale, le template est formé *in situ* pendant la gélification. Il s'agit, d'une séparation de phase due à l'ajout d'un polymère qui initie la création d'une interface eau/silice favorisant la formation locale d'une phase riche en eau et d'une phase riche en silice [93].

La cinétique de séparation de phase doit impérativement intervenir simultanément à la gélification afin d'obtenir un matériau macroporeux monolithique. Pour y parvenir le choix et la quantité de polymère sont des paramètres essentiels. La Figure 20 indique les différents gels formés en fonction des cinétiques de gélification et de séparation de phase. Dans le cas où la séparation de phase intervient en amont de la gélification, les deux phases alors liquides ont le temps de se séparer macroscopiquement. Il en résulte la formation d'un gel dense dans la phase inférieure et un surnageant aqueux. A l'inverse, lorsque la gélification intervient précocement, la séparation de phase ne peut plus avoir lieu. Un gel microporeux et mésoporeux est alors obtenu, plus souvent sous forme de particules que de matériau massif.

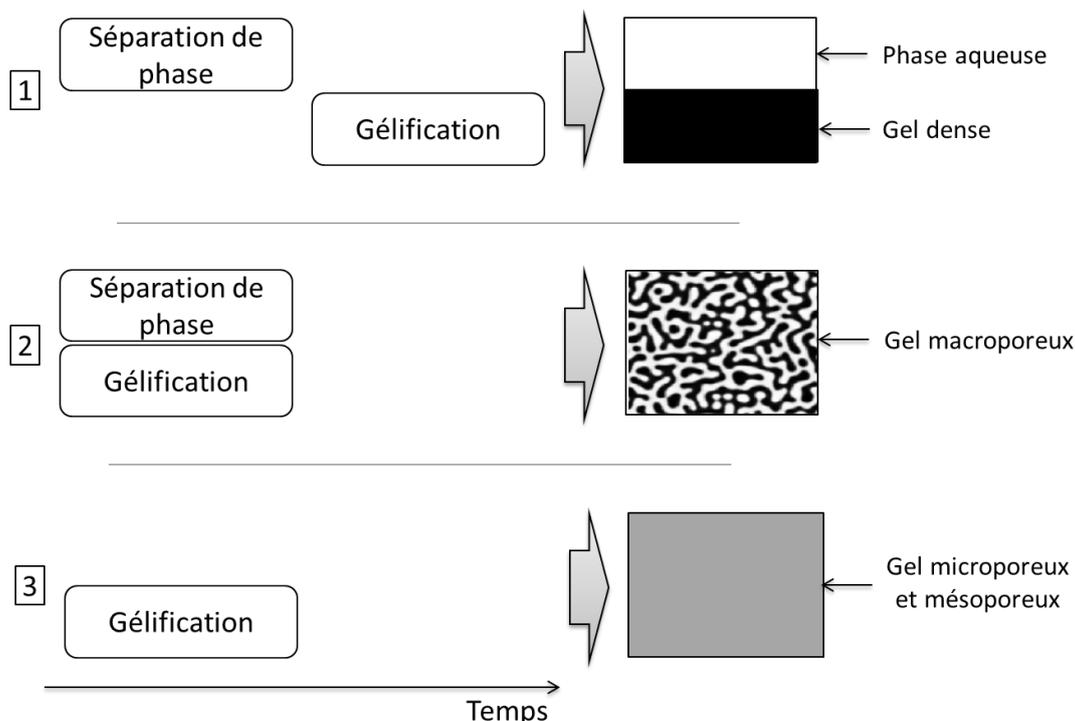


Figure 20 : Comparaison de la structure des gels en fonction des cinétiques de gélification et de séparation de phase.

La mésoporosité s'obtient dans une seconde étape, soit par un traitement basique et donc un murissement d'Ostwald générant une mésoporosité non ordonnée, soit par une transformation pseudomorphique en présence de tensioactifs créant cette fois une mésoporosité ordonnée [62, 94, 95].

Les chromoliths<sup>®</sup> de Merck sont synthétisés par cette voie. La formation de la mésoporosité se fait *in situ* par un changement de pH initié lors de la décomposition thermique d'urée en ammoniacque.

## 5. Décontamination d'effluents par coprécipitation du strontium

### 5.1. Coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum

Le procédé de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum est mis en œuvre pour le traitement des effluents dans les STEL de Marcoule et La Hague et qui présente une excellente sélectivité pour le strontium (Cf. § 1.2.2). Les HCF possèdent à contrario une très faible affinité pour le strontium, rédhibitoire pour les envisager pour le traitement de ce radionucléide par échange d'ions. Cette thématique s'inscrit dans la continuité de travaux antérieurs au sein du LPSD, avec notamment la thèse de Célia Guévar [12], portant sur l'étude du couplage échange d'ions - coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum avec des sorbants minéraux au baryum.

#### 5.1.1. Principe généraux de la précipitation

Une solution est dite saturée en un soluté lorsque la solubilité de celui-ci est atteinte. Lorsque sa concentration dépasse la solubilité, la solution entre dans un état métastable et est dite sursaturée. Cet écart entre la solubilité et la sursaturation est la force motrice du processus de cristallisation. Le franchissement d'une barrière énergétique va permettre la nucléation de cristaux. Cette barrière explique l'existence de solutions saturées métastables tel qu'indiqué Figure 21. La barrière énergétique est plus importante dans le cas d'une nucléation homogène, c'est-à-dire d'une nucléation spontanée, que dans le cas d'une nucléation hétérogène, où la présence d'impuretés solides ou gazeuses (bulles) aide à initier la nucléation.

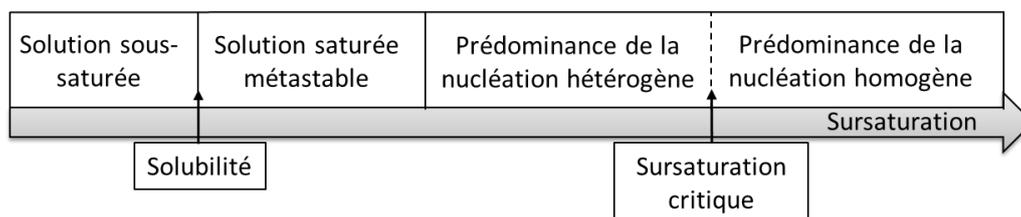


Figure 21 : État d'une solution à une température donnée en fonction de la sursaturation.

La cinétique de nucléation s'exprime selon une loi de type Arrhenius :

$$r_N = r_{N_{\max}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{I - 5}$$

où  $r_{N_{\max}}$  est la vitesse de nucléation maximale,  $\Delta G$  est l'enthalpie libre de formation des germes,  $T$  est la température absolue et  $k$  est une constante.

Si la vitesse de croissance des cristaux est propre à chaque face cristallographique [96], il est possible de définir une vitesse globale de croissance  $G$  ( $G$  pour Growth,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), qui est fonction d'une taille caractéristique du cristal  $L$  (m) :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad \text{I - 6}$$

### 5.1.2. Précipitation du sulfate de baryum

Flouret a étudié l'influence du ratio molaire  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$  sur la vitesse de nucléation (Figure 22a) et sur la vitesse de croissance (Figure 22b) du sulfate de baryum [97]. Elle a montré que la vitesse de nucléation croît lorsque le ratio  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$  augmente. Cet effet est d'autant plus marqué pour des faibles ratios, de 1 à 3, et est atténué pour des valeurs plus élevées. En parallèle, la vitesse de croissance  $G$  est ralentie lorsque ce ratio augmente. Une proportion de sulfates élevée conduit donc la nucléation au détriment de la croissance.

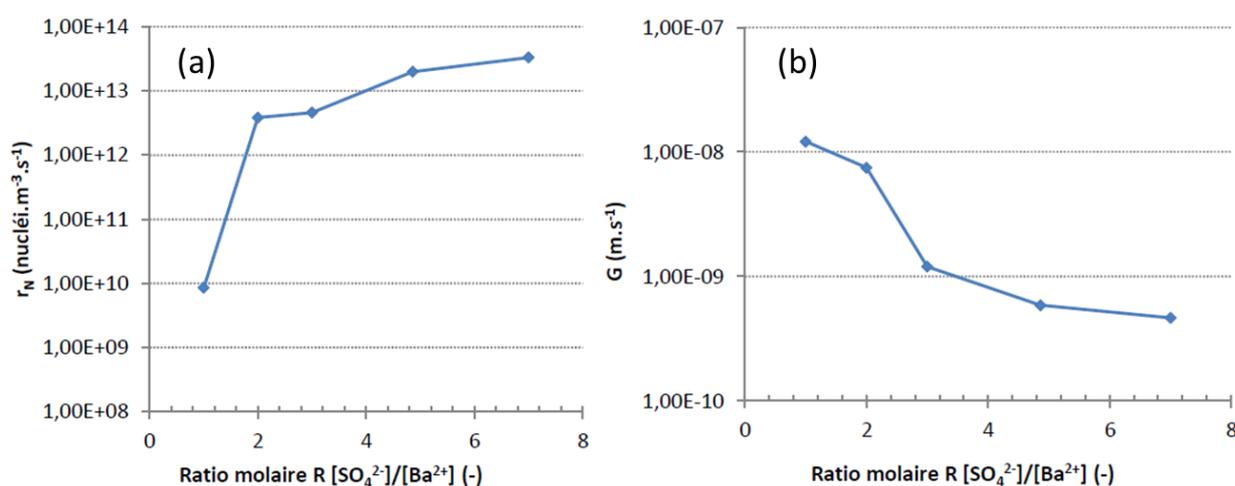


Figure 22 : Évolution (a) de la vitesse de nucléation et (b) de la vitesse de croissance du sulfate de baryum en fonction du ratio molaire  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$  [97].

L'influence de la sursaturation sur les vitesses de nucléation (Figure 23a) et de croissance (Figure 23b) a par ailleurs été étudiée par ce même auteur [97]. Les résultats ont été acquis sur un réacteur continu parfaitement agité en conservant des concentrations de réactifs en entrée de réacteur constantes, mais en faisant varier les débits et ainsi le temps de passage. En raison de l'augmentation du taux de conversion, une sursaturation plus faible est obtenue

lorsque le temps de passage augmente. Les résultats indiquent une diminution des vitesses de nucléation et de croissance avec l'allongement du temps de passage, conformément aux résultats des simulations numériques effectuées par Pacary [5].

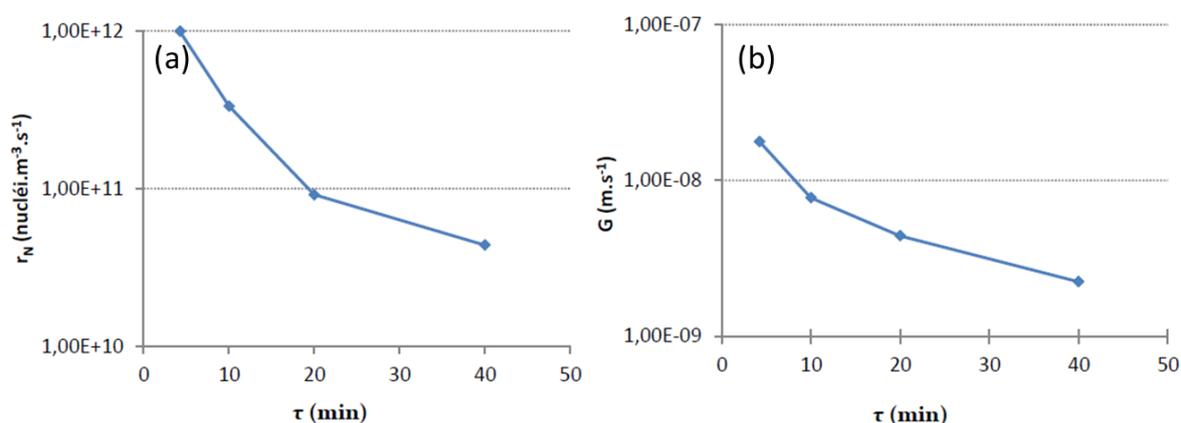


Figure 23 : Évolution (a) de la vitesse de nucléation et (b) de la vitesse de croissance du sulfate de baryum en fonction du temps de passage dans un réacteur continu parfaitement agité [97].

### 5.1.3. Coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum

Le phénomène de coprécipitation couple le processus de formation de la phase solide hôte de  $\text{BaSO}_4$  et l'intégration dans le cristal du strontium présent à l'état de traces (Figure 24). Le phénomène peut être abordé par deux approches, l'une thermodynamique, l'autre cinétique. L'approche thermodynamique s'appuie sur un système à l'équilibre, où le cristal formé est en contact avec la solution qui l'entoure. Le processus d'intégration se fait alors sur un cristal déjà formé. L'équilibre est dans ce cas très défavorable à l'incorporation du strontium dans la phase cristalline de sulfate de baryum, notamment en raison de la plus grande solubilité du  $\text{SrSO}_4$ , (dont le produit de solubilité vaut  $K_{sp} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$ , contre  $K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$  pour  $\text{BaSO}_4$  à 25 °C). Il apparaît que l'approche cinétique est d'avantage pertinente sur les courtes échelles de temps, où il convient d'attacher une grande importance à la cinétique de formation du précipité. Une fois l'élément trace incorporé lors de l'étape de croissance, la composition du cristal demeure inchangée à l'issue de sa formation. Ainsi, les principaux paramètres à considérer pour maximiser l'incorporation du strontium dans les cristaux de sulfate de baryum sont le nombre et la taille des cristaux, ainsi que leur vitesse de croissance.

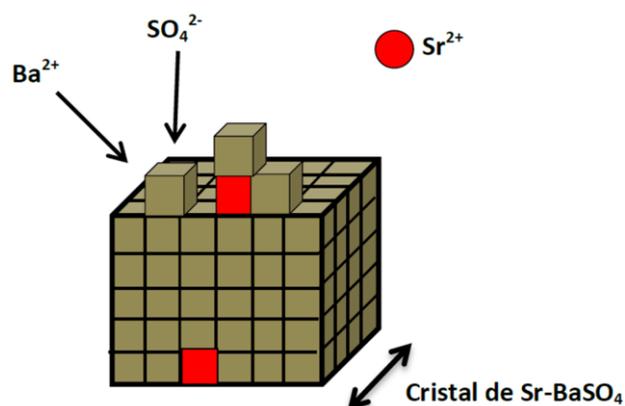


Figure 24 : Schéma d'illustration du phénomène de coprécipitation des ions strontium par le sulfate de baryum [97].

Pacary a étudié la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur continu [5]. Après avoir montré dans le paragraphe précédent que les vitesses de nucléation et de croissance des cristaux de sulfate de baryum dépendent du temps de passage. De la même manière, la Figure 25 présente les résultats d'une simulation de la décontamination du strontium par coprécipitation en fonction du temps de passage. Le graphique suit l'évolution du rapport entre les concentrations traces du strontium en entrée de réacteur  $Tr_E$  et en sortie de réacteur  $Tr$ . Le modèle met en avant une diminution de la fraction résiduelle en strontium lorsque le temps de passage augmente, traduisant une meilleure incorporation du strontium. Le strontium est ainsi plus facilement intégré dans les cristaux de sulfate de baryum dont la croissance est lente. Cependant l'augmentation du temps de passage s'accompagne d'une diminution de la sursaturation, force motrice de la précipitation. Un équilibre est donc à trouver au niveau du temps de passage pour maximiser la sorption du strontium tout en ayant une sursaturation suffisante pour la précipitation du sulfate baryum.

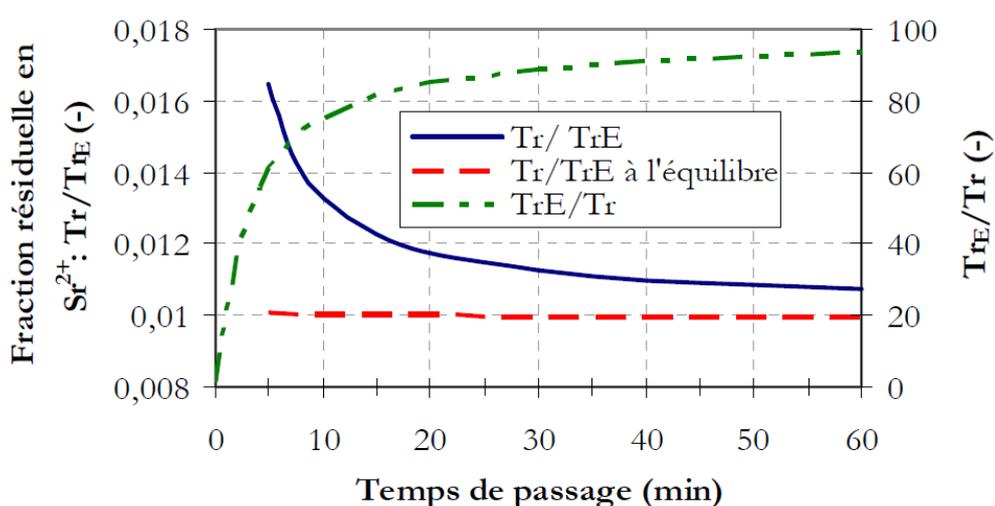


Figure 25 : Simulation de l'évolution du rapport des concentrations traces en strontium de sortie et d'entrée dans le réacteur continu en fonction du temps de passage et comparaison avec la valeur du rapport de concentration calculée dans l'hypothèse de l'équilibre d'adsorption [5].  $Tr_E$  et  $Tr$  représentent respectivement les concentrations en  $Sr^{2+}$  en entrée et sortie de réacteur.

## 5.2. Couplage échange d'ions et coprécipitation

### 5.2.1. Mécanismes de couplage de l'échange d'ions et de la coprécipitation

C. Guévar a étudié le couplage de l'échange d'ions et de la coprécipitation en utilisant un titanate contenant du baryum (Figure 26) [12]. Le baryum initialement sorbé est échangé par le strontium présent dans l'effluent contaminé. Une fois relargués en solution, les ions baryum précipitent au contact des sulfates, initialement présents dans l'effluent ou ajoutés, formant un coprécipité avec le strontium présent dans la solution.

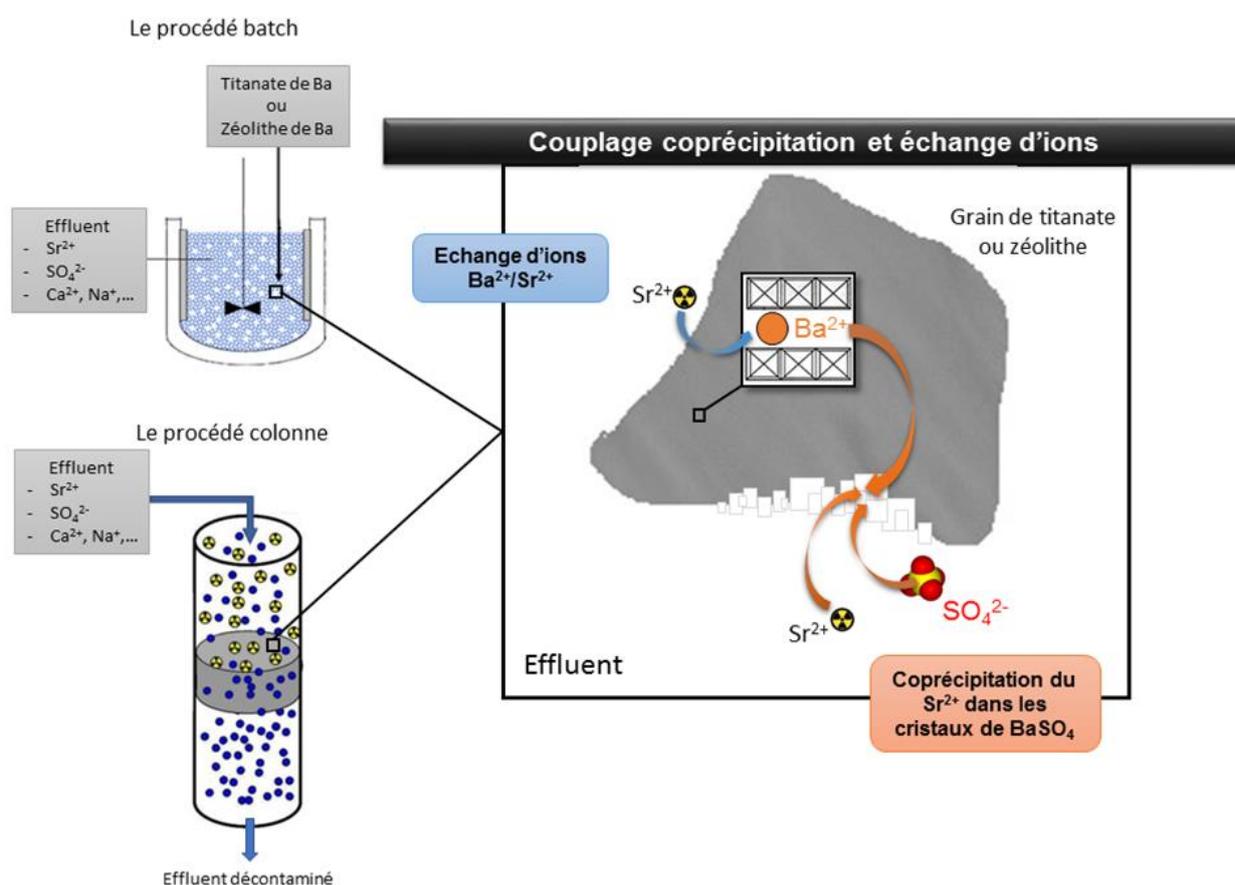


Figure 26 : Schéma bilan de la décontamination en strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ion et de coprécipitation [12].

La comparaison des  $K_d$  du strontium et du calcium en absence et en présence de sulfates (Figure 27) permet de conclure sur leur mécanisme d'extraction par le titanate-Ba. En l'absence de sulfates, le strontium et le calcium sont extraits par échange d'ions, avec une plus grande affinité pour le calcium. En présence de sulfates, le mécanisme d'extraction du calcium est identique. En revanche, la sorption du strontium par le titanate est favorisée en présence de sulfates en solution, grâce à un mécanisme d'extraction supplémentaire, la coprécipitation du

strontium avec le sulfate de baryum. L'affinité renforcée pour le strontium du couplage échange d'ions et coprécipitation s'accompagne également d'une cinétique plus rapide [12].

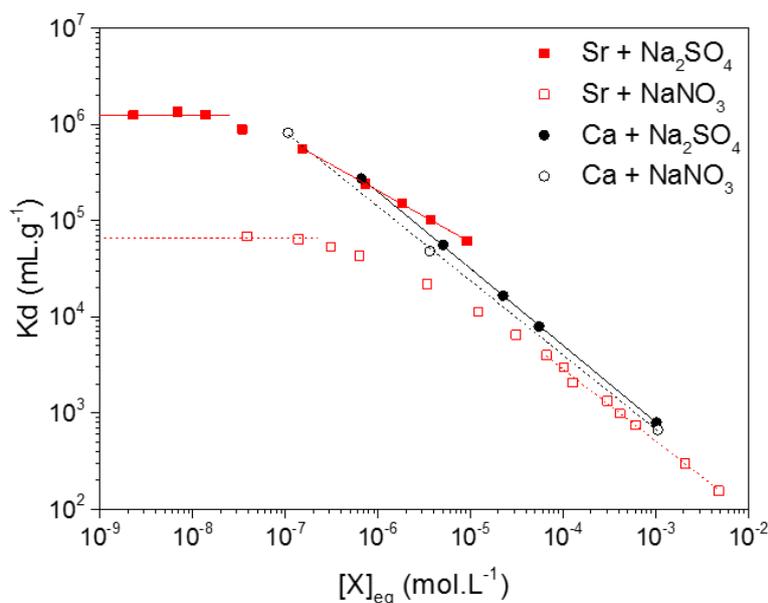


Figure 27 : Coefficients de distribution  $K_d$  des ions strontium et calcium en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre dans un titanate échangé au baryum [12].

### 5.2.2. Performances du procédé

Le couplage des mécanismes d'échange d'ions et de coprécipitation en réacteur parfaitement agité améliore les performances de décontamination du strontium en comparaison de ces deux mécanismes pris individuellement. En effet C. Guévar a noté une amélioration de la sélectivité par rapport à l'échange d'ions seul, tout en bénéficiant d'une baisse de la quantité de sulfates ajoutés pour la coprécipitation seule [12]. Le couplage conduit ainsi à une réduction du volume de boues générées.

Les performances en colonne étudiées par ce même auteur sur des billes de zéolites ont mis en avant un mécanisme d'extraction principal par échange d'ions. En effet, la diffusion du baryum dans la bille s'est avérée trop lente, conduisant une faible précipitation du sulfate de baryum, et donc une faible extraction par coprécipitation. De surcroit, le précipité de  $BaSO_4$  s'est formé en surface des billes, formant une croûte, barrière à la diffusion. Les billes de zéolite s'avèrent donc inadaptées au traitement en colonne en raison de limitations par les cinétiques de diffusion. Il s'avère donc nécessaire de trouver une autre mise en forme, voire un autre échangeur pour pallier ces freins à l'utilisation en colonne.

## 6. Conclusion

Les hexacyanoferrates sont des sorbants minéraux très sélectifs du césium. L'ion  $\text{Cs}^+$  est capté par un processus d'échange d'ions avec les ions initialement présents dans la structure cristalline, le plus souvent du potassium. Bien qu'utilisables et utilisés bruts sous forme colloïdale, il est pertinent de les immobiliser sur un support poreux adapté au procédé où leurs propriétés de sorption seront optimisées.

Les monolithes de silice à porosité hiérarchique se révèlent comme des supports de choix aux caractéristiques optimisées pour une utilisation en colonne. Ces matériaux siliciques ont donc été choisis comme support pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'hexacyanoferrates mixte Cu/K, parmi les HCF possédant les meilleures propriétés de sorption, et une faible toxicité des réactifs.

D'autre part, l'étude bibliographique ainsi que les connaissances développées au LPSD sur les mécanismes de sorption permettent de considérer une utilisation de ce même matériau monolithique, fonctionnalisé aux HCF, pour le couplage de l'échange d'ions et de la coprécipitation, aboutissant à la décontamination simultanée du strontium et du césium.



---

## **Chapitre II**

### **Méthodes expérimentales et outils de modélisation**



## 1. Théorie de l'hydrodynamique des écoulements

### 1.1. Écoulements dans les milieux poreux

Les milieux poreux constitués d'un empilement de particules sont caractérisés par plusieurs familles de porosités : la porosité externe de la couche de particule (notée  $\varepsilon_{lit}$ ), qui sont les pores de plus grande taille permettant l'écoulement, et la porosité interne des grains (notée  $\varepsilon_p$ ) qui sont définies de la manière suivante :

$$\varepsilon_{lit} = \frac{V_{inter\ grains}}{V_{lit}} \quad \text{II - 1}$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{particule} - V_{solide}}{V_{particule}} = \frac{V_{intra\ grains}}{V_{particule}} \quad \text{II - 2}$$

A noter que la lettre  $\varepsilon$  représente par abus de langage en hydrodynamique la porosité externe du milieu ( $\varepsilon_{lit}$ ), utile à l'écoulement et non la porosité totale qui elle tient compte de la porosité des particules constitutives du lit, alors égale à :

$$\varepsilon_{totale} = \varepsilon_{lit} + (1 - \varepsilon_{lit})\varepsilon_p \quad \text{II - 3}$$

Darcy a montré que la perte de charge ( $\Delta P$  en Pa) dans un lit poreux pour un fluide incompressible et dans des conditions d'écoulement laminaire permanent, est proportionnelle à la vitesse en fût vide (ou vitesse de Darcy). L'effet de la gravité est le plus souvent négligé ( $\Delta P^* = \Delta P$ ).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} u_0 \quad \text{II - 4}$$

où  $L$  (m) est la hauteur du lit,  $\mu$  (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide,  $k$  ( $m^2$ ) est la perméabilité intrinsèque du milieu et  $u_0$  est la vitesse de Darcy ( $m.s^{-1}$ ).

La perméabilité intrinsèque  $k$  est caractéristique de la géométrie du milieu poreux et quantifie l'aptitude d'un fluide de référence à traverser ce milieu sous l'effet de la pression sans interagir avec le solide. Cette grandeur est déterminée après la mesure expérimentale des pertes de charge. Elle est reliée à une autre grandeur, la conductivité hydraulique  $K$  ( $m.s^{-1}$ ) faisant intervenir la masse volumique du fluide  $\rho$  ( $kg.m^{-3}$ ) et l'accélération de la pesanteur  $g$  ( $m^2.s^{-1}$ ) :

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad \text{II - 5}$$

Toujours dans le cas de fluides incompressibles s'écoulant en régime laminaire, pour un milieu poreux constitué de particules sphériques présentant une texture de pores uniformes et

avec une porosité du lit ( $\epsilon_{lit}$ ) inférieure à 0,8, la relation de Kozeny Carman permet de relier la perte de charge à la tortuosité du milieu :

$$\frac{\Delta P}{L} = h_k \cdot \frac{(1 - \epsilon_{lit})^2}{\epsilon_{lit}^3} \mu \sigma_p^2 u_0 \quad \text{II - 6}$$

où  $h_k$  est la constante de Kozeny Carman, dépendant des paramètres du milieu, mais dont la valeur est le plus souvent comprise en pratique entre  $4,5 < h_k < 5$ , et  $\sigma_p$  ( $m^2 \cdot m^{-3}$ ) est la surface spécifique des particules par unité de volume de particules.

Des facteurs de forme surfacique ( $\phi_s$ ) et volumique ( $\phi_p$ ) peuvent être introduits dans cette relation pour prendre en compte l'écart à la sphéricité.

Cette relation n'est valable que pour un régime d'écoulement laminaire. Afin de déterminer le régime d'écoulement de ce milieu, et de savoir s'il est possible d'utiliser cette relation, il est nécessaire de calculer le nombre de Reynolds particulaire ( $Re_p$ ), ou plus généralement, applicable au cas des monolithes, le nombre de Reynolds rapporté au diamètre hydraulique des pores ( $Re_h$ ).

$$Re_p = \frac{\rho u_0 d_p}{\mu} \quad \text{II - 7}$$

$$Re_h = \frac{\rho u_i d_h}{\mu} \quad \text{II - 8}$$

où  $d_p$  et  $d_h$  (m) sont respectivement le diamètre de particule (cas de particules sphériques) et le diamètre hydraulique des pores (cas des monolithes),  $\rho$  ( $kg \cdot m^{-3}$ ) est la masse volumique du fluide et  $u_i$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) est la vitesse interstitielle, qui correspond à la vitesse réelle du fluide sans prendre en compte la tortuosité.

Le régime laminaire est vérifié si  $Re_p < 10$  ou si  $Re_h < 10$ .

Dans le cas d'un écoulement en régime turbulent, c'est-à-dire à forte vitesse, lorsque la loi de Darcy n'est plus vérifiée, les pertes de charge sont plus importantes et deviennent proportionnelles au carré de la vitesse. La loi d'Ergun est alors utilisable pour obtenir une estimation de la perte de charge, en ajoutant à la loi de Darcy un terme lié à la turbulence :

$$\frac{\Delta P}{L} = h_k \cdot \frac{(1 - \epsilon_{lit})^2}{\epsilon_{lit}^3} \mu \sigma_p^2 u_0 + h_B \rho \frac{(1 - \epsilon_{lit})}{\epsilon_{lit}^3} \sigma_p u_0^2 \quad \text{II - 9}$$

avec  $h_B$  la constante de Burke Plummer égale à 0,3.

## 1.2. Transport réactif en colonne

La modélisation du transport réactif est un outil pertinent pour la détermination des paramètres intrinsèques du milieu tel que les coefficients de diffusion, mais également pour extrapoler la modélisation d'une expérience donnée à d'autres conditions, de débit ou de composition chimique du fluide. Trois mécanismes principaux participent au transport : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique [98]. L'équation de transport advectif/dispersif associée pour une espèce  $i$  de concentration  $C$  s'exprime par :

$$\frac{\partial \varepsilon C_i}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{D} \text{grad} C_i - C_i \overrightarrow{U}) \quad \text{II - 10}$$

Cette équation traduit un bilan de masse en chaque point du domaine étudié et à chaque instant. Les termes dispersif et diffusif ont été rassemblés dans le coefficient de diffusion  $D$  selon :

$$D = \varepsilon D_p + \alpha \|\overrightarrow{U}\| \quad \text{II - 11}$$

où  $D_p$  est le coefficient de diffusion de pore en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D_e = \varepsilon D_p$  étant le coefficient de diffusion effectif),  $\alpha$  la dispersivité du milieu ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $U$  la vitesse de Darcy ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dans le cas du transport réactif, l'équation de conservation de la masse associée à une espèce  $i$  tient également compte d'un terme source dû à la chimie  $R_i$ .

$$\frac{\partial \varepsilon C_i}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{D}_i \text{grad} C_i - C_i \overrightarrow{U}) + R_i \quad \text{II - 12}$$

Ces termes sources/puits chimiques traduisent l'apport ou la disparition de l'espèce  $i$  au niveau du fluide (suite aux réactions de dissolution/précipitation de phases solides, de sorption/désorption, etc.). Le terme  $R_i$  peut-être une dépendance simple (isotherme de sorption) ou le résultat d'un calcul chimique complexe. Les équations obtenues doivent être résolues simultanément au cours d'un même pas de temps. Une manière de réécrire ce système consiste à exprimer les inconnues en terme de concentrations totales  $T$ , des invariants de la chimie composé d'une partie mobile  $\tilde{T}$  et d'une partie immobile  $\bar{T}$  :

$$T_i = \bar{T}_i + \tilde{T}_i \quad \text{II - 13}$$

Seule la partie mobile  $\tilde{T}$  de la concentration totale est soumise au transport contrairement à la partie immobile. L'équation de transport réactif s'écrit ainsi :

$$\frac{\partial \varepsilon \tilde{T}_i}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{D}_i \text{grad} \tilde{T}_i - \tilde{T}_i \overrightarrow{U}) - \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial t} \quad \text{II - 14}$$

En complément de ce système d'équations de transport, les équations de chimie doivent être prises en compte permettant l'évaluation en chaque point du domaine et, pour chaque

concentration totale, de la partie mobile et de la partie immobile. Cette équation II - 14 est générale. Elle peut par exemple s'appliquer à un système constitué de canaux avec circulation advective dominante en échange de matière avec une ou plusieurs zones strictement diffusives de vitesse de Darcy nulle.

### 1.3. Distribution des temps de séjour

Le concept de la distribution des temps de séjour, abrégé DTS, a été introduit par Danckwerts en 1953 [99]. L'innovation de cette approche fut de considérer le comportement hydrodynamique de l'écoulement dans le réacteur, en opposition à la méthode conventionnelle basée sur l'écriture de bilans. Le concept définit des fractions de fluide constituées comme des éléments cohérents. Toutes les particules issues d'une même fraction séjournent un temps identique dans le réacteur. Considérant maintenant un flux composé d'un ensemble de fractions en entrée de colonne, celles-ci sortiront de la colonne avec des temps de séjours différents. La DTS considère l'ensemble des fractions du système. Il convient alors de noter que le temps de séjour est égal à l'addition de l'âge de la fraction depuis son entrée dans la colonne et de son espérance de vie avant sa sortie.

Dans la pratique, un traceur inerte à la colonne est injecté dans un temps très bref, s'approchant d'une impulsion de Dirac  $\delta(t)$ . L'étalement du signal est mesuré en sortie de colonne (Figure 28). Les facteurs à l'origine de la dispersion du traceur sont multiples, il s'agit le plus souvent de la diffusion moléculaire ainsi que l'établissement de profils de vitesse au voisinage des surfaces solides. D'autres facteurs conduisant à des signaux plus ou moins éloignés de l'allure gaussienne sont expliqués par des mesures de DTS, notamment l'existence de réservoirs, de volumes morts ou de chemins préférentiels, dus dans le cas de colonnes garnies à un garnissage non homogène.

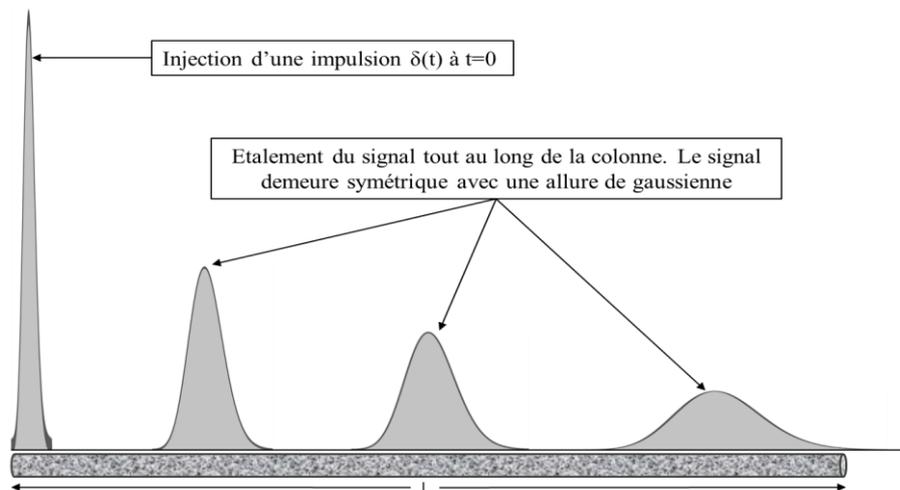


Figure 28 : Représentation de l'étalement au sein d'une colonne d'un traceur injecté sous forme d'une impulsion de Dirac  $\delta(t)$  en tête de colonne.

Il convient d'introduire le nombre de Péclet (Pe), un nombre adimensionnel représentant le rapport du transfert advectif et du transfert diffusif, et donc l'étalement du signal. Il dépend de la longueur de la colonne, de la vitesse interstitielle du fluide, correspondant à sa vitesse réelle dans les pores, et du coefficient de dispersion axiale,  $D_A$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) :

$$Pe = \frac{u_i \cdot L}{D_A} \quad \text{II - 15}$$

Plus le nombre de Péclet est élevé, plus le terme advectif est élevé et l'écoulement tend alors vers un écoulement idéal. Dans la pratique, lorsque  $Pe > 100$ , le réacteur est considéré comme suffisamment proche de l'idéalité avec une dispersion axiale négligeable et est assimilé à un réacteur piston parfait.

La DTS fait appel à la fonction de distribution des temps de séjour  $E(t)$  ( $s^{-1}$ ) qui normalise le signal de sortie, définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad \text{II - 16}$$

Puisque la fonction  $E(t)$  est régie par une distribution statistique, il est possible de définir des moments d'ordre  $n$  comme indicateur de la dispersion :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad \text{II - 17}$$

En conséquence, les moments d'ordre 0 et 1 permettent de définir respectivement la norme de la fonction  $E(t)$  et le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  (s).

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad \text{II - 18}$$

$$\mu_1 = \bar{t}_s = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad \text{II - 19}$$

Ce temps de séjour moyen (statistique) doit être comparé avec le temps de passage expérimental ( $\tau$ ) dans la colonne, dépendant de la porosité du lit ( $\varepsilon$ ) et du débit volumique ( $Q_v$ ). Pour un réacteur fonctionnant bien, dépourvu des défauts géométriques évoqués précédemment, ces deux temps sont identiques. En cas de court-circuit, le temps de passage est inférieur au temps de séjour moyen, et inversement en présence d'un volume mort [100].

$$\tau = \frac{V_{\text{colonne}} \cdot \varepsilon}{Q_v} \quad \text{II - 20}$$

La dispersion axiale le long de la colonne, dont l'écoulement est assimilable à l'écoulement piston, est représentée par l'équation du second degré suivante [101] dont il existe une solution analytique, pour un système ouvert-ouvert (II - 22) :

$$\frac{\partial C}{\partial (t/\bar{t}_s)} = \left( \frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{II - 21}$$

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot \bar{t}_s \cdot t}} \exp \left[ -\frac{Pe(\bar{t}_s - t)^2}{4 \cdot \bar{t}_s \cdot t} \right] \quad \text{II - 22}$$

Le nombre de Péclet est alors obtenu en ajustant cette solution analytique à la courbe E(t) expérimentale.

### 1.4. Théorie des courbes de percée

Une courbe de percée suit la concentration d'un élément en fonction du temps ou de volume élué. Son allure générale est donnée Figure 29a. La première zone d'une courbe de percée correspond à une zone non saturée de l'adsorbant où l'adsorbat est capté en intégralité, jusqu'à un volume  $V_B$  qui caractérise le point de percée à partir duquel la concentration en sortie de colonne atteint 1 % de la concentration initiale. Il s'agit de la caractéristique la plus importante qui détermine la capacité du dispositif à isoler le composé d'intérêt. La concentration de ce dernier croît ensuite en sortie progressivement jusqu'à atteindre la saturation de l'adsorbant, lorsque la concentration en sortie de colonne est identique à celle d'entrée ( $C_0$ ).

Le volume de demi-percée, ou volume de rétention  $V_R$  correspond à la concentration en sortie de colonne égale à 50 % de la concentration en entrée. Dans le cas d'une courbe de percée symétrique présentée Figure 29a, cela correspond au point d'inflexion de la courbe. A partir de la détermination de ce volume, comme les aires  $A_1$  et  $A_2$  sont identiques, il est possible de calculer simplement la capacité d'extraction de la colonne ( $Q_{bed}$  en  $\text{mol.kg}^{-1}$  par l'équation suivante) :

$$Q_{bed} = \frac{V_R [X]_i}{m} \quad \text{II - 23}$$

où  $[X]_i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) est la concentration initiale de l'élément X (kg) et m est la masse d'adsorbant.

Dans le cas où la courbe de percée n'est pas symétrique, cette équation n'est plus valable. Il est possible d'estimer la capacité d'extraction de la colonne seulement à partir de l'ensemble de la courbe de percée. On définit également un volume de fin de percée  $V_f$  qui correspond à la

concentration en sortie de colonne égale à 99 % de la concentration en entrée. La capacité d'extraction de la colonne se calcule alors ainsi :

$$Q_{\text{bed}} = \frac{V_f [X]_i - \int_0^{V_f} [X]_{\text{outlet}} dV}{m} \quad \text{II - 24}$$

L'allure de la courbe de percée, comprenant à la fois la pente et la symétrie par rapport au point de demi percée, apporte des informations sur la cinétique de sorption ainsi que sur l'écoulement, voire sur la structure du matériau. Des modèles ont été développés afin de comparer les courbes de percées sur un ensemble de critères communs. L'un d'entre eux se base sur la théorie de la chromatographie, dont l'emploi se justifie par l'allure gaussienne de la dérivée de la courbe de percée [102], identique à celle des pics chromatographiques dans cette théorie. Dans le cas de percées symétriques, le point de percée est alors défini à partir du volume de demi-percée par la relation suivante [102-105] :

$$V_B = V_R - 2 \sigma_v \quad \text{II - 25}$$

où  $\sigma_v$  représente la déviation standard qui est déterminé graphiquement comme illustré sur la Figure 29b.  $\sigma_v$  est directement relié à l'efficacité de l'extractant.

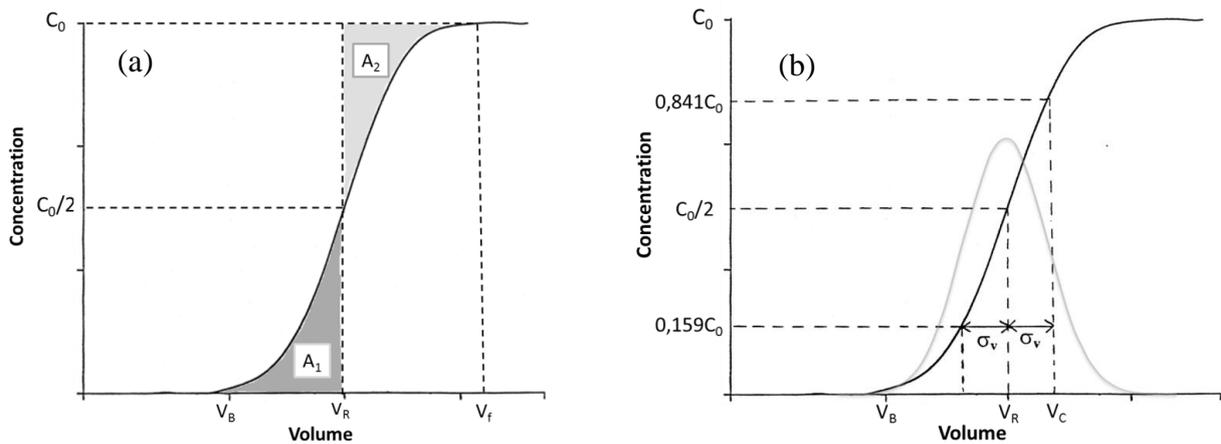


Figure 29 : (a) Représentation d'une courbe de percée idéale symétrique par rapport au point de demi-percée ; (b) Représentation d'une courbe de percée (noir) et sa dérivée (gris).

D'autres indicateurs de l'efficacité d'extraction peuvent être déterminés grâce à cette courbe : l'intégration est alors effectuée non plus sur l'ensemble de la courbe, mais jusqu'à un volume pour lequel la courbe se trouve en dessous d'un seuil préalablement fixé. Afin de caractériser le début de percée en tenant compte de la capacité utile ainsi que la pente du front de percée, un indicateur nommé BE, pour Bed Efficiency, peut être calculé [106].

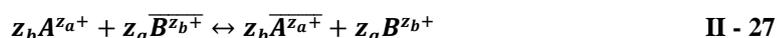
$$BE = \frac{\int_{V=0}^{V_R} ([X]_i - [X]_{\text{outlet}}) dV}{V_R * [X]_i} \quad \text{II - 26}$$

Ce paramètre correspond à la fraction de césium sorbé à la demi-percée par rapport à capacité de la colonne en mole. BE prend des valeurs de 0, pour une percée immédiate sans aucun ion retenu, à 1 lors d'une percée idéale en forme de créneau. Ainsi, un BE élevé va de pair avec un front de percé raide et une meilleure efficacité de la colonne.

## 2. Théorie de l'échange d'ions

### 2.1. Équilibre d'échange d'ions

Considérons un échangeur ionique contenant initialement un ion  $B^{Z_b+}$  et une solution contenant l'ion  $A^{Z_a+}$ . L'équation d'échange d'ions s'écrit :



où A et B sont des cations de charges respectives  $z_a$  et  $z_b$ , la barre signifiant que l'ion est immobilisé dans la phase solide.

La quantité maximale d'un ion A pouvant être captée par le matériau, appelée capacité ( $Q_A$ ), est définie ainsi :

$$Q_A = \frac{\text{Quantité de A dans le matériau (mol)}}{\text{Masse de matériau (g)}} \quad \text{II - 28}$$

Soit lorsqu'une masse m de solide est mise en contact d'un volume V de solution de l'ion A à la concentration initiale  $C_{A0}$  :

$$Q_A = \frac{V}{m} (C_{A0} - C_A) \quad \text{II - 29}$$

L'efficacité d'un matériau à extraire sélectivement un élément par rapport aux autres est caractérisée par le coefficient de distribution,  $K_d$  exprimé en  $\text{mL.g}^{-1}$ .

$$K_d = \frac{\text{Concentration en élément en phase solide (mol.g}^{-1}\text{)}}{\text{Concentration en élément restant en solution (mol.mL}^{-1}\text{)}} = \frac{Q_A}{C_A} \quad \text{II - 30}$$

Plus ce coefficient est élevé, meilleure est la sélectivité pour l'élément considéré. Notons toutefois que ce coefficient dépend de la concentration initiale de l'élément dans la solution à traiter : plus la concentration de cet élément est faible, plus le  $K_d$  est élevé. Aux faibles teneurs en A, le  $K_d$  atteint un plateau qui est fonction des conditions chimiques du milieu (pH, concurrence d'autres alcalins, ...) mais indépendant de la concentration.

L'application de la loi d'action de masse à la réaction d'échange d'ions (II - 31) permet d'exprimer la constante  $K^{B/A}$  qui ne dépend que de la température, constante au cours de l'échange :

$$K^{B/A} = \frac{(\overline{A^{z_a+}})^{z_b} \cdot (\overline{B^{z_b+}})^{z_a}}{(\overline{A^{z_a+}})^{z_b} \cdot (\overline{B^{z_b+}})^{z_a}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{II - 31}$$

Les activités des ions entre parenthèses peuvent alors s'exprimer en fonction des concentrations et des coefficients d'activité  $\gamma_i$  de l'espèce  $i$  :

$$K^{B/A} = \frac{[A^{z_a+}]^{z_b} \cdot \gamma_a^{-z_b} \cdot [B^{z_b+}]^{z_a} \cdot \gamma_b^{z_a}}{[A^{z_a+}]^{z_b} \cdot \gamma_a^{z_b} \cdot [B^{z_b+}]^{z_a} \cdot \gamma_b^{-z_a}} \quad \text{II - 32}$$

Les coefficients d'activité des ions en phase aqueuse sont accessibles avec des modèles dépendants de la force ionique  $I$  de la solution. Les modèles de Davies et B-dot dérivent de l'équation de Debye et Hückel (II - 34) utilisée pour des solutions diluées [107, 108]. Le modèle de Davies tronqué est valide dans le cas de solutions dont la force ionique est inférieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le modèle B-dot est valide aux jusqu'à une force ionique de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  avec NaCl comme sel dominant (typiquement l'eau de mer). La force ionique d'une solution est calculée selon l'équation II - 33 avec  $z_i$  la charge de l'ion  $i$  et  $C_i$  sa concentration en molalité. Les équations constitutives des trois modèles de correction d'activité sont les suivantes :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad \text{II - 33}$$

**Debye et Hückel**  $\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + r_i B\sqrt{I}} \quad \text{II - 34}$

**Davies**  $\log(\gamma_i) = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad \text{II - 35}$

**B - dot**  $\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + r_i B\sqrt{I}} + \dot{B}I \quad \text{II - 36}$

où  $r_i$  est le rayon ionique de l'ion  $i$ , exprimé en Å, et les paramètres empiriques  $A$  et  $B$  valent respectivement  $0,5114 \text{ Å}^{-1}$  et  $0,3288 \text{ Å}^{-1}$ . Le paramètre  $\dot{B}$  dans l'expression de B-dot est fonction de la température ; ce paramètre valant  $0,0410$  à  $25 \text{ °C}$ .

Ces modèles empiriques sont bien connus et très utilisés pour le calcul de coefficients d'activité en solution aqueuse. A l'inverse, les coefficients d'activité des espèces en phase solide ne sont pour l'heure par encore bien défini. Des modèles complexes tels que ceux

référéncés dans la thèse de F. Gressier existent [9] mais ne sont pas utilisés pour cette étude. Ainsi, le calcul à proprement dit de la constante thermodynamique d'échange d'ions nécessite de passer par le calcul d'un coefficient de sélectivité avant de remonter à la valeur thermodynamique selon ce même formalisme. Plusieurs formalismes d'écriture ont vu le jour dont deux d'entre eux sont détaillés dans la partie suivante, les formalismes de Gaines-Thomas et de Vanselow.

## 2.2. Définition des coefficients de sélectivité

Les deux modèles proposés ci-dessous proposent une alternative au calcul de l'activité d'ions en phase solide.

### 2.2.1. Formalisme de Gaines-Thomas

Le coefficient de sélectivité exprimé par le formalisme de Gaines-Thomas (indice « GT ») [109]  $K_{GT,s}^{B/A}$  s'écrit selon l'équation II - 37. La notion de fraction équivalente est introduite pour le calcul de ce coefficient. La fraction équivalente  $\bar{E}_i$  est calculée selon l'équation II - 38 et représente la fraction de la capacité d'échange du solide qui est occupée par l'ion i.

$$K_{GT,s}^{B/A} = \frac{\bar{E}_A^{z_b} \cdot (B^{z_b+})^{z_a}}{(A^{z_a+})^{z_b} \cdot \bar{E}_B^{z_a}} \quad \text{II - 37}$$

$$\bar{E}_A = \frac{[A]}{CEC} ; \bar{E}_B = \frac{[B]}{CEC} \quad \text{II - 38}$$

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est définit comme le nombre de sites négatifs de la structure susceptibles d'accueillir une charge positive d'un cation mobile. Dans l'équation précédente, les concentrations et la capacité d'échange sont exprimées en eq.g<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Formalisme de Vanselow

Le formalisme de Vanselow (indice « v ») [110] propose de passer par le calcul des fractions molaires en ions en phase solide, notées  $\bar{X}_A$  et  $\bar{X}_B$  (II - 40), et ainsi de calculer le coefficient de sélectivité  $K_{v,s}^{B/A}$  qui est défini selon :

$$K_{v,s}^{B/A} = \frac{\bar{X}_A^{z_b} \cdot (B^{z_b+})^{z_a}}{(A^{z_a+})^{z_b} \cdot \bar{X}_B^{z_a}} \quad \text{II - 39}$$

$$\bar{X}_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} ; \bar{X}_B = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad \text{II - 40}$$

Dans le cas d'échange monovalent/monovalent, le dénominateur est égal à la CEC (en eq.g<sup>-1</sup>), comme pour le formalisme de Gaines-Thomas, et donc  $\overline{X}_A + \overline{X}_B = 1$ . La différence entre les deux formalismes s'observe dans le cas d'un échange monovalent/divalent par exemple, où la concentration reste exprimée en mol.g<sup>-1</sup>.

### 2.3. Cinétique de l'échange d'ions

Si la thermodynamique de l'échange d'ions peut se limiter à la loi d'action de masses de la réaction d'échange d'ions, la cinétique fait intervenir le matériau dans son ensemble et notamment la forme du solide et le chemin à parcourir au travers du réseau poreux pour accéder aux sites échangeurs d'ions.

#### 2.3.1. Etapes de la cinétique d'échange d'ions

La Figure 30 synthétise les différentes étapes cinétiques intervenant lors de l'échange d'ions dans un solide poreux, possédant une couche limite d'épaisseur  $\delta$  (couche de Nernst) au voisinage du solide. L'échange intervient entre l'ion A initialement fixé et l'ion B initialement en solution :

1. Transfert de A vers la couche limite (transfert advectif en raison de l'agitation ou de l'écoulement),
2. Transfert diffusif de A au travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$ ,
3. Transfert diffusif intraparticulaire vers le site d'échange,
4. Réaction d'échange d'ion  $A \leftrightarrow B$ ,
5. L'ion B suit alors le chemin inverse avec un transfert diffusif intraparticulaire (5) puis au travers de la couche limite (6).

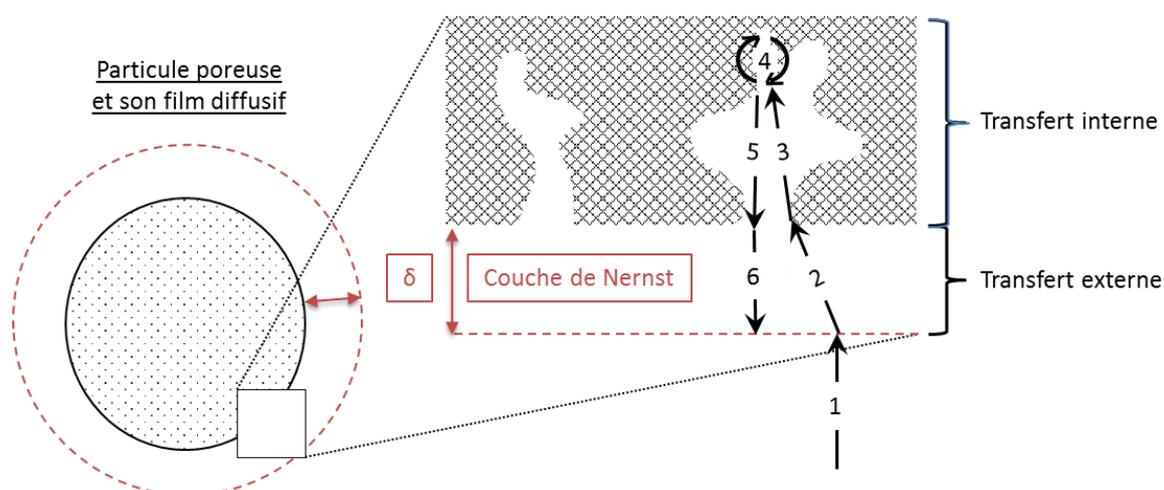


Figure 30 : Schéma décomposant les différentes étapes cinétiques intervenant lors du processus d'échange d'ions dans un solide micro ou mésoporeux.

Le plus souvent la réaction d'échange d'ions est un processus rapide et non limitant (étape 4, Figure 30) [111]. Ce sont alors les phénomènes diffusifs qui limitent la cinétique globale (étapes 2, 3, 5 et 6, Figure 30). Les flux diffusifs  $J_i$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) sont représentés mathématiquement par relation de Nernst-Planck. Deux forces motrices de diffusion sont identifiées avec d'une part le gradient de concentration  $C$  (première loi de Fick) et d'autre part un gradient de potentiel électrostatique  $\Phi$  (V) traduisant les flux électrostatiques nécessaires pour maintenir l'électroneutralité mise en balance par les charges des ions en mouvements (équation de Nernst-Einstein).

$$J_i = -D_i \left( \text{grad } C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \text{grad } \Phi \right) \quad \text{II - 41}$$

$D_i$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) représente le coefficient de diffusion de l'ion  $i$ , et fait l'objet du paragraphe suivant.

### 2.3.2. Définition du coefficient de diffusion

Le phénomène de diffusion, notamment de diffusion intraparticulaire, se traduit de différentes façons, conduisant à plusieurs terminologies pour le coefficient de diffusion. Il convient alors de bien distinguer le coefficient de diffusion effectif  $D_e$ , le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  et le coefficient de diffusion de pore  $D_p$  [112, 113].

Le coefficient de diffusion effectif d'une espèce est relié directement à la forme du réseau poreux, fonction de la tortuosité ( $\mathcal{T}$ ) et de la constrictivité ( $\chi$ ) :

$$D_e = \varepsilon_p \cdot \left( \frac{\chi}{\mathcal{T}^2} \right) \cdot D_0 \quad \text{II - 42}$$

avec  $D_0$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau.  $\left( \frac{\chi}{\mathcal{T}^2} \right)$  est défini comme le facteur géométrique. Ce coefficient de diffusion effectif est également relié au coefficient de diffusion de pore :

$$D_e = \varepsilon_p D_p \quad \text{II - 43}$$

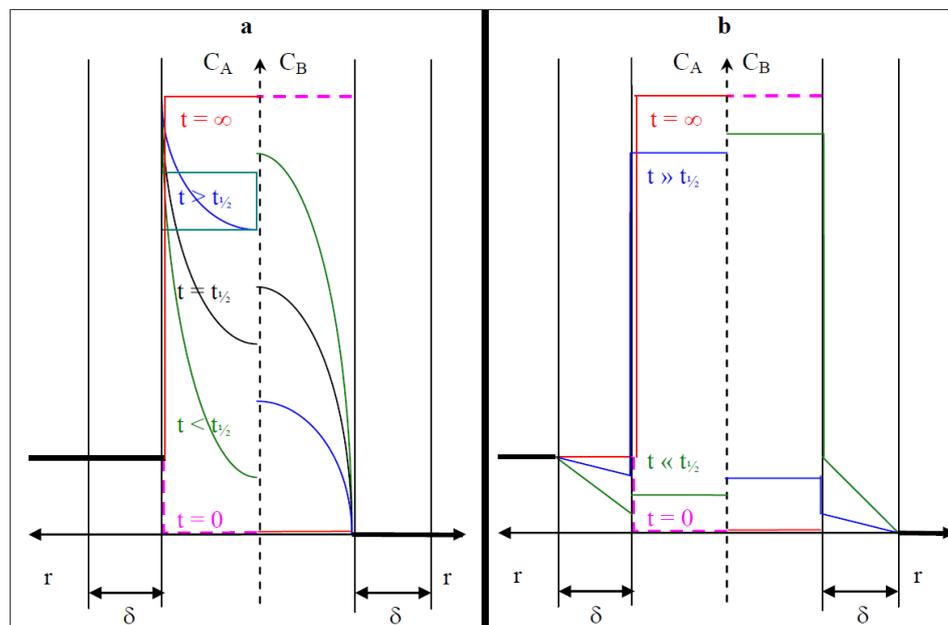
Enfin, moins couramment car souvent égal au coefficient de diffusion de pore  $D_p$ , le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  est relié au coefficient de diffusion effectif  $D_e$  et à  $D_p$ , moyennant un facteur de retard  $R$  prenant en compte, par exemple, la sorption de l'espèce :

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R} = \frac{D_p}{R} \quad \text{II - 44}$$

### 2.3.3. Etape diffusive limitante

La diffusion des ions peut se décomposer en deux étapes distinctes, la diffusion dans le film (diffusion externe) et la diffusion intraparticulaire (diffusion interne). L'une de ces deux

étapes est généralement limitante permettant ainsi de considérer cette seule étape pour simplifier la représentation de la cinétique d'échange. En considérant séparément l'une et l'autre des étapes comme limitante, la Figure 31 illustre les profils de concentration en solution des ions A et B, respectivement initialement fixés et en solution, obtenus à différents moments de l'échange d'ions.



**Figure 31 : Profils de concentrations radiales (a) pour la diffusion particulaire limitante et (b) pour la diffusion limitante dans le film (épaisseur  $\delta$ ). L'échangeur est initialement chargé en ion A (côté droit du graphique) ; à  $t_{1/2}$ , la moitié des sites sont échangés avec l'ion B [9].**

Pour une diffusion interne limitante (Figure 31a), les concentrations à l'extérieur du solide, incluant le film, sont considérées comme identiques en tout point. Seul des gradients de concentrations sont visibles à l'intérieur de la bille pour les ions A et B. En considérant une cinétique d'échange d'ions limitée par la diffusion des ions dans le film de Nernst (Figure 31b), en faisant les hypothèses d'une concentration dans le solide égale à celle à l'interface solide/liquide au niveau du film et d'une solution vigoureusement agitée au-delà du film, il existe une approche simplifiée, appelée modèle du film, basée sur la première loi de diffusion de Fick [114].

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = K_{f,i} a_s (C_i - C_i^*) \quad \text{II - 45}$$

avec  $K_{f,i}$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) le coefficient de transfert de masse dans le film pour l'ion  $i$ ,  $a_s$  ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ) la surface spécifique de l'échangeur,  $C_i$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) la concentration de l'ion  $i$  en solution ( $\bar{C}_i$  : fixé ;  $C_i^*$  à l'interface solide/solution, considérée comme en équilibre instantané avec la concentration dans le solide).

Dans le modèle du film, le transfert dans le film est considéré comme purement diffusif et conduit à un profil de concentration linéaire dans la couche limite. Il est ainsi possible de relier le coefficient de transfert de masse dans le film à l'épaisseur de la couche limite de diffusion grâce à ce modèle :

$$K_{f,i} = \frac{D}{\delta} \quad \text{II - 46}$$

Il existe un nombre adimensionnel, le nombre de Biot, qui représente le rapport de la résistance à la diffusion interne par la résistance à la diffusion externe [115]. Si le nombre de Biot de transfert de masse est bien inférieur à 1, la résistance à la diffusion externe est prépondérante rendant la résistance à la diffusion interne négligeable, et inversement.

$$B_{i,m} = \frac{K_{f,i}L}{D} \quad \text{II - 47}$$

avec  $D$  ( $m^2.s^{-1}$ ) le coefficient de diffusion moléculaire.

Le nombre de Biot de transfert de masse  $B_{i,m}$  ainsi que le coefficient de transfert de masse dans le film  $K_{f,i}$  sont accessibles par le calcul des nombres adimensionnels :

- de Reynolds, donnant le rapport entre les forces d'inerties et les forces visqueuses (Cf. équations II - 7 et II - 8, § 1.1),
- de Schmidt, donnant le rapport entre les forces visqueuses et la diffusivité massique (II - 48) représentée par le coefficient de diffusion moléculaire  $D$  ( $m^2.s^{-1}$ )
- de Sherwood donnant le rapport entre le transfert de masse par convection et par diffusion (II - 49).

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{II - 48}$$

$$Sh = \frac{K_{f,i}L}{D} \quad \text{II - 49}$$

Plusieurs relations entre ces nombres existent, notamment celle explicitée par Guiochon particulièrement adaptée au cas des colonnes avec une porosité  $\epsilon_{lit}$  connue précisément [116].

$$Sh = 1,85 \left( \frac{1 - \epsilon_{lit}}{\epsilon_{lit}} \right) (Re Sc)^{1/3} \quad \text{II - 50}$$

Il en ressort que qu'une augmentation de la vitesse contribue à abaisser l'épaisseur de la couche limite, soit par l'agitation mécanique en système statique, soit par une augmentation du débit en dynamique. Mais la couche limite reste un concept, donnée d'ajustement du modèle propre à chaque ion considéré.

### 3. Outils de modélisation

#### 3.1. Modélisation chimique avec CHESS

CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces) est un code développé à MINES ParisTech [117]. Parmi la multitude des fonctionnalités offertes par CHESS, celles d'intérêt dans cette étude sont :

- la spéciation chimique d'éléments en fonction de la composition chimique du milieu et de la température,
- la sorption par échange d'ions,
- la précipitation/dissolution de phases solides.

CHESS est basé sur l'approche de l'équilibre thermodynamique et la loi d'action de masse. Différents modèles de correction de l'activité des éléments en solution sont accessibles : Debye-Hückel, Davies, Davies tronqué, B-dot et SIT (*specific ion theory*). Le modèle de Davies tronqué a été utilisé dans cette thèse où la force ionique des solutions était inférieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Des lois cinétiques sont également disponibles, permettant de modéliser la plupart des réactions cinétiques chimiques telles que les cinétiques homogènes, les cinétiques de précipitation/dissolution, les cinétiques biochimiques...).

Le formalisme de résolution de l'état d'équilibre du système chimique est basé sur le principe des composantes de base, dont le nombre  $N_c$  est égal au nombre d'espèces  $N_e$  retranché du nombre de réactions  $N_r$  liant ces espèces. Les  $N_c$  composantes choisies forment un ensemble minimum d'espèces c'est-à-dire une « base » du système chimique étudié. Grâce à cette base, des invariants de la chimie que sont les concentrations totales  $T_i$  sont calculés :

$$[T_i] = \sum_j^{N_e} \alpha_{ij} [A_j] \quad \text{II - 51}$$

où les  $\alpha_{ij}$  représentent les coefficients stœchiométriques des espèces  $A_j$ . Les concentrations de chaque espèce  $j$  peuvent être écrites suivant une formule générale introduisant les corrections d'activité des coefficients  $\gamma$  ainsi que les constantes d'équilibre thermodynamique  $K$  des réactions issues de l'application de la loi d'action de masse.

$$[A_j] = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{k=1}^{N_c} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{kj}} \quad \text{II - 52}$$

La combinaison des équations II - 51 et II - 52 conduit à un système d'équations non linéaires :

$$[T_i] - \sum_j^{N_e} \alpha_{ij} \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{k=1}^{N_c} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{kj}} = 0 \quad \text{II - 53}$$

qui est résolu par une méthode itérative de Newton-Raphson modifiée.

### 3.1.1. La base de données thermodynamiques

La structure de la base de données de CHESS est composée des différents types de réactions chimiques tels que les réactions homogènes en solution acide/base, de complexation, d'oxydoréduction (c.-à-d. les  $pK_a$ ,  $pK_f$ , etc.), les sites de sorption (dont les échanges ioniques), la dissolution et précipitation des minéraux ( $K_s$ ), les échanges gazeux (constantes de Henry). La base utilisée dans le cadre de cette étude est la base EQ3/6 du *Lawrence Livermore National Laboratory* [118]. Un minéral a été ajouté à cette base de données. Ce minéral possède des propriétés d'échange d'ions dont la capacité de sorption maximale (dérivée de la CEC, la capacité d'échange cationique) est indiquée sous la forme d'une quantité initiale en potassium disponible pour l'échange d'ions.

### 3.1.2. Prise en compte de l'échange d'ions

Les formalismes d'échange d'ions de Gaines-Thomas et de Vanselow sont implémentés dans le code. Le formalisme de Vanselow a été utilisé pour une raison de continuité avec la thèse de C. Michel.

Un premier set de coefficients de sélectivité de Vanselow a été déterminé par C. Michel [37], Cf. Tableau 1. L'échange prépondérant  $K^+ \leftrightarrow Cs^+$  a été défini selon une courbe de régression linéaire donnant l'évolution du coefficient de sélectivité en échelle logarithmique en fonction de la fraction de césium dans le solide  $\overline{X}_{Cs}$  (Tableau 3 et Figure 32). Cette évolution traduit la plus grande affinité des HCF pour le césium lorsque le matériau contient peu de césium, et donc sa grande affinité en présence de concentrations traces.

Les coefficients de sélectivité des cations compétiteurs ( $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) nécessitent moins de précision. Ils ont été étudiés de façon plus sommaire dans des systèmes ternaires qui ont conduit à la détermination d'une valeur moyenne indépendante de leur fraction molaire dans le solide (Tableau 3). Cette base de données sera revue et complétée au Chapitre V, par l'étude de systèmes binaires entre le cation  $K^+$  et les cations  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ ; l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  ayant été assimilé à l'échange  $K^+/Mg^{2+}$  dans la thèse de C. Michel.

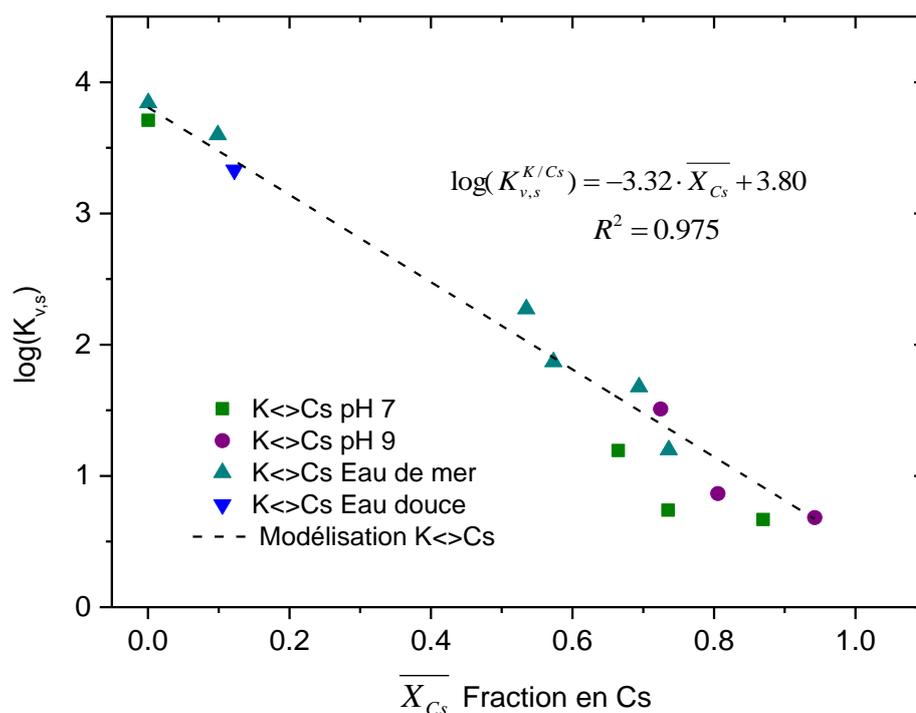


Figure 32 : Évolution du coefficient de sélectivité  $K_{v,s}^{K/Cs}$  en fonction de  $\overline{X}_{Cs}$  pour les différentes matrices étudiées [37].

Tableau 3 : Échanges d'ions pris en compte dans le modèle et leurs coefficients de sélectivité associés en formalisme de Vanselow [37].

Échange	K ↔ Cs	K ↔ Na	K ↔ Mg	K ↔ Ca	K ↔ H
Équation	$\overline{K}^+ + Cs^+ \leftrightarrow \overline{Cs}^+ + K^+$	$\overline{K}^+ + Na^+ \leftrightarrow \overline{Na}^+ + K^+$	$2\overline{K}^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow \overline{Mg}^{2+} + 2K^+$	$2\overline{K}^+ + Ca^{2+} \leftrightarrow \overline{Ca}^{2+} + 2K^+$	$\overline{K}^+ + H^+ \leftrightarrow \overline{H}^+ + K^+$
Log $K_{v,s}$	$-3,32 \cdot \overline{X}_{Cs} + 3,80$	-2,00	-4,50	-4,50	1,50

### 3.2. Modélisation du transport réactif avec HYTEC

HYTEC [119] est un code généraliste de transport réactif en milieu poreux couplant un module hydrodynamique et le module chimique (CHESS). Le module hydrodynamique permet de modéliser des flux de matière ou de chaleur jusqu'en trois dimensions, en régime permanent ou transitoire, en zone saturé ou non, couplés à du transport multi composants à porosité constante ou variable. Les applications de HYTEC concernent une large gamme de domaines, utilisé par exemple pour la modélisation de colonnes de laboratoire, le stockage de déchets radioactifs, le stockage géologique de gaz, ou encore la durabilité de matériaux. Ces applications couvrent donc un grand nombre d'échelles de temps et d'espace.

La thèse se limite à un écoulement stationnaire advectif en conditions saturées en eau et sans variation de porosité (correspondant à l'équation II - 4). Les équations du couplage du transport et des réactions chimiques sont identiques aux équations II - 12 et II - 13 de la Section 1.2, soit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon \mathbf{T}_i}{\partial t} = \mathbf{L}(\tilde{\mathbf{T}}_i) \\ \mathbf{T}_i = \tilde{\mathbf{T}}_i + \bar{\mathbf{T}}_i \end{cases} \quad \text{II - 54}$$

HYTEC résout ce système d'équation de manière séquentielle itérative. Les concentrations totales mobiles en chaque élément  $i$ ,  $\tilde{\mathbf{T}}_i$ , sont déterminées à partir des équations de transport, où  $\mathbf{L}$  est l'opérateur de transport défini par l'équation suivante (identique à l'équation II - 10) :

$$\mathbf{L}(\tilde{\mathbf{T}}_i) = \text{div}(\overline{D \text{grad} \tilde{\mathbf{T}}_i} - \tilde{\mathbf{T}}_i \vec{U}) \quad \text{II - 55}$$

Le système chimique est résolu pour chacune des mailles à partir de cette réévaluation des  $\mathbf{T}_i$ , permettant une nouvelle estimation des concentrations totales immobiles  $\bar{\mathbf{T}}_i$  et mobiles  $\tilde{\mathbf{T}}_i$ . Ce processus séquentiel, appliquant dans un premier temps le transport des espèces entre chaque maille puis dans un second temps les équilibres chimiques au sein de chacune des mailles, est itéré au cours d'un même pas de temps jusqu'à satisfaire un seuil de convergence. Le principe de fonctionnement global de HYTEC est synthétisé par l'organigramme de la Figure 33.

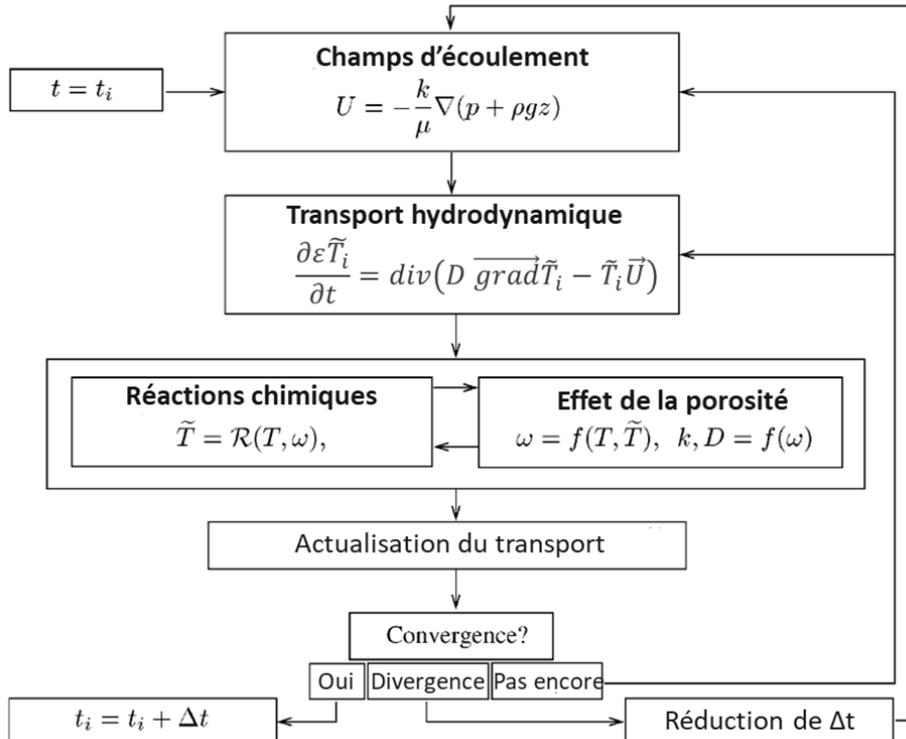


Figure 33 : Organigramme du couplage du code de transport réactif HYTEC (modifié de [119]).

## 4. Méthodes expérimentales

Les effluents réels contiennent de nombreux éléments qui interagissent avec le matériau sorbant et influent sur l'immobilisation du césium. Pour se rapprocher d'un cas réel, une eau minérale naturelle (eau d'Évian) a été choisie comme milieu de référence pour étudier l'échange d'ions avec le césium en raison de sa composition (Tableau 4), offrant un spectre représentatif de l'ensemble des cations compétiteurs, et également de sa disponibilité. Les valeurs de concentrations mesurées pour une bouteille par ICP-AES montrent des concentrations égales au donnée du distributeur pour les ions majoritaires  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  minoritaires sont eux présents en quantité supérieure indiquant une probable variabilité d'un lot à l'autre. Les valeurs mesurées sont prises en compte pour l'étude des coefficients de sélectivité du Chapitre V où la concentration précise en chaque ion est requise. Pour la modélisation des essais de sorption du césium où l'eau joue seulement le rôle de matrice et dont les cations constitutifs ont une sélectivité pour le césium supérieure de plusieurs ordres de grandeur, les différences sont négligeables et les données du distributeur ont été considérées.

**Tableau 4 : Composition chimique de l'eau minérale Évian utilisée comme matrice pour les essais de sorption du césium; la quantité d'ion  $\text{Cs}^+$  ajoutée dépend des expériences.**

Cation	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
$C_{\text{distributeur}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
$C_{\text{mesurée}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Anion	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
$C_{\text{distributeur}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$

pH = 7,2

### 4.1. Étude de sorption en batch

Les propriétés d'échange d'ions du matériau ont été étudiées en batch. Une masse connue d'adsorbant est mise en contact avec un volume connu d'une solution contenant une quantité initiale connue de césium. Typiquement, 100 mg de matériau sont mis en contact de 100 mL de solution contenant le césium. Le césium est apporté par du nitrate de césium  $\text{CsNO}_3$ . A la fin de l'expérience, la suspension est filtrée à l'aide d'une seringue munie d'un filtre seringue 0,2  $\mu\text{m}$ , mettant fin à la sorption. Deux types d'expériences ont été menées dans ces conditions : des cinétiques de sorption et des isothermes de sorption. Elles ont été effectuées à la fois en inactif et avec du  $^{137}\text{Cs}$  radioactif pour les plus faibles concentrations en césium. Le déroulement de ces différents essais est expliqué dans les parties qui suivent.

### 4.1.1. Cinétique de sorption

Afin de caractériser la cinétique de sorption du césium sur chaque matériau, il est important, principalement en inactif, d'utiliser une quantité d'adsorbant en adéquation avec la quantité de césium initiale. En effet, en présence d'une quantité trop importante d'adsorbant, ce dernier va capter très rapidement l'intégralité du césium disponible et la concentration résiduelle en Cs sera en dessous des limites de détection des appareils analytiques. L'idéal pour déterminer le temps d'équilibre thermodynamique étant d'introduire une quantité de césium légèrement supérieure à la capacité du matériau.

Compte tenu des cinétiques de sorption très rapides des HCF, les filtrations doivent avoir lieu à des temps très courts, nécessitant une bonne dextérité lors des prélèvements. 100 mL de solution contenant le césium sont placés sous forte agitation magnétique. A  $t = 0$ , 100 mg de matériau sont ajoutés dans la solution. Par exemple, pour un prélèvement à 10 s, 5 mL sont prélevés à la seringue à 8 s puis filtrés immédiatement. Les incertitudes sur le temps sont estimées à  $\pm 2$  s en inactif et  $\pm 4$  s en actif en raison des contraintes de manipulation imposées par les ronds de gants.

La courbe de cinétique est obtenue en traçant la quantité de césium sorbé en fonction du temps. L'expérience est prolongée jusqu'à l'obtention du plateau signifiant que l'équilibre thermodynamique de sorption est atteint. L'allure d'une courbe de cinétique de sorption est représentée sur la Figure 34. En supposant que l'étape d'échange d'ions n'est pas l'étape limitante, la cinétique reflète alors les étapes de transfert. La modélisation de ces courbes avec HYTEC permet alors d'extraire des coefficients de diffusion effectif  $D_e$  (Cf. § 2.3.2).

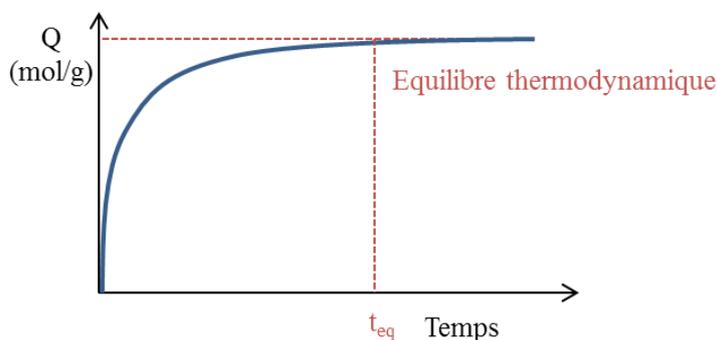


Figure 34 : Allure d'une courbe de cinétique de sorption.

### 4.1.2. Isotherme de sorption

Les flacons sont placés sur un agitateur rotatif afin d'améliorer le contact entre l'adsorbant et la solution (Figure 35).

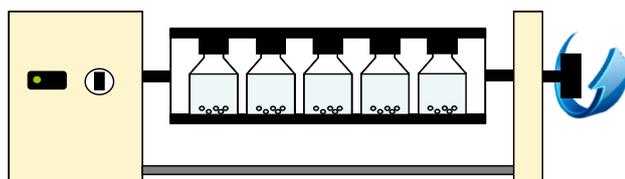


Figure 35 : Schéma d'un agitateur rotatif utilisé pour les isothermes de sorption en batch.

Les isothermes de sorption sont des mesures réalisées à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la réalisation de cinétiques de sorption sur un même matériau est un préalable pour connaître le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre de sorption. La réalisation d'isothermes de sorption sur un matériau échangeur d'ions a pour but d'obtenir plusieurs informations : la capacité maximale de sorption et la sélectivité du matériau pour le césium.

Pour déterminer la sélectivité, la concentration initiale en césium dans chaque batch varie. La concentration en césium restant à l'équilibre est mesurée et permet de calculer une capacité de sorption notée  $Q$  (en  $\text{mol.g}^{-1}$ ) à partir de la relation suivante :

$$Q = ([Cs]_0 - [Cs]_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad \text{II - 56}$$

En traçant  $Q = f([Cs^+]_{eq})$ , avec  $[Cs^+]_{eq}$  la concentration en césium restant à l'équilibre en solution en  $\text{mol.L}^{-1}$ , l'isotherme de sorption est obtenue comme représenté Figure 36. La capacité de sorption maximale correspond à la valeur de  $Q$  pour laquelle un palier de sorption est atteint.

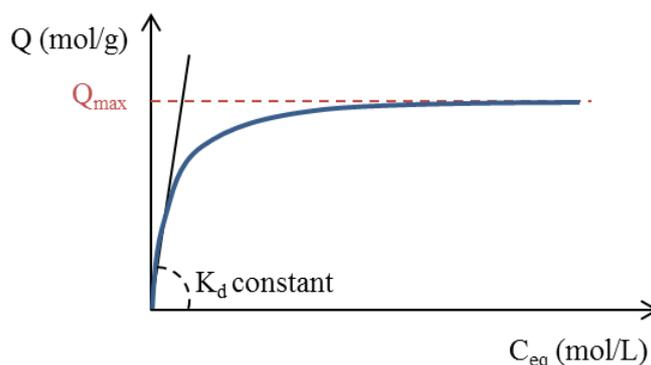
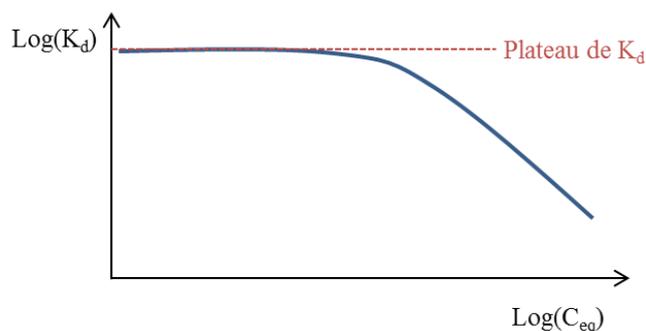


Figure 36 : Allure d'une isotherme de sorption et identification de  $Q_{max}$  et  $K_d$  sur l'isotherme.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est alors calculé selon l'équation :

$$K_d = \frac{[Cs]}{[Cs]_{eq}} \quad \text{II - 57}$$

En présence de très faibles concentrations en césium, le coefficient de distribution est constant. La répartition du césium entre la phase solide et la phase liquide est alors identique quelle que soit la concentration initiale en césium introduite. Lorsque la concentration en césium est plus élevée, le  $K_d$  décroît linéairement avec la concentration en césium,  $[Cs^+]_{eq}$ , en échelle logarithmique.



**Figure 37:** Courbe représentant  $K_d$  en fonction de la concentration à l'équilibre en échelle logarithmique.

Dans le cas d'un matériau très sélectif pour un élément, cette zone de  $K_d$  constant est parfois difficile à mesurer car les concentrations résiduelles en césium sont généralement en dessous des limites de détection des appareils analytiques. C'est une des raisons pour laquelle le milieu radioactif est utilisé. En effet, l'emploi de solutions dopées en  $^{137}\text{Cs}$  s'avère être idéal pour mesurer des concentrations résiduelles de l'ordre de  $10^{-11}$  mol.L $^{-1}$  par spectrométrie  $\gamma$  (cette technique est expliquée dans l'Annexe 3.2). De plus, cette méthode permet de valider la performance du matériau en conditions réelles radioactives et de quantifier l'impact des cations compétiteurs.

## 4.2. Étude du matériau en dynamique

### 4.2.1. Mise au point d'un montage expérimental de mesures de DTS

Le volume des colonnes étudiées (1,9 mL) demande l'utilisation de composants analytiques nécessitant de très faibles volumes de solution. Un montage a été réalisé sur une chromatographie ionique (Metrohm 850 IC). Le système est piloté depuis l'interface numérique de la chromatographie ionique. Un montage a été réalisé (Figure 38) en remplaçant la colonne chromatographique par la colonne étudiée. Une boucle d'injection d'un volume de 100  $\mu\text{L}$ , reliée au circuit par des vannes trois voies, est disposée en amont de la colonne. Celle-ci est remplie manuellement avec une solution de traceur composée de  $\text{NaNO}_3$  ( $1,17 \cdot 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ ) dans de l'eau ultra pure (18 M $\Omega$ .cm). Le pic correspondant au signal de sortie est alors mesuré par rapport à la ligne de base réalisée avec de l'eau ultra pure 18 M $\Omega$ .cm. Ce montage présente l'avantage de posséder un volume d'eau dans le circuit relativement réduit en comparaison du volume d'eau dans les colonnes, notamment grâce au faible volume de la cellule conductimétrique Metrohm 850 IC Conductivity Detector (< 1 mL) qui permet de plus une mesure en ligne de la conductivité. En contrepartie, le faible diamètre des capillaires génère des pertes de charge importantes qui limitent les débits de travail à quelques millilitres par minutes, du fait d'une résistance des colonnes à la pression d'environ 7 bar. Les mesures sont effectuées jusqu'à des débits générant des pertes de charge de 5 bar afin de conserver une marge par rapport à d'éventuelles variations d'une colonne à l'autre. L'obstruction des capillaires par le rejet de particules, ainsi que l'échange d'ions avec le cation  $\text{Na}^+$  du traceur ont dû être pris en considération, ce qui a conduit à l'utilisation exclusive de colonnes non fonctionnalisées.

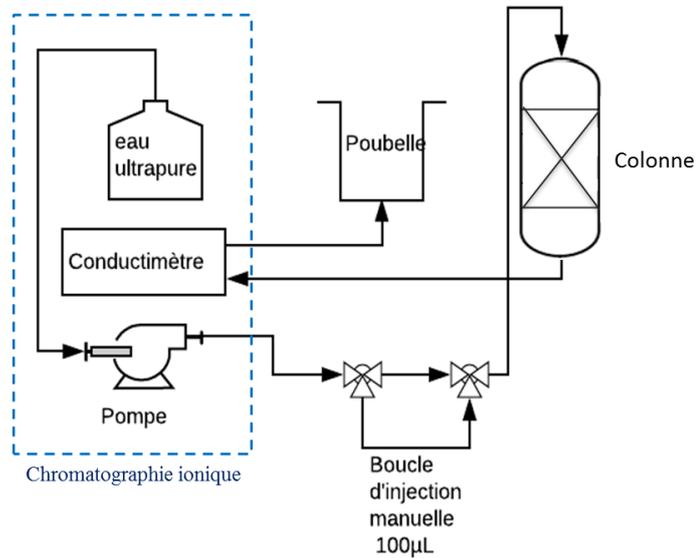


Figure 38 : Schéma du dispositif expérimental mis en place pour la mesure des DTS.

#### 4.2.2. Étude de la sorption en dynamique

La Figure 39 présente le montage mis en œuvre pour les essais de sorption de dynamique au travers des courbes de percées. L'effluent dopé au césium est injecté dans la colonne au moyen d'une pompe péristaltique. Un passeur d'échantillons (LaboModerne DP500) en sortie de colonne collecte des fractions analysées hors ligne par spectrométrie d'absorption atomique. Une vanne trois voies automatique permet, dans le cas de grand volume d'effluent, d'alterner le prélèvement d'échantillon avec un rejet du flux à la poubelle.

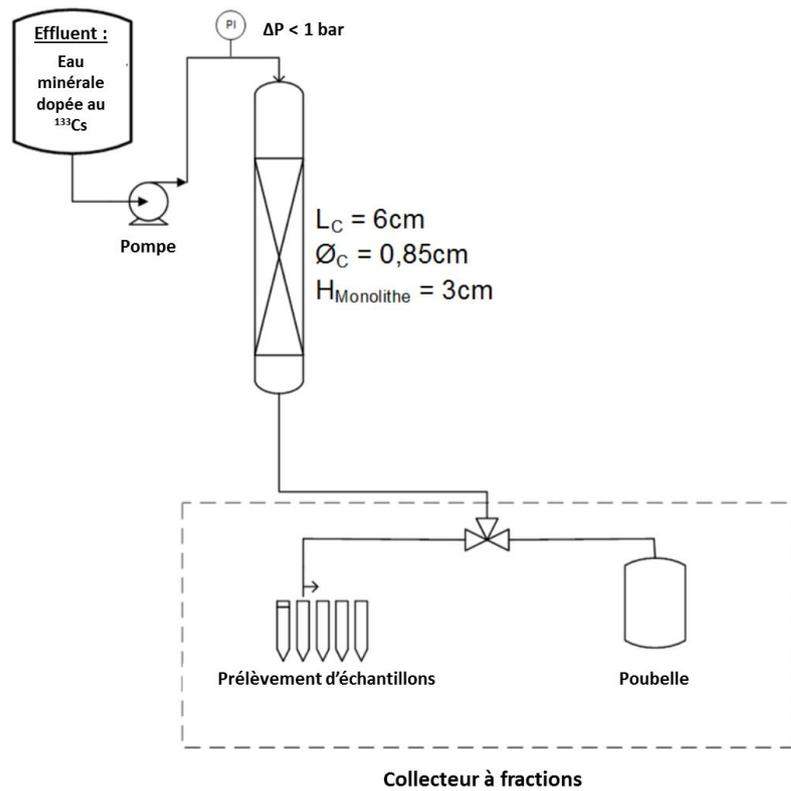


Figure 39 : Schéma du procédé de décontamination en micro-colonne de laboratoire.

Au cours des différents essais, la taille de la colonne est maintenue constante notamment lors de percées utilisant des adsorbants particuliers afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus avec les colonnes monolithiques dont la taille est difficilement modulable. Dès lors, plusieurs paramètres sont étudiés.

- ***Le garnissage de la colonne***

Si l'intérêt des supports monolithiques est démontré dans la littérature (Cf. Chapitre I), il est essentiel de réaliser une étude comparative avec les colonnes garnies dans le domaine même de l'étude. Les monolithes fonctionnalisés aux hexacyanoferrates de cuivre sont donc comparés à la fois à des matériaux particuliers contenant ces mêmes échangeurs, mais aussi aux autres familles d'échangeurs minéraux, et plus spécifiquement des zéolithes et des silicotitanates.

- ***La vitesse linéique***

Ce paramètre est essentiel car il met en opposition le débit de traitement et l'efficacité de la sorption. Si une augmentation de vitesse permet d'éluer un volume plus important dans un temps donné, elle entraîne aussi une diminution du temps de contact impactant négativement le processus d'échange d'ions. Par ailleurs, cette augmentation de la vitesse va de pair avec un accroissement des pertes de charge.

- ***La concentration en césium dans la matrice Évian :***

Pour des raisons de simplicité en matière d'analyse et de sûreté, la plupart des essais de sorption sont effectués en inactif avec des concentrations en césium élevées, beaucoup plus importantes que celles rencontrées dans les effluents réels. Des tests auront pour but de se rendre compte d'éventuelles différences de comportement lorsque la concentration diminue de plusieurs ordres de grandeur.

### ***4.2.3. Mesures des pertes de charge***

Les pertes de charge du milieu sont mesurées par un manomètre à tube manométrique (WIKA 233.50.160) placé entre la pompe et la tête de colonne. L'appareil est donné pour une gamme de 0 à 4 bar, avec une précision de  $\pm 0,02$  bar. Les tuyaux et raccords utilisés possèdent un diamètre suffisamment grand pour qu'aux débits considérés, les pertes de charge générées par ces éléments soient négligeables. L'application de la loi de Darcy (Cf. équation II - 4) permet de relier les pertes de charge à la perméabilité du milieu.

---

## **Chapitre III**

# **Synthèse et caractérisation de matériaux siliciques fonctionnalisés aux nanoparticules d'hexacyanoferrates**



Ce premier chapitre de résultats est articulé autour des hexacyanoferrates fonctionnalisés sur des supports de silice, mais une première partie se concentre sur les hexacyanoferrates de cuivre massifs synthétisés et caractérisés au LPSD par Mícheál Moloney, étude pour laquelle j'ai été associé et ai contribué dans le cadre du projet *Center for Hierarchical Wasteform Materials (CHWM)* en partenariat avec des laboratoires américains, projet financé par le *Department Of Energy*.

Les sujets de recherche de ce projet CHWM s'articulent autour des matériaux hiérarchiques possédant le potentiel de piéger simultanément plusieurs radionucléides, et dont les propriétés sont compatibles avec leur transformation en matrice de conditionnement, et donc en déchet ultime. Ce lien fort entre ces deux aspects du matériau constitue la base du projet et doit faire appel à la synthèse de nouvelles formes de matériaux aux structures, textures et comportements (thermique, irradiation, lixiviation) parfaitement adaptés à l'incorporation de radionucléides et d'actinides, afin de maîtriser la gestion des déchets nucléaires pour leur entreposage ou stockage [120]. Les membres du projet se décomposent en plusieurs équipes de travail spécialisées dans la synthèse de différents types de matériaux. Autour de celles-ci s'ajoutent des équipes de caractérisations et de modélisations, dotées de technologies de pointe tels que des synchrotrons ou des supercalculateurs. Les matériaux étudiés sont regroupés en quatre familles :

- les nanoparticules métalliques composées de plusieurs métaux incluant des éléments radioactifs et dont leur arrangement au sein d'alliages ou de particules cœur-coquille peut mener à leur immobilisation à long terme,
- les matériaux à inclusion de sel (salt-inclusion materials) qui sont constitués d'un réseau poreux de structures cristallines 3D contenant des ions susceptibles de s'échanger avec des radionucléides,
- les polymères de coordination avec un squelette organométallique (metal-organic framework), dont la modularité et la porosité rendent possible la construction d'une multitude de structures pour diverses d'applications,
- les silices poreuses fonctionnalisées avec des porosités à plusieurs échelles, allant d'une taille nanométrique, comme en présence d'HCF, jusqu'à de la macroporosité pour des monolithes. Une partie de la thèse s'est inscrite dans cette thématique.

La première partie de ce chapitre présente les avancées actuelles de notre contribution à ce projet qui ambitionne de relier les propriétés structurales de ces matériaux HCF avec leurs propriétés de sorption du césium d'une part, et d'autre part l'étude du comportement thermique en vue de la transformation de ces matériaux en matrice de confinement dense par un traitement en température et l'ajout éventuel d'additifs. Un parallèle entre les propriétés des HCF supportés sur un gel de silice mésoporeux et celles des HCF massifs est effectué, avec un focus

particulier sur les propriétés structurales en fonction de l'ion présent dans la structure ( $K^+$ ,  $Cs^+$  ou  $H^+$ ) afin de faire le lien avec l'affinité des HCF pour le césium. La seconde partie repose sur la synthèse des monolithes de silice à porosité hiérarchique qui serviront de support aux HFC pour les essais de décontamination en colonne présentés Chapitre IV et Chapitre V. Ici, plusieurs paramètres ont été étudiés afin de sélectionner le monolithe le plus propice à être mis en œuvre lors de ces essais en dynamiques et de l'étude de modélisation. Le processus de fonctionnalisation des HCF ainsi que les caractérisations du matériau sont présentés.

## 1. Propriétés intrinsèques des Cu-HCF vis-à-vis de la sorption du césium

### 1.1. État des connaissances structurales des HCF

#### 1.1.1. Structure des HCF

L'avènement de méthodes calculatoires et spectroscopiques, avec notamment les techniques d'absorption des rayons X ont permis des avancées majeures pour élucider les structures des hexacyanoferrates et le calcul des distances interatomiques [121-123].

La structure cristalline des NiHCF appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  [124], identique à celle des CuHCF déterminée par d'autres études [122, 123]. Cependant, le cristal est imparfait, des défauts internes ainsi que la périphérie de la structure possèdent des déficits de charge contrebalancés par la présence d'eau. Deux types d'eau ont pu être mises en avant, d'une part l'eau zéolitique, située dans les cavités et faiblement liée à la structure cristalline, et d'autre part l'eau coordonnée reliée aux atomes de cuivre en remplacement d'un groupe cyano lorsqu'un Fe-CN est vacant (Cf. Figure 40) [121]. Des calculs DFT effectués par un autre auteur ont montré un nombre de Fe-CN vacants voisin de 30 % [122], remplacés par de l'eau coordonnée. Les échanges d'ions sont grandement facilités par la présence des espaces vacants qui facilitent la migration des ions dans la structure cristalline. Kawamoto et al. suggèrent que seuls les  $K^+$  voisins du réseau de sites vacants peuvent être échangés avec l'ion  $Cs^+$ , et proposent un modèle de « percolation through vacancies » dépendant de la fraction  $x$  en Fe-CN manquants [125]. Le nombre de sites vacants a pu être relié au ratio de réactifs mis en jeu lors de la synthèse. Ainsi, pour des ratios Cu/Fe de 1 à 0,2, une baisse du ratio aboutit à une augmentation des sites vacants, et une diminution de la capacité en raison de la présence d'une quantité plus faible de  $K^+$  échangeables (Figure 40) [125].

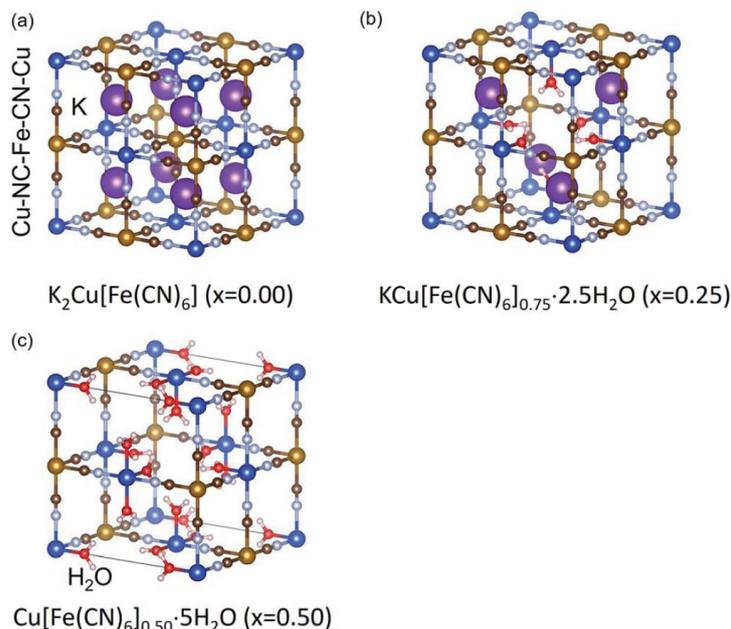


Figure 40 : Schéma des structures de KCuHCF en fonction de la présence de sites interstitiels.  $x$  représente la fraction de Fe-CN manquants [125].

### 1.1.2. Influence du rapport molaire Cu/Fe

Des Cu-HCF massifs avec des rapports Cu/Fe allant de 1,26 à 1,90 ont été synthétisés par Mícheál Moloney [126]. Les analyses élémentaires ont montré l'insertion de plus de potassium dans la structure pour de faibles rapports Cu/Fe. Le nombre de molécules d'eau coordinée, venant compléter la sphère de coordination du cuivre en l'absence de ligands « cyano », est alors plus faible [125] et témoigne d'un nombre de défauts de structure moins important.

Les analyses DRX de ces matériaux ont montré une structure cubique centrée avec une augmentation de cristallinité avec l'augmentation du rapport Cu/Fe [126].

La Figure 41 donne les spectres infrarouges de matériaux pour trois rapports Cu/Fe, ainsi que des zooms sur deux régions spécifiques, sur les élongations des liaisons O-H des molécules d'eau ( $\nu_{OH}$ ), entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  à  $3800\text{ cm}^{-1}$ , et sur la région des élongations métal-ligand ( $\nu_{Fe-C}$  et  $\nu_{Cu-N}$ ) entre  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $700\text{ cm}^{-1}$ . Les deux autres pics intenses sont attribués vers  $1615\text{ cm}^{-1}$  à la déformation de la molécule d'eau  $\delta_{HOH}$  et à  $2089\text{ cm}^{-1}$  à l'élongation de la liaison  $C\equiv N$  ( $\nu_{CN}$ ). La position de ce dernier pic indique que les HCF considérés sont constitués uniquement de fer (II). En présence de fer (III), cette élongation aurait été visible vers  $2177\text{ cm}^{-1}$  [127, 128]. L'élongation de la liaison Fe-C ( $\nu_{FeC}$ ) apparaissant à  $594\text{ cm}^{-1}$  indique de la même façon une prédominance de fer (II). L'accroissement de la définition des pics avec le rapport Cu/Fe témoigne d'une meilleure structuration de la phase cristalline, observée également avec les analyses de DRX.

Dans la région de l'élongation métal ligand, un pic dédoublé a été attribué à  $\nu(\text{Cu-N})$  stretch [129]. Ce dédoublement résulte de la création d'un second environnement électronique du cuivre.

Pour un rapport  $\text{Cu/Fe} = 1,90$ , le pic de la déformation de la molécule d'eau  $\delta_{\text{HOH}}$  est dédoublé, indiquant la présence de plusieurs environnements chimiques pour la molécule d'eau. La même tendance s'observe pour cet échantillon dans la région de l'élongation  $\nu_{\text{OH}}$  où les signaux multiples, correspondant aux élongations des liaisons O-H des molécules d'eau ( $\nu_{\text{OH}}$ ) confirment la présence de plusieurs types d'eau coordonnée, plus marqués avec un grand rapport  $\text{Cu/Fe}$ . La bosse arrondie dans laquelle les pics de l'eau coordonnée s'inscrivent pour les trois échantillons indique la présence d'eau zéolitique. Ainsi, l'augmentation du rapport  $\text{Cu/Fe}$  est accompagnée de d'avantage de défauts de structure, compensés par de l'eau coordonnée qui présente des environnements chimiques différents, comme en atteste l'apparition de certains pics.

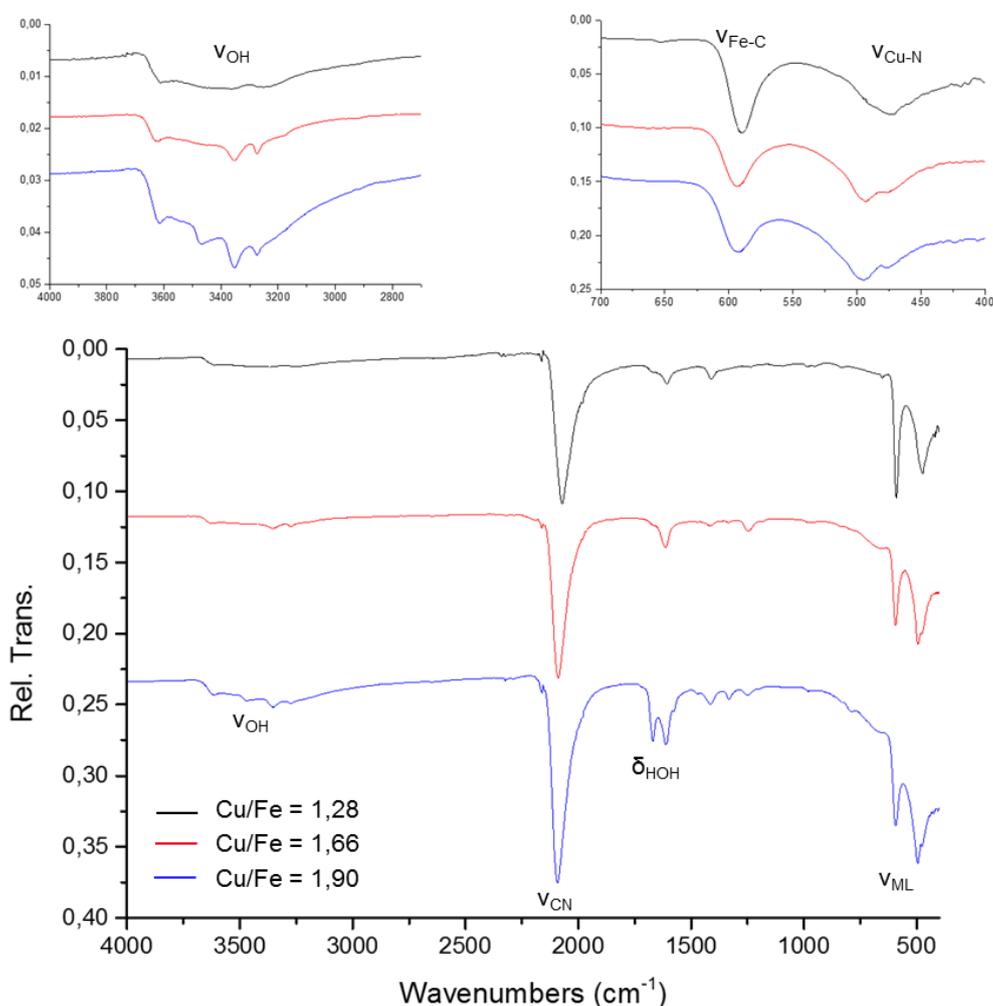
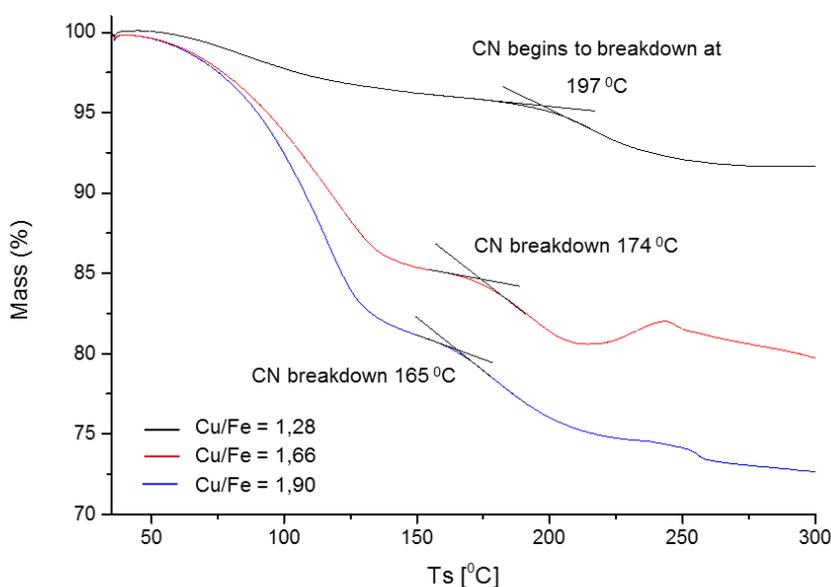


Figure 41 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de Cu-HCF massifs à trois rapports  $\text{Cu/Fe}$ . Agrandissement sur l'élongation  $\nu_{\text{OH}}$  (2800 - 3800  $\text{cm}^{-1}$ ) et sur les élongations  $\nu_{\text{ML}}$  (400 - 700  $\text{cm}^{-1}$ ) [126].

Les trois matériaux ont été examinés par analyse thermogravimétrique (Figure 42). L'attribution de la perte de masse à la dégradation de la liaison « cyano » a été confirmée par une analyse FTIR d'échantillons traités dans cette gamme de température [126]. La perte de masse avant cette température de dégradation a été attribuée à la perte d'eau (zéolitique et coordonnée). Une différence notable de décomposition en fonction du rapport Cu/Fe apparaît avec une stabilité accrue de cette liaison avec les plus faibles rapports Cu/Fe. Le gain de masse apparaissant vers 240 °C seulement pour les deux rapports Cu/Fe les plus élevés correspond à une oxydation du matériau. Finalement, la plus grande stabilité observée avec le rapport Cu/Fe le plus faible a été expliquée par une moindre teneur en eau coordonnée qui contribue à affaiblir la structure malgré l'augmentation avérée de cristallinité.



**Figure 42 : ATG de Cu-HCF massifs à trois rapports Cu/Fe montrant la variation de la température de dégradation de la liaison CN [126].**

Des essais de sorption du césium ont été menés pour les trois rapports Cu/Fe. Les quantités de césium échangées ont été reportées dans le Tableau 5 et comparées aux quantités de potassium présent initialement. Le césium sorbé évolue dans le même sens que la quantité de potassium dans le matériau, mais sans relation de proportionnalité : 2,3 ions césium sont fixés par ion potassium avec Cu/Fe = 1,90 contre seulement 0,55 avec Cu/Fe = 1,28. Takahashi et al. ont montré une migration facilitée du césium dans le cristal en présence de défauts qui favorise l'échange avec le potassium [125]. Mais cela n'explique pas comment la quantité de césium sorbé peut être supérieure au potassium initial. Un relargage de protons, issus de l'eau coordonnée, a été constaté contribuant ainsi à l'équilibre des charges [126].

**Tableau 5 : Valeurs de césium sorbé de Cu-HCF massifs pour les trois rapports Cu/Fe comparé au nombre de potassium initial et au pourcentage de d'atomes de fer vacants [126].**

Rapport molaire Cu/Fe	Fe vacants (%)	K <sup>+</sup> <sub>ini</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> )	Cs <sup>+</sup> <sub>éch</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> )
1,28	22	4,28	2,34
1,66	40	1,97	2,29
1,90	47	0,78	1,77

## **1.2. Structure et mécanismes d'échange d'ions de Cu-HCF massifs et fonctionnalisés sur silice**

### **1.2.1. Préparation des matériaux**

- **Gel de silice fonctionnalisé aux Cu-HCF**

Un gel de silice commercial a été utilisé comme support pour la fonctionnalisation des HCF. Les données du fournisseur sont les suivantes : une taille de particules comprise entre 250 µm et 500 µm et un diamètre moyen des pores de 15 nm. Le procédé de fonctionnalisation des HCF sur ce support est inspiré de la thèse de C. Michel [37]. Tout d'abord 3 mL de ligand organique, l'APTES (3-(Aminopropyl) triéthoxysilane) sont greffés, dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant à boule, à 30 g de silice par une réaction d'hydrolyse-condensation dans 500 mL l'éthanol absolu à 60 °C pendant 24 h. Après trois lavages successifs dans 500 mL d'eau suivi d'un lavage dans 200 mL d'acétone, le gel de silice ainsi prétraité subit une imprégnation en deux étapes : il est tout d'abord mis en contact de 300 mL de solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> M) pendant 2 h puis, après rinçage successif avec trois fois 500 mL d'eau, mis en contact de 300 mL d'une solution composée de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (10<sup>-2</sup> M) et de KNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) pendant 2 h, également suivi de mêmes rinçages à l'eau. Cette imprégnation en deux étapes est répétée six fois afin d'augmenter la teneur en HCF dans le matériau. Le matériau est enfin séché sous air à 40 °C pendant 48 h. Il est nommé pour la suite du chapitre Cu-HCF@Silice.

Le matériau précédemment synthétisé a été séparé en plusieurs lots, chacun mis en contact d'une solution contenant un ou plusieurs cations susceptibles de s'échanger avec le potassium mobile, le tout placé sous agitation rotative durant 24 h. Les cations en présence sont reportés au début du nom de chaque échantillon :

- H\_Cu-HCF@Silice : 6 g en contact avec 180 mL de solution de HNO<sub>3</sub> à pH = 1.
- CsH\_Cu-HCF@Silice : 6 g en contact avec 350 mL de solution de HNO<sub>3</sub> à pH = 1 contenant 5,1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de CsNO<sub>3</sub>.
- Cs\_Cu-HCF@Silice : 6 g en contact avec 350 mL de solution de CsNO<sub>3</sub> à la concentration de 5,1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> à pH non contrôlé (pH ≈ 6).

Les grains ainsi échangés avec les différents cations sont rincés plusieurs fois à l'eau ultrapure (18 MΩ.cm) puis séchés 48 h à 40 °C.

- ***Cu-HCF massifs***

Les Cu-HCF massifs ont été préparés par Mícheál Moloney par précipitation en ajoutant une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1,5 \cdot 10^{-1}$  M) dans une solution contenant  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $10^{-1}$  M) et  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-1}$  M). Après lavage et séchage, ces Cu-HCF massifs ont été échangés avec  $\text{H}^+$  et  $\text{Cs}^+$  de manière similaire aux HCF supportés [1]. Ces échantillons sont nommés par analogie H\_Cu-HCF massif, CsH\_Cu-HCF massif et Cs\_Cu-HCF massif.

Les résultats présentés sur les Cu-HCF massifs ont fait l'objet d'un article soumis au *Journal of the American Chemical Society* intitulé : « From disorder to order: Understanding Copper Hexacyanoferrate (II) and its Cesium/Potassium exchange mechanism from a structural point of view » [1].

- ***Analyses élémentaires***

Des analyses élémentaires des matériaux ont été effectuées par le LMAC du CEA Marcoule (Tableau 6) par dissolution d'un gramme de solide (la méthode est décrite en Annexe 2.5). Les formules brutes ont été déduites en supposant que chaque atome de fer possède six groupements « cyano ». Le nombre de molécules d'eau coordinée correspond à l'eau structurale, ayant un rôle de ligand, a été déduit en équilibrant la structure des HCF supportés sur silice en fonction du nombre de fer manquant par atome de cuivre [125]. Il a été déterminé par analyse thermogravimétrique pour les HCF massifs [1].

**Tableau 6 : Résultats des analyses élémentaires avant et après échange de Cu-HCF@Silice synthétisé et des Cu-HCF massifs [1].**

	Rapport molaire Cu/Fe	Rapport molaire K/Fe	Rapport molaire Cs/Fe	Formule brute
Cu-HCF@Silice	1,5	1,40	0	$\text{K}_{1,4}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5,2 \text{H}_2\text{O} \cdot 45 \text{SiO}_2$
H_Cu-HCF@Silice	1,5	0,68	0	$\text{K}_{0,68}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O} \cdot 48 \text{SiO}_2$
CsH_Cu-HCF@Silice	1,4	0,19	1,0	$\text{K}_{0,19}\text{Cs}_{1,0}\text{Cu}_{1,4}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4,6 \text{H}_2\text{O} \cdot 46 \text{SiO}_2$
Cs_Cu-HCF@Silice	1,4	0,34	1,0	$\text{K}_{0,34}\text{Cs}_{1,0}\text{Cu}_{1,4}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4,9 \text{H}_2\text{O} \cdot 50 \text{SiO}_2$
Cu-HCF massif	1,52	1,52	0	$\text{K}_{1,52}\text{Cu}_{1,52}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$
H_Cu-HCF massif	1,5	0,90	0	$\text{K}_{0,9}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4,8\text{H}_2\text{O}$
CsH_Cu-HCF massif	1,51	0,17	1,54	$\text{Cs}_{1,54}\text{K}_{0,17}\text{Cu}_{1,51}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Cs_Cu-HCF massif	1,46	0,13	1,54	$\text{Cs}_{1,54}\text{K}_{0,13}\text{Cu}_{1,46}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Il apparaît tout d'abord que la composition des éléments constitutifs de la cage, donc hors du cation mobile, est très peu modifiée par la mise en contact avec les différentes solutions. En effet, les variations du rapport Cu/Fe se situent dans les incertitudes de mesure. Il en est de même pour la silice, mais la légère augmentation peut cependant s'expliquer par l'éjection de quelques HCF faiblement fixés, ainsi que par l'échange du potassium par les protons de plus faible masse, qui ne peuvent être déterminés par cette méthode. Ces analyses démontrent que le potassium a été échangé partiellement par l'ion  $\text{Cs}^+$ , et vraisemblablement par les protons en milieu acide. Une faible différence est constatée lors de l'échange du césium en milieu fortement acide et à pH non contrôlé. Néanmoins, si la quantité de césium capté par le matériau est identique, à pH acide et en présence de césium, plus de potassium est éjecté de la structure en raison de la compétition avec les protons. La comparaison de la quantité d'ions insérés dans la structure varie très peu entre Cu-HCF@Silice (1,40 par fer) et Cs\_Cu-HCF@Silice (1,34 par fer). En supposant la conservation du rapport à 1,4 pour les échanges en milieu acide, une estimation du nombre de proton peut être faite, aboutissant à environ 0,7 proton par fer pour H\_Cu-HCF@Silice et environ 0,2 proton par fer pour CsH\_Cu-HCF@Silice. Enfin, la quantité d'eau structurale semble être directement reliée à la quantité de potassium puisque tous deux diminuent selon le même ordre d'un échantillon à l'autre.

Les mêmes tendances sur la composition des matériaux en fonction des échanges ont été observées pour les échantillons massifs (Tableau 6) [1], formule proche de celle des Cu-HCF supporté sur silice, ce qui justifie donc la comparaison entre ces deux types de matériaux.

### **1.2.2. Caractérisations structurales**

- **Spectroscopie UV-visible**

Les échantillons d'HCF supportés ont été broyés et observés par spectroscopie UV-visible du solide. Les quatre échantillons présentent des spectres d'absorption similaires (Figure 43). Trois pics distincts sont présents sur chacun des spectres. Le signal vers 315 nm et l'épaule à 269 nm sont attribués au  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ , puisqu'ils sont visibles aussi dans le spectre du réactif  $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  tandis que le large pic au voisinage de 480 nm est attribué à une transition d-d du cuivre [130].

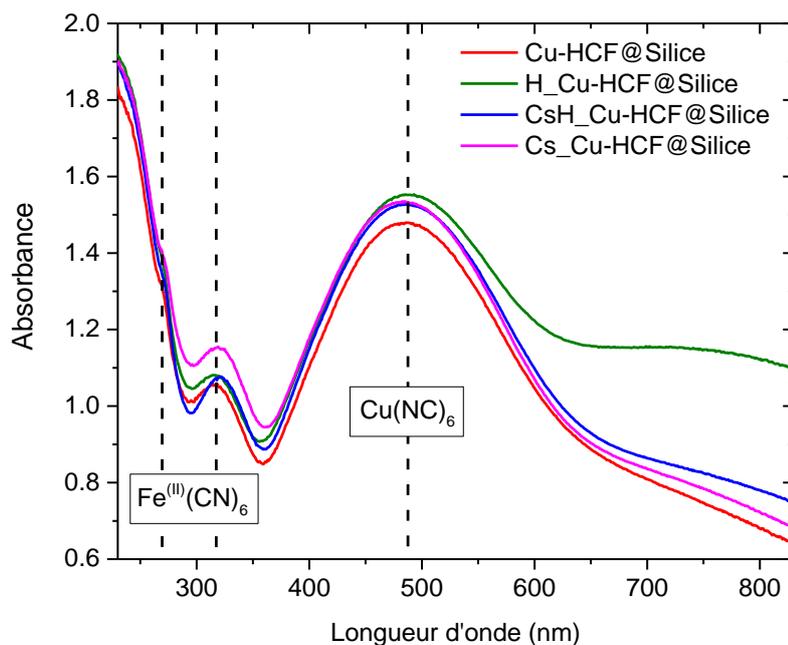


Figure 43 : Spectres UV-visible de Cu-HCF@Silice synthétisé (rouge) et des matériaux échangés.

Les données de traitement des deux pics principaux des spectres (Tableau 7) montrent en présence de césium un effet bathochrome (c.-à-d. un déplacement du pic vers les plus grandes longueurs d'ondes) un du pic de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  vers 320 nm, sans impact marqué sur la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM = Full Width Half Max). A l'inverse, la FWHM du pic de  $\text{Cu}(\text{NC})_6$  est réduite pour  $\text{Cs}_\text{Cu}\text{-HCF@Silice}$ . En présence de protons uniquement ( $\text{H}_\text{Cu}\text{-HCF@Silice}$ ), un léger effet hypsochrome (c.-à-d. un déplacement du pic vers les plus faibles longueurs d'ondes) du pic de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  est à noter, faisant contraste avec l'effet constaté en présence de césium. Par ailleurs, une augmentation marquée de la FWHM du pic de  $\text{Cu}(\text{NC})_6$  est à noter, avec faible impact sur le  $\lambda_{\text{max}}$  de ce même pic.

Si un effet hypsochrome suggère une stabilisation de la structure avec une augmentation de la force de la liaison, une diminution de la FWHM est à associer à une augmentation de l'homogénéité globale de la structure, notamment au travers de la réduction du nombre de défauts. Ainsi, le traitement des spectres indique en présence de césium un renforcement de la liaison  $\text{Cu}(\text{NC})_6$  et un affaiblissement de la liaison  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . Une plus grande homogénéité est par ailleurs observée pour la liaison  $\text{Cu}(\text{NC})_6$ . En présence de protons uniquement, les modifications vont dans le sens inverse de celles observées en présence de césium. Un comportement identique a été observé pour les HCF massifs étudiés par Moloney et al. [1].

Enfin, un épaulement à 729 nm est présent uniquement pour H\_Cu-HCF@Silice, également présent sur H\_Cu-HCF massif. Cet épaulement pourrait correspondre à un transfert de charge de métal à métal  $M^{2+}-M^{3+}$  caractéristique des Analogues du Bleu de Prusse dans le proche infra-rouge, mais l'absence de pic caractéristique à 420 nm correspondant à  $Fe^{III}(CN)_6$  indique que ce n'est pas le cas. Il a été expliqué par une transition d-d du cuivre hydraté, anormalement forte, où un renvoi de la densité électronique vers les ligands « cyano » lors de la diminution de la quantité de potassium qui pourrait avoir renforcé la liaison Cu-OH<sub>2</sub> [1, 131].

**Tableau 7 : Données des spectres UV-visible de Cu-HCF@Silice synthétisé et des matériaux échangés.**

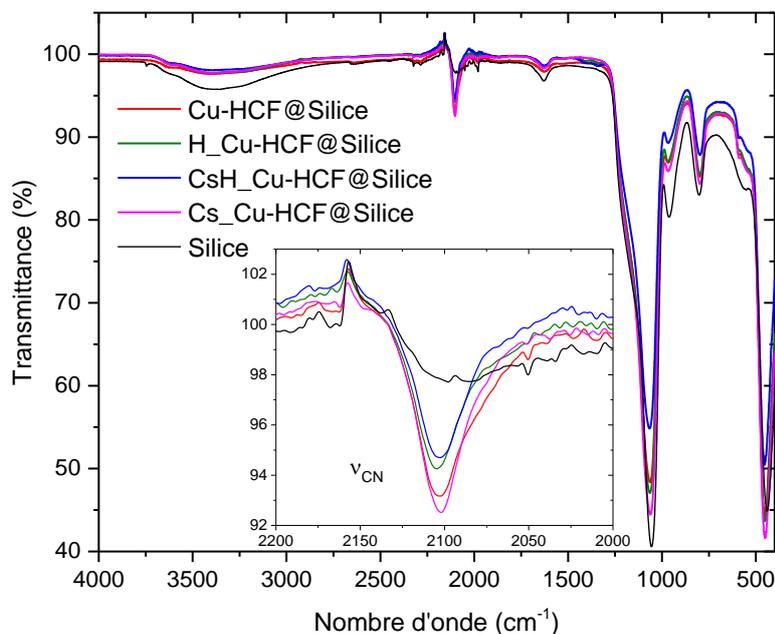
	$Fe^{II}(CN)_6$		$Cu(NC)_6$	
	$\lambda_{max}$ (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)	FWHM (nm)
Cu-HCF@Silice	317	34	487	168
H_Cu-HCF@Silice	316	33	490	188
CsH_Cu-HCF@Silice	321	33	486	169
Cs_Cu-HCF@Silice	319	34	485	161

Moloney et al. ont expliqué que le pic de  $Cu(NC)_6$  des HCF en présence d'une distorsion du complexe octaédrique entraînait une différenciation des transition d-d donnant lieu à trois signaux distincts, la somme de ces signaux donnant le pic observé [1]. La position de ces trois pics a pu être déterminée et utilisée afin de déterminer le degré de distorsion de Jahn-Teller du complexe, menant à une déformation tétraédrique de la structure octaédrique de la sphère de coordination du cuivre (II) [132]. L'effet de Jahn-Teller est un effet électronique conduisant à une déformation de la maille qui provoque une levée de dégénérescence entre des orbitales moléculaires et par conséquent une diminution de l'énergie. Il est souvent observé dans le cas de complexes octaédriques [133]. Il a ainsi pu être établi lors de l'échange avec le proton une augmentation de la distorsion de Jahn-Teller, et à l'inverse, une diminution de la distorsion lors des deux échanges avec le césium. Le pH a été reporté comme ayant un faible impact sur les interactions du césium avec les Cu-HCF.

- ***Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier***

Les spectres infrarouges des matériaux fonctionnalisés sur silice Figure 44 montrent que la plupart des pics caractéristiques des HCF sont masqués par le signal de la silice. Seule l'élongation de la liaison  $C\equiv N$  ( $\nu_{CN}$ ) à  $2100\text{ cm}^{-1}$  est exploitable. L'absence de pic vers  $2177\text{ cm}^{-1}$  associé à l'élongation  $\nu_{CN}$  pour les composés Cu-HCF(III) atteste de la prédominance de fer (II) par rapport au fer (III) avant et après échange avec les différents cations. Dans ce cas, la spectroscopie infrarouge montre que le départ des ions  $K^+$  de la structure ne conduit pas à

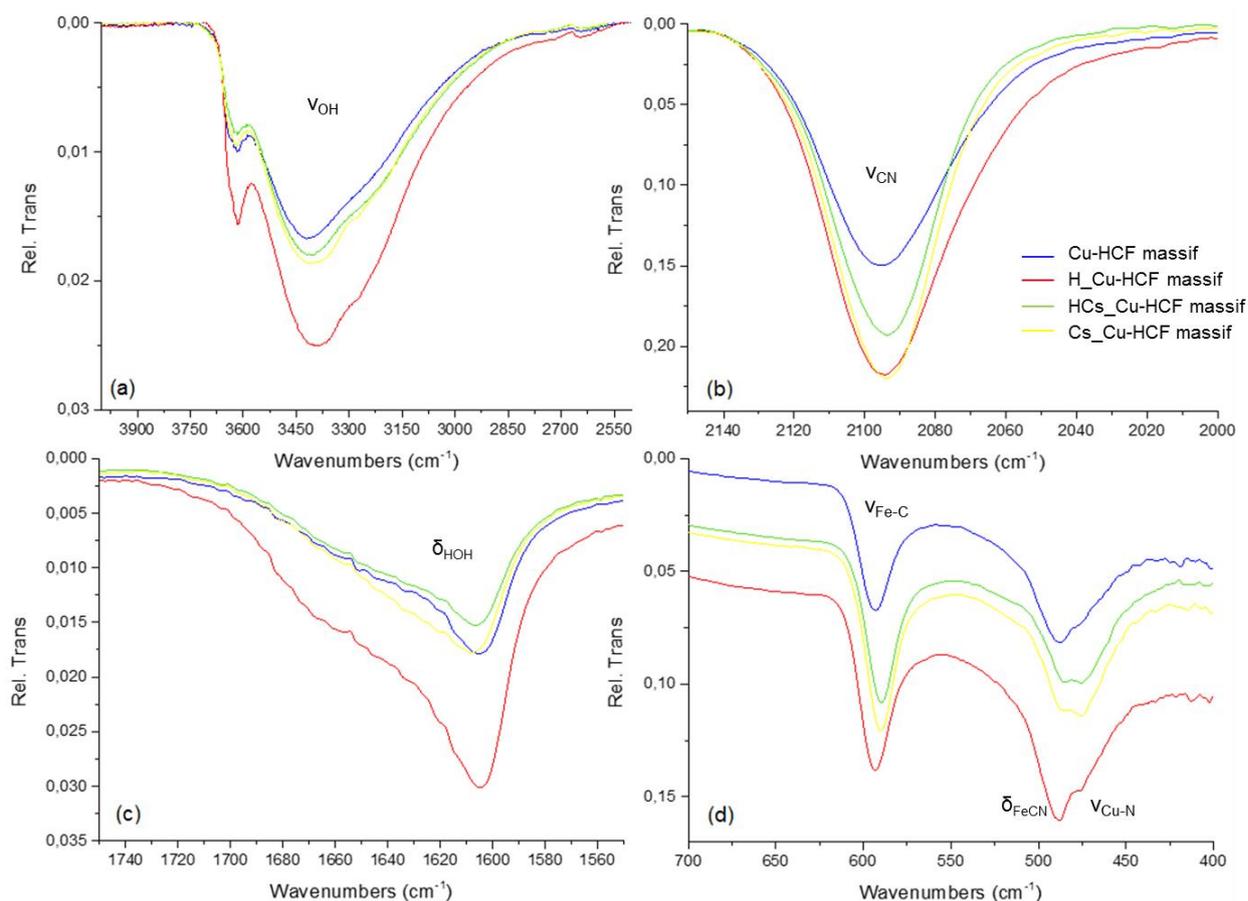
une oxydation du fer (II) en fer (III). Ainsi, l'équilibre des charges se fait par l'insertion de protons dans la structure.



**Figure 44 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de Cu-HCF@Silice synthétisé (rouge), des matériaux échangés et de la silice (noir). Agrandissement sur l'élongation  $\nu_{CN}$  (1950-2200  $cm^{-1}$ ).**

A l'inverse des HCF supportés, les pics FTIR des HCF massifs sont bien visibles (Figure 45). Leur attribution est identique à celle réalisée § 1.1, où une absence de fer (III) est également constatée. Plusieurs environnements chimiques de l'eau sont visibles par la forme asymétrique de la déformation  $\delta_{HOH}$  (Figure 45c) et par les pics de l'élongation  $\nu_{OH}$  (Figure 45a). Monoley et al. ont montré l'apparition de davantage de pics d'eau coordonnée en retirant une partie de l'eau zéolitique par un chauffage à 140 °C [1]. La présence de plusieurs environnements d'eau coordonnée peut encore s'expliquer par la présence d'une distorsion du cuivre octaédrique.

Les interactions fortes existent entre le cation inséré dans la structure et le groupement CN chargé négativement. Le pic de l'élongation  $\nu_{CN}$  varie donc en fonction du cation inséré. Une augmentation de la FWHM de l'élongation  $\nu_{CN}$  est observée en présence de protons. A l'inverse, une baisse de 14 % de la FWHM en présence de césium et donc un environnement chimique plus uniforme est observé. Elle s'accompagne d'un affaiblissement de la liaison CN avec une diminution du nombre d'onde de ce pic. Des changements similaires sont observés pour les élongations  $\nu_{ML}$ . Comme en UV-visible un faible impact du pH sur les interactions du césium avec les Cu-HCF massifs est observé.



**Figure 45 : Agrandissements des pics caractéristiques des Cu-HCF massifs observés par FTIR. (a) 2500 - 3900  $\text{cm}^{-1}$  : élongation  $\nu_{\text{OH}}$  ; (b) 2000 - 2140  $\text{cm}^{-1}$  : élongation  $\nu_{\text{CN}}$  ; (c) 1560 - 1740  $\text{cm}^{-1}$  : déformation  $\delta_{\text{HOH}}$  ; (d) 400 - 700  $\text{cm}^{-1}$  : élongations  $\nu_{\text{ML}}$  [1].**

- **Diffraction des Rayons X**

Les analyses par DRX de Cu-HCF@Silice ont permis d'indexer les pics du diffractogramme (Figure 46) avec un système réticulaire cubique centré et un groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . L'affinement de Rietveld (Cf. Annexe 2.4) réalisé par *Brookhaven National Laboratory* (BNL) dans le cadre du projet CHWM a été réalisé à partir de la structure  $\text{KCu}_{1,5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ .

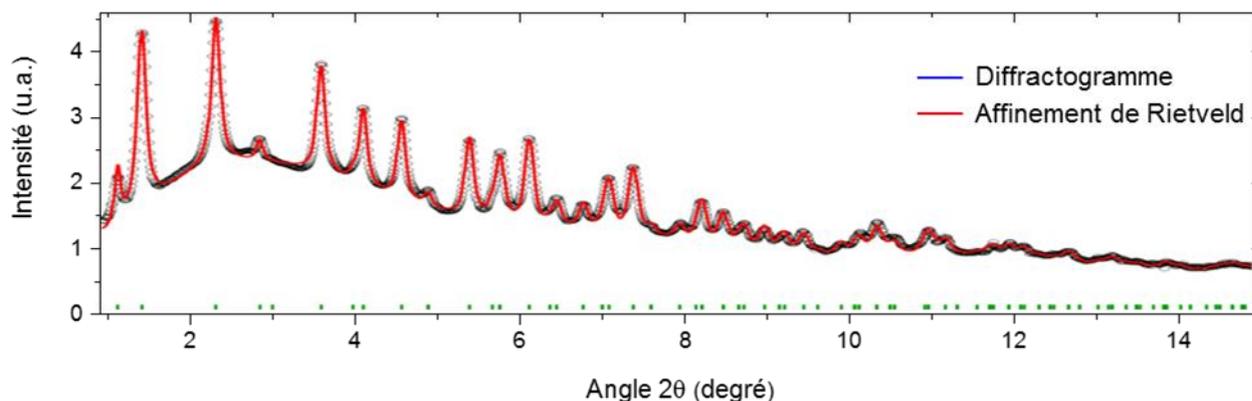


Figure 46 : Diffractogramme des rayons X de Cu-HCF@Silice (bleu) et affinement de Rietveld à partir de la structure  $\text{KCu}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

La Figure 47 montre des changements de pics DRX lors de l'échange du potassium qui traduit une évolution structurale marquée. Le Tableau 8 donne les informations extraites de ces spectres par BNL par la méthode Le Bail, dont les ajustements des spectres sont donnés en Annexe 5. La microdéformation, « microstrain » en anglais, correspond à un indice de déformation du réseau qui est lié à la présence de défauts et à l'homogénéité de la structure. Les paramètres de maille évalués par cette méthode sont en bon accord avec la littérature [121, 123]. La taille de cristallite varie peu et semble être contrôlée par la taille des pores de la silice mésoporeuse (15 nm).

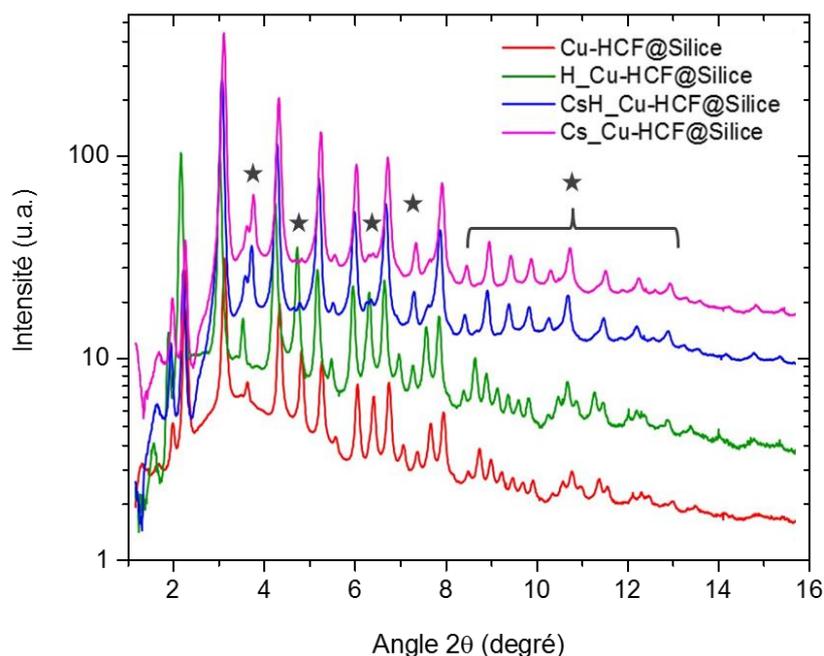


Figure 47 : Diffractogramme des rayons X de Cu-HCF@Silice synthétisé (rouge) et des matériaux échangés. Les étoiles indiquent les changements notables entre les diffractogrammes.

**Tableau 8 : Données issues de la DRX de Cu-HCF@Silice synthétisé et des matériaux échangés.**

	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Microdéformation
Cu-HCF@Silice	10,0419 ± 0,0003	17,4 ± 0,2	1,057 ± 0,014
H_Cu-HCF@Silice	10,0390 ± 0,0003	17,7 ± 0,2	1,021 ± 0,014
CsH_Cu-HCF@Silice	10,1000 ± 0,0003	16,1 ± 0,2	1,064 ± 0,019
Cs_Cu-HCF@Silice	10,0880 ± 0,0003	15,9 ± 0,2	0,988 ± 0,016

Les paramètres de maille des HCF massifs sont du même ordre de grandeur et surtout évoluent dans le même sens avec l'insertion des différents ions [1] :

- Cu-HCF massif : 10,0189 Å
- H\_Cu-HCF massif : 10,0116 Å
- CsH\_Cu-HCF massif : 10,0850 Å
- Cs\_Cu-HCF massif : 10,1020 Å

Ces HCF massifs présentent tout comme les HCF supportés un système réticulaire cubique centré appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

Après exposition à l'acide, une contraction de la maille est observée, pouvant provenir du remplacement des ions  $K^+$  par des protons de plus faible diamètre. Elle s'accompagne d'une augmentation de la taille des particules et de la diminution de la microdéformation, indiquant une augmentation de la cristallinité. Sur le diffractogramme Figure 47, ces changements de microstructure se traduisent par la présence de pics plus intenses. Lors des deux échanges avec le césium, l'absence de certains pics suite à l'échange (Figure 47) indique des réarrangements de structure. Par ailleurs, un agrandissement du paramètre de maille et de la taille des nanoparticules accompagnés d'une baisse de la microdéformation sont constatés.

Les changements de paramètre de maille des HCF décrits dans la littérature ont été attribués à plusieurs phénomènes, notamment à un changement du nombre d'électrons dans le système de liaison  $\pi$  lorsque le fer (II) est oxydé en fer (III), au remplacement de l'ion mobile de la maille pouvant entraîner des effets de taille ou des effets électroniques avec une modification du partage de la densité électronique du groupement « cyano » [121, 123]. D'après les données UV-visible et infrarouge, l'augmentation du paramètre de maille ne s'explique pas par un changement du degré d'oxydation du fer, comme l'atteste l'absence de fer (III) avant et après échange. La taille des ions insérés dans le cristal peut expliquer une augmentation du paramètre de maille pour l'échange avec le césium. Le rayon ionique cristallin a été considéré, définit par Shannon comme le rayon s'approchant de la taille physique de l'ion inséré dans un solide [134]. Le rayon de l'ion  $Cs^+$  (1,81 Å) est supérieur de 0,29 Å à celui de l'ion  $K^+$  (1,52 Å).

Pour le proton, la définition d'un rayon ionique est moins évidente en raison des incertitudes sur l'espèce pénétrant les cages, notamment son degré d'hydratation ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , ...). Si la molécule d'eau possède un rayon de 1,38 Å, l'ion hydronium possède par exemple un rayon ionique de 1,00 Å [135], qui pourrait expliquer la diminution du paramètre de maille en milieu acide si le proton est représenté dans la cage par cet ion.

Une seconde explication sur les variations du paramètre de maille, proposée par Moloney et al., est basée sur les effets électroniques. Avec l'effet Jahn-Teller évoqué § 1.1 où une diminution de la densité électronique des ponts « cyano » en présence de césium pourrait causer un affaiblissement des liaisons de la structure cristalline, et donc l'élargissement de la maille [1]. Cette hypothèse est explorée par des analyses d'absorption des rayons X présentées dans le paragraphe suivant.

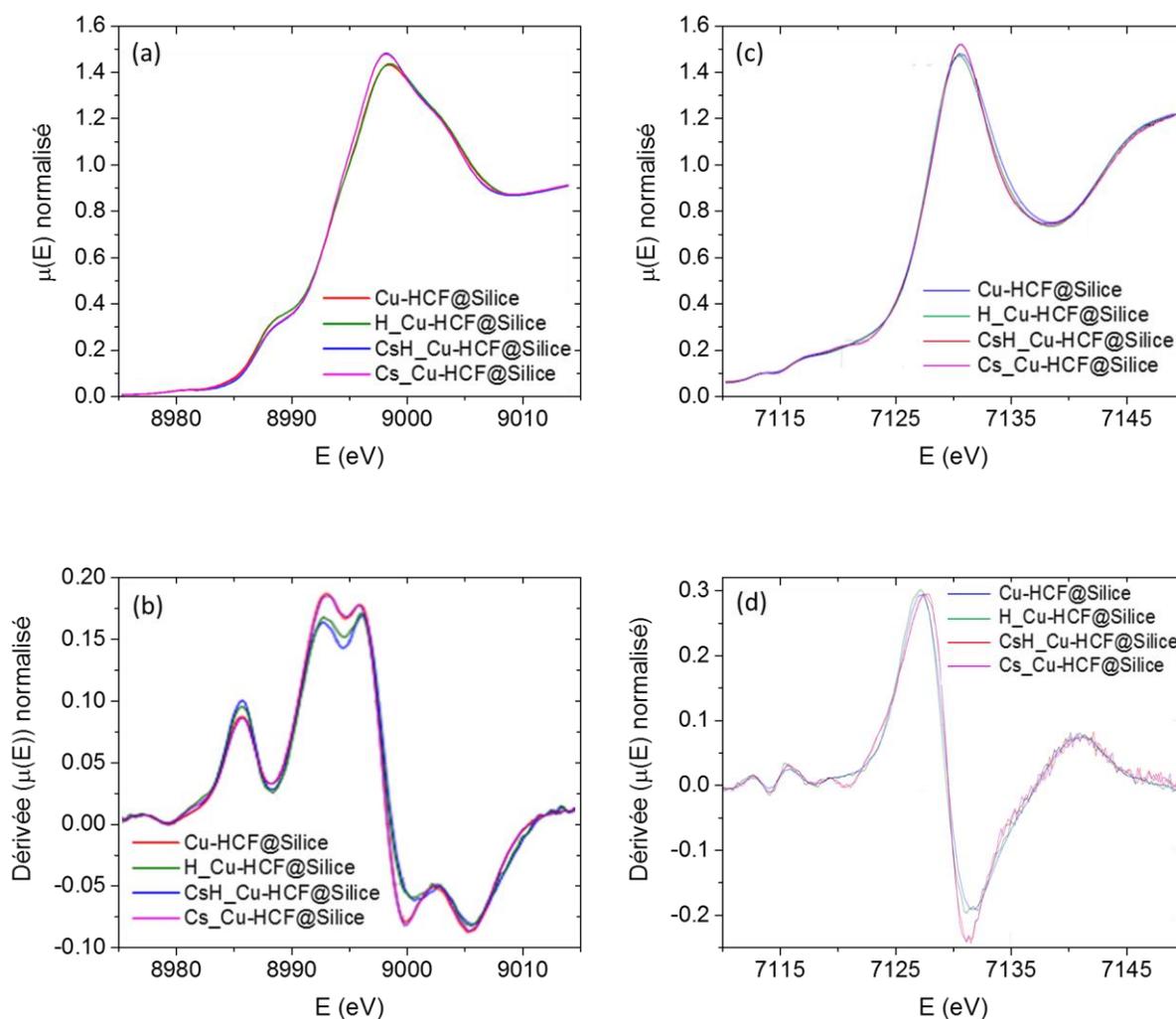
- **Absorption des rayons X**

Les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure ; Cf. Annexe 2.3) de l'environnement du cuivre et de celui du fer des HCF supportés, réalisés par BNL, sont indiqués Figure 48. L'ensemble des interprétations faites grâce aux spectres XANES des HCF supportés peut être transposé aux HCF massifs dont les spectres présentés Figure 49 montrent des allures identiques et surtout des effets de l'insertion des ions identiques [1].

L'analyse de l'environnement du cuivre (Figure 48a et Figure 49a) montre un seuil à 8997 eV plus intense après l'échange avec le césium. La représentation de la dérivée première du spectre XANES des HCF supportés (Figure 48b) met en avant les différences plus subtiles entre les matériaux. Hyun et Hayes ont montré la présence de deux pics à 8990 eV et 8999 eV attribués à la présence d'un effet de Jahn-Teller menant à une déformation tétraédrique de la structure octaédrique de la sphère de coordination du cuivre (II). Dans le cas d'un octaèdre non déformé, un seul pic est observé [136]. Les deux pics visibles à 8988 eV et 8995 eV (Figure 48b) correspondent à la description faite par Hyun et Hayes [136], indiquant donc une déformation de la maille cristalline. De plus, la réduction de l'intensité du premier pic ainsi que l'augmentation de celle du second pour les matériaux échangés au césium indiquent que l'effet de Jahn-Teller serait amoindri en présence de césium, rendant la coordination du cuivre (II) plus proche d'un octaèdre non déformé. Le doublet présent dans le pic principal semble indiquer la présence d'une autre déformation dans la coordination du cuivre qui n'a pas pu être attribuée.

Pour l'environnement du fer, les spectres XANES (Figure 48c et Figure 49b) et sa dérivée première pour les HCF supportés (Figure 48d) présentent des différences moindres entre les matériaux. Cependant, le pré-seuil (pré-seuil 3 Figure 49b) ainsi que la montée du seuil

des matériaux échangés au césium se distinguent des autres. La forme du pré-seuil référencé 3 sur le spectre des HCF massifs présente un maximum à 7120 eV, tout comme pour le spectre de  $K_4Fe(CN)_6$  décrit par Westre et al. [137]. Ceci suggère qu'en présence de césium, l'octaèdre de  $Fe(CN)_6$  est plus proche d'un octaèdre non déformé tel que présent dans le réactif. Les variations des premiers pré-seuils avant 7120 eV ont été attribuées à des changements dans le degré d'oxydation du fer [138], qui ne sont pas observées compte tenu de la bonne superposition des courbes dans cette zone. Enfin, l'augmentation d'intensité du seuil des matériaux échangés au césium à 7130 eV semble indiquer tout comme pour l'environnement du cuivre, une déformation moindre de l'octaèdre du fer.



**Figure 48 :** Spectres XANES (a) de l'environnement du cuivre avec (b) sa dérivée et (c) de l'environnement du fer avec (d) sa dérivée pour Cu-HCF@Silice synthétisé (rouge) et les matériaux échangés.

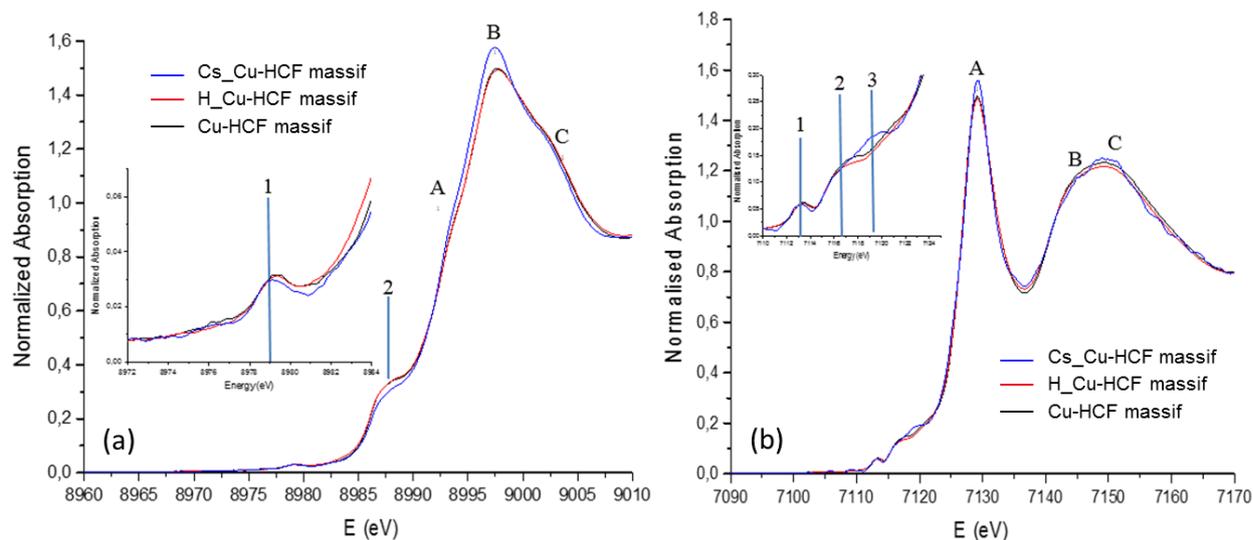


Figure 49 : Spectres XANES (a) de l'environnement du cuivre et (b) de l'environnement du fer avec pour K\_Cu-HCF massifs synthétisé (rouge) et les matériaux échangés [1].

### 1.2.3. Propriétés de sorption du césium

Des cinétiques de sorption du césium ont été effectuées dans l'eau d'Évian (dont la composition est indiquée Chapitre II, § 4). Cu-HCF@Silice a été broyé et tamisé pour obtenir des fragments de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$  afin d'améliorer le contact entre les HCF contenus dans le matériau et la solution de césium, en réduisant la distance et donc le temps de diffusion dans la silice. Pour Cu-HCF@Silice, la solution contenant le césium est préalablement placée sous agitation magnétique, l'ajout de la poudre en solution est effectué à  $t = 0$ .

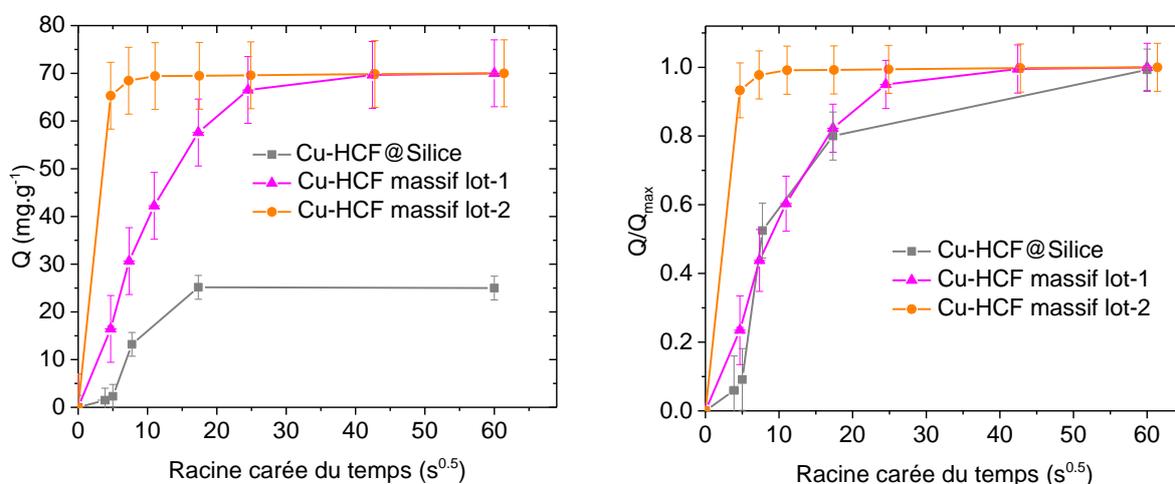
La cinétique a été comparée à celle de Cu-HCF massifs de composition  $\text{K}_{0,8}\text{Cu}_{1,6}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5,8 \text{H}_2\text{O}$  réalisée par Mícheál Moloney [2]. Il a dispersé les Cu-HCF massifs de deux manières distinctes en amont des essais de sorption :

- Le lot-1 a été dispersé par agitation rotative dans l'eau d'Évian pendant 12 h.
- Le lot-2 a été dispersé par la même méthode, mais en présence d'un barreau aimanté dans le flacon.

Chaque point de la cinétique est obtenu avec 0,1 g de solide dans 99 mL d'eau Évian. Pour les HCF massifs, le début de la cinétique se fait par ajout de 1 mL d'une solution concentrée césium ( $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à la dispersion alors placée sous agitation magnétique.

La Figure 50a compare les cinétiques obtenues pour les Cu-HCF massifs et supportés sur silice. La Figure 50b est obtenue en normalisant en ordonnée la quantité de césium sorbée par rapport à la quantité maximale sorbée, qui dépend du pourcentage d'HCF déterminé par les analyses élémentaires (§ 1.2.1). Les données de capacité décrites dans le Tableau 9 ont été

normalisées par rapport à la quantité d'HCF contenue dans chaque matériau, *i.e.* 11 % massique pour Cu-HCF@Silice et 100 % pour les Cu-HCF massifs. Les cinétiques de sorption du césium de Cu-HCF@Silice broyé et de Cu-HCF massif sont proches avec un temps d'équilibre atteint entre 10 min et 30 min et une équivalence entre tous les points mesurés au temps identiques. M. Moloney a montré que l'addition d'un aimant permanent pour la dispersion de Cu-HCF massif-lot2 favorise la dispersion des HCF permettant ainsi une nette amélioration de la cinétique, avec un temps d'équilibre atteint entre 1 min et 2 min [2]. Finalement, l'accessibilité des HCF de taille nanométrique réduite par leur insertion dans la mésoporosité d'un template de silice conduit à une cinétique identique à celle des HCF massifs constitués d'agrégats de plusieurs dizaines, voire centaines de nanomètres. Une meilleure dispersion des HCF massifs en présence d'un champ magnétique crée une surface d'échange plus importante et réduit les longueurs de diffusion, ce qui se traduit par une cinétique plus rapide.



**Figure 50 :** Cinétiques de sorption du césium dans l'eau d'Evian avec  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Cu-HCF@Silice (carré gris ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 2,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), Cu-HCF massif-lot1 (triangle violet ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 5,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et Cu-HCF massif-lot2 (rond orange ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 5,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) [2].

**Tableau 9 :** Données des cinétiques de sorption de Cu-HCF@Silice Cu-HCF massif lot-1 et Cu-HCF massif-lot2. La capacité est normalisée par rapport à la masse d'HCF [2].

	$[\text{Cs}^+]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$t_{Q_{\max}/2}$ (s)	t = 20 s		t = 60 s	
			Q ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	% $Q_{\max}$	Q ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	% $Q_{\max}$
Cu-HCF@Silice	$2,6.10^{-4}$	58	$1,2.10^{-4}$	8	$8,4.10^{-4}$	52
Cu-HCF massif-lot1	$5,3.10^{-4}$	74	$1,1.10^{-4}$	21	$2,5.10^{-4}$	45
Cu-HCF massif-lot2	$5,3.10^{-4}$	6	$4,6.10^{-4}$	84	$5,3.10^{-4}$	98

#### **1.2.4. Immobilisation du césium au cours d'un traitement thermique**

Il a été montré dans la littérature la volatilisation de 50 % du césium en l'absence d'additifs lors de la calcination à 900 °C d'un gel de silice fonctionnalisé aux Ni-HCF échangés au césium, avec 4 % massique de césium. Il a cependant été possible de conserver l'intégralité du césium par l'ajout d'additifs dont les trois plus performants sont l'allopmane, la zéolite Y et l'argile [54], mais ces ajouts contribuent à augmenter le volume de déchet final. A contrario, la formation d'une nouvelle phase a pu être observée sur des zéolites naturelles fonctionnalisées aux Ni-HCF, menant à une immobilisation de 99 % du césium sans ajout d'additif [139].

L'immobilisation du césium lors de la calcination d'un gel de silice fonctionnalisé aux Cu-HCF a été étudiée. L'objectif est d'étudier la transformation en matériau dense pour le confinement du césium en vue de la tenue à long terme en tant que déchet. La fonctionnalisation des HCF a été réalisée sans ligand APTES mais par un traitement basique permettant l'immobilisation du cuivre dans la porosité (la technique est détaillée § 2.2.2). Ce travail en collaboration avec le Service d'Etudes en Vitrification et procédés haute Température (SEVT) a abouti à un article publié en 2019 dans le journal *Adsorption (Springer)* intitulée « Removing Cs within a continuous flow set-up by an ionic exchanger material transformable into a final waste form » [4]. A l'issue d'une calcination à 1000 °C, le césium reste fixé dans le matériau et une phase composée de Cs–K–Cu–Fe–Si–O suggère une interaction marquée entre Cu, Fe, K, Cs issus des HCF qui expliquerait son absence de volatilisation [4]. Ces travaux ont été poursuivis par N. Massoni et al. qui ont observé une cristallisation de la silice en cristobalite à plus faible température, à 900 °C [140], pouvant s'expliquer par la présence d'alcalins tels que K et Cs [141]. La phase créée serait une phase amorphe constituée de silicate de césium occupant  $19 \pm 6$  % massique, le reste étant la cristobalite.

La Figure 51 montre les résultats des analyses élémentaires et de surface spécifique du matériau composé de 7,5 % massique de Cu-HCF. Peu de différences de concentration après les calcinations sont observées. Par ailleurs, la surface spécifique décroît à partir de 600 °C et un changement de couleur intervient avec un passage au brun puis au bleu à partir de 800 °C témoignant de la décomposition des HCF.

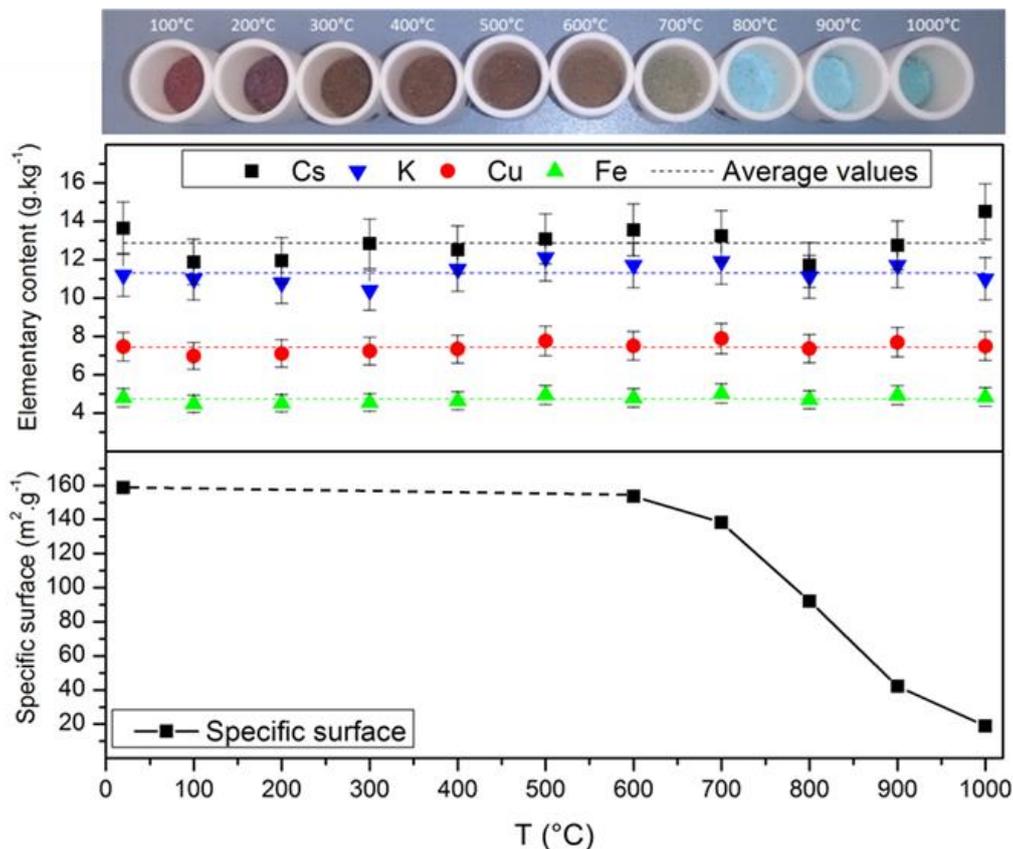


Figure 51 : Teneur en Cs, K, Cu, Fe et surface spécifique de grains de silice fonctionnalisés aux Cu-HCF après calcination sous air à différentes températures. Les photographies des échantillons à l'issue de chaque traitement thermique sont présentées en partie supérieure de la figure [140].

## 2. Monolithes siliciques à porosité hiérarchique

### 2.1. Synthèse

#### 2.1.1. Décomposition spinodale

La synthèse décrite en Annexe 4.1 a été mise en place en suivant le protocole décrit par A. Sachse [58]. Le mélange d'un sol de TEOS à un polymère organique, le polyoxyéthylène (PEO), placé dans des tubes à hémolyse fermés hermétiquement aboutit après trois jours de gélification à 40 °C à la formation d'un monolithe cylindrique défini par la forme du tube. La composition molaire du monolithe est la suivante, où EO représente une unité d'oxyde d'éthylène, le monomère composant le PEO : 1 SiO<sub>2</sub> ; 14,2 H<sub>2</sub>O ; 0,60 EO ; 0,28 HNO<sub>3</sub>. Dans une seconde étape, un traitement basique avec de l'ammoniaque (24 h à 40 °C dans une solution

d'ammoniaque à 0,1 M) génère la mésoporosité par mûrissement d'Oswald [62, 95]. Après des lavages à l'eau ultra pure et calcination à 550 °C le monolithe de silice à porosité hiérarchique est obtenu.

### **2.1.2. Influence de paramètres de synthèse sur la porosité**

La sensibilité de la synthèse de monolithe par décomposition spinodale a nécessité une étude paramétrique dans les conditions du laboratoire. La variation de certains paramètres permet en outre de synthétiser une gamme de matériaux qui pourront être étudiées lors de leur mise en œuvre dans des essais d'extraction du césium. Trois paramètres principaux ont été considérés : la quantité de PEO, la température du traitement à l'ammoniaque, qui ont été reporté comme influençant respectivement la macroporosité et la mésoporosité [58, 95], et enfin la masse molaire du PEO.

- **Influence du rapport molaire EO/Si**

La comparaison des isothermes d'adsorption/désorption de diazote à 77 K obtenues avec cinq rapports molaires EO/Si (0,54 ; 0,58 ; 0,60 ; 0,64 ; 0,66) est présenté Figure 52. Les autres paramètres opératoires sont ceux décrit en introduction de cette partie. Ces isothermes de type IV possèdent une allure similaire. Une faible influence de la quantité de EO sur la mésoporosité est observée pour les rapport EO/Si  $\geq 0,58$  avec des isothermes parfaitement superposées indiquant une même mésoporosité, et un même volume poreux. L'isotherme pour un rapport EO/Si = 0,64 est d'une forme similaire aux trois autres avec une taille de mésopores identique mais un volume poreux plus important. L'isotherme pour le rapport EO/Si = 0,54 diffère des autres dans la forme et présente une surface 15 % plus grande pour un volume poreux similaire aux monolithes avec un rapport EO/Si = 0,64. En regardant cette fois les tailles de pores obtenues par la méthode BJH détaillée en Annexe 2.1 (Tableau 10), les cinq matériaux présentent un diamètre moyen de mésopores compris entre 6 nm et 8 nm. La quantité de EO a donc un impact peu marqué sur la mésoporosité. Cependant, des changements d'aspects visuels sont constatés : pour les rapports molaires EO/Si < 0,60, la surface de monolithes est granuleuse et friable, synonyme d'une faible résistance mécanique. Par ailleurs, aux rapports EO/Si > 0,60, la surface des monolithes est lisse mais ceux-ci sont toujours fracturés en deux dans le sens de la longueur. Un rapport molaire EO/Si = 0,60 est donc le plus adapté, aboutissant à un monolithe lisse, d'aspect homogène et d'une résistance mécanique suffisante pour permettre une manipulation sans risque de brisure.

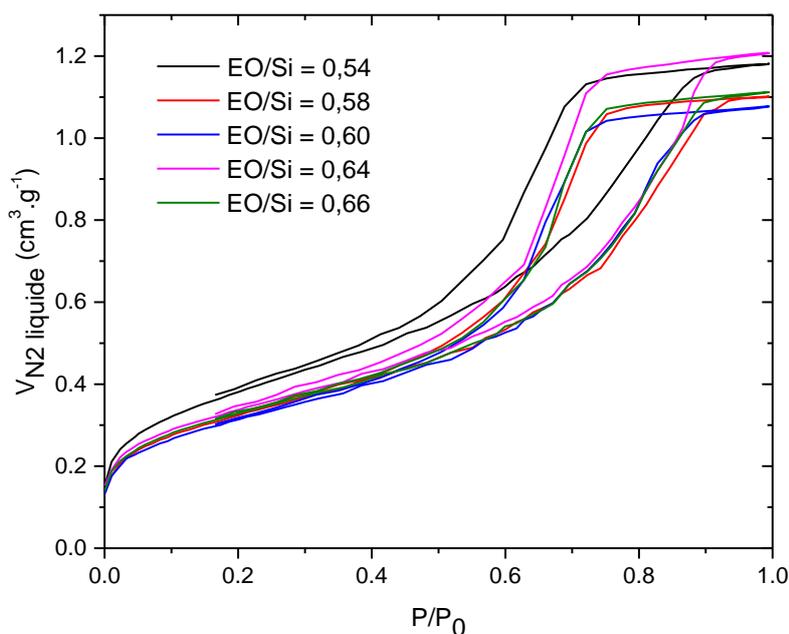


Figure 52 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour des monolithes obtenus avec différents rapports molaires EO/Si : 0,54 en noir ; 0,58 en rouge ; 0,60 en bleu ; 0,64 en violet ; 0,66 en vert ( $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ ).

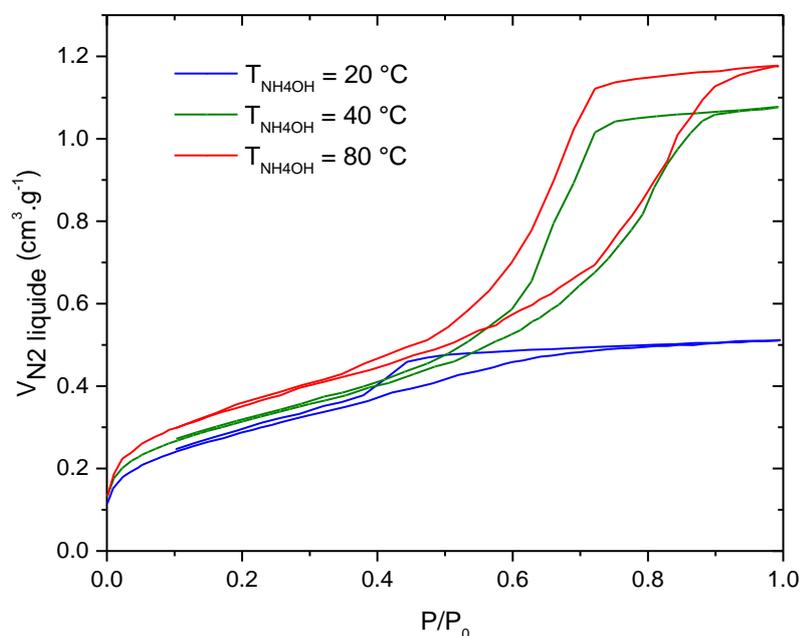
Tableau 10 : Surfaces BET et diamètre de mésoporosité obtenu par la méthode BJH des monolithes en faisant varier le rapport molaire EO/Si ( $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ ).

Rapport molaire EO/Si	Surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\varnothing$ Mésoporosité (nm)
0,54	885	6,8
0,58	749	8,1
0,60	725	7,3
0,64	776	7,3
0,66	754	7,8

- **Influence de la température du traitement basique**

Trois températures de traitement basique à l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,01 M) ont été considérées avec un rapport molaire EO/Si fixé à 0,60 : 20 °C, 40 °C, et 80 °C. La Figure 53 compare les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux obtenus à ces trois températures. Les différentes températures conduisent à la formation de mésoporosités caractérisées par une isotherme BET de type IV. Le traitement basique à 80 °C aboutit à la formation d'une porosité plus importante, supérieure au traitement à 40 °C dont l'isotherme est

néanmoins de forme similaire, ce qui indique une structure mésoporeuse proche. Avec le traitement à 20 °C, le volume poreux est largement réduit et la forme de l'isotherme diffère, associée à la présence de pores étroits en fente [142].



**Figure 53 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour des monolithes obtenus à différentes températures de traitement NH<sub>4</sub>OH : 20 °C en bleu ; 40 °C en vert ; 80 °C en rouge (EO/Si = 0,60 ; M<sub>PEO</sub> = 100 kg.mol<sup>-1</sup>).**

L'augmentation de la température du traitement à l'ammoniaque 0,01 M entre 20 °C et 80 °C entraîne une augmentation de la surface BET (Figure 54a). Une évolution inverse a été observée sur des monolithes utilisant un polymère de masse molaire différente (M<sub>PEO</sub> = 20 kg.mol<sup>-1</sup>) [58], ce qui illustre une grande sensibilité de la synthèse où le changement d'un paramètre est susceptible de modifier le comportement du monolithe face à une seconde variation de paramètre. Par ailleurs, la taille de la mésoporosité est identique à 40 °C et à 80 °C mais est significativement plus faible à 20 °C (Figure 54b). Enfin, le volume poreux rapporté à la masse de matériau augmente avec la température (Figure 54c). Un comportement similaire du diamètre de la mésoporosité et volume poreux par unité de masse est observé à 20 °C et 40 °C en comparaison avec les données de A. Sachse [58], mais change radicalement à 80 °C. Les données obtenues pour M<sub>PEO</sub> = 20 kg.mol<sup>-1</sup> à 40 °C présentent une bonne correspondance avec les données de A. Sachse [58]. Enfin, celles obtenues avec M<sub>PEO</sub> = 35 kg.mol<sup>-1</sup> à 40 °C sont similaires à celles de M<sub>PEO</sub> = 100 kg.mol<sup>-1</sup>.

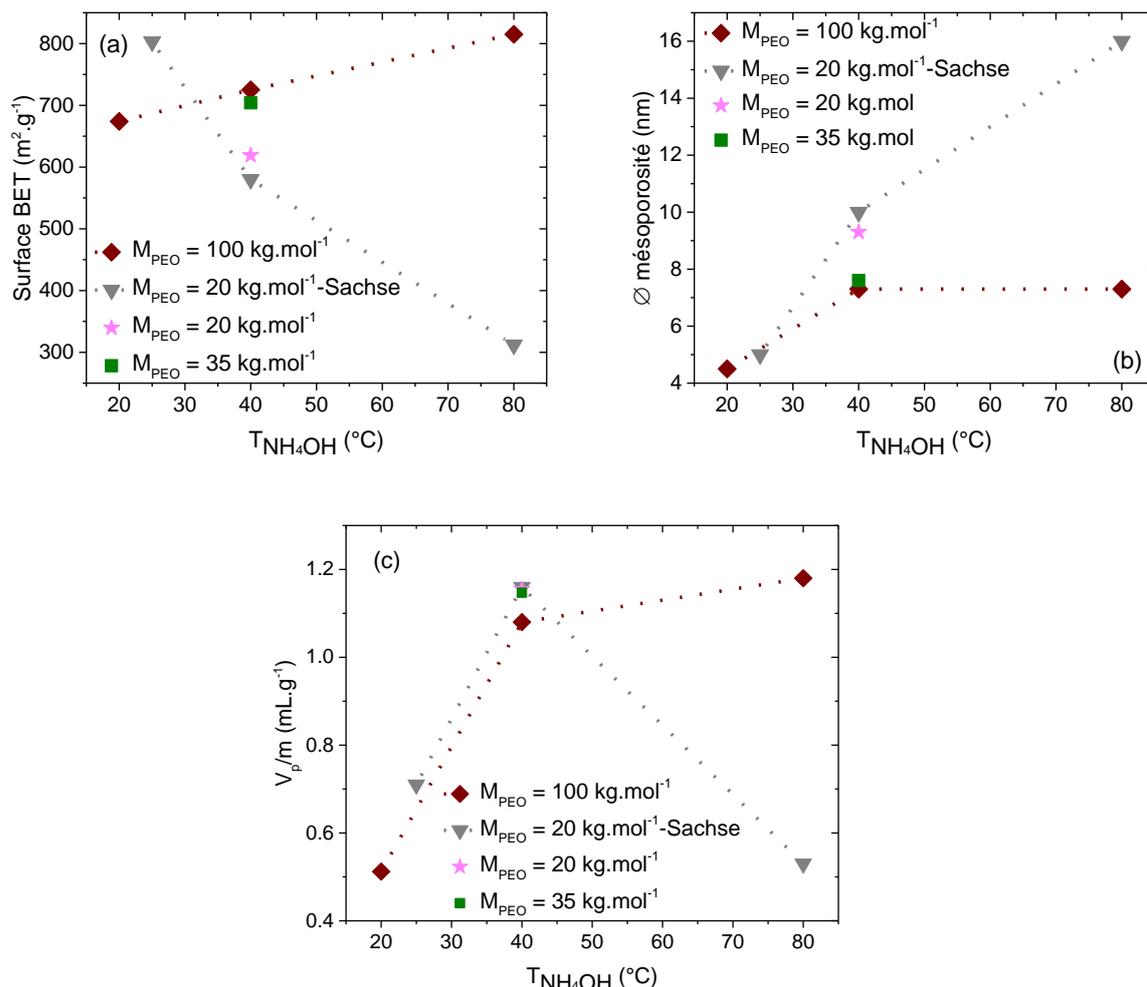


Figure 54 : (a) Surfaces BET, (b) diamètre de mésoporosité et (c) volume poreux par unité de masse des monolithes ( $\text{EO}/\text{Si} = 0,60$  ;  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en fonction de la température du traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Les données (rouge) sont comparées à celles obtenues par A. Sachse obtenues avec  $M_{\text{PEO}} = 20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  [58] et à celles obtenues à  $40^{\circ}\text{C}$  avec  $M_{\text{PEO}} = 20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### • Influence de la masse molaire du polymère

Les essais précédents ont été réalisés avec le polymère PEO de masse molaire  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Si la masse molaire du polymère a été identifiée comme un facteur influençant la macroporosité [58], son impact sur la mésoporosité a également été analysé dans le cadre de cette thèse. Trois polymères de masse molaire différentes ont été considérés :  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les autres conditions opératoires sont  $40^{\circ}\text{C}$  pour le traitement à l'ammoniaque et un rapport  $\text{EO}/\text{Si} = 0,6$ . La Figure 55 montre une évolution des isothermes d'adsorption/désorption d'azote avec un décalage de l'hystérésis vers les plus faibles pressions relatives lorsque  $M_{\text{PEO}}$  augmente, ce qui traduit une diminution de la taille de la mésoporosité tracée Figure 56b. A l'inverse, la surface BET augmente avec la masse molaire (Figure 56a) en raison d'un nombre plus important de micropores avec les deux plus grandes

masses molaires. Le volume poreux est d'ailleurs plus faible avec  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$  malgré plus de micropores, illustrant le réseau mésoporeux moins développé pour ce monolithe. Les bonnes correspondances avec les données de A. Sachse avec  $M_{\text{PEO}} = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$  sont indiquées sur les graphiques [58].

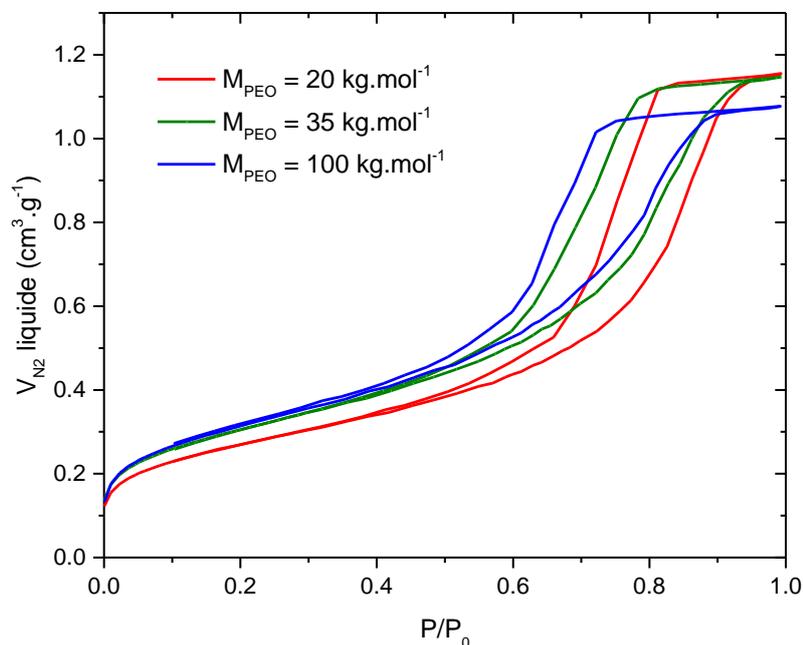


Figure 55 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour des monolithes obtenus avec des PEO de différentes masses molaires :  $20 \text{ kg.mol}^{-1}$  en rouge ;  $35 \text{ kg.mol}^{-1}$  en vert ;  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$  en bleu.

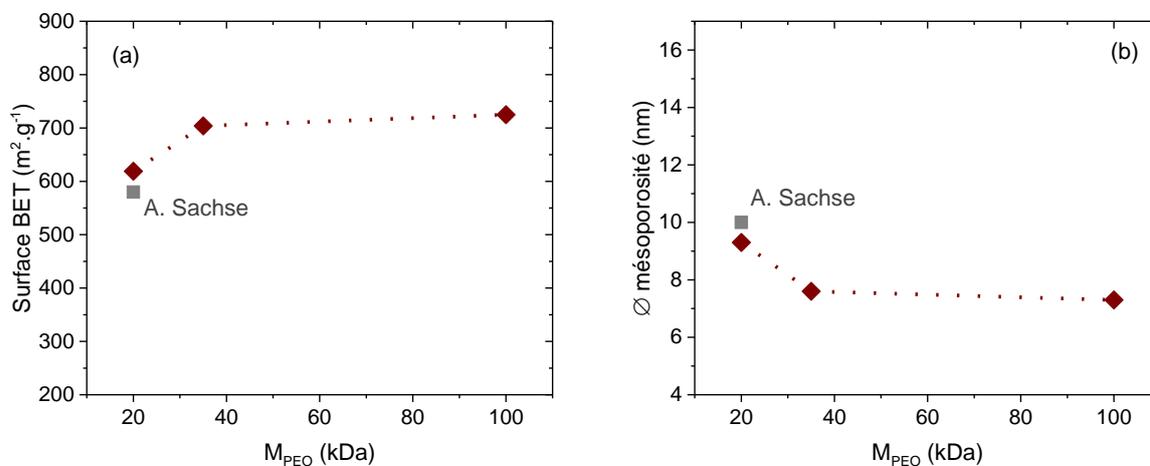


Figure 56 : (a) Surfaces BET et (b) diamètre de mésopositivité des monolithes ( $\text{EO/Si} = 0,60$  ;  $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en fonction de la masse molaire du PEO. Les données acquises (rouge) sont comparées à celles obtenues par A. Sachse obtenues (gris) [58].

A. Sachse a observé une augmentation de la taille des macropores avec la masse molaire du PEO [58]. Il a obtenu un diamètre de macropore avec le polymère de masse molaire  $20 \text{ kg.mol}^{-1}$  égal à  $6 \mu\text{m}$ . Ces plus petites tailles de macropores sont susceptibles de générer des pertes de charge, notamment après fonctionnalisation aux HCF qui pourraient boucher partiellement la colonne entraînant une diminution des performances du procédé avec l'existence de zones mortes. La perméabilité d'un monolithe  $M_{\text{PEO}} = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$  fonctionnalisé aux HCF a été déterminée à  $2,0.10^{-13} \text{ m}^2$ , valeur bien plus faible que les  $5,0.10^{-12} \text{ m}^2$  obtenus avec un monolithe  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$  fonctionnalisé (Cf. Chapitre IV, § 3.1). Ainsi, seuls les monolithes obtenus avec les polymères  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ , qui présentent a priori les tailles de pores les plus propices (d'après la littérature), ont été analysés par porosimétrie mercure. La distribution de taille de pore obtenue est indiquée Figure 57. Un diamètre de pore moyen égal à  $9,0 \mu\text{m}$  est obtenu dans les deux cas. Cette valeur correspond à celle déterminée par A. Sachse avec  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ , mais ne correspond pas à la valeur de  $17 \mu\text{m}$  obtenue avec  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$  [58]. Cette différence peut illustrer la sensibilité de la synthèse aux conditions expérimentales, qu'il s'agisse du protocole, des réactifs ou de l'expérimentateur.

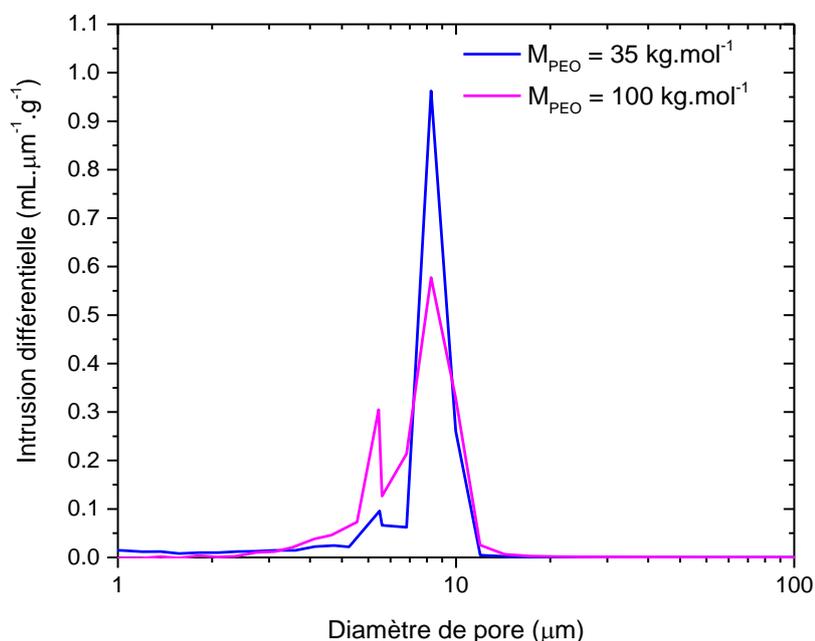


Figure 57 : Comparaison de la distribution des tailles de pore par porosimétrie mercure des monolithes obtenus avec des PEO de différentes masses molaires :  $35 \text{ kg.mol}^{-1}$  en bleu ;  $100 \text{ kg.mol}^{-1}$  en rose.

### **2.1.3. Bilan de l'étude paramétrique**

La synthèse des monolithes siliciques à porosité hiérarchique est réalisée par décomposition spinodale, où la présence d'un polymère entraîne la formation de macroporosité par séparation de phase. Plusieurs paramètres de synthèse ont été étudiés pour faire varier les tailles de pore :

- seul un rapport molaire polymère sur silice a permis d'obtenir des monolithes homogènes non friables (EO/Si = 0,60) ;
- la température du traitement basique à l'ammoniaque formant la mésoporosité par mûrissement d'Ostwald a mis en évidence une augmentation de la surface avec la température qui atteint plus de  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  et une taille de pore maximale de 7,3 nm équivalente à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- la masse molaire de polymère influe sur la mésoporosité et la macroporosité. Une augmentation de la masse molaire entraîne une augmentation de la surface BET et une baisse du diamètre mésoporeux, mais aussi une augmentation du diamètre macroporeux.

Cette étude paramétrique a permis de définir une synthèse de référence permettant l'obtention de taille des pores suffisamment grand pour une utilisation en colonne : un rapport EO/Si = 0,60, du polyoxyéthylène de masse molaire  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et un traitement basique à une température  $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Par la suite, sans mention particulière, le terme « *MonoSil* » désigne les monolithes synthétisés avec le PEO d'une masse de  $35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , avec un rapport EO/Si = 0,60 et dont le traitement basique à l'ammoniaque a été réalisé à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## **2.2. Préparations des colonnes monolithiques**

### **2.2.1. Assemblage de la colonne : gainage**

En vue de leur utilisation pour un procédé de décontamination, les monolithes sont conditionnés afin de former une colonne. Un tronçon de trois centimètres de monolithe est introduit dans une gaine thermorétractable aux extrémités de laquelle sont ajoutés deux raccords de colonne de laboratoire, d'un diamètre voisin de celui du monolithe (Figure 58). A l'issue d'une étape de chauffage à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , le diamètre initial de la gaine est divisé par deux et vient s'ajuster autour du monolithe, imposant le passage de l'effluent dans la porosité du matériau sans créer de chemin préférentiel le long de la paroi. L'étanchéité au niveau de la jointure entre les raccords et la gaine est obtenue par application de résine époxy. Enfin, une seconde gaine d'un diamètre supérieur est appliquée se superposant à la première afin d'augmenter la résistance à la pression de ce gainage.

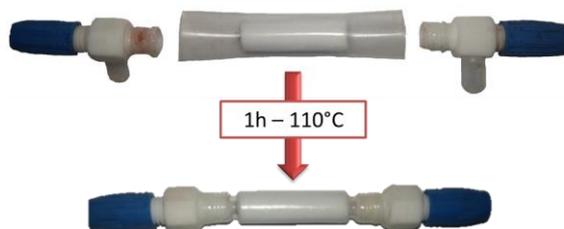


Figure 58 : Mise en place des raccords et gainage des monolithes ; photographie avant et après rétractation de la gaine.

### 2.2.2. Fonctionnalisation des HCF

La fonctionnalisation des HCF dans la porosité a fait l'objet de plusieurs essais afin de définir un mode de fonctionnalisation permettant d'obtenir une répartition des HCF la plus homogène possible. Le principe est de charger la surface de la silice négativement par contact avec une solution de potasse et de saturer les pores par une solution basique. Au contact de la surface, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  issu d'une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  précipite, vraisemblablement sous forme d'oxo-hydroxo cuivre (II). Cette méthode d'immobilisation du cuivre présente les avantages d'être plus rapide qu'avec l'utilisation de ligands organiques, tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) [37], et s'affranchit de solvants organiques et du chauffage. Enfin, le contact avec une solution composée de ferrocyanure de potassium ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) et de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) conduit au contact du cuivre précipité à la formation de particules de  $\text{KCu-HCF}$ .

Plusieurs méthodes de fonctionnalisations ont été identifiées et regroupées en deux catégories : en statique et sous flux.

- **Fonctionnalisation en statique**

La fonctionnalisation en statique est effectuée avant la mise en gaine. Le principe est d'immerger le monolithe successivement dans les solutions de  $\text{KOH}$ , dont le pH est ajusté entre 8 et 10 par des ajouts de potasse à  $10^{-1}$  M jusqu'à stabilisation, puis dans la solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à ( $10^{-2}$  M) pendant 20 min et enfin, après rinçage à l'eau, dans celle de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $10^{-2}$  M) +  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-2}$  M) pendant 20 min. Les protocoles détaillés sont indiqués en Annexe 4.2.

Les imprégnations avec les deux dernières solutions effectuées sous agitation mécanique ont mis en évidence un dégradé de coloration visible sur une section transversale du monolithe (Figure 59a) où la coloration plus intense en périphérie du monolithe suggère une répartition inhomogène des nanoparticules qui se retrouvent vraisemblablement en quantité décroissante de l'extérieur vers le centre du monolithe. En effectuant ces deux mêmes imprégnations en plaçant cette fois un monolithe immergé dans un réacteur à micro-onde, la

coloration s'avère plus intense (Figure 59b), synonyme d'une plus grande quantité d'HCF dans le matériau. Par ailleurs, un dégradé d'une coupe de monolithe est également observé, mais cette fois la coloration est plus importante au cœur du matériau qu'en périphérie. Cependant, lorsque ce dernier monolithe fonctionnalisé dans un réacteur à micro-onde est gainé puis lavé sous flux à une vitesse de Darcy voisine de  $10 \text{ m.h}^{-1}$ , vitesse à laquelle des essais de sorption pourront être effectués, l'éjection d'HCF faiblement fixés est observée et conduit à une réduction significative de la coloration du monolithe (Figure 59c), et donc à une diminution de la quantité de HCF dans le monolithe.



**Figure 59 : Monolithes fonctionnalisés en statique sous agitation mécanique (agitateur rotatif) (a), dans un réacteur à micro-onde (b) et suivi d'un lavage sous flux (c).**

Avec des monolithes de taille centimétrique, la diffusion des espèces est un facteur limitant pour une fonctionnalisation homogène sur toute la profondeur de la colonne. La fonctionnalisation en statique a montré des faiblesses en terme d'homogénéité, qui s'ajoutent à un ancrage insuffisant des HCF au support de silice qui se trouvent en partie éjectés de la colonne lors d'un lavage en dynamique.

- **Fonctionnalisation sous flux**

Le dernier mode de fonctionnalisation expérimenté a consisté à faire circuler les solutions d'imprégnation dans le monolithe gainé. Cette méthode a l'avantage de se faire en intégralité avec un monolithe gainé. La Figure 60 présente les principales étapes de fonctionnalisation des colonnes monolithiques sous flux. La précipitation du cuivre, ainsi que la formation des HCF sont visibles au travers des gaines, ce qui assure un premier contrôle visuel de la qualité de la colonne dont l'avancée du front de coloration doit refléter un écoulement piston dans la colonne. Dans ce cas, l'homogénéité de la répartition des HCF sur une section de monolithe est visuellement assurée. En faisant circuler les solutions dans les macropores, la profondeur de diffusion des espèces se limite alors à l'épaisseur du squelette, ou plus exactement à la demie-épaisseur du squelette en prenant en compte la symétrie. De plus la circulation des solutions dans le matériau assure un lavage en continu qui limite l'accumulation de particules, et donc le bouchage, tout en éliminant des HCF mal fixés qui seraient alors éjectés au cours d'un essai de sorption en colonne, évitant donc le relargage du césium capté vers l'effluent.

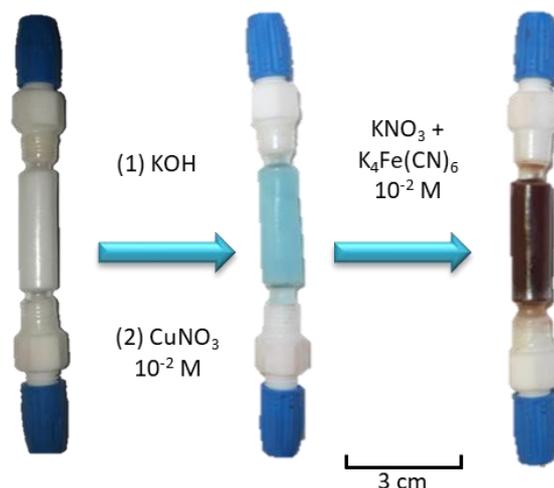


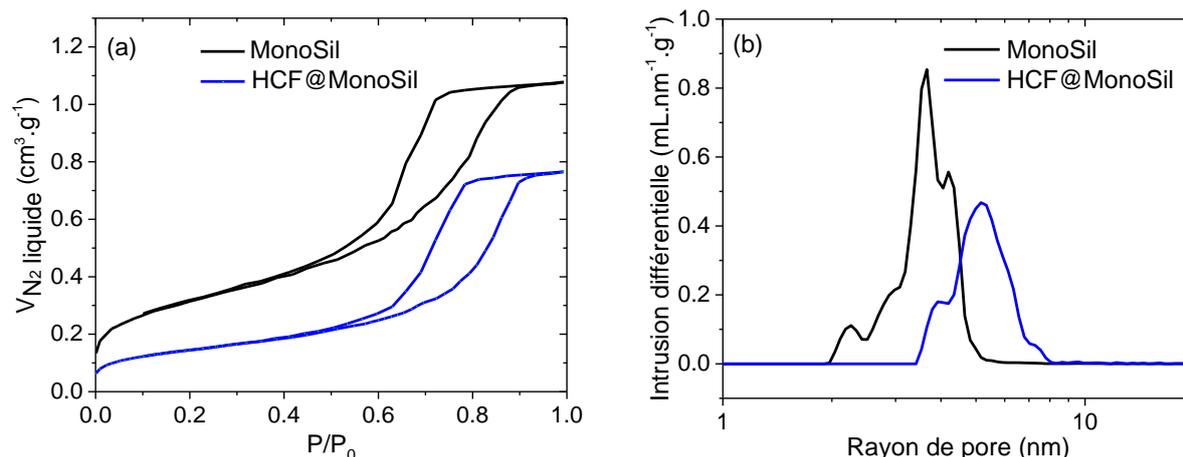
Figure 60 : Schéma des principales étapes de fonctionnalisation sous flux des colonnes monolithiques.

Les protocoles détaillés de synthèse et de gainage du monolithe, ainsi que le procédé de greffage en dynamique de la colonne sont indiqués en Annexe 4.2.

## 2.3. Caractérisations des monolithes fonctionnalisés

### 2.3.1. Mesures de porosité

L'isotherme d'adsorption d'azote (Figure 61a) à 77 K met en avant un volume poreux total (microporeux + mésoporeux) important avant fonctionnalisation. La croissance des Cu-HCF dans le monolithe conduit à une diminution de la surface spécifique de  $725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $336 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les pores sont partiellement obstrués, la porosité totale diminue de  $1,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (obtenu à  $P/P_0 = 1$ ), mais la surface spécifique demeure néanmoins conséquente. La distribution des rayons de mésopores (Figure 61b) indique avant fonctionnalisation un rayon de mésopores centré autour de 3 nm. Le décalage de la distribution vers les plus grands rayons avec la croissance des HCF peut s'expliquer par une obstruction des plus petits mésopores ainsi que des modifications de la surface ou de la forme des mésopores susceptibles d'impacter le modèle BJH (Cf. Annexe 2.1).



**Figure 61 : (a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le monolithe avant fonctionnalisation (noir) et après croissance des HCF (bleu) et (b) distributions en volume des rayons de pores associées déterminées par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption.**

La porosité du lit, porosité disponible pour l'écoulement, a été estimée à partir de ces données d'adsorption d'azote à 77 K. Le monolithe a été considéré comme composé de silice dense (non poreuse) de masse molaire  $\rho_{Si} = 2,65 \text{ kg.L}^{-1}$ , du volume microporeux + mésoporeux  $V_{\text{micro+més}} = 1,08 \text{ mL.g}^{-1}$ , et de la porosité du lit  $\epsilon_{\text{lit}}$ . Connaissant les dimensions extérieures de la colonne, de volume  $V_{\text{colonne}}$ , il en résulte :

$$\epsilon_{\text{lit}} = \frac{V_{\text{colonne}} - \left( \frac{m_{\text{colonne}}}{\rho_{Si}} + V_{\text{micro+més}} \right)}{V_{\text{colonne}}} \quad \text{IV - 1}$$

Ainsi, avec  $\epsilon_{\text{lit}} = 0,61$ , le volume microporeux + mésoporeux occupe 73 % du squelette. Le monolithe est donc poreux à 90 %.

### 2.3.2. Analyses élémentaires

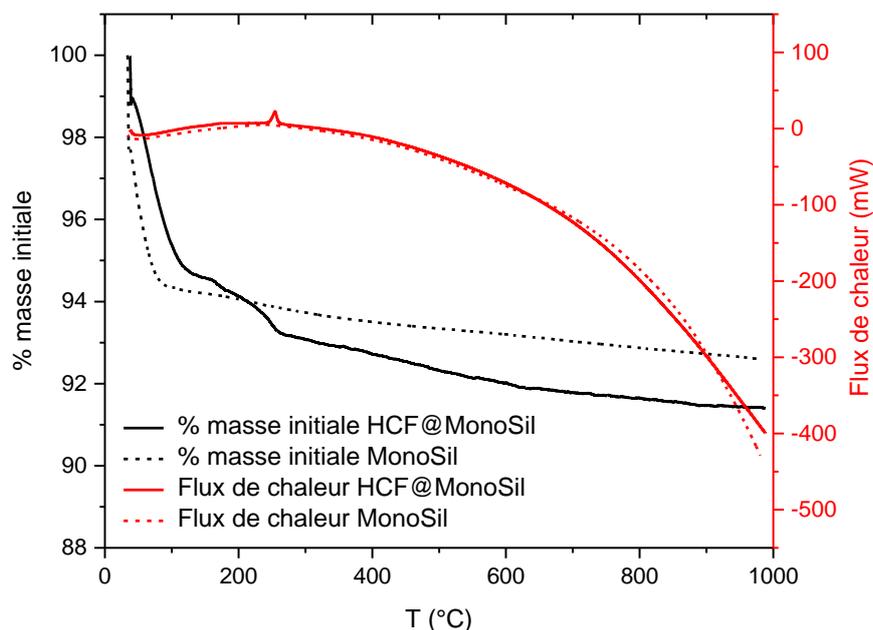
Le monolithe fonctionnalisé a été analysé par le LMAC du CEA Marcoule selon la méthode décrite en Annexe 2.5. L'analyse par ICP-AES du minéralisat de 1 g de HCF@MonoSil conduit à la formule chimique suivante :  $K_{<2,55}Cu_{1,51}Fe(CN)_6, 249 SiO_2$ . La quantité de potassium s'est avérée être en dessous de la limite de détection de l'appareil et permet donc seulement de donner la valeur maximale de la stœchiométrie de cet élément. D'après ces résultats, le pourcentage massique d'HCF sur ce matériau est ainsi évalué à 2,7 %.

### 2.3.3. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec un monolithe de silice non fonctionnalisé et sur un échantillon HCF@MonoSil à l'issue d'un essai de sorption du césium. Une rampe de 5 °C par minute jusqu'à 1000 °C est appliquée. Les résultats donnent l'évolution

de la masse de chaque échantillon ainsi que le flux de chaleur en fonction de la température (Figure 62).

La masse de MonoSil diminue rapidement de 5,5 % jusqu'à 100 °C, ce qui correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface de la silice. La diminution de la masse observée à plus haute température est attribuée à l'hydrolyse des groupements silanols en surface de la silice menant à une perte d'eau progressive. Pour HCF@MonoSil, la perte d'eau est observée jusqu'à une température voisine de 190 °C. La perte de masse à une température supérieure à 100 °C témoigne de la présence d'eau liée dans la structure des HCF. Svensson et al. ont reporté une perte d'eau jusqu'à une température de 160 °C pour un K/Cu HCF massif, suivi d'un pic exothermique vers 200 °C associé au début de dégradation de la structure des HCF [143]. Ce pic exothermique est observé pour HCF@MonoSil à 250 °C. La dégradation du matériau à plus haute température peut s'expliquer par un effet de la structure cristalline, par le rapport Cu/Fe, la teneur en eau coordonnée ou encore par un effet protecteur de la structure cristalline conféré par la présence des ions Cs<sup>+</sup> dans les cages en remplacement des K<sup>+</sup> [140].



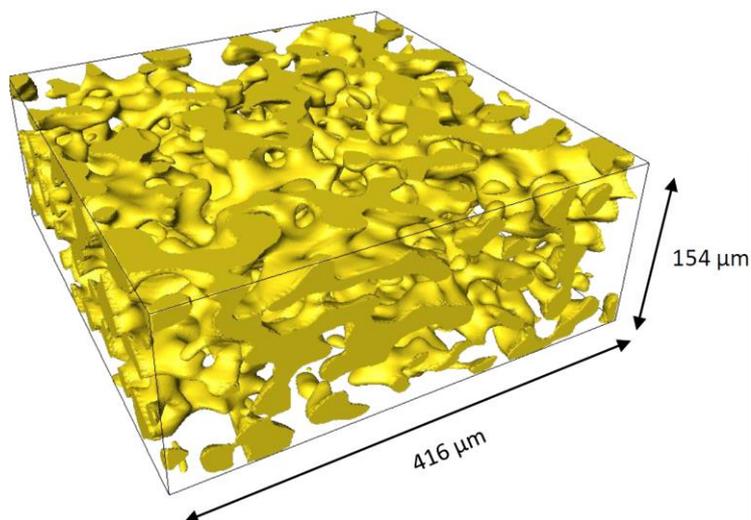
**Figure 62 : Analyses thermogravimétriques de HCF@MonoSil échangé au césium et de MonoSil suivant l'évolution de la masse et le flux de chaleur en fonction de la température.**

Ces résultats ont été utilisés pour estimer la masse d'HCF contenue dans HCF@MonoSil. Il est pour cela nécessaire de connaître la masse molaire des HCF. Ainsi, d'après les analyses élémentaires décrites au paragraphe précédent, et en faisant l'hypothèse raisonnable de la formule brute  $K_{1,4}Cu_{1,5}Fe(CN)_6$  (Cf. § 1.2.1), la masse molaire des HCF avant échange vaut alors  $358 \text{ g.mol}^{-1}$ . Aucune volatilisation du césium n'étant constatée sur ces

matériaux échangés au césium [4], la perte de masse se limite à l'eau et aux groupements « cyano » qui représentent 44 % de la masse des HCF. Ainsi, en regardant l'évolution de l'écart des pertes de masse entre MonoSil et HCF@MonoSil entre 190 °C et 900 °C, donc en s'affranchissant de l'eau, il apparaît que HCF@MonoSil perd 1,4 % de masse supplémentaire correspondant aux « cyano ». La masse d'HCF estimée par cette méthode est ainsi de 3,1 %, ce qui est une valeur proche de la valeur déterminée par les analyses élémentaires compte tenu des approximations réalisées. La valeur de 2,7 % issue des analyses élémentaires est supposée plus rigoureuse et reste utilisée comme valeur de référence.

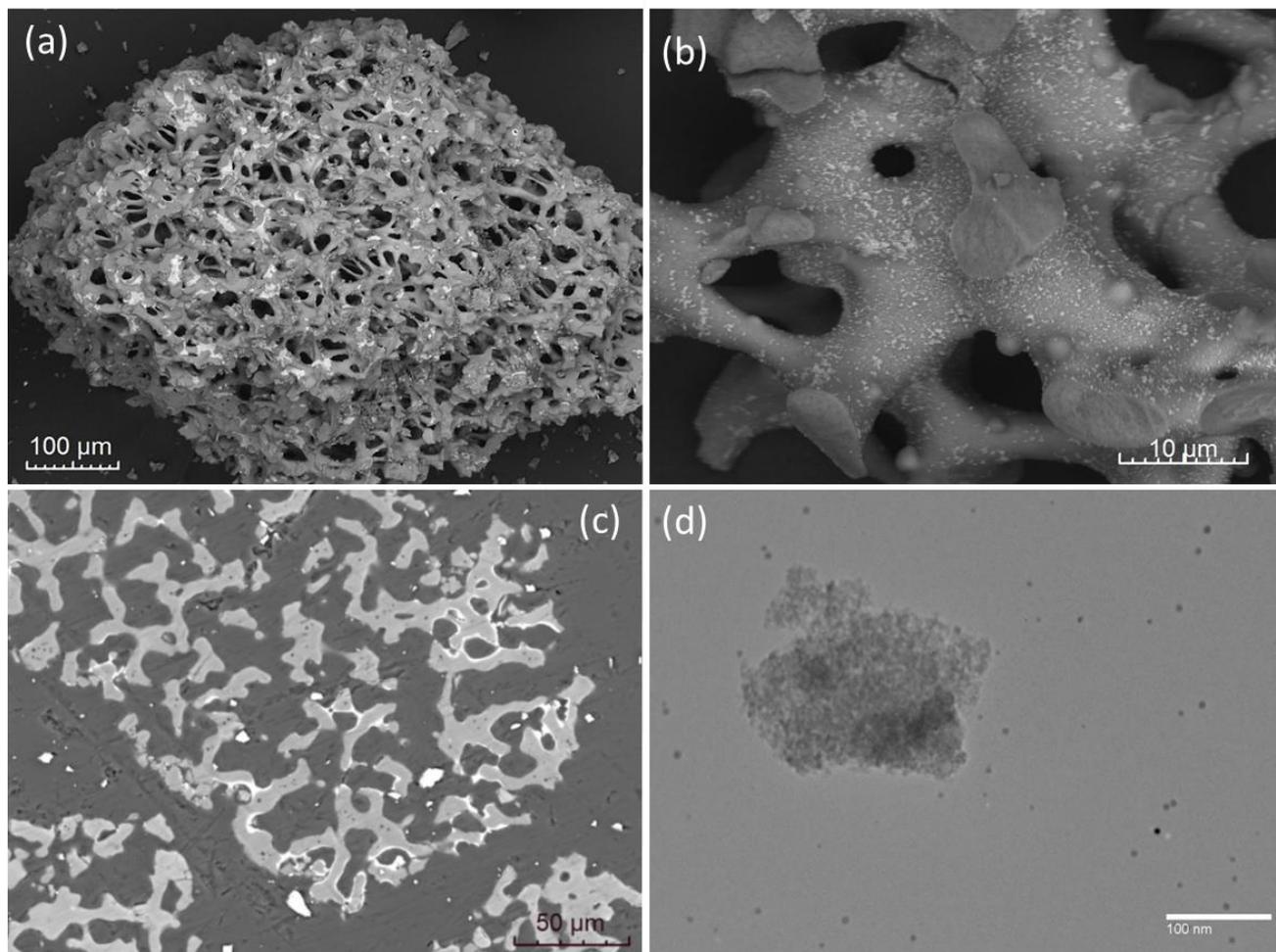
### 2.3.4. Imagerie

Les observations MEB (Figure 64) ainsi que la reconstruction tridimensionnelle du réseau macroporeux du monolithe par tomographie (Figure 63) montrent une structure similaire à ceux décrits par Nakanishi [90, 93, 144], présentant une porosité interconnectée d'une taille comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs observées supérieures à celles déterminées par la porosimétrie au mercure (§ 2.3.1) peut s'expliquer par les constriction des macropores qui entraînent une sous-estimation de la taille par cette technique. La taille de pore majoritaire en porosimétrie mercure correspond d'ailleurs aux plus petits macropores observés par tomographie, ou MEB.



**Figure 63 : Tomographie des rayons X du réseau macroporeux d'un monolithe obtenue avec le polymère  $M_{\text{PEO}} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$  à une résolution de 6,4  $\mu\text{m}$ .**

La Figure 64b montre un dépôt de particules d'HCF en surface du squelette d'une taille voisine de 100 nm, qui coïncide avec les agrégats visibles sur le cliché MET Figure 64d. Cette image montre également la présence de nanoparticules de tailles comprises entre 5 nm et 10 nm. Cette taille correspond à la taille de la mésoporosité et vient donc appuyer la présence d'HCF dans la mésoporosité pressentie grâce aux analyses d'adsorption/désorption d'azote (§ 2.3.1).



**Figure 64 : Cliché MEB (a) d'un fragment de monolithe fonctionnalisé hors résine laissant apparaître (b) des particules d'HCF en surface du squelette ; (c) section polie en résine époxy d'un fragment de monolithe ; (d) cliché MET du monolithe fonctionnalisé laissant apparaître deux familles de particules d'HCF.**

Les cartographies EDX d'une section polie dans de la résine époxy de monolithe fonctionnalisé échangé au césium mettent en avant la répartition des HCF grâce à la cartographie du cuivre (Figure 65c). Les HCF sont présents majoritairement à la surface du squelette, mais aussi dans une moindre mesure à l'intérieur du squelette mésoporeux. La cartographie du césium (Figure 65d) présente une correspondance avec la répartition du cuivre qui indique que si le dépôt d'HCF en surface contribue à l'immobilisation de la majorité du césium, celui-ci pénètre aussi en profondeur du squelette, ce qui tend à indiquer que l'intégralité des HCF est disponible pour la sorption. L'acquisition de deux spectres EDX (Figure 66) en pointant les deux zones indiquées Figure 65a, correspondant à la surface du squelette (zone 1) et au cœur du squelette mésoporeux (zone 2), va également dans ce sens. La présence de certains éléments détectés dans ces spectres (K, Cl, Ca) peut s'expliquer par un reste d'ions issus de la matrice Évian dans laquelle s'est effectué la sorption du césium.

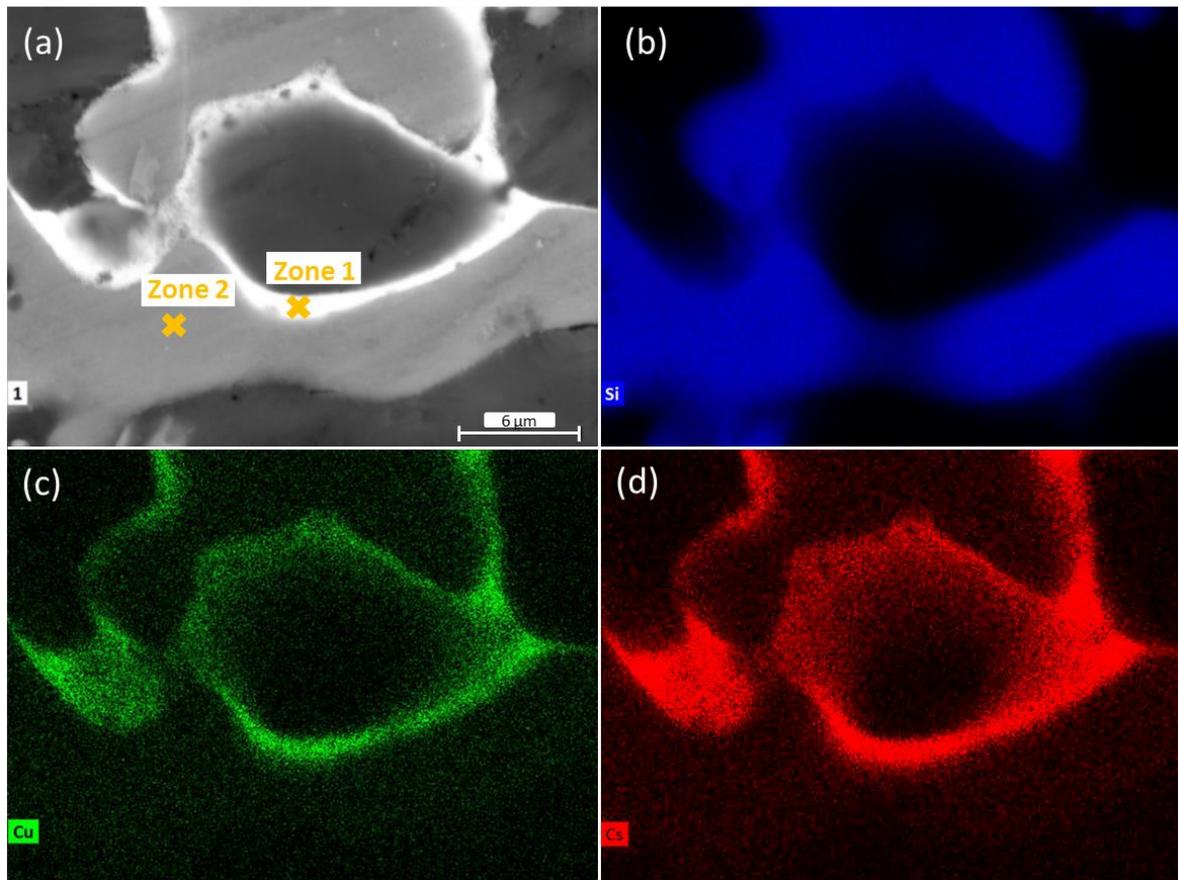


Figure 65 : (a) Cliché MEB d'une section polie de monolithe fonctionnalisé en résine époxy; cartographie élémentaire de cette même section (b) de la silice, (c) du cuivre et (d) du césium. Les zones 1 et 2 se réfèrent aux points EDX dont les spectres sont indiqués Figure 66.

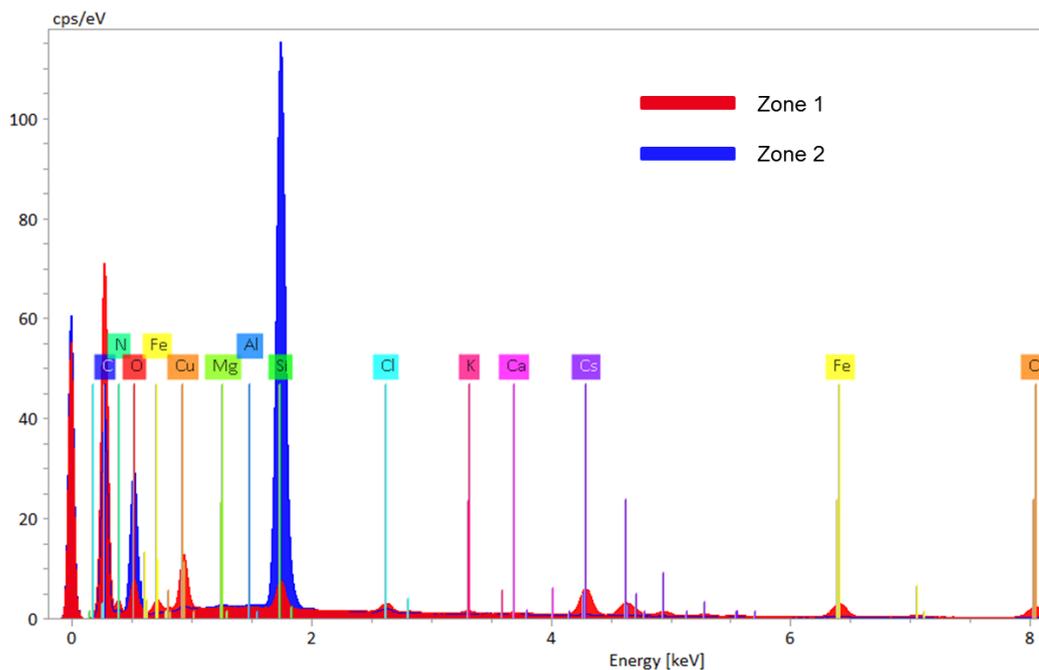


Figure 66 : Spectres EDX en deux points d'une section polie de monolithe fonctionnalisé (Cf. Figure 65a) ; zone 1 : en surface du squelette ; zone 2 : au cœur du squelette.

### 2.3.5. Spectroscopie UV-visible

Les analyses UV-visible du solide de HCF@MonoSil ont été comparés à celles de HCF@Silice et des HCF massifs (Figure 67). Les spectres présentent des allures identiques avec trois pics identifiables qui apparaissent pour les trois matériaux à des longueurs d'ondes voisines (Tableau 11) Le large pic au voisinage de 480 nm est attribué à une transition d-d du cuivre [130]. Le signal vers 320 nm et l'épaule à 270 nm sont attribués au  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  puisqu'ils sont visibles aussi dans le spectre du réactif  $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . La présence Cu-HCF est ainsi mise en évidence pour les trois matériaux, avec toutefois des différences d'intensité qui peuvent notamment s'expliquer par la concentration en HCF sur le support. Le faible décalage dans les pics au niveau du  $\lambda_{\text{max}}$  indique que le support de silice modifie très peu les propriétés électroniques des Cu-HCF.

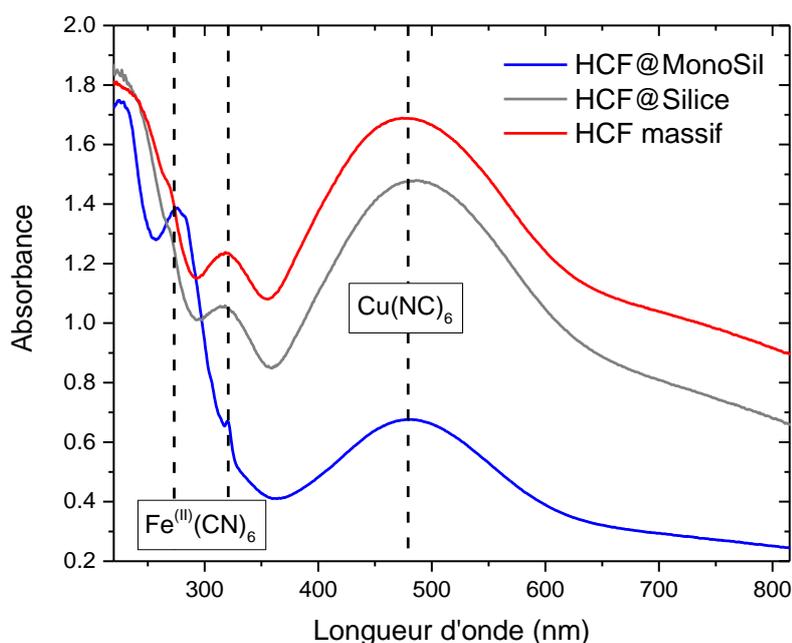


Figure 67 : Spectres UV-visible de différents Cu-HCF, massifs et supportés sur des grains de silice et un monolithe de silice.

Tableau 11 : Données des spectres UV-visible de différents Cu-HCF, massifs et supportés sur des grains de silice et un monolithe de silice.

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)		
	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$	$\text{Cu}(\text{NC})_6$
HCF@Monosil	276	320	479
HCF@Silice	269	314	483
HCF Massif	269	319	476

Par ailleurs, les caractérisations IR et DRX effectuées sur HCF@MonoSil n'ont pas pu mettre en évidence de pic correspondant aux Cu-HCF en raison d'une trop faible proportion dans le matériau qui masque ces pics dans le signal de la silice.

### **2.3.6. Bilan du monolithe fonctionnalisé**

Le monolithe de silice synthétisé avec un rapport EO/Si = 0,60, du polyoxyéthylène de masse molaire  $M_{\text{PEO}} = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un traitement basique à une température  $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  possède une surface BET de  $710 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et des diamètres de mésopores de 7,6 nm. Son réseau de macropores interconnectés occupe 61 % du volume total avec une taille s'échelonnant entre 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Les 39 % de squelette sont eux même microporeux + mésoporeux à 73 %, d'où une porosité totale du monolithe de 90 % avant fonctionnalisation.

Les essais de plusieurs procédés de fonctionnalisation des HCF ont montré une meilleure répartition des HCF dans la colonne lors d'une fonctionnalisation sous flux. Le tronçon de monolithe ( $\varnothing = 0,9 \text{ cm}$  ;  $L = 3,0 \text{ cm}$ ) est au préalable placé dans une gaine thermorétractable avec des raccords à chaque extrémité. Les caractérisations montrent que les HCF sont répartis en deux populations distinctes, des agrégats de 100 nm en surface du squelette et des nanoparticules de 6-8 nm insérées dans la mésoporosité du squelette. La quantité d'HCF totale est évaluée à 2,7 % massique.

## **3. Conclusion**

Les analyses effectuées dans le cadre du projet CHWM ont montré la présence de défauts de structure où des molécules d'eau coordonnées viennent compléter la sphère de coordination du cuivre en l'absence de ligands « cyano ». Les analyses menées par Mícheál Moloney ont montré sur des HCF massifs un fort impact du rapport Cu/Fe dont l'augmentation s'accompagne de défauts plus importants menant à une teneur plus faible en potassium et à une stabilité thermique moindre.

Des analyses structurales d'HCF supportés sur un gel de silice ont été réalisées, et comparées à celles d'HCF massifs. Le matériau supporté comporte 11 % massique d'HCF, rendant possible l'utilisation de techniques spectroscopiques et utilisant les rayons X pour l'analyse structurale de la matière. Il a servi de base pour mettre en avant les changements de structure survenant lors de l'échange des ions potassium par le césium et les protons, ouvrant des pistes pour expliquer l'affinité des HCF pour le césium. Un très bon accord sur les effets de l'insertion des ions entre les HCF massifs et supportés a été observé. En premier abord, une large prédominance du fer au degré d'oxydation (II) a été mise en avant. L'analyse de la

diffraction des rayons X démontre une évolution structurale marquée, malgré la conservation de la structure  $Fm\bar{3}m$ , avec une augmentation de l'homogénéité de la structure en échangeant le potassium. De plus, des changements chimiques dans la structure des HCF et l'augmentation du paramètre de maille en présence de césium peuvent s'expliquer par un effet de la taille de l'ion, ainsi que par des effets électroniques comme l'effet de Jahn-Teller menant à une déformation tétraédrique de la structure octaédrique. Les spectres XANES ont confirmé la réduction de cette déformation de Jahn-Teller pour les matériaux échangés au césium, pour les octaèdres du cuivre et du fer. Un faible impact d'un pH acide sur les interactions du césium avec les Cu-HCF a été constaté. L'effet de Jahn-Teller a également été avancé pour expliquer la présence de plusieurs environnements chimiques de l'eau coordonnée observés par spectroscopie infrarouge sur des HCF massifs.

La cinétique de sorption du césium avec ces matériaux supportés broyés est équivalente à celle d'HCF massifs, avec 50 % de la capacité atteinte en 1 min, et un temps d'équilibre atteint entre 10 min et 30 min. Cette comparaison indique qu'avec des particules d'HCF de 17 nm, le support de silice semble restreindre l'accès aux HCF dont la cinétique est aussi rapide que pour des matériaux massifs constitués d'agrégats. En revanche, une plus grande dispersion des HCF massifs en présence d'un aimant a conduit à une nette amélioration de la cinétique avec un temps d'équilibre atteint entre 1 min et 2 min. Par ailleurs, en partenariat avec le SEVT et toujours dans le cadre du projet CHWM, une immobilisation totale du césium lors de la calcination de la silice fonctionnalisée aux HCF a été démontrée. Ce type de matériau est donc prometteur pour être utilisé comme sorbant du césium et comme précurseur d'une matrice de conditionnement.

Des monolithes siliciques à porosité hiérarchique, synthétisés par décomposition spinodale, ont été utilisés comme supports pour la fonctionnalisation des HCF en vue d'une utilisation en tant que colonne. Une étude paramétrique sur le rapport molaire polymère sur silice (EO/Si), sur la température de traitement basique et sur la masse molaire du polymère a permis de définir une synthèse afin de maximiser la taille des pores estimée comme le critère limitant dans les colonnes : la synthèse de référence utilise un rapport EO/Si = 0,60, du polyoxyéthylène de masse molaire  $M_{PEO} = 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et le traitement basique se fait à une température  $T_{\text{NH}_4\text{OH}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le monolithe ainsi obtenu possède une surface de  $710 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , des diamètres de mésopores de 7,6 nm et un réseau de macropores interconnectés compris entre  $10 \text{ }\mu\text{m}$  et  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

Un procédé de fonctionnalisation sous flux a été retenu pour l'immobilisation des HCF dans les porosités du monolithe. Cette méthode bénéficie de la meilleure homogénéité dans la répartition des HCF que la fonctionnalisation en statique et le lavage en continu élimine

l'excédent d'HCF mal fixés. Le monolithe est au préalable mis en gaine avec des raccords positionnés à chaque extrémité. Les caractérisations montrent que les HCF sont répartis en deux populations distinctes, des agrégats déposés en surface du squelette et des nanoparticules insérées dans la mésoporosité. Toutes deux sont accessibles pour l'échange d'ions avec le césium et la quantité totale d'HCF est évaluée à 2,7 % massique. Ce monolithe fonctionnalisé est au cœur des deux chapitres suivants, s'articulant autour de l'étude de l'extraction du césium seul (Chapitre IV) et l'extraction simultanée du césium et du strontium (Chapitre V) sous flux.



---

## **Chapitre IV**

# **Monolithes fonctionnalisés appliqués à la décontamination du césium**



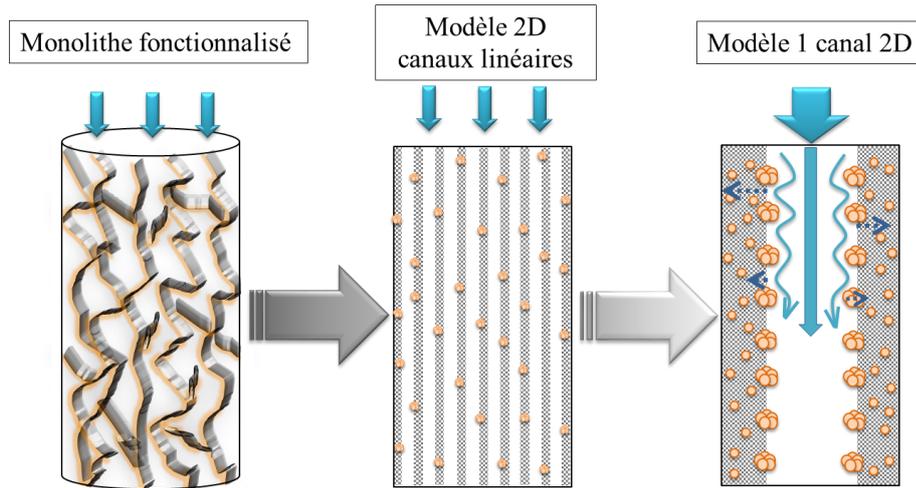
Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés de sorption du césium des matériaux monolithiques à porosité hiérarchique fonctionnalisés aux HCF. L'étude se compose d'essais de sorption en système statique qui ont permis de déterminer les cinétiques et les isothermes de sorption, et d'essais en colonne avec la réalisation de courbes de percées. Les propriétés hydrodynamiques des colonnes ont été déterminées avec des mesures de pertes de charge et de distribution des temps de séjour. L'ensemble des données expérimentales du monolithe a été modélisé avec HYTEC, en se basant sur les résultats des caractérisations du Chapitre III pour aboutir à une représentation crédible du matériau. Une étude paramétrique a visé à comprendre l'impact des faibles concentrations dans l'effluent en se rapprochant des conditions réelles, allant pour les essais en statique jusqu'aux concentrations traces avec du  $^{137}\text{Cs}$ . Par ailleurs, l'ensemble des essais du monolithe ont été comparés avec deux adsorbants particuliers également composés de Cu-HCF fonctionnalisés sur un support de silice. Une comparaison de courbes de percées du monolithe avec celles de matériaux particuliers commerciaux appartenant à d'autres familles d'échangeurs d'ions (une zéolithe, un silicotitanate et un Ni-HCF) est enfin proposée.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article sous presse en 2019 dans le journal *Separation and Purification Technology (Elsevier)* intitulé : « Linking the multiscale porous structure of hexacyanoferrate-loaded silica monoliths to their hydrodynamic and cesium sorption properties » [3].

## 1. Modélisation du monolithe avec HYTEC

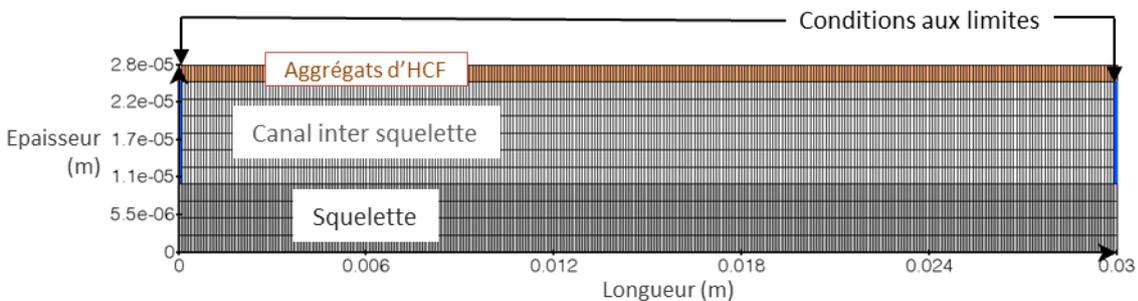
Deux approches sont possibles pour représenter le monolithe. La première consiste à recréer numériquement en 3D la structure dans toute sa complexité. Cela est rendu possible pour les monolithes issus de transformations de phase, notamment la décomposition spinodale, par un modèle de champs de phase [145]. La seconde consiste à procéder à des hypothèses simplificatrices faisant diminuer la complexité de la structure. Par ailleurs, quelle que soit la méthode choisie, le modèle doit être capable de rendre compte des interactions de la structure avec son environnement chimique au travers de données thermodynamiques et cinétiques. C'est justement le point fort du logiciel HYTEC développé à MINES ParisTech qui a été retenu pour ces modélisations. Une représentation simplifiée du monolithe proposée par Rodrigues et al. a été considérée [146]. Dans cette approche, le réseau macroporeux du monolithe a été assimilé à un assemblage de canaux linéaires non connectés en 2D, dont la largeur correspond au diamètre de pore observé au MEB. Le nombre de canaux est calculé pour respecter la porosité réelle du monolithe. L'épaisseur du squelette est alors déduite de l'espacement entre deux canaux en supposant une égale distance entre chaque canal. Le modèle peut alors être simplifié en considérant un seul canal 2D, soumis au transport advectif/dispersif, prenant en compte la

répartition des HCF dans le squelette et en surface du squelette, accessibles depuis le canal par un flux diffusif (Figure 68).



**Figure 68 : Schéma de la structure réelle d'un monolithe et des simplifications conduisant au modèle des canaux. Les HCF sont représentés en orange.**

Ce modèle 2D est réduit, sans procéder à davantage d'hypothèses simplificatrices, à un simple canal accolé au squelette, dont l'épaisseur est égale à la demie distance entre deux canaux, pour tenir compte de la symétrie avec le canal adjacent. Cela conduit à la représentation du monolithe par le maillage HYTEC de la Figure 69, qui inclut les HCF dans le squelette ainsi qu'une zone dédiée représentant les agrégats de HCF. Une condition aux limites (condition de Neumann) a été définie à l'extrémité droite de la colonne sur la Figure 69, au niveau du canal, imposant un débit constant. Celui-ci est supérieur à la vitesse de Darcy en raison de l'absence de transport advectif dans les agrégats et le squelette. Un flux nul a été défini le long des frontières axiales du maillage. La chimie initiale de la colonne se compose d'eau pure dans l'ensemble de la porosité et les HCF sont intégralement échangés au potassium.



**Figure 69 : Maillage considéré pour la modélisation du transport réactif dans la colonne HCF@MonoSil; la dispersion du soluté dans le canal a été déterminée par des mesures de DTS. Les agrégats et le squelette sont seulement accessibles par diffusion.**

**Tableau 12 : Jeu de paramètres utilisés pour la modélisation des expériences sur le monolithe en système statique et en dynamique.**

Colonne (hors zone "fictive" agrégats)	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$2,5 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	0,89	Synthèse des porosités canal + squelette
	Capacité (kg.L <sup>-1</sup> )	0,26	Cf. Annexe 7.1
Canal	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$1,5 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	1	Hypothèse de modélisation
	$D_p$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-9}$	Diffusion libre dans l'eau [147]
	$\alpha$ (m)	$2 \times 10^{-4}$	Modélisation des DTS (§ 2.1, ce chapitre)
	$k$ (m <sup>2</sup> )	$6,5 \times 10^{-12}$	Donnée expérimentale (§ 3.1, ce chapitre)
Squelette	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$1,0 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	0,73	Donnée expérimentale (Chapitre III, § 2.3.1)
	Capacité (kg.L <sup>-1</sup> )	0,356	Cf. Annexe 7.1
	$D_p$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$4 \times 10^{-11}$	Modélisation des cinétiques (§ 2.1, ce chapitre)
	$D_e$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$3 \times 10^{-11}$	$D_e = \text{porosité fois } D_p$
	Fraction de $Q_{\text{Max}}$	0,40	$Q_{\text{Max}}$ donnée expérimentale (§ 2.2 ce chapitre), fraction issue des donnée cinétiques (§ 2.1, ce chapitre) et MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
Agrégats	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$2,5 \times 10^{-6}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4), contrainte du maillage (§ 1, ce chapitre)
	Porosité	0,50	Hypothèse de modélisation (§ 1, ce chapitre)
	Capacité (kg.L <sup>-1</sup> )	3,1	Cf. Annexe 7.1
	$D_p$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$4 \times 10^{-10}$	Modélisation des cinétiques (§ 2.1, ce chapitre)
	$D_e$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^{-10}$	$D_e = \text{porosité fois } D_p$
	Fraction de $Q_{\text{Max}}$	0,60	$Q_{\text{Max}}$ donnée expérimentale (§ 2.2 ce chapitre), fraction issue des donnée cinétiques (§ 2.1, ce chapitre) et MEB (Chapitre III, § 2.3.4)

Le raffinage vertical du maillage donnant des temps de calculs acceptables, de l'ordre de quelques heures, ne permet pas de représenter à l'échelle les agrégats (100 nm) qui sont définis dans une zone continue de 2,5 µm d'épaisseur placée au-dessus du canal. Ce positionnement des deux zones de sorption a pour but de les désolidariser afin de garantir un accès au squelette sans passer par les agrégats, ce qui est estimé comme correspondant mieux à la réalité expérimentale où les agrégats sont des spots ponctuels ne perturbant pas ou peu l'accès au squelette. Une porosité arbitraire de 0,5 est définie pour cette zone.

La porosité totale de la colonne (canal + squelette) respecte les données expérimentales de porosité précisées au Chapitre III, § 2.3.1, *i.e.* 60 % de macroporosité pour 40 % de squelette, lui-même mésoporeux à 73 %. La répartition de la capacité de sorption (déduite des essais de

sorption en système statique § 2.2.1,  $Q_{\max} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ) a été évaluée en tenant compte des cartographies élémentaires et fixé à  $0,6 \times Q_{\max}$  dans les agrégats et  $0,4 \times Q_{\max}$  dans le squelette puis validée par la modélisation des cinétiques de sorption en batch (§ 2.1).

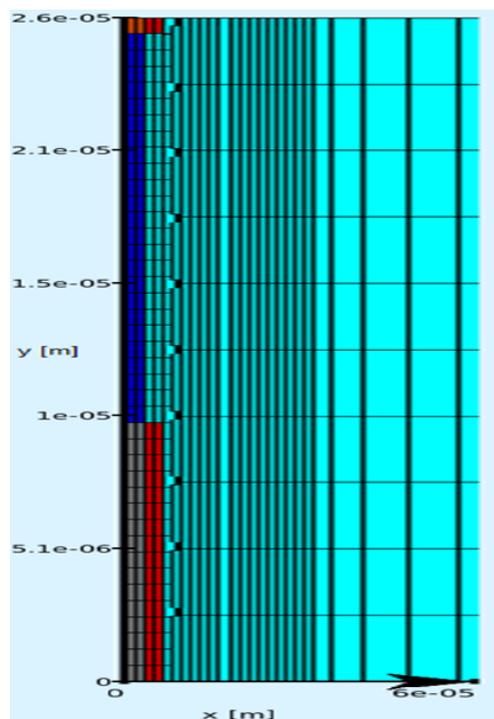
Le Tableau 12 détaille les valeurs des paramètres utilisés pour la modélisation du transport réactif de HCF@MonoSil. L'origine de chaque valeur, provenant dans la plupart des cas de résultats expérimentaux, d'observations ou de modélisations, est précisée dans le Tableau 12. Les modélisations font intervenir la chimie complète de l'eau, notamment les effets compétitifs des cations pour les HCF.

## 2. Détermination des propriétés de sorption en système statique

### 2.1. Cinétiques de sorption

Les cinétiques sont effectuées sur le HCF@MonoSil-poudre dont la taille de particule est inférieure à  $20 \mu\text{m}$ , où l'essentiel de la macroporosité est détruit par le broyage, ce qui permet de déterminer uniquement la diffusion dans le squelette mésoporeux et dans les agrégats de HCF. L'hypothèse est que la cinétique est essentiellement limitée par la diffusion et que la cinétique de la réaction d'échange elle-même suffisamment rapide pour être supposée instantanée (c.-à-d. calculée à l'équilibre thermodynamique).

Le maillage des modélisations de cinétiques est décrit à la Figure 70. Il se compose d'un fragment de monolithe correspondant à une section transversale de  $3,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur du maillage décrit Figure 69, contenant donc le squelette (gris), le canal (bleu) et les agrégats (orange). Il est mis en contact avec un volume  $V = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ L}$  de solution, afin de respecter la concentration expérimentale de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de solide en solution. Le calcul est détaillé en Annexe 7.2. Des coefficients de diffusion artificiellement élevés ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont fixés dans la solution pour simuler l'homogénéisation par l'agitation magnétique. Dans la macroporosité du canal du grain de poudre, le coefficient de diffusion  $D_p$  est égal à la diffusion libre des ions dans l'eau,  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [147]. L'accès aux deux zones de sorption se fait uniquement depuis le canal, limité au niveau de la solution par deux domaines de diffusion nulle (rouge). Pour ce maillage, contrairement au maillage global de la colonne, la zone agrégats a pu être réduite à une taille de  $0,625 \mu\text{m}$  plus représentative de la taille réelle des agrégats. Cet affinage a cependant un faible impact sur la cinétique de sorption qui, quelle que soit l'épaisseur, est considérée comme très rapide dans cette zone et toujours limitante dans le squelette.



**Figure 70 : Maillage utilisé pour la modélisation des cinétiques représentant une particule de monolithe (gris : squelette ; bleu : canal ; orange : agrégats) en contact de la solution (cyan) ; représentation du voisinage de la particule.**

La quantité de césium sorbé est normalisée avec la quantité de césium sorbé après 24 h, où l'équilibre thermodynamique est considéré comme atteint. Les cinétiques sont tracées en fonction de la racine carrée du temps afin de mieux visualiser les temps courts, où l'essentiel de la sorption intervient. La Figure 71 donne les résultats expérimentaux et modélisés des cinétiques en inactif et en actif. Les paramètres considérés pour la modélisation sont indiqués dans le Tableau 12. Les coefficients de diffusion  $D_p$  dans le squelette et dans les agrégats ont été déterminés comme valant respectivement  $4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $4.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  en considérant la répartition de la capacité de sorption à 40 % dans le squelette et 60 % dans les agrégats. Pour les deux concentrations étudiées, les cinétiques de sorption sont très similaires, avec un équilibre atteint expérimentalement entre 60 s et 300 s, et 94 % de la sorption qui intervient au cours de la première minute. Les modélisations représentent parfaitement les résultats expérimentaux puisque qu'elles recoupent toutes les mesures, ce qui est très satisfaisant compte tenu des sept ordres de grandeur d'écart entre les deux concentrations étudiées. Avec les incertitudes liées aux prélèvements à ces temps courts, l'expérience et le modèle indiquent une cinétique équivalente à la concentration trace.

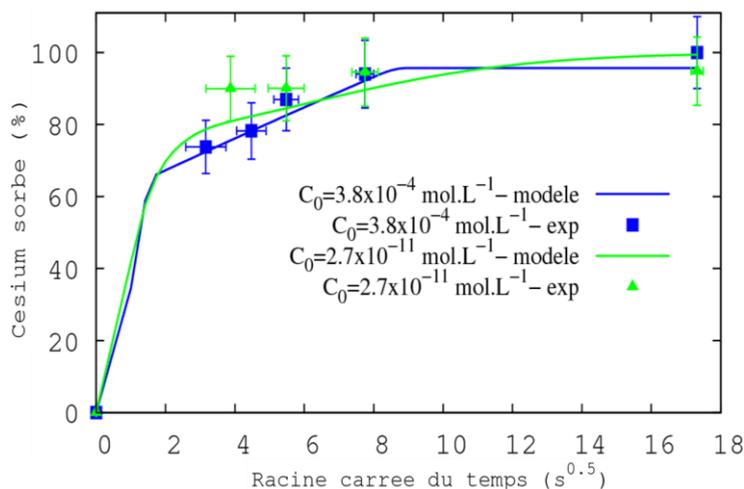


Figure 71 : Cinétiques de sorption du césium dans l'eau d'Évian avec 1 g.L<sup>-1</sup> de HCF@MonoSil-poudre à une concentration représentative des expériences de percée en inactif et à une concentration trace. Les courbes correspondent aux modélisations associées.

## 2.2. Isothermes de sorption

### 2.2.1. Isotherme de sorption du monolithe fonctionnalisé

L'isotherme de sorption (Figure 72) est réalisée avec 1 g.L<sup>-1</sup> de HCF@MonoSil broyé mis en contact d'une solution de césium à différentes concentrations dans la matrice Évian. L'isotherme de sorption a été modélisée avec HYTEC. L'absence de considérations cinétiques permet de s'affranchir du domaine spécifique représentant le monolithe pour la sorption, ce qui aboutit un maillage composé d'une seule maille contenant la solution et 1 g.L<sup>-1</sup> de sorbant. La courbe de modélisation continue s'obtient en définissant un troisième composé, le nitrate de césium, dont le paramétrage d'une cinétique de dissolution purement fictive permet un balayage de l'ensemble de la gamme de concentration en césium.

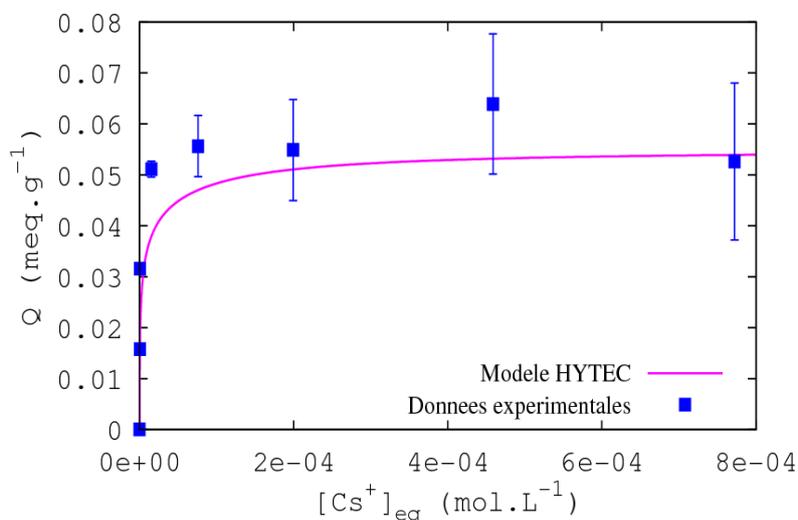


Figure 72 : Isotherme de sorption du césium réalisée en inactif avec 1 g.L<sup>-1</sup> de HCF@MonoSil-poudre dans l'eau d'Évian dopée au césium (carré bleu) et modélisation avec HYTEC (ligne violette).

La représentation des  $K_{d,Cs}$  en fonction de la concentration à l'équilibre en échelle logarithmique (Figure 73) permet de considérer les points aux concentrations traces. Ce tracé met en avant un plateau aux plus faibles concentrations (jusqu'à  $[Cs^+]_{eq} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) où le  $K_{d,Cs}$  est constant à  $5,0 \cdot 10^5 \text{ mL.g}^{-1}$ , et une zone linéaire aux plus fortes concentrations où le  $K_{d,Cs}$  décroît avec la concentration. Les modélisations aux concentrations traces sont représentées Figure 74. Le modèle coïncide avec les données expérimentales dans la gamme de concentration la plus haute, de  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour les plus faibles concentrations, le modèle sous-estime le  $K_d$  d'environ un ordre de grandeur. Cet écart peut s'expliquer par des phénomènes impactant seulement aux concentrations traces comme l'adsorption sur des sites préférentiels de fortes affinités mais de faibles teneurs. Une sous-estimation du  $K_d$  du même ordre aux très faibles concentrations a également été constatée dans les modélisations des matériaux à base de HCF de Michel et al. [43].

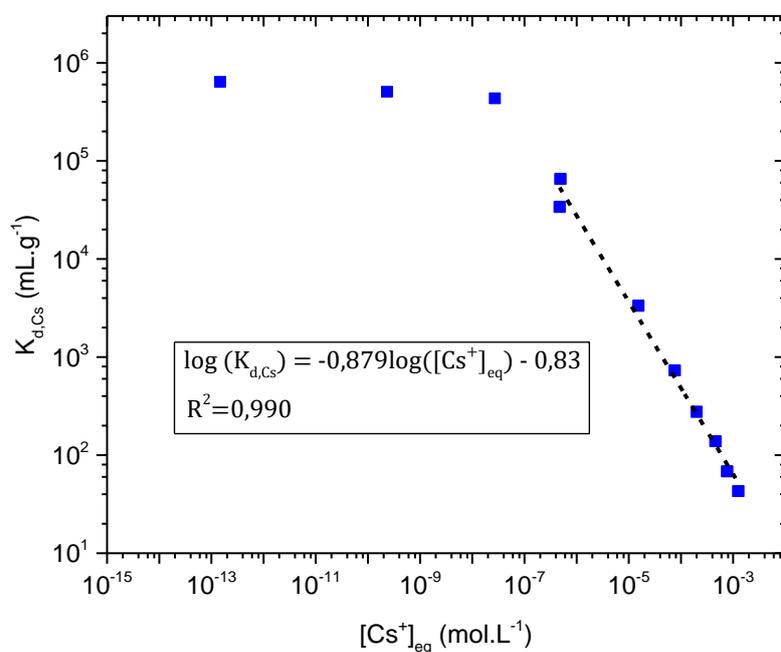


Figure 73 : Évolution des coefficients de distribution  $K_{d,Cs}$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre en inactif et en actif pour les trois plus faibles concentrations.

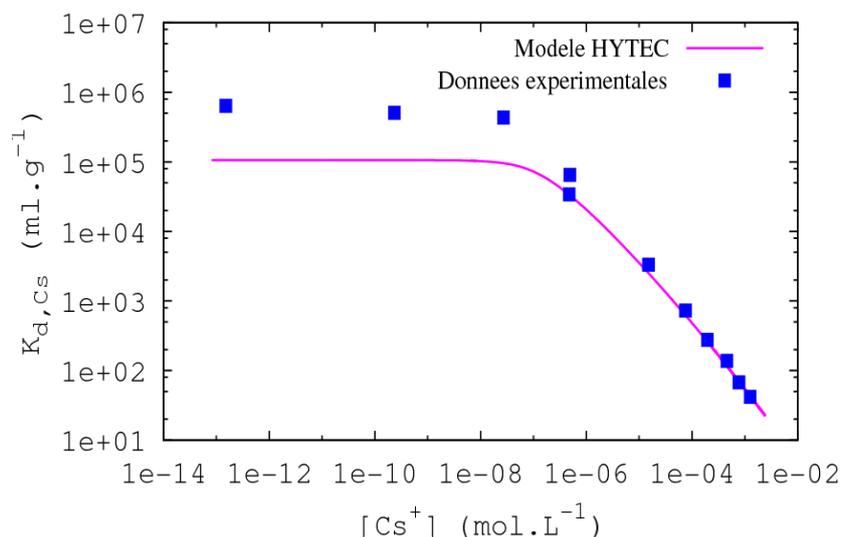


Figure 74 : Modélisation du  $K_{d,Cs}$  expérimental avec HYTEC.

### 2.2.2. Isothermes de sorptions de matériaux fonctionnalisés aux HCF

Les travaux initiés par Caroline Michel au cours de sa thèse [37] sur les hexacyanoferrates fonctionnalisés sur des supports de silice ont été poursuivis par le LPSD qui a mis en place un partenariat avec la société CTI (Céramiques Techniques Industrielles) pour la production à plus grande échelle de ces matériaux. Leur développement a conduit à l'élaboration de matériaux utilisant différents supports et plusieurs processus de greffages. L'objet de ce paragraphe est d'apporter un outil simple permettant en connaissant la capacité de sorption, ou le  $K_d$ , qui s'obtiennent par des essais de sorption facilement réalisables, de faire un lien avec la quantité d'HCF présents dans le matériau. En effet, obtenir cette valeur nécessite une procédure longue réalisée par le Laboratoire de Métallographie et Analyses Chimiques (LMAC) du CEA Marcoule de minéralisation en milieu acide concentré, décrite en Annexe 2.8, suivi d'analyses par ICP-AES.

Les matériaux considérés sont le S202, dont les données sont extraites des travaux antérieurs [37], HCF@MonoSil, ainsi que trois matériaux S250 synthétisés par CTI. Le processus de greffage, les données de sorption du césium et le pourcentage d'HCF dans chacun d'eux est répertorié dans le Tableau 13. Le greffage « KOH » correspond au prétraitement à la potasse décrit Chapitre III, § 2.2.2. Celui-ci est réalisé sous flux pour le MonoSil, et dans des flacons agités pour les silices particulaires. Le greffage « amine » [37] fait intervenir le ligand APTES est décrit en Annexe 4.2. Un cycle de greffage correspond à l'imprégnation successive de la solution de  $\text{CuNO}_3$  suivi de la solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KNO}_3$ . Chaque cycle conduit à l'augmentation de la quantité d'HCF dans le matériau. Bien que tous composés d'HCF sur un support de silice, les cinq échangeurs présentent donc une grande diversité en termes de support, de processus de fonctionnalisation et de quantité de HCF.

Les isothermes de sorption du césium des matériaux ont été déterminées en inactif, aux concentrations où le  $K_d$  varie linéairement avec la concentration à l'équilibre en échelle logarithmique (Figure 75). Afin de prendre en compte la régression, une valeur de concentration située vers le milieu de cette portion linéaire a été choisie ( $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour associer la valeur de  $K_d$ . Les équations des droites indiquées sur le graphique possèdent toutes un coefficient directeur voisin, compris entre 0,858 pour S250-015D et 0,899 pour S250-005D, indiquant un processus de sorption du césium similaire quel que soit le matériau considéré.

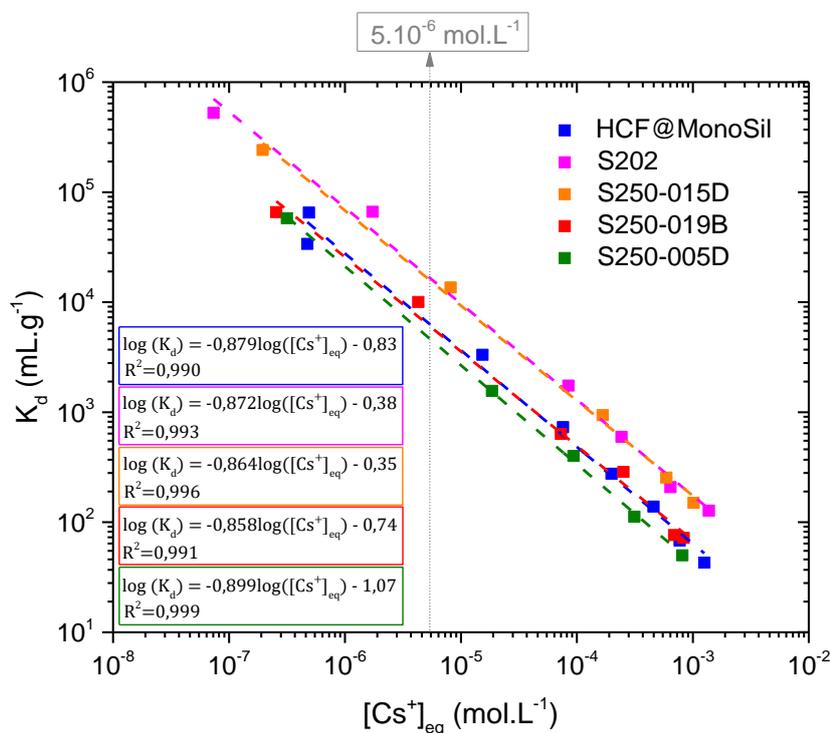


Figure 75 : Comparaison de l'évolution des  $K_d$  en inactif des cinq matériaux composés d'HCF sur un support de silice en fonction de la concentration en césium à l'équilibre.

Tableau 13 : Données de synthèse et de sorption des cinq matériaux composés d'HCF sur un support de silice.

Nom	Support de silice	Fonction-nalisation	% massique HCF	Capacité ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$K_d$ à $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )
HCF@MonoSil	MonoSil	KOH 1 cycle	2,7	$5,5.10^{-5}$	$6,7.10^3$
S202	Silica gel 250-500 $\mu\text{m}$	Amine 3 cycles	9,0	$1,7.10^{-4}$	$1,8.10^4$
S250-015D	Silica gel 35-74 $\mu\text{m}$	Amine 3 cycles	10,5	$1,5.10^{-4}$	$1,7.10^4$
S250-019B	Silica gel 250-500 $\mu\text{m}$	KOH 1 cycle	4,4	$6,0.10^{-5}$	$6,6.10^3$
S250-005D	Silica gel 250-500 $\mu\text{m}$	Amine 1 cycle	3,7	$3,8.10^{-5}$	$5,0.10^3$

Les matériaux fonctionnalisés en trois cycles d'imprégnations renferment la plus grande quantité d'HCF. A l'inverse le HCF@MonoSil en contient seulement 2,7 %, ce qui s'explique par l'unique cycle de greffage, mais aussi par la fonctionnalisation sous flux qui éjecte du monolithe des HCF faiblement fixés. La capacité des échangeurs ainsi que leur  $K_d$  à  $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  sont reliés au pourcentage massique d'HCF. L'abaque de la capacité en fonction du pourcentage d'HCF (Figure 76a) donne un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,964$ , et l'abaque du  $K_d$  en fonction du pourcentage d'HCF (Figure 76b) donne  $R^2 = 0,976$ . Ces valeurs témoignent de bonnes relations de proportionnalité de la capacité et du  $K_d$  avec la quantité de HCF du matériau. Finalement, d'après les résultats du Chapitre III, les propriétés de sorption du césium demeurent principalement liées à la quantité d'HCF.

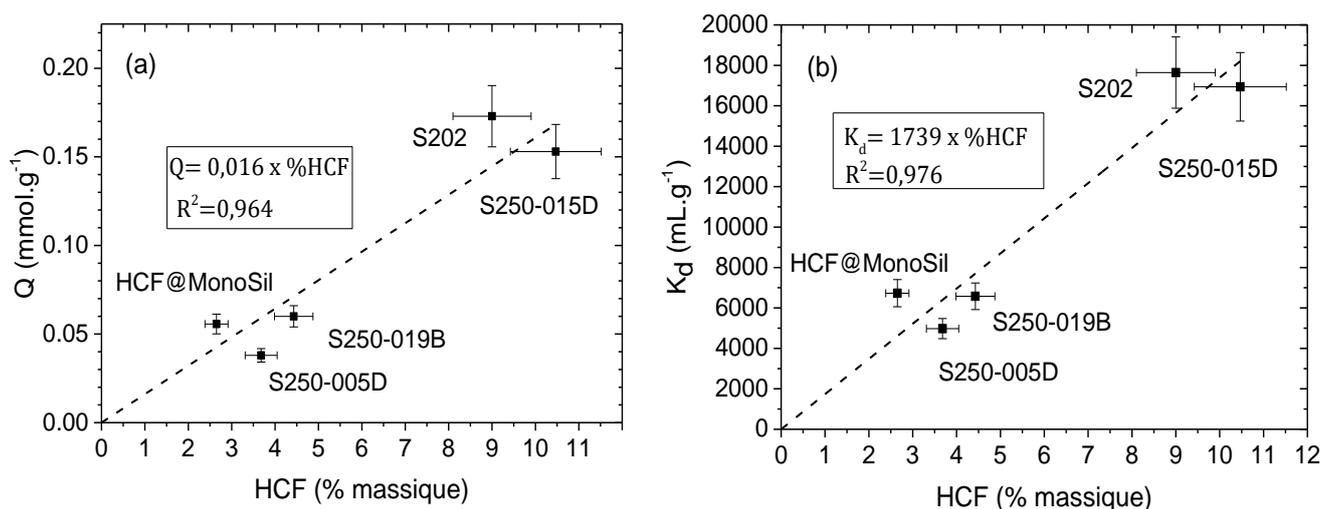
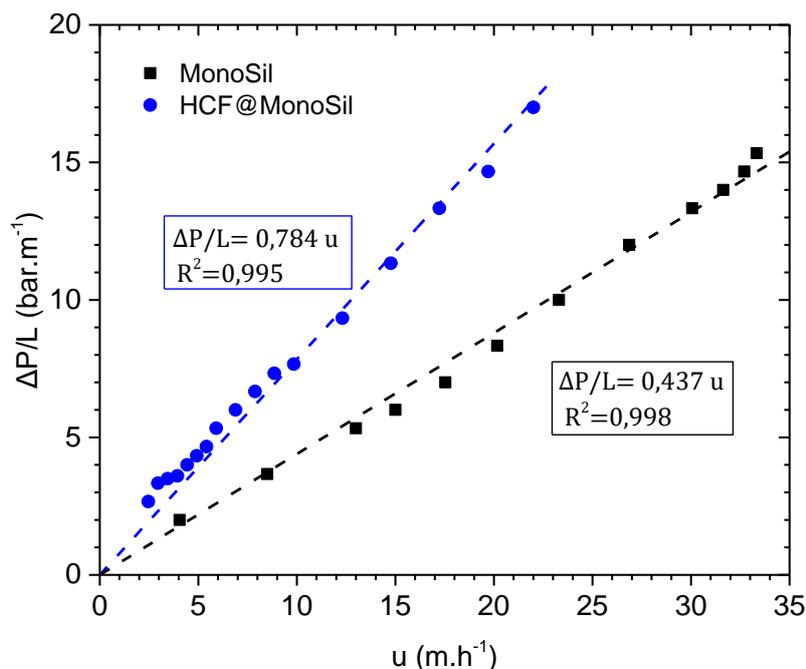


Figure 76 : Abaques (a) de la capacité  $Q$ , (b) du  $K_d$  à  $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du pourcentage massique d'HCF.

### 3. Propriétés hydrodynamiques des colonnes monolithiques

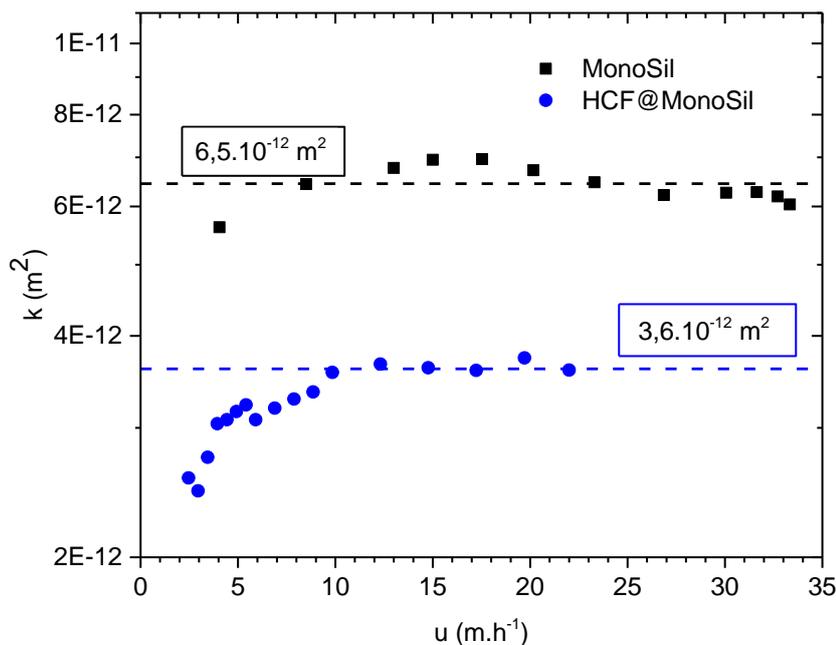
#### 3.1. Étude des pertes de charge

Les pertes de charge ont été évaluées avant et après fonctionnalisation avec les HCF. Elles varient linéairement avec la vitesse de Darcy (Figure 77), ce qui signifie que les conditions d'écoulement laminaire permanent sont vérifiées sur la gamme de vitesse considérée, et donc la loi de Darcy (II - 4) s'applique. La croissance des HCF conduit à une augmentation des pertes de charge à une vitesse donnée. Les agrégats localisés en surface du squelette sont responsables d'un rétrécissement des macropores à l'origine du phénomène.



**Figure 77 : Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour le monolithe avant et après fonctionnalisation aux HCF.**

La perméabilité  $k$  est déduite des mesures de pertes de charge grâce à la loi de Darcy (II - 4), en considérant la viscosité dynamique de l'eau à 20 °C ( $\mu = 1,00 \cdot 10^{-3}$  Pa.s). La perméabilité étant un paramètre intrinsèque du milieu, sa valeur est extraite du tracé des perméabilités en fonction de la vitesse de Darcy (Figure 78). La valeur de perméabilité expérimentale est constante seulement au-delà d'une vitesse de Darcy voisine de 12 m.h<sup>-1</sup>. Seule la perméabilité définie par ce plateau est considérée, la déviation à plus faible vitesse peut avoir pour origine des incertitudes sur la mesure des faibles pertes de charge à ces vitesses, notamment dues au manomètre. La conductivité hydraulique (Tableau 14) est déduite des valeurs de perméabilité par l'équation II - 5, en prenant la masse volumique de l'eau à 20 °C (998 kg.m<sup>-3</sup>).



**Figure 78 : Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy pour le MonoSil (noir) et HCF@MonoSil (bleu) ; la valeur retenue est encadrée.**

La perméabilité de monolithes à porosité hiérarchique similaires a été étudiée par Galarneau et al. [95] qui ont déterminé une relation avec la taille des macropores. Les valeurs de perméabilité du MonoSil sont associées selon cette étude à des tailles de pores comprises entre  $10 \mu\text{m}$  et  $16 \mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec les observations MEB du matériau (Chapitre III, § 2.3.4). Si on supposait une croissance d'une couche de HCF en surface du squelette, la taille de pore associée à la perméabilité de  $3,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  serait estimée entre  $8 \mu\text{m}$  et  $13 \mu\text{m}$ . Le rétrécissement hypothétique, plus important que la taille des agrégats ( $100 \text{ nm}$ ), laisse penser que la croissance des HCF conduirait localement à l'obstruction partielle de certains macropores notamment par des particules mal accrochées aux parois du squelette.

**Tableau 14 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour MonoSil et HCF@MonoSil.**

	$k$ ( $\text{m}^2$ )	$K$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
MonoSil	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
HCF@MonoSil	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

### 3.2. Distribution des temps de séjour

Le dispositif expérimental mis en place pour la mesure des DTS est décrit Chapitre II, § 4.2.1. Les DTS à quatre vitesses de Darcy ont été étudiées, s'échelonnant d'une vitesse voisine de celles considérées lors de percées à la plus faible vitesse, à la limite imposée par les pertes de charge maximales tolérées par la colonne sur ce montage :  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $1,7 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $2,6 \text{ m.h}^{-1}$ ,  $3,4 \text{ m.h}^{-1}$ . A un débit de  $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$ , correspondant à une vitesse de Darcy de  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$  pour la colonne, le temps d'injection des  $100 \mu\text{L}$  est de  $8,6 \text{ s}$ , ce qui un peu élevé pour une injection de type Dirac mais à relativiser par rapport au signal en sortie qui s'étale sur environ sur 3 min environ (Figure 79).

Les DTS sont normalisées par la fonction  $E(t)$  décrite Chapitre II, § 1.3. Le modèle à dispersion axiale est alors appliqué, dont la solution analytique est explicitée équation II - 22, donnant accès à la valeur du nombre de Péclet, du coefficient de diffusion/dispersion  $D$ , de la dispersivité  $\alpha$  (Tableau 15). La Figure 79 montre les courbes  $E(t)$  expérimentales et issues du modèle à dispersion axiale en fonction du temps. Une augmentation de la vitesse conduit à une diminution de l'étalement du signal, passant de 3 min à  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$  à 40 s à  $3,4 \text{ m.h}^{-1}$ . Ces courbes cumulent la dispersion liée à la colonne et celle liée au circuit. La dispersion au sein du circuit doit être faible en comparaison de celle générée par la colonne afin d'obtenir des données représentatives de la colonne. Afin de caractériser la dispersion du circuit, des mesures de DTS ont été effectuées sur ce même circuit en remplaçant la colonne par un raccord droit générant une dispersion minimale permettant de définir des « blancs » associés à chaque vitesse.

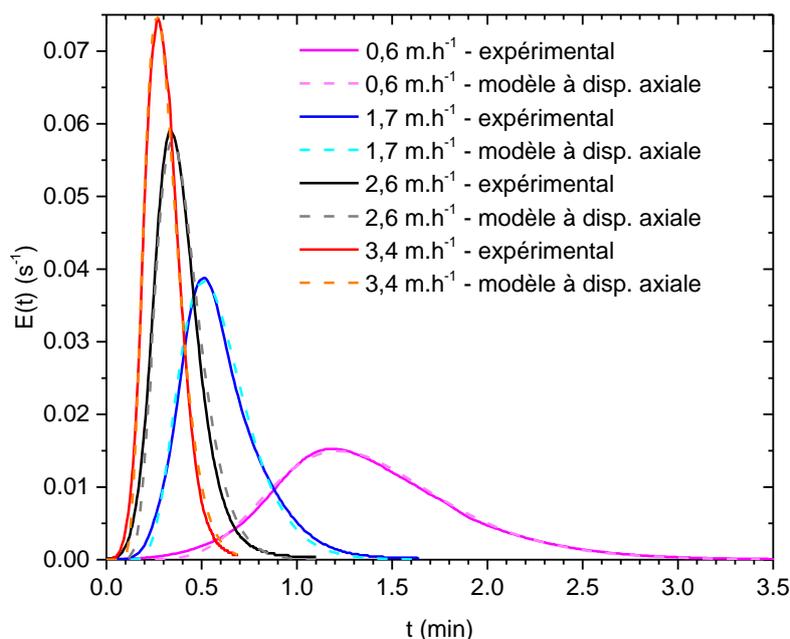
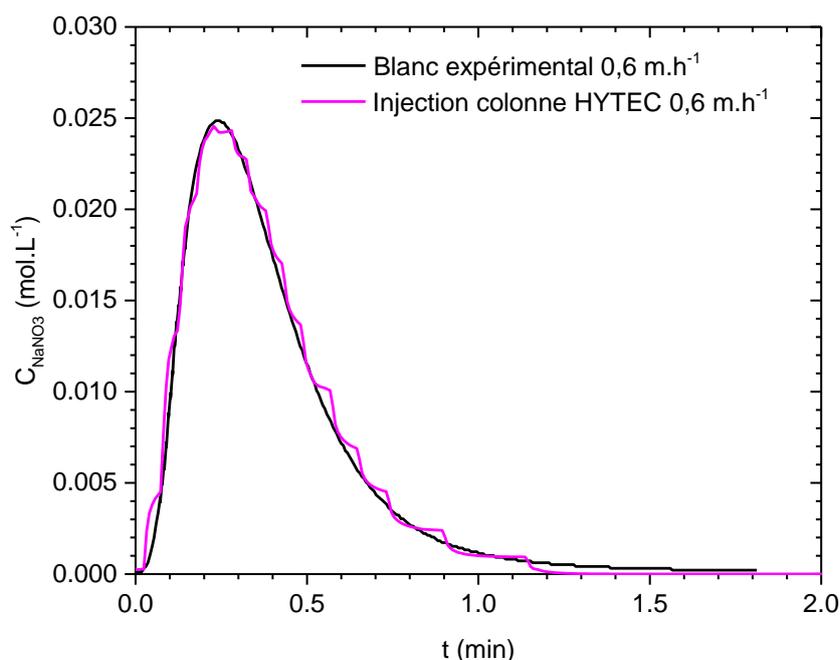


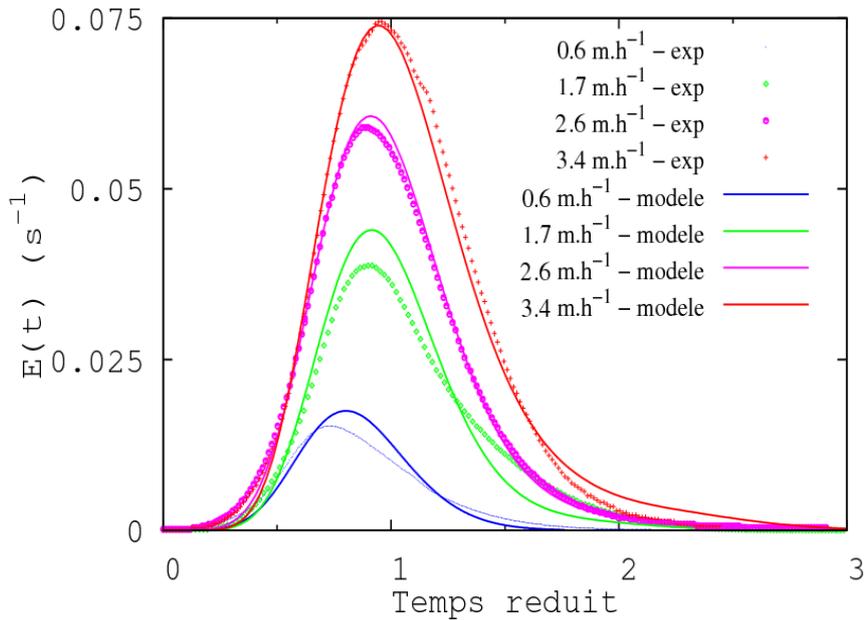
Figure 79 : Courbes de DTS donnant l'évolution de la fonction  $E(t)$  en fonction du temps pour quatre vitesses de Darcy (ligne continue) et le modèle à dispersion axiale associé (ligne pointillé) ;  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$  en violet ;  $1,7 \text{ m.h}^{-1}$  en bleu ;  $2,6 \text{ m.h}^{-1}$  en gris ;  $3,4 \text{ m.h}^{-1}$  en orange.

La DTS fait l'objet de modélisations avec le modèle HYTEC, dont le maillage est similaire à celui de la colonne défini § 1. L'écoulement dispersif du traceur, ainsi que le transfert diffusif dans le squelette (qui n'est pas pris en compte dans la solution analytique), sont considérés dans ces simulations. La dispersion du circuit est prise en compte dans la modélisation HYTEC, en procédant à une injection en entrée de colonne calquée sur le signal du blanc expérimental sans colonne. Cette astuce permet de considérer dans le modèle la seule dispersion induite par la colonne. Pour ce faire, le signal d'entrée est fractionné en quinze paliers d'injection, comme présenté Figure 80 pour une vitesse de Darcy de  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ . Le détail des données d'entrée dans HYTEC pour cet exemple est indiqué en Annexe 5.3. Cette opération est effectuée pour chacune des vitesses.



**Figure 80 : Signaux donnant la concentration en traceur en fonction du temps obtenu expérimentalement à  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$  pour le blanc (noir) et injecté en tête de colonne pour la simulation HYTEC (violet).**

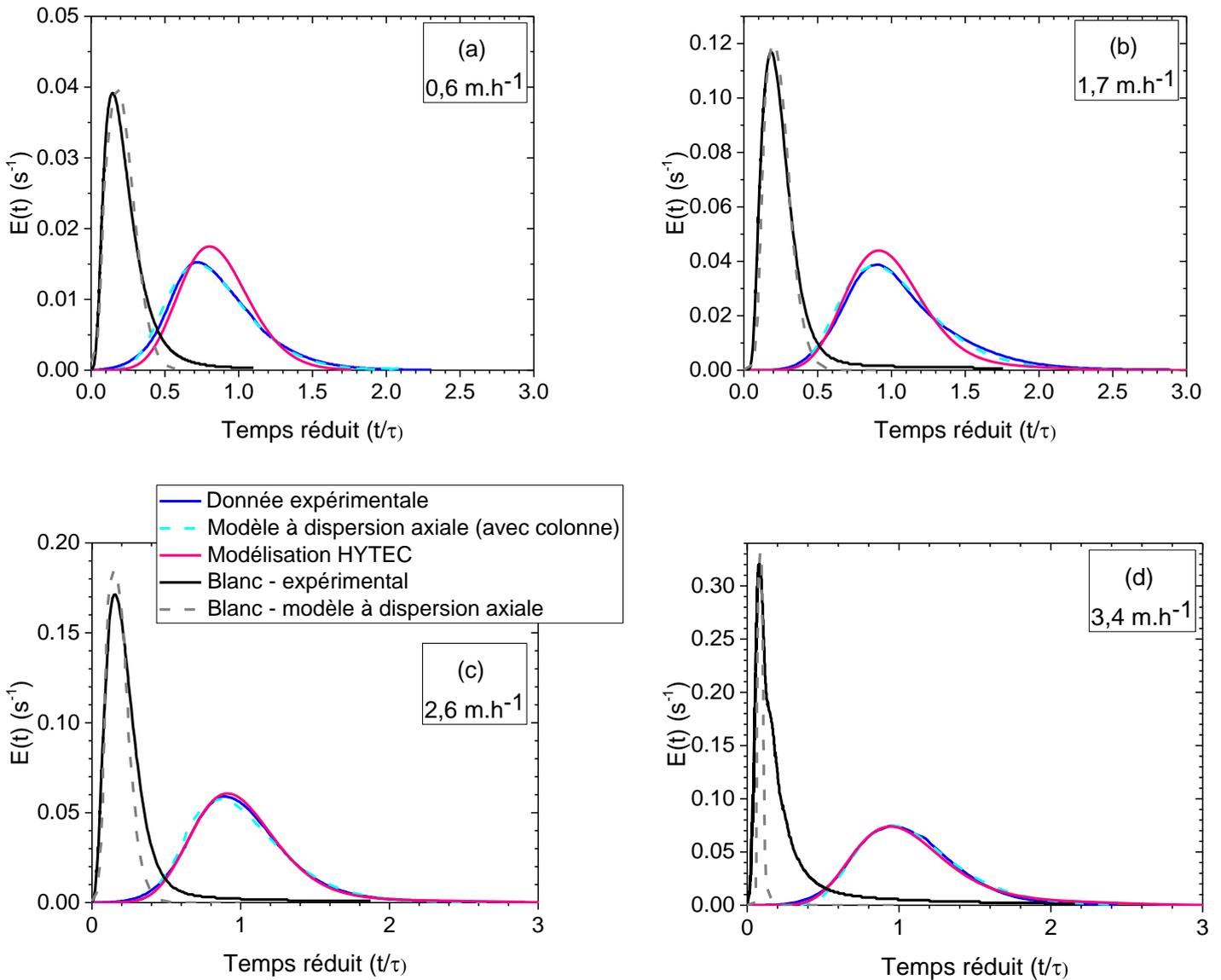
Les données expérimentales aux quatre vitesses de Darcy sont comparées aux données obtenues avec HYTEC. Des essais à différentes valeurs de dispersivité du canal ont permis de définir une valeur optimale  $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ , où la meilleure correspondance entre l'expérience et le modèle est obtenue. Le comparatif des données expérimentales et issues du modèle est donné Figure 81. Pour des raisons de visibilité, le graphique est tracé en fonction du temps réduit  $t_R = \frac{t}{\tau}$ .



**Figure 81 : DTS expérimentales du MonoSil à quatre vitesses de Darcy modélisées avec HYTEC ( $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ).**

A titre de bilan, la Figure 82 regroupe pour chacune des vitesses les DTS expérimentales avec et sans colonne ainsi que les données de modélisation HYTEC. Les solutions analytiques du modèle à dispersion axiale associées aux courbes expérimentales sont également représentées. Ces graphiques témoignent d'une bonne cohérence entre les courbes expérimentales et modélisées avec HYTEC, mais aussi de la capacité du modèle à dispersion axiale de correspondre précisément aux données expérimentales. Seul le signal du blanc à  $4,8 \text{ m.h}^{-1}$  avec ce dernier modèle demeure assez éloigné du blanc expérimental.

Le Tableau 15 synthétise les données obtenues expérimentalement et par les modèles HYTEC et à dispersion axiale. Ce tableau indique aussi les valeurs obtenues lorsque le modèle à dispersion axiale est appliqué au blanc. Dans ce cas les valeurs  $D$  et  $\alpha$  dépendent de la géométrie du circuit (longueur et diamètre). Or ces grandeurs ne sont pas accessibles simplement en raison de la présence de plusieurs raccords. Dans le but de comparer les valeurs de dispersion du blanc à celles en présence de la colonne, le circuit est assimilé à une colonne hypothétique, de dimensions identiques à la colonne monolithique ( $L = 3 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 0,85 \text{ cm}$ ,  $\varepsilon = 0,6$ ).



**Figure 82 : Courbes de DTS donnant l'évolution de la fonction  $E(t)$  en fonction du temps réduit pour quatre vitesses de Darcy (lignes continues) et avec le modèle à dispersion axiale associée (lignes pointillés) ; données expérimentales en bleu ; données issues du modèle HYTEC en violet ; courbe expérimentale du blanc sans colonne en gris ; (a)  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$  ; (b)  $1,7 \text{ m.h}^{-1}$  ; (c)  $2,6 \text{ m.h}^{-1}$  ; (d)  $3,4 \text{ m.h}^{-1}$ .**

**Tableau 15 : Jeu de données déterminé pour les quatre vitesses de Darcy expérimentalement ( $\tau$ ), par les moments de la DTS ( $\bar{t}_s$ ) et par l'application du modèle à dispersion axiale aux courbes de DTS ( $Pe$ ,  $D_A$ ,  $\alpha$ ).**

		Vitesse de Darcy (m.h <sup>-1</sup> )			
		0,6	1,7	2,6	3,4
$\tau$ (s)	Donnée expérimentale	97	34	23	17
$\bar{t}_s$ (s)	Blanc (donnée de la DTS)	24	9,7	5,9	4,7
	Avec colonne (donnée de la DTS)	83	36	23	18
Pe	Blanc (modèle dispersion axiale)	195	210	220	400
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	27	21	21	20
$D_A$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Blanc (modèle dispersion axiale)	3,2.10 <sup>-8</sup>	8,4.10 <sup>-8</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	8,8.10 <sup>-8</sup>
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	2,3.10 <sup>-7</sup>	8,4.10 <sup>-7</sup>	1,3.10 <sup>-6</sup>	1,8.10 <sup>-6</sup>
$\alpha$ (m)	Blanc (modèle dispersion axiale)	1,4.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>	6,6.10 <sup>-5</sup>
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	6,2.10 <sup>-4</sup>	7,6.10 <sup>-4</sup>	7,6.10 <sup>-4</sup>	7,9.10 <sup>-4</sup>
	Colonne (modélisation HYTEC)	2,3.10 <sup>-4</sup>	2,3.10 <sup>-4</sup>	2,3.10 <sup>-4</sup>	2,3.10 <sup>-4</sup>

Les écarts relatifs entre le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  et le temps de passage  $\tau$  diminuent avec l'augmentation de la vitesse, ce qui montre une meilleure cohérence des données aux vitesses plus élevées. A un débit donné, le temps de séjour moyen du blanc représente une valeur voisine de 35 % du temps de séjour moyen du dispositif avec la colonne, ce qui indique une contribution importante du circuit dans la dispersion du signal et justifie l'intérêt de la prise en compte du blanc. Le nombre de Péclet du blanc est voisin de 200, excepté à 3,4 m.h<sup>-1</sup> où il atteint 400, mais cette valeur est à nuancer avec le fait que le modèle à dispersion axiale présentait une moins bonne correspondance à cette vitesse. Le coefficient de diffusion/dispersion  $D$  est plus élevé avec colonne que le blanc sans colonne d'environ un ordre de grandeur. Ce coefficient augmente logiquement avec la vitesse et aboutit à une dispersivité déterminée par le modèle à dispersion axiale quasi constante à 7.10<sup>-4</sup> m.

Une dispersivité fixée à  $\alpha = 2,3.10^{-4}$  m dans le canal du modèle HYTEC représente correctement l'ensemble des données expérimentales. Cette valeur est plus faible que la dispersivité obtenue expérimentalement pour la colonne uniquement, voisine de 7.10<sup>-4</sup> m, en tenant compte du circuit. Cela peut s'expliquer par les hypothèses considérées dans les deux modèles, le modèle à dispersion axiale et le modèle HYTEC. Le modèle à dispersion axiale représente un écoulement avec de faibles écarts par rapport à l'écoulement piston. Les simulations numériques considèrent également un écoulement piston dans le canal, mais à celui-ci s'ajoute le transfert diffusif du traceur dans le squelette. Il est donc cohérent que la dispersivité obtenue dans ce second cas soit inférieure au modèle piston et la différence entre les deux modèles traduit la contribution de la diffusion dans le squelette. Une analyse de sensibilité a par ailleurs montré que lorsque la diffusion dans le squelette est retirée du modèle

HYTEC et que le traceur se déplace uniquement le canal, donc selon un écoulement piston, la dispersivité doit alors être fixée à  $8,0 \cdot 10^{-4}$  m pour s'approcher au mieux des courbes de DTS avec  $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4}$  m et la diffusion dans le squelette. Cette valeur voisine avec le modèle à dispersion axiale atteste d'une bonne représentation du monolithe par le maillage HYTEC d'un point de vue de l'écoulement.

#### 4. Détermination des propriétés de sorption en dynamique

Il est possible d'estimer le volume de rétention théorique  $V_{R,théo}$  d'une percée à partir de la masse de la colonne  $m$  et des données de  $K_d$  obtenues en système statique, dont le  $K_d$  est connu grâce à l'équation de droite déterminée Figure 73 ( $\log(K_d) = -0,879 \log([Cs^+]_{eq}) - 0,83$ ). L'hypothèse est donc de considérer que HCF@MonoSil possède les mêmes propriétés de sorption broyé sous forme d'une poudre en statique que massif avec une sorption sous flux. Cette valeur est utilisée pour estimer le temps de percée et effectuer l'échantillonnage le plus adapté possible.

$$V_{R,théo} = K_d \cdot m \quad \text{IV - 2}$$

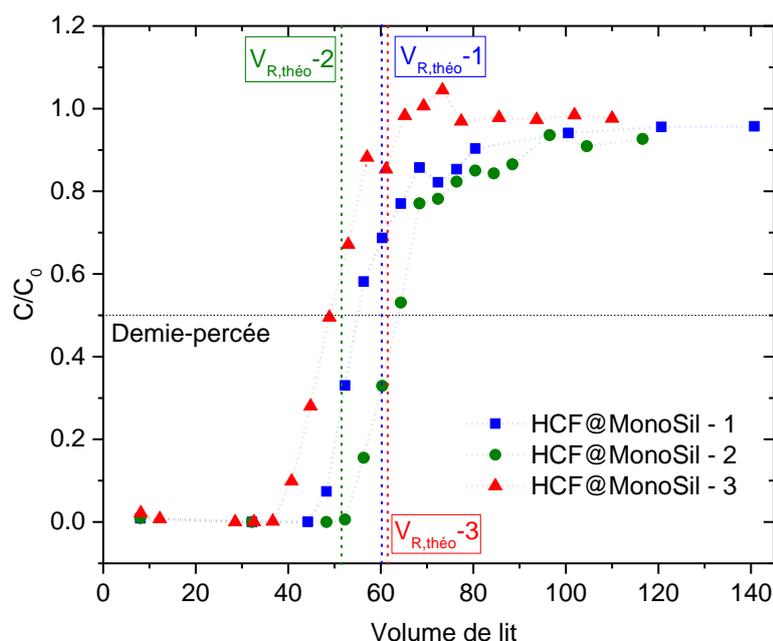
A l'inverse, les données issues de la courbe de percée permettent d'obtenir un  $K_d$  représentatif de cette courbe, noté  $K_{d,exp}$  :

$$K_{d,exp} = \frac{Q_{bed}}{C_0} \quad \text{IV - 3}$$

Les valeurs de  $V_{R,exp}$  et de  $K_{d,exp}$  déduites des courbes de percées peuvent alors être comparées aux valeurs  $V_{R,théo}$  et  $K_d$  issues des données obtenues en système statique.

##### 4.1. Courbes de percée à $1 \text{ m.h}^{-1}$

Des essais de répétabilité de courbes de percées à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  ont été menés avec HCF@MonoSil afin de mettre en avant des variations liées d'une part à la structure interne du matériau qui influe sur l'étalement de la courbe et d'autre part à la quantité de HCF fixée lors de la fonctionnalisation qui agit sur la capacité. Trois répétitions ont été effectuées, représentées Figure 83. Le Tableau 16 présente les paramètres de ces trois expériences.



**Figure 83 : Répétabilité des courbes de percées du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$ .**

**Tableau 16 : Données estimées des essais de répétabilité des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium en inactif à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$  et valeurs expérimentales.**

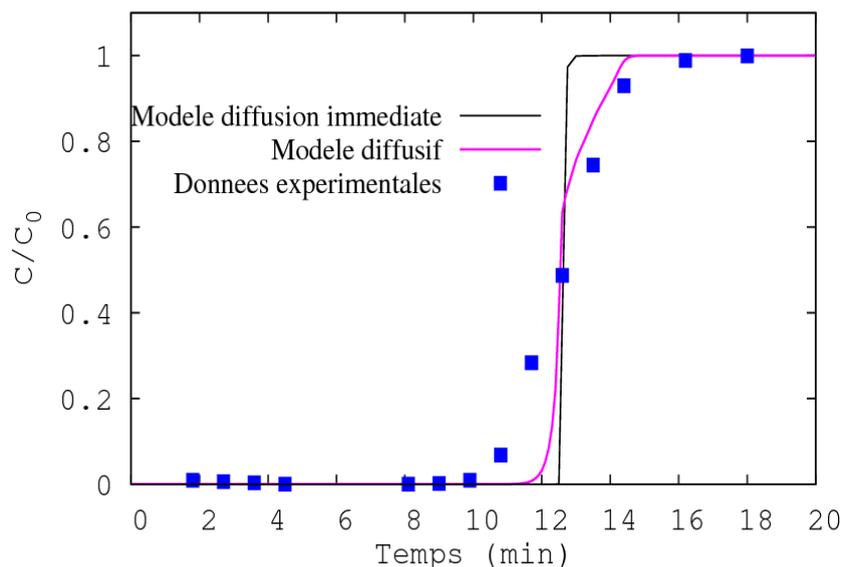
	$[\text{Cs}^+]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$m$ (g)	$K_d$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	$V_{R, \text{théo}}$ (mL)	$Q_{\text{bed}}$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$V_{R, \text{exp}}$ (mL)	$K_{d, \text{exp}}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	BE (%)
HCF@MonoSil-1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,527	216	114	$5,5 \cdot 10^{-5}$	104	220	91
HCF@MonoSil-2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,450	216	97,2	$7,2 \cdot 10^{-5}$	120	288	91
HCF@MonoSil-3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,520	223	116	$4,4 \cdot 10^{-5}$	92,2	183	89

Les variations entre  $K_d$  et  $K_{d, \text{exp}}$  s'expliquent par les écarts dans la reproductibilité du greffage en dynamique puisque  $K_{d, \text{exp}}$  est directement relié à la capacité, et le lien entre la quantité de HCF et capacité a été établi § 2.2.2. Lorsque la capacité de la colonne équivaut à la capacité déterminée en statique (i.e.  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ , HCF@MonoSil-1), les valeurs estimées à partir des essais en statique et issues de la percée sont alors peu différentes avec moins de 10 % d'écart. Il est donc raisonnable d'utiliser les données d'isothermes pour prédire les paramètres de courbes de percées, où l'équilibre thermodynamique en fin de percée est identique, aux incertitudes près, à celui obtenu en statique. Par ailleurs quelle que soit la capacité de la colonne, les propriétés hydrodynamiques et les propriétés de sorption diffèrent peu d'une colonne à l'autre avec un BE compris entre 89 % et 91 %. Le processus de sélection des monolithes permettant de discriminer les colonnes avec des défauts de structure marqués est donc efficace.

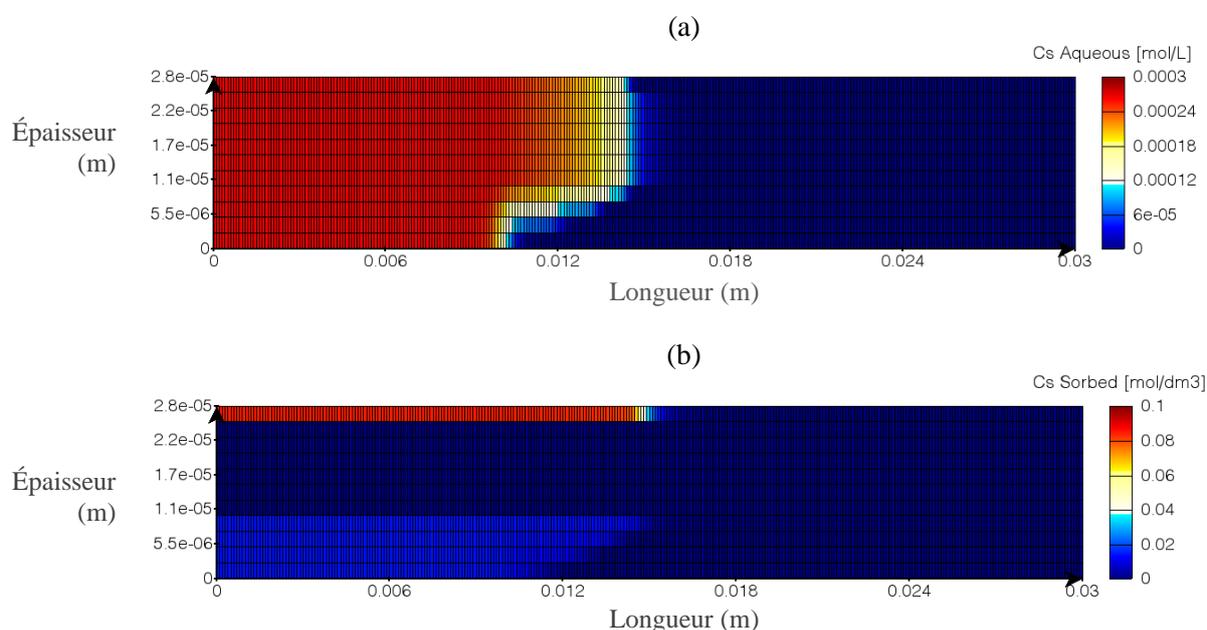
#### 4.2. Courbe de percée en inactif à $8 \text{ m.h}^{-1}$

La Figure 84 montre la modélisation du transport réactif avec HYTEC de la courbe de percée de HCF@MonoSil utilisant les données du Tableau 12 (§ 1). Elle est comparée à une courbe de percée de référence « *Modèle diffusion immédiate* », simulée en conservant la dispersion liée à l'hydrodynamique mais en considérant une diffusion immédiate dans le squelette et les agrégats. Il est à noter que le temps de rétention est identique pour les courbes expérimentale et modélisée ce qui signifie que le débit considéré ainsi que la capacité de sorption sont correctement modélisés. Le modèle à diffusion immédiate présente, en dépit de la dispersion, une percée très raide, proche du créneau idéal, en raison de la forte rétention du césium par les HCF. La modélisation complète, incluant la diffusion, intercepte la courbe expérimentale et le modèle à diffusion immédiate à la moitié de la concentration d'entrée ( $C/C_0 = 0,5$ ), mais parvient à simuler correctement seulement la trainée de la fin de percée  $C/C_0 > 0,5$  et non la fuite précoce au point de percée.

Le modèle diffusif représente mieux la non idéalité des données expérimentales. La diffusion joue donc un rôle clé à la fois dans la fuite précoce et la trainée. La rupture de pente à la base de la trainée, située à  $C/C_0$  voisin de 0,6, possède une hauteur correspondant à la fraction de HCF dans le squelette (40 %). La Figure 85 montre les profils du césium aqueux et du césium sorbé dans le maillage après 6 min qui met en avant le temps requis par les ions  $\text{Cs}^+$  pour atteindre le squelette en profondeur et donc le lien avec la trainée. Le modèle diffusif prédit une fuite précoce du césium qui est transporté dans le canal sans avoir le temps de diffuser vers les HCF, mais cette fuite n'est pas suffisamment prononcée par rapport à la percée expérimentale, ce qui peut être dû à des imperfections du monolithe comme des microfissures qui ne sont pas prises en comptes dans le modèle. Même si elles n'ont pas été observées au MEB et que les monolithes sont sélectionnés avec soin, la présence possible de microfissures ne peut être totalement exclue. Une autre explication porte sur le coefficient de dispersion issu des mesures de DTS réalisées sur les monolithes avant fonctionnalisation. La tortuosité du monolithe est prise en compte mais est probablement sous-estimée par rapport au monolithe fonctionnalisé utilisé pour les essais de décontamination.



**Figure 84 : Modélisation du transport réactif d’une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  ( $[\text{Cs}^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Un modèle idéal considérant une diffusion immédiate dans les agrégats et le squelette est indiqué pour comparaison.**

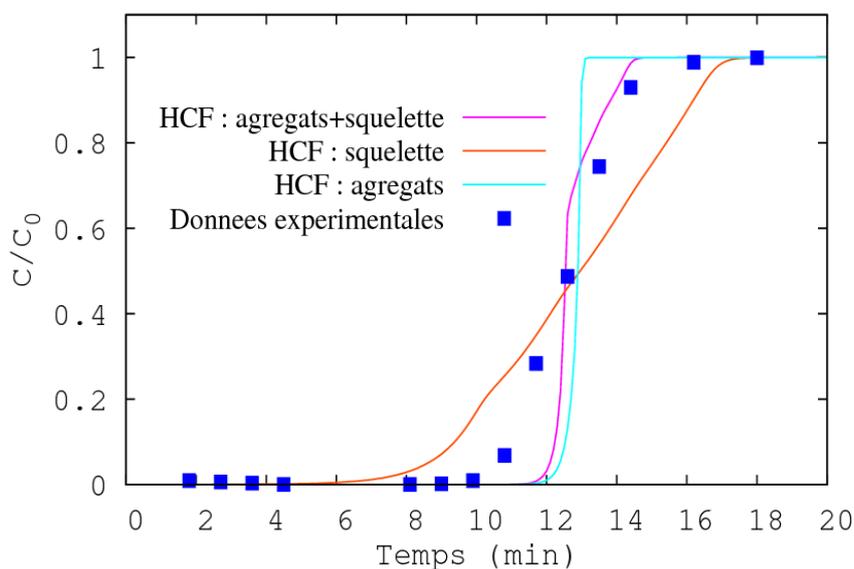


**Figure 85 : Modélisation du transport réactif du césium dans HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  à  $t = 6 \text{ min}$  : (a) concentration en césium en solution; (b) concentration en césium sorbé (normalisé par  $\text{dm}^3$  de milieu poreux).**

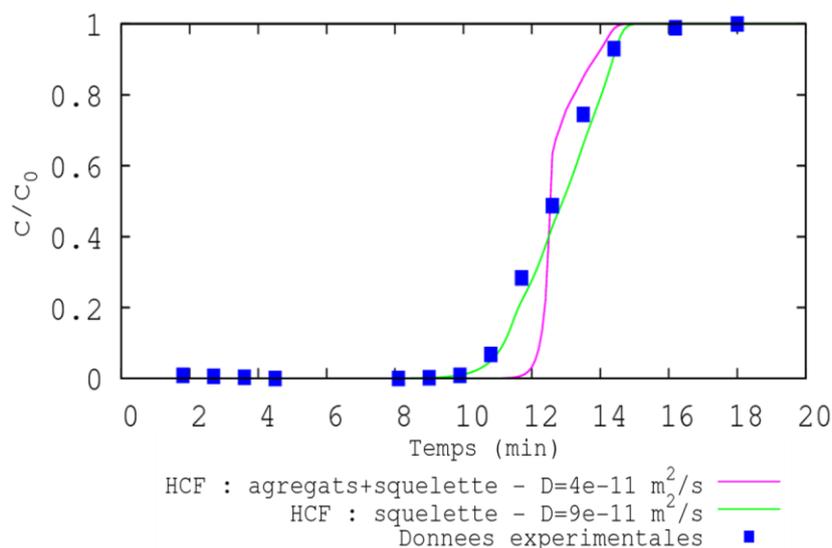
### 4.3. Étude de sensibilité du modèle

La modélisation du transport réactif a été utilisée pour étudier la sensibilité du modèle à des variations de paramètres pour la simulation de la courbe de percée à  $8 \text{ m.h}^{-1}$ . Plusieurs modifications de la répartition des HCF dans les agrégats et le squelette ont été simulées. Les distributions alternatives ont été de considérer l’intégralité des HCF dans une seule zone, soit dans les agrégats, soit dans le squelette.

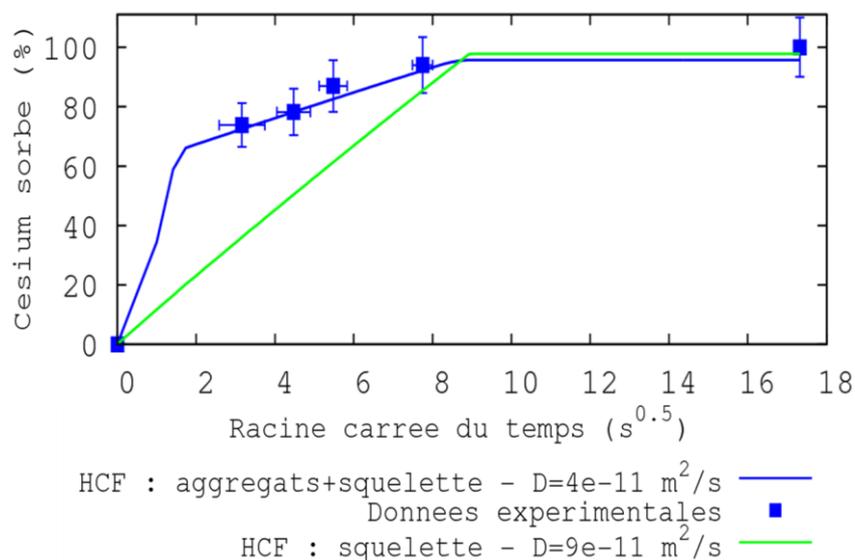
La Figure 86 présente les résultats des percées modélisées à différentes répartitions en HCF et les données expérimentales. Le coefficient de diffusion reste inchangé pour chaque zone ( $D_p = 4.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  dans les agrégats et  $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  dans le squelette). Considérer l'intégralité des HCF dans les agrégats conduit à une courbe de percée raide symétrique trop proche de l'idéalité pour représenter la réalité expérimentale. A l'inverse, positionner l'intégralité des HCF dans le squelette mène à une fuite très précoce, environ 4 min avant la fuite expérimentale ainsi qu'à une percée en pente douce étalée dans le temps très peu représentative du système. Cependant, la Figure 87 montre que lorsque le coefficient de diffusion dans le squelette est augmenté à  $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , en conservant l'intégralité des HCF dans cette zone, la courbe de percée associée donne une excellente représentation de l'expérience. Cependant, en plus de ne pas tenir compte des observations MEB, la modélisation de la cinétique en considérant les HCF dans le squelette avec ce dernier coefficient de diffusion ne correspond alors plus à la cinétique expérimentale (Figure 88). Or la modélisation de la cinétique, où seule une particule est considérée, est plus à même de correspondre au résultat expérimental que la modélisation de la courbe de percée qui nécessite davantage de simplifications pour aboutir au modèle d'un canal linéaire.



**Figure 86 : Modélisation du transport réactif d'une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  ; ligne rose : distribution des HCF dans les agrégats ( $0,6 \times Q_{\text{max}}$ ) et dans le squelette ( $0,4 \times Q_{\text{max}}$ ); ligne rouge : HCF localisés seulement dans le squelette ( $Q_{\text{max}}$ ) ; ligne cyan : HCF localisés seulement dans les agrégats ( $Q_{\text{max}}$ ).**



**Figure 87 : Modélisation du transport réactif d'une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  ; ligne rose : distribution des HCF dans les agrégats ( $0,6 \times Q_{\text{max}}$ ) et dans le squelette ( $0,4 \times Q_{\text{max}}$ ) dont le coefficient de dispersion vaut  $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ; ligne verte : distribution des HCF seulement dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut  $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .**



**Figure 88 : Modélisation de la cinétique de sorption du césium dans l'eau d'Évian avec HCF@MonoSil-poudre ( $C_0 = 3,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; ligne bleue : distribution des HCF dans les agrégats et dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut  $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ; ligne verte : distribution des HCF seulement dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut  $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .**

#### 4.4. Courbes de percées à faible concentration à $8 \text{ m.h}^{-1}$

Dans le but de s'approcher des paramètres des effluents réels, une courbe de percée en inactif à faible concentration ( $[^{133}\text{Cs}^+]_0 = 7,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été effectuée à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$ . Les analyses du césium résiduel ont été effectuées par ICP-MS par le LMAC au CEA Marcoule. Un prélèvement est effectué toute les 40 min. La courbe de percée est donnée

Figure 89, en fonction du volume de lit, égal à 1,89 mL. Un problème du collecteur de fraction a nécessité d'effectuer les prélèvements manuellement. La percée a donc été arrêtée en fin de première journée après l'élution d'un volume total de 4,2 L. La manipulation a été relancée à J+2, après 38 h d'arrêt.

Le volume de rétention théorique  $V_{R,théo}$  a été estimé à 2,3 L, soit  $1,2 \cdot 10^3$  volumes de lit, ce qui est une estimation correcte du résultat expérimental de 1449 volumes de lit (Figure 89).

Le premier point (320 mL, 40 min) montre le passage d'une faible quantité de césium ( $C/C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ) qui peut être expliqué par un relargage de particules d'HCF mal fixées au support. Les points suivants, et jusqu'à un volume compris entre  $1,3 \text{ L} < V < 1,6 \text{ L}$ , la concentration en césium est en dessous des limites de détection ( $[Cs^+] < 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le césium perce ensuite progressivement pour atteindre  $C/C_0 = 0,9$  après 3,8 L (soit 2000 volumes de lit). L'arrêt de 38 h montre que la colonne est alors presque saturée puisque le point 320 mL après la reprise est équivalent, aux incertitudes près, au point avant l'arrêt. Il est cependant probable que dans cet intervalle non mesuré, la concentration en sortie soit inférieure comme évoqué par les pointillés roses et observé pour le T-35, un adsorbant commercial de K/Ni-HCF sur un support de  $Zr(OH)_4$  [37]. Mais la diffusion beaucoup plus rapide dans le HCF@MonoSil limite considérablement ce phénomène. La valeur  $C/C_0$  atteint la valeur de 1 vers 4000 volumes de lit à l'issue d'une augmentation en pente douce.

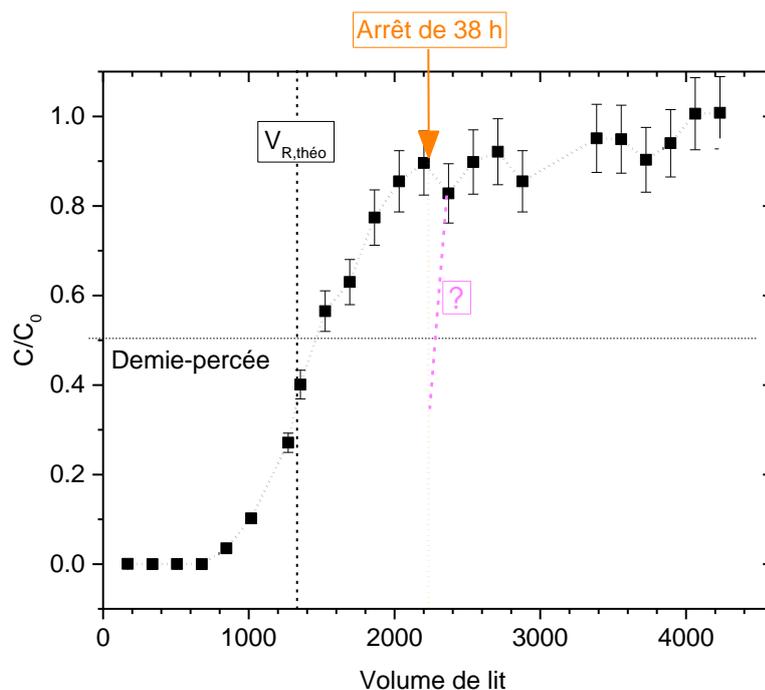
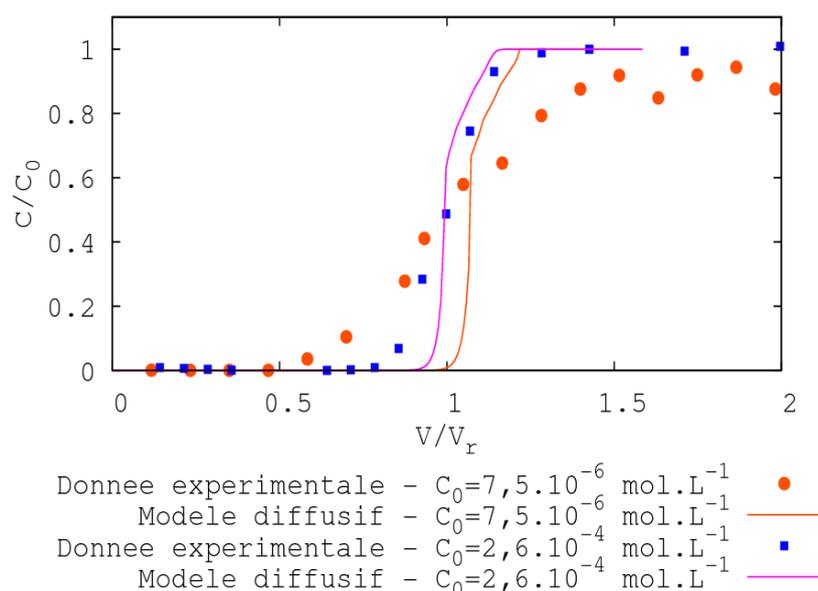


Figure 89 : Courbe de percée du césium en inactif à faible concentration avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  ( $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Cette percée a été modélisée avec le même modèle diffusif que celui présenté pour la percée précédemment modélisée (§ 4.2), en changeant uniquement la concentration d'injection. Le résultat est comparé à la courbe de percée expérimentale ainsi qu'aux données présentées auparavant, normalisées par le volume de demie percée expérimental (Figure 90). Les deux courbes de modélisation à  $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  présentent exactement la même forme après normalisation, alors que la courbe expérimentale à la plus faible concentration est significativement plus étalée. Le modèle n'est donc pas représentatif de cet essai. Compte tenu de l'expérience acquise dans la sélection des colonnes utilisés pour les essais de percée, il est peu vraisemblable qu'un défaut du matériau, conduisant à un étalement de cette ampleur, n'ait pas été détecté. Un autre phénomène semble intervenir lorsque la concentration diminue.



**Figure 90 : Comparaison de courbes de percées du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  à deux concentrations en inactif ;  $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  : point expérimentaux (rond orange) et modèle HYTEC (courbe orange) ;  $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  : point expérimentaux (carré bleu) et modèle HYTEC (courbe violette).**

**Tableau 17 : Données estimées des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium en inactif à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  et valeurs expérimentales.**

	m (g)	$K_d$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	$V_{R, \text{théo}}$ (mL)	$Q_{\text{bed}}$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$V_{R, \text{exp}}$ (mL)	$K_{d, \text{exp}}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	BE (%)
HCF@MonoSil $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	0,477	4700	2300	$4,59 \cdot 10^{-5}$	2738	6120	78,9
HCF@MonoSil $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	0,518	210	109	$5,17 \cdot 10^{-5}$	101	194	90,8

Le calcul du nombre de Biot de transfert de masse (Cf. Chapitre II, § 2.3.3) à  $8 \text{ m.h}^{-1}$  aboutit à la valeur  $B_{i,m} = 15$ , valeur bien supérieure à 1 qui indique que la résistance à la diffusion externe est négligeable devant la résistance à la diffusion interne. La diffusion interne reste limitante à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  mais la diffusion dans la couche limite gagne en importance puisque le nombre de Biot vaut alors 7,6. Le détail des calculs est indiqué en Annexe 6. A noter qu'à une vitesse donnée, le nombre de Biot de transfert de masse pour les monolithes est inférieur à celui pour des lits particuliers en raison de la taille des grains entraînant une limitation accrue de la diffusion interne. D'après ces calculs, l'absence de prise en compte du transfert diffusif externe par le modèle HYTEC a un impact négligeable sur le résultat de la modélisation.

Il a été montré que chaque type de matériaux hiérarchiques possède des propriétés propres qui influent significativement sur l'adsorption et le transport [148]. Ceci les rend donc uniques et complexifie leur modélisation en raison de la dépendance forte entre les phénomènes de transport aux différentes échelles, là où les modèles considèrent le plus souvent un comportement dans une porosité donnée indépendant du fluide dans une autre porosité [149], ce qui est le cas avec le modèle HYTEC. B. Coasne a noté que si l'adsorption dans les matériaux hiérarchiques était relativement bien comprise, le transport restait encore à élucider [149]. Une hypothèse du redressement de la courbe de percée à  $8 \text{ m.h}^{-1}$  serait de considérer que l'augmentation de pression avec le débit pourrait accentuer un processus de transport advectif, en complément à la diffusion simple, en présence de mésopores traversant le squelette de part en part et non obstrués par les HCF. Cette contribution advective favoriserait la sorption du Cs. Par ailleurs, l'adsorption d'ions dans une petite porosité du matériau est susceptible de créer un frein à l'accès des autres ions. Ce phénomène a été observé pour des cations divalents sur de la silice amorphe chargée, mais les cations monovalents ne subissent pas cette limitation [150]. Des phénomènes électrostatiques peuvent également avoir lieu au niveau des charges de surface des HCF, pouvant modifier l'accès des ions aux sites de sorption en fonction la concentration, avec des effets de charges possiblement variables entre les deux populations d'HCF.

La présence d'un effet lié à la concentration jouant sur le transport ou l'adsorption, voire d'un couplage des deux phénomènes dans des matériaux à porosité hiérarchique est l'hypothèse la plus vraisemblable. Pour accentuer cet effet, il est envisageable qu'un manque de reproductibilité du greffage ait pu entraîner une répartition différente des HCF entre les agrégats et le squelette, voire la formation d'HCF plus compacts avec une accessibilité moindre. Le fait qu'aucun impact de la concentration sur la sorption du césium n'ait été observé dans les essais de cinétique peut s'expliquer par les conditions très différentes entre le système statique, où la solution est en large excès par rapport au solide ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) avec une large surface de contact développée par le matériau broyé d'une part, et où la solution est renouvelée par l'agitation mécanique d'autre part. A l'inverse, dans la sorption en système dynamique, le liquide est en défaut et seul le flux imposé contribue au renouvellement du liquide. Dans ce dernier cas, le

système est donc plus autonome, avec un impact possible de la porosité hiérarchique sur l'adsorption et le transport.

Par ailleurs, une estimation du temps nécessaire à la réalisation d'une courbe de percée à une concentration trace avec du césium radioactif a été réalisée. Les résultats sont indiqués en Annexe 9.2. En se plaçant à une concentration initiale correspondant à la concentration maximale à laquelle le plateau de  $K_d$  est vérifié (Figure 73), soit environ  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>, le volume de rétention théorique est estimé à 105 L d'effluent, correspondant à 7,1 jours de temps de percée à une vitesse de Darcy de 8 m.h<sup>-1</sup>. En raison d'une part de la complexité de mise en place d'un tel essai avec des risques liés au matériau et à la durée de l'expérience, et d'autre part de son coût, la percée en milieu radioactif n'a pas été réalisée. De la même façon la simulation de cette percée avec HYTEC demanderait des temps de calculs très long, supérieur à un mois à une concentration de  $10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup>.

## 5. Comparaison du monolithe et de garnissage particulaire

### 5.1. Matériaux étudiés

Une étude complète des propriétés hydrodynamiques et des propriétés de sorption a été menée sur deux matériaux particulaires composés de grains de silice fonctionnalisés au Cu-HCF. Le premier support se compose de grains de monolithe broyé et tamisés entre 300  $\mu$ m et 500  $\mu$ m, nommé après fonctionnalisation HCF@MonoSil-grain. Le réseau macroporeux de ce support est visible sur le cliché MEB (Figure 91a). Le second se compose de grains de silica gel mésoporeux ( $\varnothing = 15$  nm) commercialisé par Sigma-Aldrich. Leur taille est comprise entre 250  $\mu$ m et 500  $\mu$ m (Figure 91b), nommé après fonctionnalisation HCF@Silica-gel.

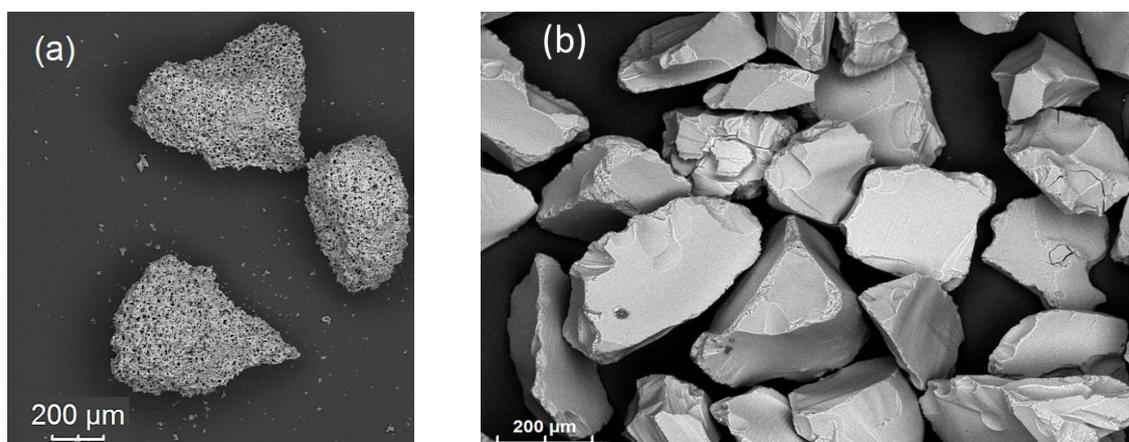


Figure 91 : Clichés MEB des deux supports granulaires avant fonctionnalisation aux Cu-HCF : (a) particules de monolithe de silice (MonoSil-grain ; 300-500  $\mu$ m) ; (b) silica gel commercial (250-500  $\mu$ m).

Le processus de fonctionnalisation des HCF sur ces matériaux est identique à celui appliqué pour obtenir HCF@MonoSil, décrit en Annexe 4.2.

Enfin d'autres échangeurs ioniques commerciaux ont été comparés aux matériaux synthétisés lors d'un essai de courbe de percée :

- une chabazite (taille de grains : 300-500  $\mu\text{m}$ ) distribuée par la société CTI représentant la famille des zéolites,
- l'UOP IONSIV R9120 (taille des billes : 500-800  $\mu\text{m}$ ), un silicotitanate distribué par la société UOP,
- le T-35 (taille de grains : 300-500  $\mu\text{m}$ ) qui est un composé d'un HCF mixte K/Ni imprégné sur une matrice de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  distribué par la société Termoxid.

## **5.2. Comparaison des propriétés hydrodynamiques**

### **5.2.1. Pertes de charge**

Les pertes de charge des trois colonnes fonctionnalisées avec les Cu-HCF (HCF@MonoSil, HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel) varient linéairement avec la vitesse de Darcy (Figure 92). Les conditions d'écoulement laminaire permanent sont vérifiées sur la gamme de vitesse considérée et la loi de Darcy s'applique. Les pertes de charge dans HCF@MonoSil sont significativement plus élevées que celles des deux garnissages particuliers HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel. Cela s'explique par la taille des espaces inter grains libres à l'écoulement plus élevée que la macroporosité du monolithe car directement liée à la taille des grains. Les valeurs de pertes de charge sont d'ailleurs proches quelle que soit la vitesse pour les deux garnissages particuliers. A noter qu'avec une distribution de taille de particules légèrement plus petite pour HCF@Silica-gel (250-500  $\mu\text{m}$ ) que pour HCF@MonoSil-grain (300-500  $\mu\text{m}$ ), des pertes de charge plus importantes seraient obtenues pour HCF@Silica-gel si seul l'écoulement intra-grain était considéré. Le résultat inverse indique que la macroporosité intra grain de HCF@MonoSil-grain contribue au transport advectif.

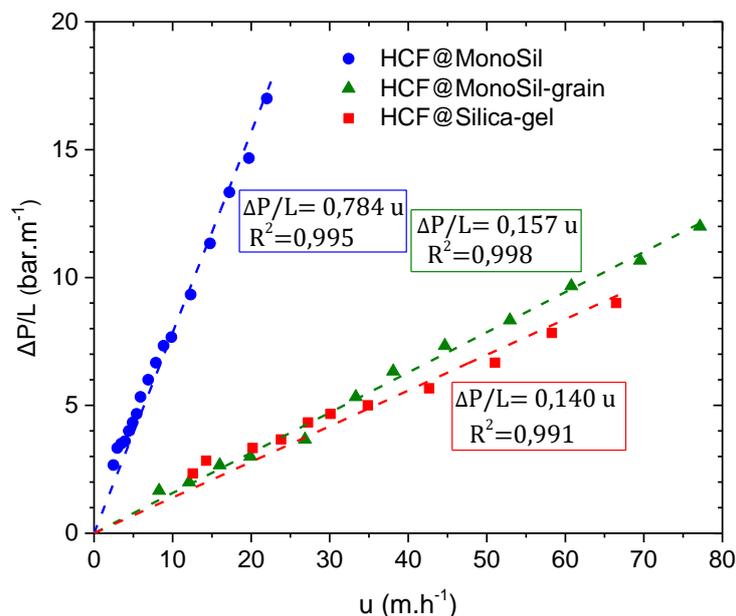


Figure 92 : Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour HCF@MonoSil (bleu), HCF@MonoSil-grain (vert) et HCF@Silica-gel (rouge).

Les perméabilités intrinsèques  $k$  sont déduites des pertes de charge par application de la loi de Darcy (II - 4). La perméabilité est déduite du tracé des perméabilités en fonction de la vitesse de Darcy (Figure 93). Tout comme pour la détermination de la perméabilité du MonoSil en début de chapitre, les valeurs obtenues aux plus faibles vitesses sont écartées en raison des incertitudes liées aux mesures. Le Tableau 18 récapitule les valeurs de perméabilité et de conductivité hydraulique.

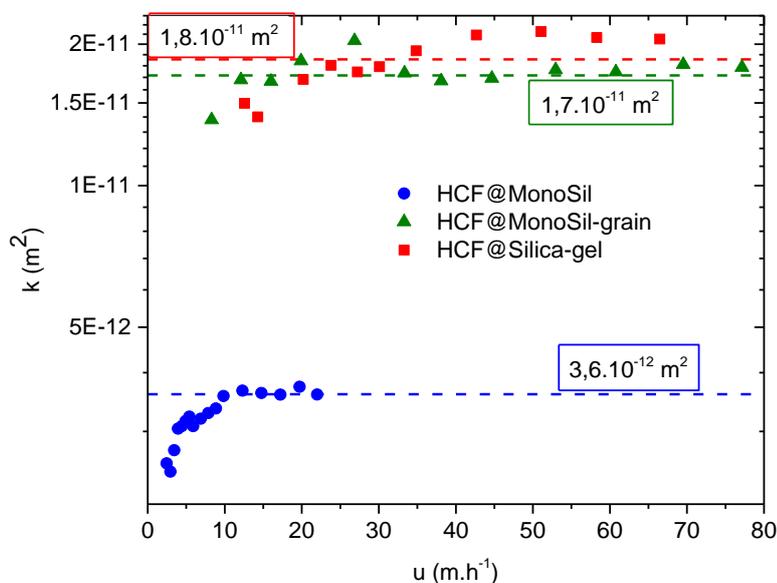


Figure 93 : Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy pour HCF@MonoSil (bleu), les garnissages particuliers HCF@MonoSil-grain (vert) et HCF@Silica-gel (rouge) ; la valeur retenue est encadrée.

**Tableau 18 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour HCF@MonoSil et les garnissages particulaires HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel.**

	k (m <sup>2</sup> )	K (m.s <sup>-1</sup> )
HCF@MonoSil	3,6.10 <sup>-12</sup>	3,5.10 <sup>-5</sup>
HCF@MonoSil-grain	1,7.10 <sup>-11</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>
HCF@Silica-gel	1,8.10 <sup>-11</sup>	1,8.10 <sup>-4</sup>

### 5.2.2. Distribution des temps de séjour

La Figure 94 compare les DTS des trois garnissages de silice (MonoSil, MonoSil-grain et le silica gel), normalisées par la fonction  $E(t)$  et tracées en fonction du temps réduit  $t_R = \frac{t}{\tau}$ . Les paramètres issus des expériences et calculés à partir du modèle à dispersion axiale sont indiqués Tableau 19. Dans chacun des cas, le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  est légèrement inférieur au temps de passage  $\tau$ . Ces écarts d'environ 10 % peuvent vraisemblablement s'expliquer par un retard du signal expérimental en raison de la diffusion dans la mésoporosité de squelette du monolithe ou des particules qui ne sont pas considérées dans le modèle à dispersion axiale. Cependant, ces différences ont été considérées comme négligeables et  $\bar{t}_s$  a été assimilé à  $\tau$ . Le nombre de Péclet varie de 17 pour le Silica gel à 27 pour le MonoSil, indiquant que l'advection prédomine sur la dispersion. La dispersivité liée au circuit, obtenue par la DTS d'un blanc sans colonne, a été évaluée à  $1.10^{-4}$  m (Cf. § 3.2). Cette valeur a été prise en compte dans le calcul des dispersivités, qui s'échelonnent de  $6.10^{-4}$  m pour MonoSil à  $9,5.10^{-4}$  m pour le garnissage de silica gel. Le critère de Péclet et la dispersivité axiale indiquent chacun un écoulement moins dispersif dans le monolithe. A l'inverse, le silica gel est le garnissage le plus dispersif, probablement en raison des irrégularités des particules ou de leur empilement. Le MonoSil-grain se situe entre ces deux précédents types de garnissages.

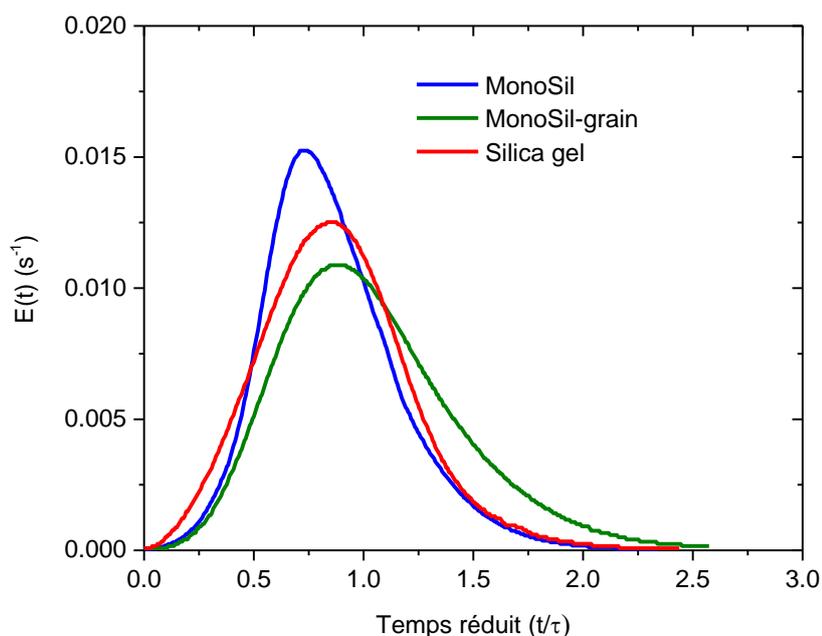


Figure 94 : DTS du MonoSil (bleu), du garnissage de MonoSil-grain (vert) et du garnissage de silica gel (rouge) à une vitesse de Darcy de  $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ .

Tableau 19 : Jeu de données déterminé pour les trois garnissages expérimentalement ( $\tau$ ), par les moments de la DTS ( $\bar{t}_s$ ) et par l'application du modèle à dispersion axiale aux courbes de DTS ( $Pe$ ,  $D$ ,  $\alpha$ ).

	$\bar{t}_s$ (s)	$\tau$ (s)	$Pe$	$D$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$ (m)
MonoSil	83	97	27	$2,3.10^{-7}$	$6.10^{-4}$
MonoSil-grain	100	118	19	$3,2.10^{-7}$	$8,5.10^{-4}$
Silica gel	85	94	17	$3,6.10^{-7}$	$9,5.10^{-4}$

### 5.3. Comparaison des propriétés de sorption

#### 5.3.1. Matériaux fonctionnalisés aux hexacyanoferrates de cuivre

- **Cinétiques**

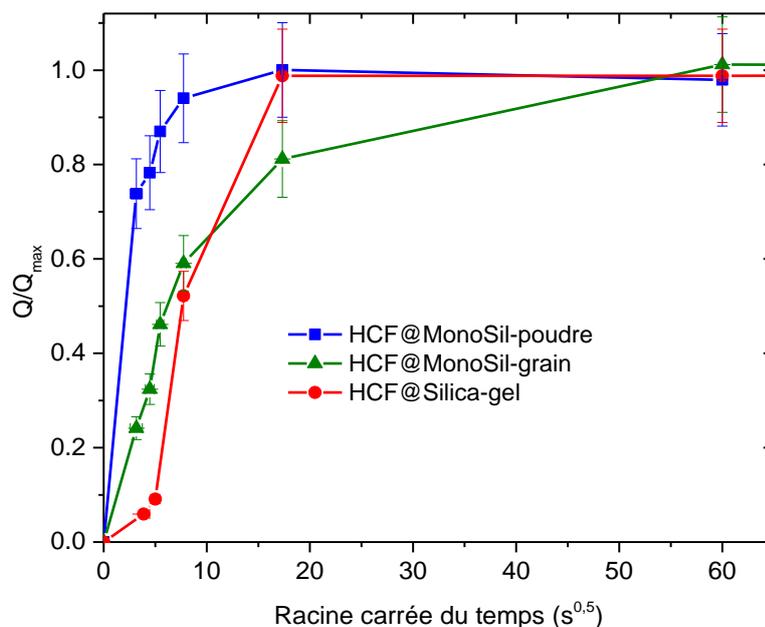
Des cinétiques en batch sont effectuées avec les trois matériaux fonctionnalisés au Cu-HCF, HCF@MonoSil-poudre, HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel. La quantité de césium sorbée est normalisée avec la quantité de césium sorbé après 24 h, puis tracée en fonction de la racine carrée du temps (Figure 95). Une sorption rapide de césium est observée pour les trois matériaux fonctionnalisés au Cu-HCF. Le Tableau 20 compare les données numériques obtenues à partir des cinétiques : le temps mis pour atteindre l'équilibre, la capacité maximale à l'équilibre  $Q_{\max}$ , le temps auquel la quantité sorbée est égale à la moitié de la capacité maximale  $t_{Q_{\max}/2}$  et la capacité de sorption après 60 s  $Q_{60s}$ . HCF@MonoSil-poudre

s'avère être le matériau le plus rapide à sorber le césium. Le broyage pour l'obtention de la poudre (taille de grain < 20 µm) conduit à une élimination totale de la macroporosité (10 µm). Le césium est ainsi en contact immédiat avec les agrégats de HCF et la surface du squelette mésoporeux. La saturation du HCF@Silica-gel et du HCF@MonoSil-poudre est atteinte plus rapidement que HCF@MonoSil-grain. Pour ce dernier, la répartition des HCF est identique, mais la présence des macropores conduit à un chemin de diffusion plus long au travers des macropores pour atteindre une première population d'HCF, puis du squelette pour atteindre la seconde. La fraction d'HCF situés sur les bords des grains explique la première partie raide de la courbe. Dans le cas de HCF@Silica-gel, le césium doit tout d'abord diffuser à l'intérieur de grains mésoporeux où tous les HCF sont localisés. En conséquence, la cinétique initiale est plus lente que dans les matériaux monolithiques. Aux temps plus longs, la diffusion se révèle plus rapide dans HCF@Silica-gel que dans HCF@MonoSil-grain.

**Tableau 20 : Données extraites des cinétiques de sorption du césium Figure 95.**

	Temps d'équilibre (s)	$Q_{\max}$ (mol.g <sup>-1</sup> )	$t_{Q_{\max}/2}^{(1)}$ (s)	$Q_{60s}^{(2)}$ (mol.g <sup>-1</sup> ) [% $Q_{\max}$ ]
HCF@MonoSil-poudre	60 < t < 300	$5,6 \cdot 10^{-5}$	3,2	$5,4 \cdot 10^{-5}$ [94]
HCF@MonoSil-grain	300 < t < 3600	$5,6 \cdot 10^{-5}$	37	$3,3 \cdot 10^{-5}$ [59]
HCF@Silica-gel	60 < t < 300	$1,9 \cdot 10^{-4}$	53	$9,9 \cdot 10^{-5}$ [52]

<sup>(1)</sup> Temps auquel  $Q/Q_{\max} = 0,5$  ; <sup>(2)</sup> capacité de sorption à  $t = 60$  s.



**Figure 95 : Cinétique de sorption du césium pour HCF@MonoSil-poudre (< 20 µm, carré bleu), HCF@MonoSil-grain (300-500 µm, triangles vert) et HCF@Silica-gel (250-500 µm, rond rouge) dans l'eau d'Évian dopée au césium ( $[Cs^+]_i = 3,9 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>).**

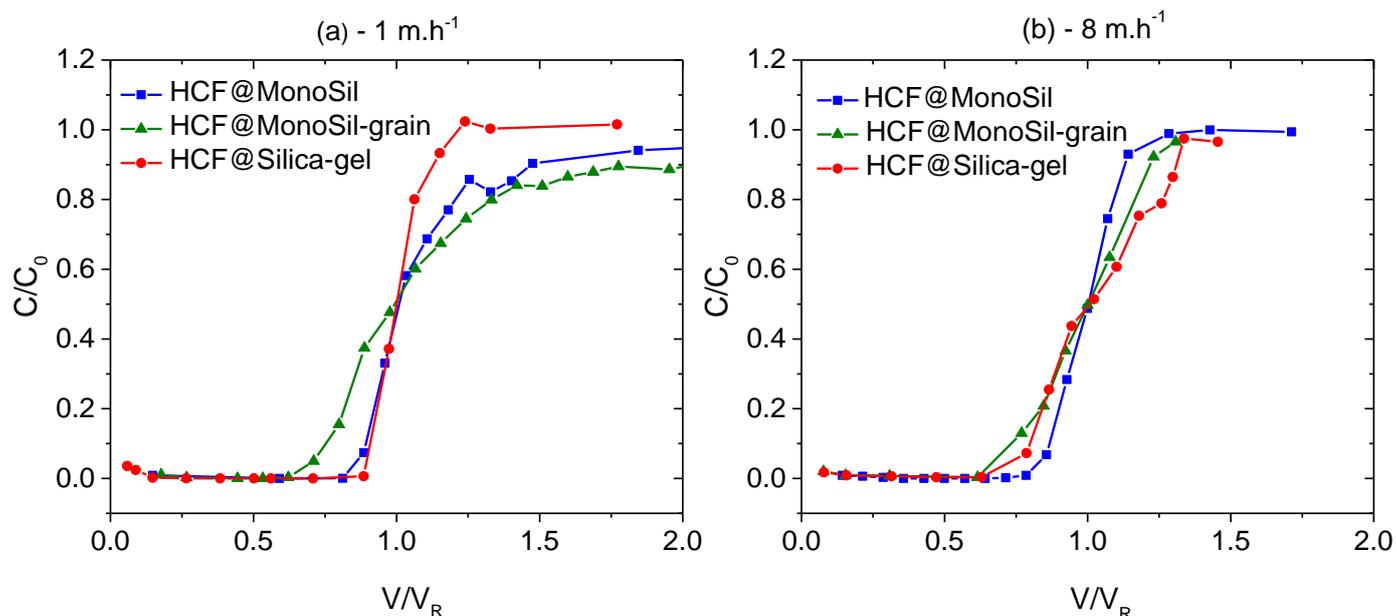
Ces résultats illustrent le rôle important de la structure poreuse sur la cinétique de sorption, comme prédit récemment dans un modèle de champ de phase [145]. Une étude précédente sur des HCF fonctionnalisés sur du silica-gel similaire a également montré une sorption de 90 % du césium en moins de 5 min [43]. Toujours dans ce même ordre de grandeur, la cinétique de NaCu-HCF sur des particules nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a abouti à 97.5 % de césium sorbé en moins de 2 min [151]. A l’opposé, des cinétiques beaucoup plus lentes ont été obtenues pour un Ni-HCF sur un support dense de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  avec une sorption qui atteint 85 % en 4 jours [28].

- **Courbes de percée**

Les courbes de percées du césium en inactif ont été déterminées pour les trois matériaux en colonne à deux vitesses de Darcy :  $1 \text{ m.h}^{-1}$  (Figure 96a) [4] et  $8 \text{ m.h}^{-1}$  (Figure 96b) [3]. Le Tableau 21 récapitule les données issues de ces courbes. Les masses de sorbant diffèrent d’une colonne à l’autre, la taille de la colonne est le paramètre conservé constant quel que soit le garnissage. Les valeurs de  $K_d$  sont proportionnelles à la capacité de sorption de chaque colonne ( $K_d = Q_{\text{bed}}/C_{\text{inlet}}$ ), qui dépend de la quantité de HCF fixés durant l’étape de fonctionnalisation en dynamique. Une quantité plus élevée de HCF explique le  $K_d = 496 \text{ mL.g}^{-1}$  obtenu pour HCF@MonoSil-grain. HCF@Silica-gel à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  présente la courbe de percée la plus raide et le meilleur BE égal à 96 %. A cette vitesse, la courbe de percée de HCF@MonoSil est raide à la percée, puis la sorption devient moins efficace ce qui conduit à un plus faible BE (91 %). La forme de la seconde moitié de percée ( $V/V_R > 1$ ) pourrait être due à l’existence de zones moins accessibles comme une obstruction des mésopores par les HCF où l’agrégation des HCF entrave l’efficacité du transfert de masse dans le monolithe. Pour ce matériau, l’augmentation de la vitesse de Darcy à  $8 \text{ m.h}^{-1}$  conduit à une percée très raide avec une faible perte d’efficacité par rapport à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  puisque le BE se maintient à 90,8 %. En comparaison, le BE de HCF@Silica-gel chute à 83,3 %, aussi bas que le BE de HCF@MonoSil-grain qui ne change que très peu à 83 % aux deux vitesses étudiées.

Les deux matériaux monolithiques sont peu affectés par l’augmentation de la vitesse, tandis que l’efficacité de HCF@Silica-gel décroît significativement. Ce résultat peut s’expliquer par une augmentation de pression qui conduit à une meilleure répartition du flux dans le réseau macroporeux où des agrégats de HCF sont accessibles facilement en surface du squelette. Il a d’ailleurs été montré que la vitesse du liquide a un impact significatif sur la distribution du flux dans les canaux de monolithes, où une augmentation du débit conduit à un écoulement plus homogène [152]. Avec deux macroporosités distinctes, l’écoulement dans la colonne HCF@MonoSil-grain est favorisé dans l’espace inter grain à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  ( $\Delta P/L \approx 0,16 \text{ bar.m}^{-1}$ , évalué avant fonctionnalisation), tandis que l’augmentation de pression avec le débit à  $8 \text{ m.h}^{-1}$  ( $\Delta P/L = 1,7 \text{ bar.m}^{-1}$ , évalué avant fonctionnalisation) conduit à une

meilleure pénétration dans la macroporosité intra grain. Ces résultats restent cependant à nuancer par les incertitudes liées aux matériaux qui diffèrent à chaque essai.



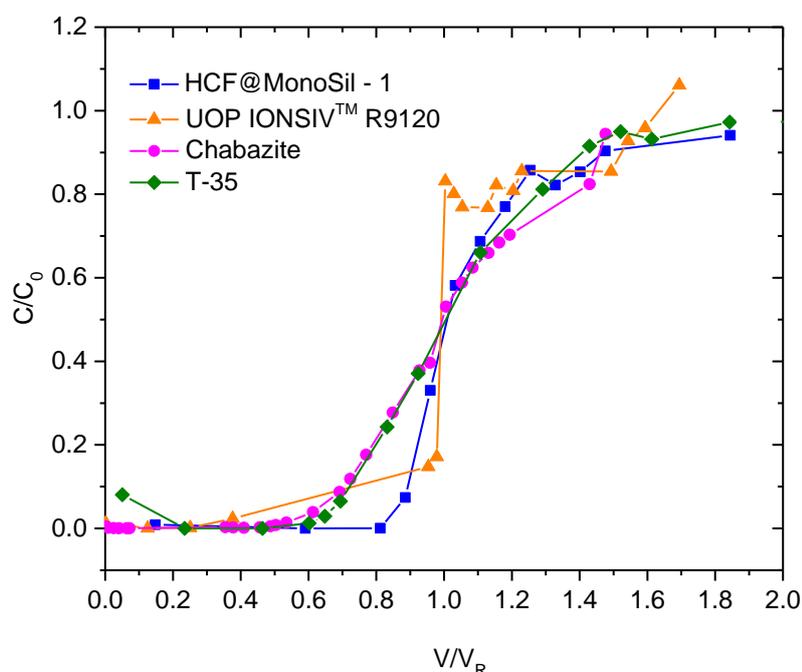
**Figure 96** : Comparaison des courbes de percée du césium normalisées dans l'eau d'Évian dopée au césium ( $[Cs^+]_0 = 2,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) obtenue avec HCF@MonoSil (carré bleu), un garnissage de HCF@MonoSil-grain (triangle vert) et un garnissage de HCF@Silica-gel (rond rouge) ; (a) à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$  [4]; (b) à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$  [3].

**Tableau 21** : Synthèse des données des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium **Figure 96** ( $[Cs^+]_0 = 2,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

	m (g)	$Q_{bed}$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$V_{R,exp}$ (mL)	$K_{d,exp}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	BE (%)	
1 $\text{m.h}^{-1}$	HCF@MonoSil -1	0,527	$4,91.10^{-5}$	104	196	91
	HCF@MonoSil-grain	0,424	$4,83.10^{-5}$	87	194	83
	HCF@Silica-gel	1,178	$5,93.10^{-5}$	305	259	96
8 $\text{m.h}^{-1}$	HCF@MonoSil	0,518	$5,17.10^{-5}$	100	194	90,8
	HCF@MonoSil-grain	0,348	$1,29.10^{-4}$	1	496	83,4
	HCF@Silica-gel	1,050	$4,51.10^{-5}$	178	169	83,3

### 5.3.2. Comparaison des courbes de percées de différentes familles d'échangeurs minéraux

La colonne HCF@MonoSil est comparée sur un essai de courbe de percée à des colonnes de dimensions identiques contenant des garnissages particuliers d'autres échangeurs minéraux : une zéolite (chabazite), un silicotitanate (UOP IONSIV™ 9120), et un K/Ni-HCF (T-35). Les essais sont effectués à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$ . Les capacités des échangeurs variant significativement, les courbes de percées sont normalisées par leur volume de rétention  $V_R$  (Figure 97). Le Tableau 22 récapitule les données issues de ces courbes.



**Figure 97 :** Comparaison des courbes de percée du césium normalisées dans l'eau d'Évian dopée au césium ( $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) obtenue à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$  pour HCF@MonoSil (carré bleu), des garnissages particuliers d'UOP IONSIV™ R9120 (500-800  $\mu\text{m}$ , triangle orange), de chabazite (300-500  $\mu\text{m}$ , rond rose), de T-35 (300-500  $\mu\text{m}$ , diamant vert).

Pour le T-35, le volume de rétention théorique  $V_{R,\text{théo}}$  a pu être déterminé grâce à des travaux antérieurs effectués avec une matrice  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  qui ont démontré la régression linéaire suivante :  $\log(K_{d,Cs}) = -0,860 \log([Cs^+]_{\text{eq}}) - 0,132$  [37]. Soit à la concentration initiale  $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $K_d = 864 \text{ mL.g}^{-1}$ . Avec l'équation IV - 2, il résulte :  $V_{R,\text{théo}} = 1678 \text{ mL}$ . Malgré une matrice différente l'ordre de grandeur reste très bon puisque  $V_{R,\text{exp}} = 1509 \text{ mL}$ . Le T-35 se distingue par un relargage de HCF conséquent en début de courbe conduisant à un  $C/C_0$  proche de 0,1. Sa percée peu raide, observée également avec une colonne de taille différente ( $L = 5 \text{ cm}$  ;  $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ) [37], conduit à un faible BE (76 %). Une limitation diffusionnelle dans les billes faiblement poreuses est à l'origine de l'étalement de la percée et d'une cinétique de sorption lente où plusieurs jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique [28]. La chabazite présente une percée assez similaire

(BE = 80 %), hormis le relargage initial absent, montrant de la même façon que pour le T-35 une diffusion lente dans cette zéolithe.

L'UOP IONSIV™ 9120 présente un bon BE (87 %) mais une fuite précoce du césium à  $V/V_R = 0,3$ , expliqué notamment par un plus grand diamètre des billes qui entraîne une profondeur de diffusion plus importante, ainsi qu'une augmentation de la taille de la porosité inter grain. La percée s'effectue en deux temps, tout d'abord avec un front raide de  $C/C_0 = 0,15$  à  $C/C_0 = 0,8$  puis une seconde montée pour atteindre  $C/C_0 = 1$ , qui pourraient correspondre aux deux sites de sorption distincts des silicotitanate (Cf. Chapitre I, § 2).

HCF@MonoSil-1 possède le meilleur BE (91 %) et le point de percée le plus tardif à  $V/V_R = 0,8$  qui font de ce matériau le plus efficace avant  $V_R$ . Passé ce point, la « queue » de la percée due à la diffusion se rapproche du T-35 et de la chabazite.

**Tableau 22 : Synthèse des données des courbes de percées du césium à  $1 \text{ m.h}^{-1}$  dans l'eau d'Évian dopée au césium Figure 97 ( $[\text{Cs}^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).**

	m (g)	$Q_{\text{bed}}$ ( $\text{mol.g}^{-1}$ )	$V_{R,\text{exp}}$ (mL)	$K_{d,\text{exp}}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	BE (%)
HCF@MonoSil - 1	0,527	$4,91 \cdot 10^{-5}$	104	$2,0 \cdot 10^2$	91
UOP IONSIV R9120	1,857	$7,9 \cdot 10^{-4}$	5522	$2,9 \cdot 10^3$	87
Chabazite	1,268	$9,7 \cdot 10^{-4}$	4419	$3,6 \cdot 10^3$	80
T-35	1,943	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1509	$5,6 \cdot 10^2$	76

## 6. Conclusion

Les propriétés de sorption du monolithe fonctionnalisé aux HCF dans l'eau d'Évian ont été étudiées en système statique et en dynamique. Ces résultats expérimentaux ont d'une part été modélisés avec le code de transport réactif HYTEC, et d'autre part ont été comparés à des supports particuliers.

Le monolithe fonctionnalisé aux HCF est un excellent candidat en tant qu'adsorbant minéral pour une utilisation dans un procédé de décontamination en colonne. En effet, les cinétiques de sorption ont montré que le processus d'échange d'ions était très rapide, en actif comme en inactif, intervenant majoritairement en moins d'une minute, et où l'équilibre thermodynamique est atteint en cinq minutes environ. De plus, l'isotherme de sorption a démontré sa grande affinité pour le césium avec un  $K_{d,\text{Cs}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ mL.g}^{-1}$  obtenu aux concentrations traces. Un travail sur les isothermes de sorption d'autres sorbants constitués

également de Cu-HCF sur support de silice a permis d'établir des corrélations linéaires de la capacité et du  $K_d$  avec la quantité d'HCF. L'écoulement dans le monolithe a été caractérisé par une étude de Distribution des Temps de Séjour (DTS) et des mesures de pertes de charge.

Le transfert réactif des ions césium dans l'eau d'Évian au sein du monolithe a été modélisé avec HYTEC en considérant une configuration simplifiée de la structure du squelette monolithique. Un canal rectiligne, qui prend en compte la tortuosité du squelette par l'intermédiaire d'une dispersion ajustée, échangeant avec deux zones de sorption distinctes afin de représenter au mieux les données expérimentales : en surface du canal pour représenter les agrégats de nanoparticules de HCF et dans le squelette mésoporeux dont les pores sont en partie fonctionnalisés aux HCF. Ce modèle a été utilisé pour la détermination de paramètres à partir des essais en système statique (cinétiques et isotherme) et en dynamique (DTS). Ces paramètres étant fixés, le modèle a été mis en œuvre pour la modélisation des courbes de percées. Cette approche consistant à mesurer les propriétés des colonnes pour les utiliser dans le modèle a été jugée plus pertinente qu'une modélisation empirique de la courbe de percée. Une bonne cohérence entre l'ensemble des données expérimentales et modélisées a été démontrée.

L'effet de la concentration a été étudié. La cinétique de sorption en statique est équivalente lorsque le césium est à l'état de trace. Cependant, la percée à faible concentration présente un étalement accentué qui souligne un effet non négligeable de la concentration pour ces faibles temps de contact (de l'ordre de huit secondes). Plusieurs hypothèses sont avancées, avec la présence d'effets liés au transport ou à l'adsorption dus à une interdépendance entre les différentes porosités du matériau hiérarchique, ou encore des effets électrostatiques au niveau des HCF. Les essais de répétabilité ont par ailleurs montré des variations dans le processus de greffage et dans les colonnes mais qui ne peuvent à elles seules expliquer les écarts constatés en abaissant la concentration en césium.

La comparaison du monolithe à des sorbants particuliers de la même famille a montré l'intérêt de ce support d'un point de vue de l'hydrodynamique et de la sorption puisque cette colonne est très peu impactée par l'augmentation de la vitesse d'écoulement, contrairement aux supports particuliers. La comparaison avec les courbes de percées de colonnes composées de particules commerciales d'autres échangeurs minéraux souligne également les performances du monolithe pour la décontamination du césium en colonne.

Le chapitre suivant étudie des monolithes similaires mais mis en œuvre pour le piégeage simultané du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation.



---

## **Chapitre V**

**Monolithe fonctionnalisé échangé au baryum appliqué à la décontamination simultanée du césium et du strontium**



Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre des monolithes fonctionnalisés aux HCF pour la décontamination simultanée du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation. Ces mécanismes ont été étudiés expérimentalement sur les poudres de zéolithe-Na, zéolithe-Ba, titanate-Na et titanate-Ba en absence et en présence de sulfates par C. Guévar [12], qui a démontré en batch qu'en présence de sulfates, la coprécipitation confère aux échangeurs chargés en baryum une sélectivité accrue pour le strontium vis à vis du calcium. A l'inverse, l'utilisation de billes de zéolithe conduit à des résultats inverses, expliqué notamment par un frein à la diffusion généré par la formation du précipité de sulfate de baryum en surface de la bille. La zéolithe-Na sous forme de billes a des capacités d'extraction en batch et colonne supérieures à la zéolithe-Ba, ce qui reste encore mal compris. Il est donc pertinent d'évaluer si la macroporosité d'un monolithe contenant des HCF échangés au baryum peut permettre d'obtenir une efficacité d'extraction du strontium en colonne, supérieure à l'échange d'ions seul. L'enjeu est également de mieux comprendre le couplage des réactions d'échange d'ions et de coprécipitation en statique et en dynamique afin de confirmer les processus mis en jeu, en s'appuyant sur les modélisations avec CHESS et HYTEC. Pour cela, la base de donnée de modélisation relative à l'échange d'ions a été complétée avec la détermination de coefficients de sélectivité des HCF pour les échanges  $K \leftrightarrow Ca$ ,  $K \leftrightarrow Sr$  et  $K \leftrightarrow Ba$ .

## 1. Echange d'ions

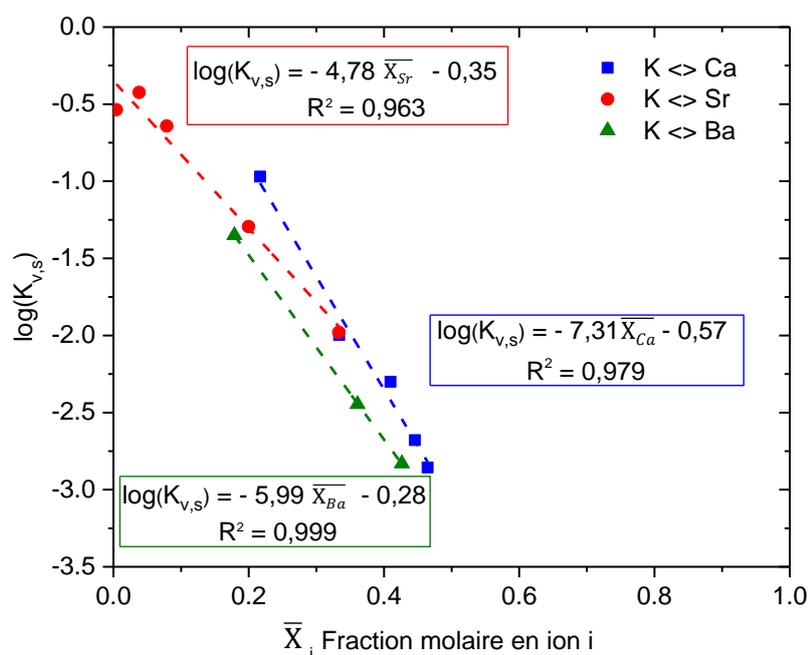
### 1.1. Détermination des coefficients de sélectivité de cations divalents

Les coefficients de sélectivité exprimés selon le formalisme de Vanselow ont été déterminés pour les échanges  $K \leftrightarrow Ba$ ,  $K \leftrightarrow Sr$  et  $K \leftrightarrow Ca$  et exprimés en fonction de la fraction molaire en ion échangé dans le solide (Figure 98). Les points expérimentaux ont été acquis en plaçant 1 g.L<sup>-1</sup> de K-HCF@MonoSil-poudre 24 h en contact d'une solution de nitrate de baryum, de strontium ou de calcium à différentes concentrations dans de l'eau ultra pure. Un blanc réalisé dans l'eau ultra pure uniquement a permis de déterminer le potassium relargué, provenant d'un excès de réactifs mal lavé et non d'un échange d'ions avec les HCF. Les protons ont également été pris en compte. Si une baisse du pH a été observée dans tous les cas, les quantités de protons mises en jeu restent faibles, inférieures à 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>, alors que les concentrations échangées en cation divalent sont supérieures à 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, excepté pour l'échange à plus faible concentration avec le strontium où 1,1.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> sont échangés.

Les coefficients d'activités de Davies de chaque ion en fonction de leur concentration ont été déterminés avec CHESS et pris en compte dans le calcul des coefficients de sélectivité (Tableau 23). La concentration en potassium en solution variant moins en raison du relargage de potassium issu de la synthèse, son coefficient d'activité a été fixé pour toutes les solutions à celui de la concentration en potassium à l'équilibre en l'absence d'échange d'ions, lors du contact avec de l'eau ultra pure, *i.e.*  $\gamma_{K^+} = 0,97$  pour  $[K^+] = 6,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Tableau 23 : Coefficients d'activité de Davies des solutions de sulfates des cations divalents en fonction de la concentration à l'équilibre.**

$[Ca^{2+}]_{eq}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$[Sr^{2+}]_{eq}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Sr^{2+}}$	$[Ba^{2+}]_{eq}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Ba^{2+}}$
$7,73 \cdot 10^{-6}$	0,84	$1,14 \cdot 10^{-8}$	0,97	$8,83 \cdot 10^{-6}$	0,84
$2,73 \cdot 10^{-4}$	0,79	$4,57 \cdot 10^{-8}$	0,92	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,72
$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,72	$3,11 \cdot 10^{-7}$	0,89	$6,02 \cdot 10^{-3}$	0,57
$4,40 \cdot 10^{-3}$	0,61	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,84		
$9,93 \cdot 10^{-3}$	0,52	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,79		



**Figure 98 : Évolution des coefficients de sélectivité de Vanselow des cations  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  déterminés dans l'eau ultra pure avec  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $K\text{-HCF@MonoSil-poudre}$ .**

Le coefficient de sélectivité de Vanselow étant fonction de la fraction molaire, les bases de données doivent prendre en compte cette évolution. Une loi de type  $\log K_{v,s} = ax + b$  ne peut actuellement pas être implémentée dans HYTEC. Ainsi, la capacité de sorption du

matériau a été divisée en dix sites, comptant pour le dixième de la capacité selon la loi indiquée Figure 98, chacun ayant son propre coefficient de sélectivité. La base de donnée associée a été nommée « base 10 sites ». Afin de réduire davantage les temps de calculs notamment pour les simulations des courbes de percées, des essais ont montré qu'il était possible de considérer une seule valeur du coefficient de sélectivité, indépendante de la fraction molaire, sans modification significative de la percée. Cette base appelée « base 1 site » a permis de réduire d'un facteur cinq le temps de calcul.

Les valeurs des coefficients de sélectivité de Vanselow des bases de données 1 site et 10 sites, ainsi que la base 10 sites développée par C. Michel sont reportées dans le Tableau 24. Les données des échanges du  $K \leftrightarrow Cs$ ,  $K \leftrightarrow Na$  et  $K \leftrightarrow H$  sont issues de la thèse de C. Michel [37] (Cf. Chapitre II, § 3.1.2). Le principal changement avec la base de C. Michel concerne les échanges du  $K \leftrightarrow Mg$  et  $K \leftrightarrow Ca$ . La valeur du coefficient de sélectivité de l'échange  $K \leftrightarrow Ca$  est plus haute que celle estimée par C. Michel en se basant sur celle de l'échange  $K \leftrightarrow Mg$ . Il est cependant judicieux de noter que des valeurs proches pour ces échanges représentent correctement les concentrations à l'équilibre entre K-HCF@MonoSil-poudre et l'eau d'Évian (Cf. § 1.2). Une hypothèse est faite sur la valeur de l'échange  $K \leftrightarrow Mg$  qui est considérée comme égale à celle de la base 1 site de l'échange  $K \leftrightarrow Ca$ .

Les données des échanges  $K \leftrightarrow Ba$  et  $K \leftrightarrow Sr$  ont été incluses dans la base de donnée 10 sites. Les valeurs des coefficients de sélectivité de la base 1 site ont été pris pour une fraction molaire moyenne en ions dans le solide, voisine de 0,4, qui se justifie par la sélectivité décroissante des ions avec la fraction molaire. Compte tenu des incertitudes venant de chaque mesure d'ion par ICP-AES et des hypothèses de calcul, les incertitudes sur les valeurs des coefficients de sélectivité sont relativement importantes. Les hypothèses principales concernent la valeur de la CEC qui a été déterminée par la valeur du potassium en solution à l'issue d'un échange à forte concentration en baryum ( $[Ba^{2+}]_i = 3,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et suppose donc un échange total  $K \leftrightarrow Ba$ . La CEC déterminée pour ces expériences vaut  $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ . Une seconde hypothèse concerne le potassium, où la fraction de potassium ayant été échangée est supposée égale au potassium total en solution retranché du potassium résiduel issu de la synthèse. Ce dernier a été déterminé par contact de K-HCF@MonoSil-poudre avec de l'eau ultra pure, supposant donc une absence d'échange d'ions. Ainsi, il est difficile de donner un ordre d'affinité entre les ions  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  dont les écarts de coefficient de sélectivité dans leurs échanges avec le potassium sont finalement faibles. Des valeurs de  $\log(K_{v,s})$  égales à -3 sont retenues pour ces trois cations divalents dans la base 1 site.

Le coefficient de sélectivité de la base 1 site pour l'échange  $K \leftrightarrow Cs$  a un impact mineur sur les résultats des modélisations des expériences en inactif en raison la plus forte affinité du

césium par rapport aux autres cations, avec des coefficients de sélectivité supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs. A l'inverse aux concentrations traces en césium, donc où les cations compétiteurs sont en concentrations très largement supérieures, la base 10 sites est à considérer. Par ailleurs, les protons ont une influence peu marquée compte tenu du pH de l'eau d'Évian (pH = 7,2).

**Tableau 24 : Échanges d'ions pris en compte dans le modèle et coefficients de sélectivité associés en formalisme de Vanselow. Le tableau indique les coefficients appliqués dans la base développée par C. Michel et ceux considérés dans les nouvelles bases 1 site et 10 sites.**

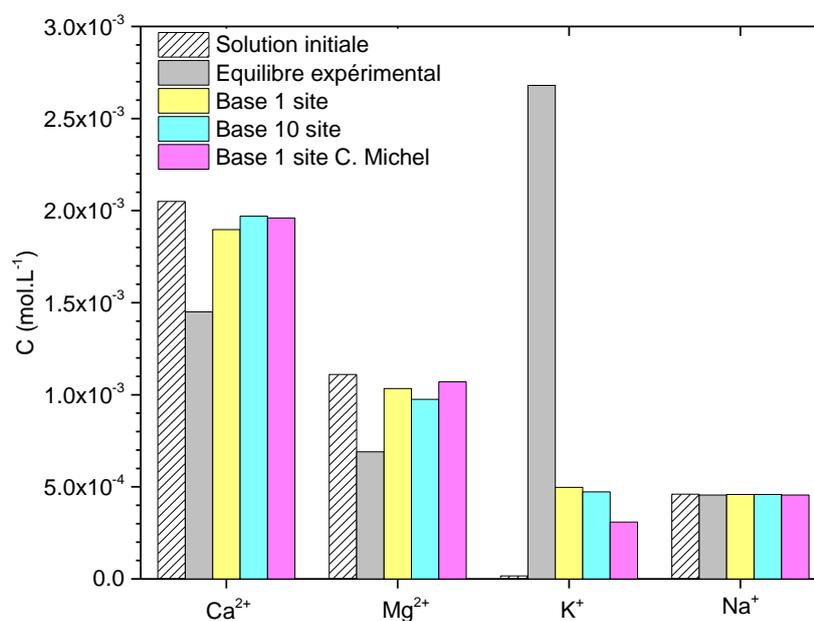
Échange	$K_{v,s}$ - base 1 site	$K_{v,s}$ - base 10 sites	$K_{v,s}$ base 10 sites C. Michel [37]
K ↔ Cs	3,7	$-3,32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3,80$	$-3,32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3,80$
K ↔ Ba	-3,0	$-5,99 \cdot \overline{X_{Ba}} - 0,28$	Non considéré
K ↔ Sr	-3,0	$-4,78 \cdot \overline{X_{Sr}} - 0,35$	Non considéré
K ↔ Ca	-3,0	$-7,31 \cdot \overline{X_{Ca}} - 0,37$	-4,5
K ↔ Mg	-3,0	-3,0	-4,5
K ↔ Na	-2,0	-2,0	-2,0
K ↔ H	1,5	1,5	1,5

## 1.2. Équilibre d'échange d'ions dans l'eau d'Évian

Les trois bases de données présentées au paragraphe précédent ont été comparées pour la modélisation d'un équilibre entre l'eau Évian K-HCF@MonoSil-poudre. Expérimentalement, 0,2 g de solide sont placés dans 20 mL d'Évian, dont les concentrations en cations  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$  ont été au préalable mesurées. Elles ont été utilisées pour la modélisation, ainsi que les concentrations en anions données par le distributeur (Cf. Chapitre II, § 4). Les concentrations initiales des quatre cations et celles à l'équilibre après 24 h de contact sont indiquées Figure 99. La quantité de protons fixée étant faible ( $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ), celle-ci n'est pas représentée.

Le potassium relargué en large excès par rapport à ce que prévoit le modèle s'explique par la présence résiduelle de potassium issu des réactifs et non d'un échange d'ions avec les HCF. En considérant la CEC égale à  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ , la quantité maximale de potassium présente dans le milieu correspond à 10 fois la CEC plus la quantité initialement présente dans l'Évian, soit  $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire proche de la quantité prédite par les bases 1 site et 10 sites. Par ailleurs, les précipitations de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium ont été interdites dans le modèle, pour ne considérer que la sorption par échange d'ions, alors

que dans la réalité la solution est en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Une augmentation du pH avec le départ de  $\text{CO}_2$  dissout favorise les précipitations de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$ . Ceci explique les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  plus faibles à l'équilibre expérimental que dans les données calculées, indépendamment de la base de donnée. La principale différence entre la base de données 1 site et la base 10 sites de C. Michel concerne les échanges  $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$  et  $\text{K} \leftrightarrow \text{Mg}$  favorisés dans la nouvelle base en raison des coefficients de sélectivité plus élevés. Ceci explique ainsi la différence pour le potassium échangé plus facilement. Il est échangé à 56 % dans la base 10 sites de C. Michel, à 86 % dans la base 10 sites et à 90 % dans la base 1 site. Un échange final du matériau avec du césium déplaçant tous les cations sorbés dans les HCF permettrait de donner un bon ordre de grandeur de la composition finale des HCF à l'issue de cet équilibre dans l'eau d'Évian. Enfin, le sodium reste quasi constant et ne s'échange pas avec le potassium, dans l'expérience comme dans le modèle, en accord avec sa faible affinité pour les HCF.

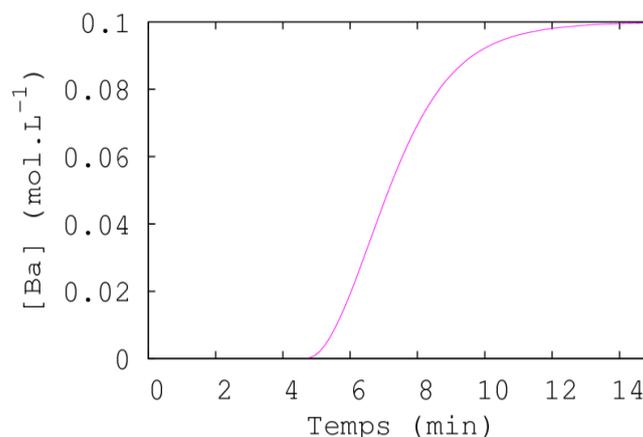


**Figure 99 : Concentrations en cations à l'équilibre avec 10 g.L<sup>-1</sup> de K-HCF@MonoSil-poudre mis en contact de l'eau Évian pendant 24 h. Comparaison des données expérimentales avec des modélisations HYTEC dont les coefficients de sélectivité de Vanselow associés sont reportés Tableau 24.**

### 1.3. Influence des sulfates sur la sorption

Les ions potassium du monolithe K-HCF@MonoSil issus de la fonctionnalisation sous flux ont été échangés au maximum avec du baryum pour aboutir à un monolithe nommé Ba-HCF@MonoSil. Pour ce faire, une solution de 50 mL de nitrate de baryum à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a été éluee dans la colonne de K-HCF@MonoSil à une faible vitesse de Darcy (~ 0,2 m.h<sup>-1</sup>) afin de maximiser le temps de contact avec la solution de baryum concentré. La colonne est enfin rincée avec 40 mL d'eau ultra pure pour retirer le baryum non fixé.

En considérant la base 10 sites (Cf. Tableau 24), le modèle HYTEC prévoit un échange rapide et total de tout le potassium en 14 min, correspondant à un volume de solution inférieur à 2 mL à la vitesse de Darcy considérée.

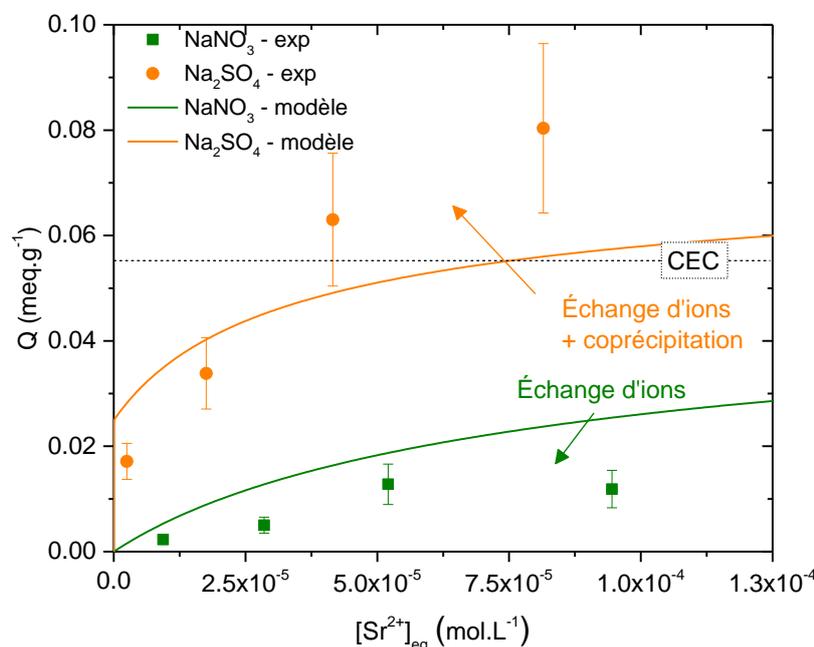


**Figure 100 : Modélisation de la courbe de percée du baryum avec HYTEC à une vitesse de Darcy voisine de 0,2 m.h<sup>-1</sup> permettant l'obtention de Ba-HCF@MonoSil en considérant  $K_{v,s}^{K/Ba} = -5,99 \cdot \bar{X}_{Ba} - 0,28$ . Expérimentalement, la percée est prolongée pendant 6 h afin de s'assurer d'un échange  $K \leftrightarrow Ba$  maximal.**

Les isothermes de sorption du strontium ont été réalisées en inactif avec des solutions de nitrate de sodium et de sulfate de sodium pour étudier l'influence des sulfates sur la sorption du strontium (Figure 101). L'ajout de nitrate de sodium a permis de maintenir la quantité de sodium constante à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de s'affranchir des effets d'une force ionique trop faible qui pourrait être observée avec de l'eau ultra pure contenant de faibles quantités de nitrates de strontium. Ces isothermes montrent un fort impact des sulfates avec une capacité maximale en strontium de  $0,08 \text{ meq.g}^{-1}$  observée en présence de sulfates, où un plateau ne semble pas encore atteint, contre un plateau à  $0,013 \text{ meq.g}^{-1}$  observé en l'absence de sulfates. A noter que la quantité initiale de strontium introduite est identique pour chaque point apparié en présence et en l'absence de sulfates. Par ailleurs, la concentration résiduelle en baryum mesurée à l'équilibre dans les solutions en l'absence de sulfates est identique pour les quatre points, valant  $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette valeur plus élevée que la capacité maximale en baryum dans les HCF, égale à  $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ , ne peut donc s'expliquer uniquement par les échanges  $Ba \leftrightarrow Sr$  et  $Ba \leftrightarrow Na$  dans les HCF. Une fraction majoritaire du baryum est ainsi issue de baryum hors des HCF malgré le rinçage de la colonne.

Si en l'absence de sulfates le strontium peut être sorbé seulement par un mécanisme d'échange d'ions, l'ajout de sulfates rend possible la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Le tracé des coefficients de distribution  $K_{d,Sr}$  en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre représenté Figure 102 montre deux pentes différentes indiquant effectivement que les mécanismes de sorption du strontium diffèrent avec et sans sulfates. Pour

ces essais en inactif, à  $[Sr^{2+}]_{eq} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  le  $K_{d,Sr}$  atteint  $1,6 \cdot 10^3 \text{ mL.g}^{-1}$  dans le premier cas contre  $120 \text{ mL.g}^{-1}$  dans le second. Les résultats présentés Figure 101 et Figure 102 sont similaires à ceux obtenus par C. Guévar avec le titanate-Ba [153] et la zéolithe-Ba, où la capacité et le  $K_{d,Sr}$  sont améliorés en présence de sulfates [12].



**Figure 101 : Isothermes de sorption du strontium réalisées en inactif avec  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Ba-HCF@MonoSil-poudre dans l'eau ultra pure contenant du  $Sr(NO_3)_2$ , avec ou sans  $Na_2SO_4$ . Du  $NaNO_3$  a été ajouté pour les points en l'absence de sulfate afin de conserver la quantité de  $Na^+$  compétiteur constante et de maintenir une force ionique voisine ( $[Na^+]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les modélisations avec HYTEC indiquées en ligne continues ( $K_{v,s}^{K/Sr} = 3, 5$ ) considèrent en présence de sulfate la précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum.**

Compte tenu des valeurs des coefficients de sélectivité présentées § 1.1, il est possible d'apporter des éléments de réponses sur les mécanismes d'extraction du strontium. Une extraction du strontium uniquement par échange ionique supposerait que le baryum ne serait pas ou peu échangé avec le sodium, ce qui irait donc dans le sens inverse des coefficients de sélectivité présentés § 1.1. De plus, l'affinité pour le strontium devrait être inférieure à celle du baryum, ce qui n'est pas vérifié non plus compte tenu des résultats présentés Figure 98. L'analyse des coefficients de sélectivité oriente donc plutôt vers une extraction conjointe du strontium par échange ionique dans les HCF et coprécipitation par le sulfate de baryum. La quantité de baryum présente dans Ba-HCF@MonoSil hors de HCF contribue à l'apport de baryum ce qui entraîne la formation d'une quantité plus importante de  $BaSO_4$  et favorise donc l'extraction du strontium par coprécipitation. La capacité en strontium supérieure à la CEC représentée Figure 101 va également dans ce sens.

La modélisation avec HYTEC des isothermes de sorption (Figure 101) et des coefficients de distribution du strontium (Figure 102) prend donc en compte une part de strontium extrait par coprécipitation en présence de sulfate de baryum. La quantité de baryum initiale comprend le baryum des cages plus le baryum résiduel hors des HCF. La précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum a été ajusté sur les données Figure 101, ce qui est un taux d'incorporation plausible compte tenu de la valeur déterminée par V. Pacary montrant jusqu'à 11 % molaire de strontium dans le cristal [5]. Même si le modèle ne recoupe pas exactement les points expérimentaux, la simulation de ce système complexe parvient à reproduire convenablement les tendances observées expérimentalement, se basant sur les coefficients de sélectivité précédemment déterminés, où les valeurs des coefficients  $K_{V,S}^{K/Sr}$  et  $K_{V,S}^{K/Ba}$  ont été ajustées à -3,5, ainsi que l'hypothèse sur l'incorporation de 5 % molaire de strontium. Avec l'échange d'ion seul, l'extraction du strontium est limitée et n'atteint pas la CEC, alors que l'ajout d'un second mécanisme d'extraction avec la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum prédit la capacité d'extraction supérieure à la CEC. Le coefficient de distribution du strontium est surestimé d'un facteur deux en l'absence de sulfates, ce qui tend à indiquer une plus faible affinité du strontium que celle considérée dans le modèle. Le  $K_d$  simulé associé à l'extraction du strontium par échange d'ions et coprécipitation est plus représentatif de l'expérience.

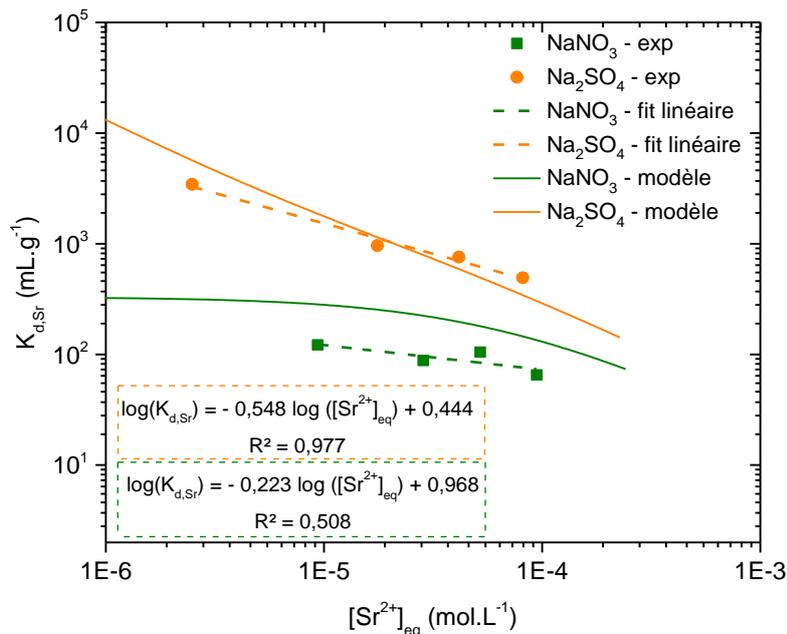


Figure 102 : Évolution des coefficients de distribution  $K_{d,Sr}$  en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre associée aux isothermes de sorption Figure 101. Les modélisations avec HYTEC indiquées en ligne continues ( $K_{V,S}^{K/Sr} = 3, 5$ ) considèrent en présence de sulfate la précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum.

## 2. Propriétés de sorption en dynamique

### 2.1. Tenue du baryum en présence de sulfate de sodium

La tenue du baryum dans les HCF sous flux avec un effluent contenant une concentration élevée en sulfate de sodium ( $10^{-2}$  M) dans de l'eau ultra pure a été caractérisée expérimentalement. Pour cela, 350 mL de solution ont été injectés dans la colonne Ba-HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$ . A l'issue de cette étape, la colonne a été rincée à la même vitesse avec 40 mL d'eau ultra pure, puis les ions sorbés dans les HCF ont été échangés par une percée du césium ( $[\text{Cs}^+]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$ ;  $V = 90 \text{ mL}$ ). La forte affinité des HCF pour le césium permet de procéder à un échange supposé total avec les ions contenus dans les HCF ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) qui sont alors dosés dans les fractions de 10,8 mL collectées. Avant analyse des ions par ICP-AES, les fractions sont centrifugées afin de retirer d'éventuelles particules de  $\text{BaSO}_4$  en suspension. Les concentrations en ions en solution sont reportées à la Figure 103. Comme attendu, le césium est fortement retenu par les HCF de la colonne et atteint la concentration d'entrée au dernier point à  $V = 86 \text{ mL}$ , ce qui indique que l'échange maximal a été atteint. La capacité en césium sur cet essai est de  $7,4 \cdot 10^{-5} \text{ eq.g}^{-1}$ . La concentration en  $\text{Na}^+$  élevée en sortie de colonne peut s'expliquer par la présence d'une grande quantité de sodium dans l'effluent contenant le sulfate de sodium que le rinçage avec 40 mL d'eau ultra pure n'a pas permis de retirer en totalité. Sa concentration tend d'ailleurs à diminuer tout au long de la percée en césium, témoignant d'une suite du processus de lavage. La concentration en cet ion est reportée sur une échelle à part sur la Figure 103. La concentration en potassium est pour chaque point en dessous des limites de détection ( $< 10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Le baryum restant est déplacé par le césium. Il apparait uniquement lors de la percée du césium car l'affinité des HCF pour le baryum est supérieure à celle du sodium. La quantité de baryum chassée par le césium est de  $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ eq.g}^{-1}$ , correspondant à 12 % de la capacité du césium, ce qui signifie que 88 % du baryum a précipité sous forme de  $\text{BaSO}_4$ . Il est par ailleurs raisonnable de penser que lors de la percée du césium, les 88 % de capacité restante ( $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ eq.g}^{-1}$ ) correspondent un échange  $\text{Na} \leftrightarrow \text{Cs}$ , et que cet échange est masqué par la présence initiale d'ions sodium en solution dans le matériau.

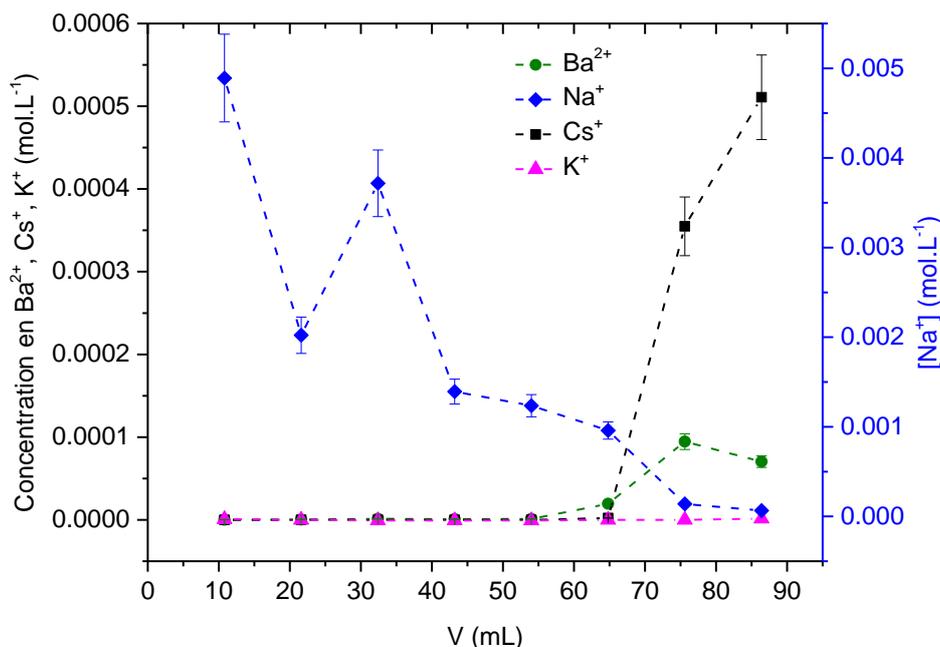


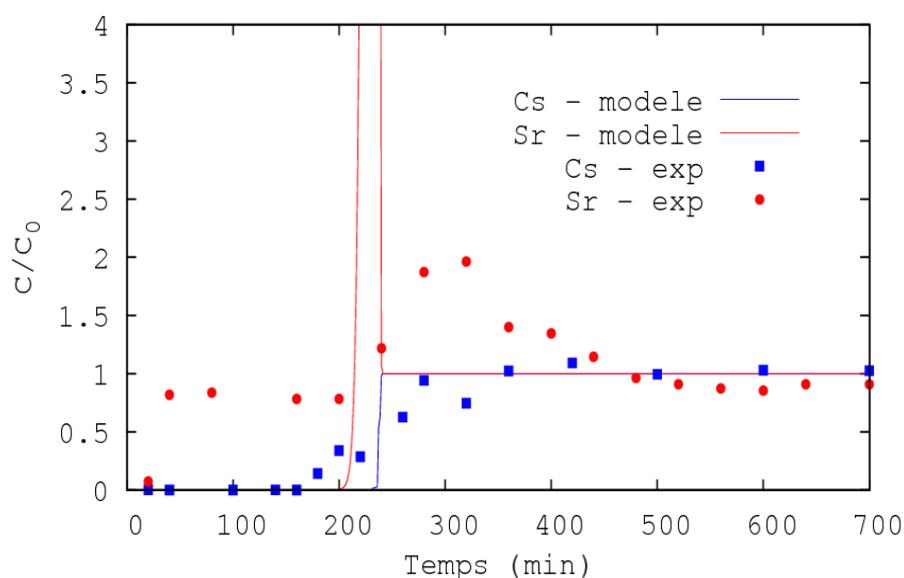
Figure 103 : Concentrations en ions  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  chassés de Ba-HCF@MonoSil à l'issue d'un essai sous flux en présence de sulfate de sodium ( $10^{-2}$  M). Les ions sont chassés par une solution de nitrate de césium ( $[Cs^+]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$ .

## 2.2. Percée du strontium et du césium à forte teneur en sulfates

La Figure 104 présente les résultats expérimentaux des courbes de percée du césium ( $[Cs^+]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et du strontium ( $[Sr^{2+}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec une concentration élevée en sulfates dans l'effluent ( $10^{-2}$  M) ainsi que les simulations avec le modèle HYTEC présenté Chapitre IV, dont la base de donnée a été enrichie avec les échanges d'ions  $K \leftrightarrow Ba$  et  $K \leftrightarrow Sr$ .

Un plateau à  $C/C_0 = 0,8$  est obtenu entre  $V = 22 \text{ mL}$  et  $V = 110 \text{ mL}$ , similaire à celui observé lors de la percée du strontium uniquement en présence d'une forte teneur en sulfates ( $10^{-2}$  M) présenté en Annexe 8. Le premier point à  $V = 11 \text{ mL}$  où la concentration résiduelle en strontium est la plus faible pourrait s'expliquer par une part plus importante de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en début de percée en raison de l'échange rapide du baryum avec le sodium (Figure 105a) qui accompagne les sulfates ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  M), formant donc le sulfate de baryum en début de percée uniquement. Ainsi, la modélisation proposée se limite aux mécanismes d'échange d'ions et à la précipitation du sulfate de baryum dans la zone agrégat et le squelette conduisant à la disparition des ions baryum de la solution. La coprécipitation du strontium par sulfate de baryum n'est pas prise en compte.

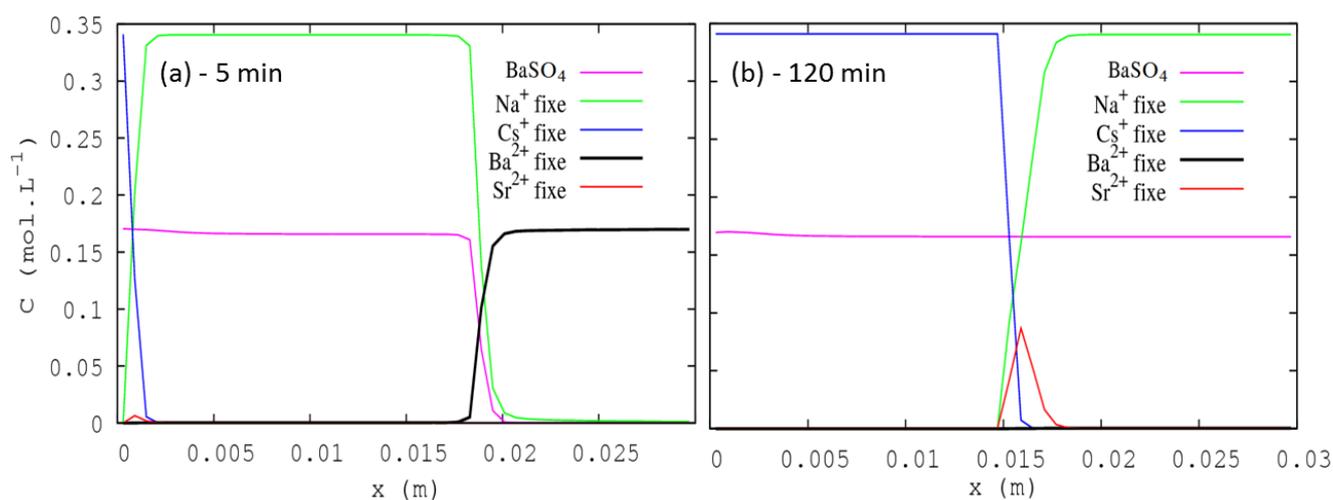
Expérimentalement, un pic d'enrichissement du strontium est observé, atteignant une valeur  $C/C_0 = 2$ , qui s'explique par un effet de chasse du strontium retenu dans les HCF lors de l'avancée du front du césium. Ce pic est effectivement corrélé à la courbe de percée du césium. Cet effet d'enrichissement d'ions ayant des affinités différentes avec le solide a déjà été reporté dans la littérature avec des résines échangeuses d'ions [154]. Si le modèle prévoit effectivement un pic d'enrichissement, les courbes simulées représentent mal les données expérimentales, avec un redressement des fronts de percée du césium et du strontium à faible vitesse, proches de l'idéalité. Cet effet encore mal compris peut avoir une origine similaire à l'effet de la porosité hiérarchique sur les percées à différentes concentrations évoqué Chapitre IV, § 4.4. Cela se traduit également par un pic d'enrichissement du strontium atteignant  $C/C_0 = 15$ . La quantité de strontium fixée par échange d'ions et chassée dans le pic d'enrichissement a été déterminée par intégration de l'aire du pic pour  $C/C_0 > 1$ . L'aire expérimentale intègre pour  $9,1 \cdot 10^{-7}$  mol de strontium, contre  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mol de strontium pour la modélisation HYTEC. Il est difficile cependant de conclure quant à la sélectivité du strontium dans le modèle par rapport à la réalité expérimentale. En effet, ce résultat indique au premier abord que le strontium est trop sorbé dans le modèle, mais la présence du plateau expérimentalement à  $C/C_0 = 0,8$  reste à élucider. Il pourrait avoir pour origine une interaction entre le strontium et le sulfate de baryum, formé dans la colonne dans les premières minutes de la percée. Ce strontium pourrait alors interagir avec le précipité au travers de phénomènes de surfaces tels que de l'adsorption ou de la lixiviation du strontium retenu dans la couche externe des cristaux. Un abaissement du coefficient de sélectivité  $K_{v,s}^{K/Sr}$  n'a pas permis d'obtenir un plateau similaire.



**Figure 104 :** Courbes de percée expérimentales et modélisées avec HYTEC du césium et du strontium avec Ba-HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$ . L'effluent initial est composé de nitrate de césium ( $[Cs^+]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de nitrate de strontium ( $[Sr^{2+}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de sulfate de sodium ( $[SO_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;  $\log(K_{v,s}^{K/Sr}) = \log(K_{v,s}^{K/Ba}) = -3,5$ .

Les logarithmes en base 10 des coefficients de sélectivité des échanges  $K \leftrightarrow Sr$  et  $K \leftrightarrow Ba$  ont été fixés à -3,5 contrairement aux -3 de la base de donnée 1 site afin de s'approcher de l'expérience, tout en restant cohérent avec les valeurs possibles déterminées par les régressions Figure 98, § 1.1. Cette diminution réduit l'intensité du pic d'enrichissement dont l'aire est moins grande en raison de la réduction du strontium échangé.

Les simulations avec HYTEC montrent que le sodium à la concentration de  $2.10^{-2}$  M, apporté avec les sulfates, suffit à désorber les ions baryum des cages qui précipitent sous forme de sulfate de baryum. Cet échange intervient rapidement puisqu'après 5 min de percée, l'équilibre entre le sodium et le baryum est atteint sur deux tiers de la longueur de la colonne (Figure 105a). Passé 10 min, l'échange  $Na \leftrightarrow Cs$  devient majoritaire (Figure 105b). La coprécipitation du strontium avec le sulfate de baryum peut donc se produire uniquement dans les dix premières minutes, lors de la formation du sulfate de baryum, correspondant à environ 5 mL de solution, et où finalement peu de strontium a pu être coprécipité.



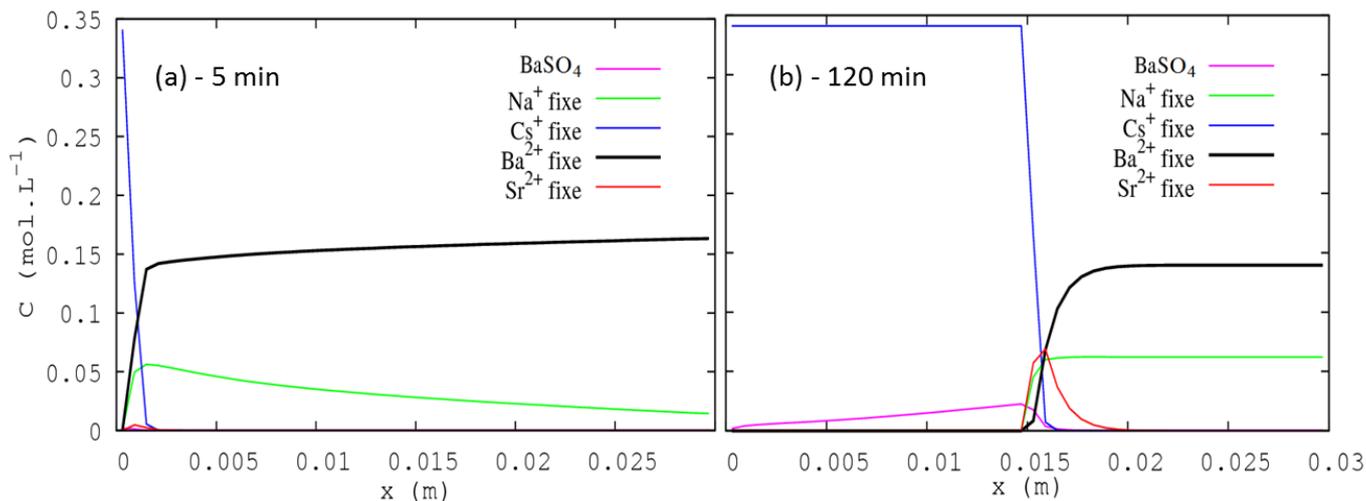
**Figure 105 : Profils de concentrations en ions fixés dans les agrégats sur la longueur de Ba-HCF@MonoSil lors de la modélisation d'une percée en présence de nitrate de césium ( $[Cs^+]_0 = 4,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de nitrate de strontium ( $[Sr^{2+}]_0 = 1,3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de sulfate de sodium ( $[SO_4^{2-}]_0 = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$  ; (a) à  $t = 5 \text{ min}$  ; (b) à  $t = 120 \text{ min}$  ;  $\log(K_{v,s}^{K/Sr}) = \log(K_{v,s}^{K/Ba}) = -3,5$ .**

### 2.3. Simulation percée du strontium et du césium à faible teneur en sulfates

Compte tenu des résultats présentés au paragraphe précédent, des simulations avec le modèle HYTEC ont visé à déterminer une concentration en sulfate de sodium qui permettrait d'obtenir un échange  $Ba \leftrightarrow Cs$  tout au long de la percée, à l'inverse de l'échange  $Ba \leftrightarrow Na$

rapide observé avec  $10^{-2}$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La concentration en sulfates initiale a été fixée à  $10^{-4}$  M, en maintenant la concentration en sodium identique à l'expérience à forte teneur en sulfate grâce à l'ajout de nitrate de sodium ( $10^{-2}$  M). La faible teneur en sulfates permettrait le passage du baryum en solution et sa précipitation sous forme de sulfate de baryum au niveau du pic d'enrichissement du strontium, qui pourrait ainsi favoriser l'extraction du strontium par coprécipitation. Il apparaît également que le moteur de l'échange  $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$  n'est pas la concentration en sodium qui est identique dans les simulations à faible et forte teneur en sulfates, mais bien la très faible solubilité du sulfate de baryum. Il est cependant nécessaire d'avoir la présence du cation  $\text{Na}^+$  venant s'insérer en remplacement du baryum.

La simulation de cette percée a permis d'obtenir les Figure 106a et la Figure 106b qui montrent que le modèle HYTEC prédit, pour cette concentration initiale en sulfate de sodium, un échange ionique majoritaire  $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Cs}$ , le sodium étant fixé minoritairement, ce qui conduit au passage en solution du baryum au niveau du front de sorption du césium, c'est-à-dire au niveau du pic d'enrichissement en strontium (permettant sa coprécipitation par le sulfate de baryum). Il serait donc pertinent de vérifier expérimentalement si ces conditions favoriseraient effectivement l'extraction du strontium par coprécipitation.



**Figure 106 : Profils de concentrations en ions fixés dans les agrégats sur la longueur de Ba-HCF@MonoSil lors de la modélisation d'une percée en présence de nitrate de césium ( $[\text{Cs}^+]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), de nitrate de strontium ( $[\text{Sr}^{2+}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et de sulfate de sodium ( $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$  ; (a) à  $t = 5 \text{ min}$  ; (b) à  $t = 120 \text{ min}$ .**

### 3. Caractérisations des matériaux après décontamination

La colonne fonctionnalisée aux HCF, échangée au baryum et utilisée dans l'essai de décontamination en colonne présenté § 2.2 a été caractérisée. L'échantillon a été nommé BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil en référence à la précipitation du sulfate de baryum.

#### 3.1. Diffraction des rayons X

Les pics du diffractogramme des rayons X du monolithe après un essai de décontamination sont associés en quasi-totalité au sulfate de baryum (Figure 107). Ces résultats attestent donc de la formation de ce cristal lors des percées avec Ba-HCF@MonoSil en présence de sulfates, ainsi que d'une fixation au moins partielle de BaSO<sub>4</sub> dans le matériau final. Seul le pic large à  $2\theta = 36^\circ$  synonyme d'une phase de faible cristallinité n'a pas pu être identifié. La bosse dans laquelle s'inscrivent les pics de BaSO<sub>4</sub> pour les angles  $2\theta < 35^\circ$  a pour origine la silice amorphe qui constitue le monolithe. Les pics des Cu-HCF ne sont pas observables sur le spectre en raison de leur trop faible intensité s'expliquant en partie par le faible pourcentage massique d'HCF sur le matériau (2,7 %). A noter que les pics marqués du BaSO<sub>4</sub> proviennent d'une excellente sensibilité de la technique pour ce composé, qui ne permet pas de présumer de la quantité présente.

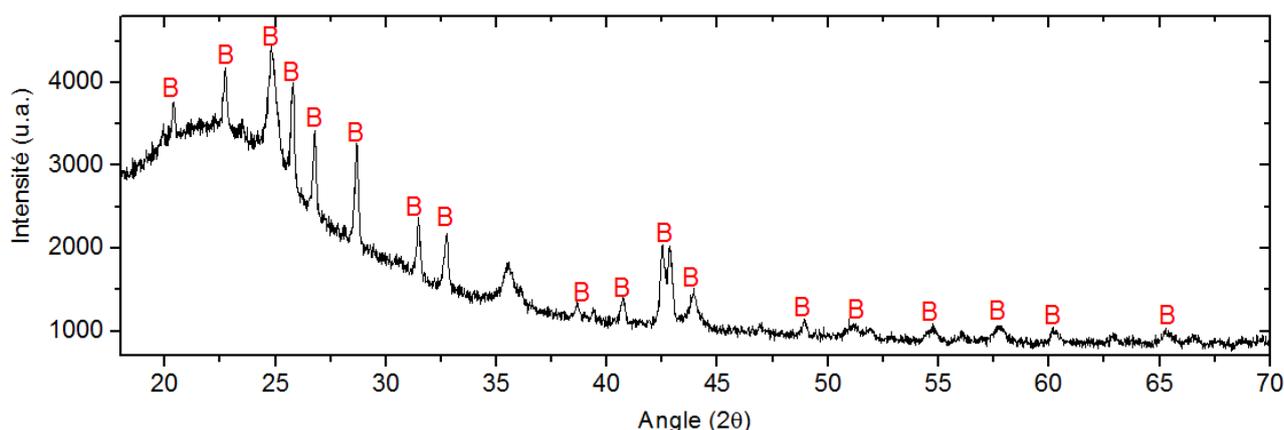
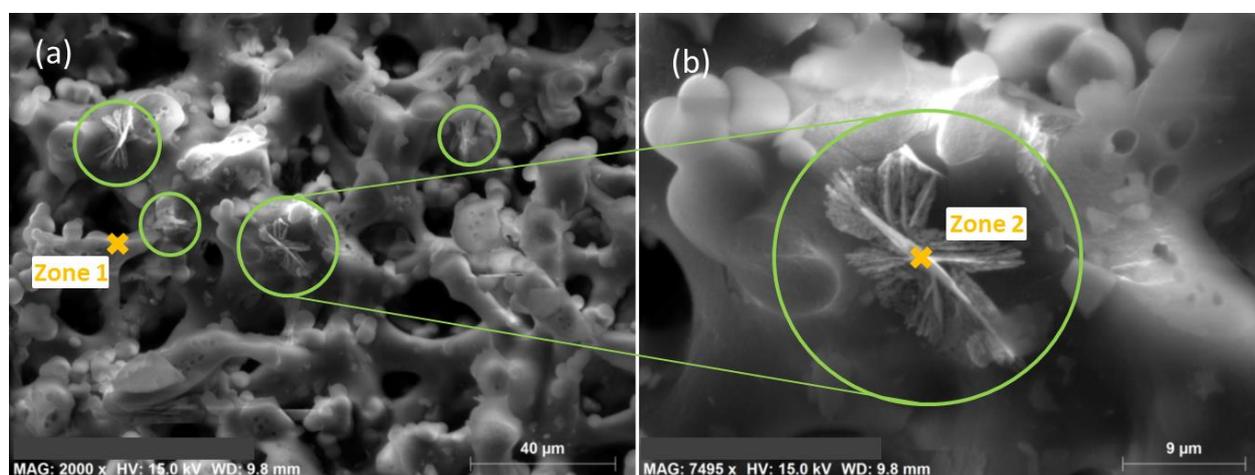


Figure 107 : Diffractogramme des rayons X de BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil. Les pics associés au sulfate de baryum sont surmontés d'un B rouge.

#### 3.2. Imagerie

Le cliché MEB d'un monolithe à l'issue d'un essai de décontamination présenté Figure 108a montre la présence de quatre cristaux de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , sur un cliché de 0,22 mm<sup>2</sup>. Cependant, cette zone a été sélectionnée parmi plusieurs autres en raison de la bonne définition des cristaux, une extrapolation de cette concentration sur l'ensemble du matériau est

donc à proscrire. Ces cristaux de sulfate de baryum sont confirmés par l'acquisition de spectre EDX, dont celui obtenu en pointant sur la zone 2 est représenté Figure 110 et où trois pics majeurs correspondant au baryum apparaissent. Le spectre acquis sur la zone 1 (Figure 109), une zone du squelette, présente comme pics majoritaires, hormis la silice, le cuivre, le fer et le césium attestant de la présence des HCF échangés au césium. La présence d'HCF notable également sur le spectre de la zone 2 n'indique vraisemblablement pas leur présence sur le cristal de  $\text{BaSO}_4$ , mais à proximité immédiate avec une présence ponctuelle sur l'ensemble du squelette (Cf. Chapitre III, § 2.3.4). De même, la présence de pics d'intensité moindre correspondant au baryum et au soufre sur le spectre de la zone 1 peut venir de la proximité avec les cristaux macroscopiques de  $\text{BaSO}_4$  mais peut aussi indiquer la présence de cristaux submicroniques non observables sur ces clichés MEB. Quoiqu'il en soit, ces cristaux de  $10\ \mu\text{m}$  sont susceptibles de créer des constriction dans le réseau macroporeux venant perturber l'écoulement et générer des pertes de charge.



**Figure 108 : Cliché MEB (a) d'un fragment de monolithe  $\text{BaSO}_4\text{-HCF@MonoSil}$  et (b) zoom sur un cristal de sulfate de baryum. Les zones 1 et 2 se réfèrent aux pointés EDX dont les spectres sont indiqués Figure 109 et Figure 110. Les cristaux identifiés de  $\text{BaSO}_4$  sont entourés.**

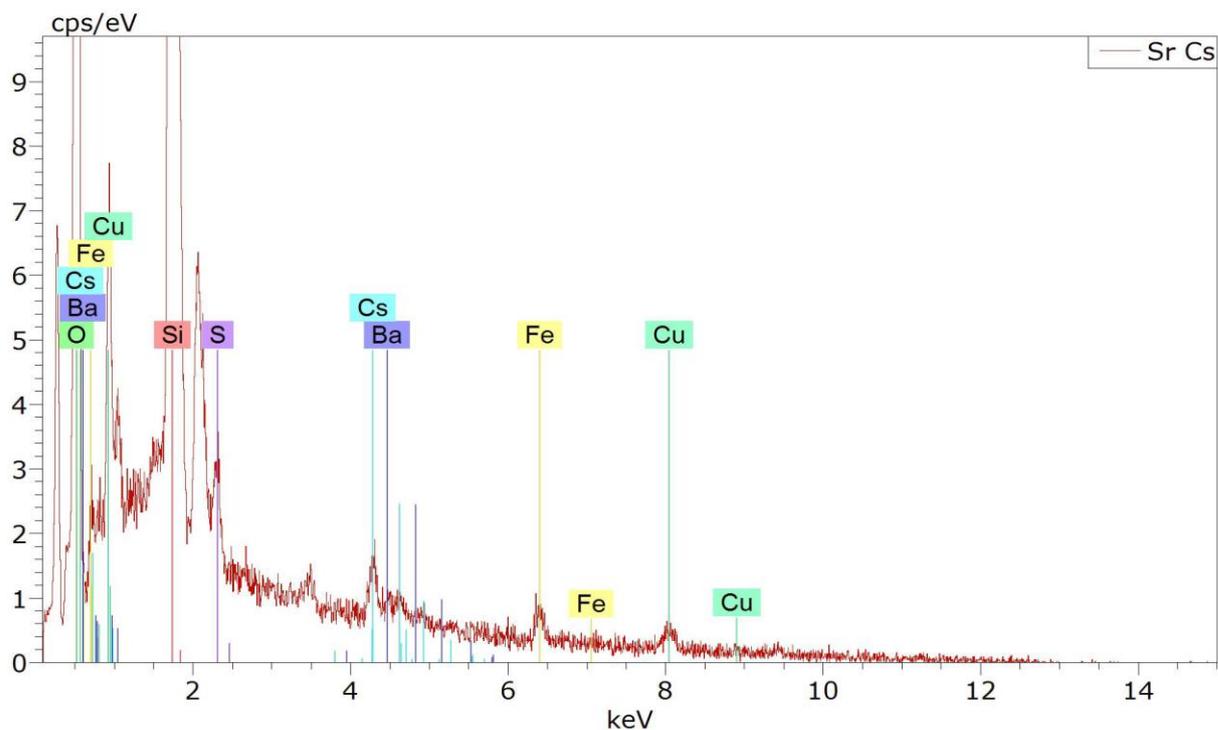


Figure 109 : Spectre EDX de la zone 1 (Figure 108a) de BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil.

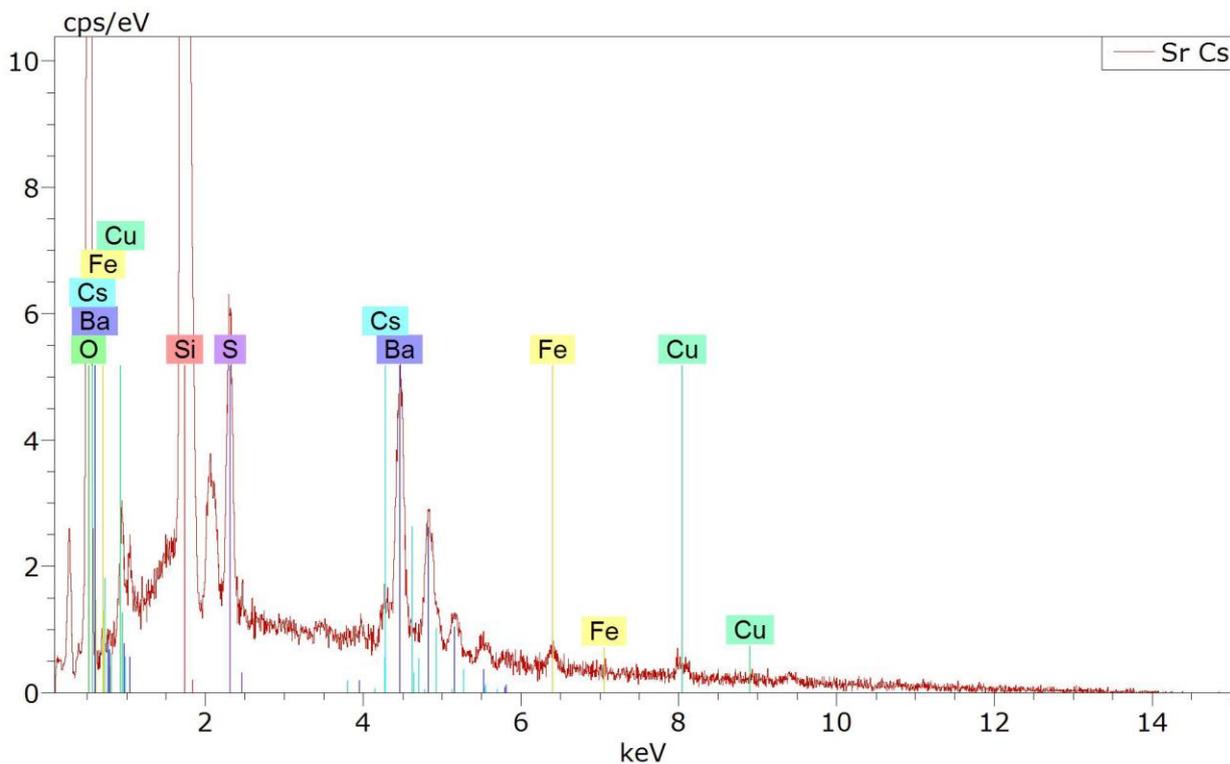
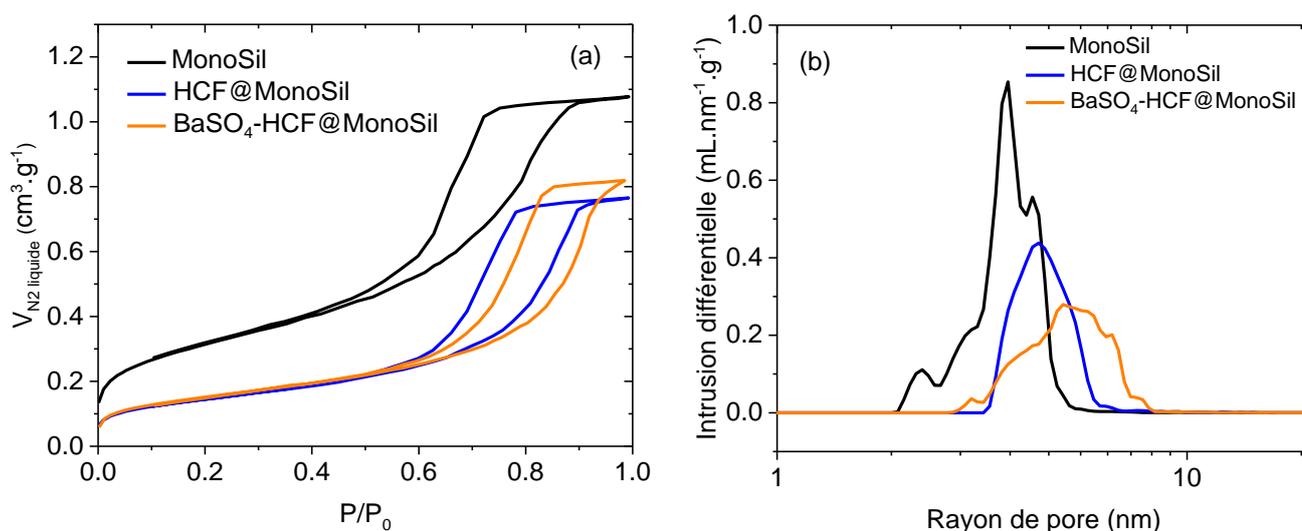


Figure 110 : Spectre EDX de la zone 2 (Figure 108b) de BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil.

### 3.3. Mesures de porosité

La Figure 111a compare les isothermes d'adsorption d'azote de MonoSil, HCF@MonoSil, et BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil. Les isothermes de ces deux derniers matériaux ne se superposent pas, indiquant un impact de la précipitation du sulfate de baryum sur la mésoporosité. La surface spécifique plus importante après cette précipitation (352 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> contre 336 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avant précipitation) ainsi que l'augmentation de la porosité totale (0,82 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> contre 0,77 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> avant précipitation) peuvent s'expliquer par la formation d'une nouvelle mésoporosité apportée par les cristaux de BaSO<sub>4</sub>, dont la taille serait supérieure (Figure 111b). Nagaraja et al. ont par exemple synthétisé des cristaux de BaSO<sub>4</sub> mésoporeux présentant une surface de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [155].



**Figure 111 : (a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le monolithe avant fonctionnalisation (noir), après croissance des HCF (bleu) et à l'issue d'une percée en présence de précipitation de sulfate de baryum (orange) et (b) distributions en volume des rayons de pores associées déterminées par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption.**

### 3.4. Propriétés hydrodynamiques

L'évolution des pertes de charge avec le débit de BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil a été comparée à celles de HCF@MonoSil et MonoSil (Figure 112a). La présence de cristaux de sulfate de baryum dans la macroporosité entraîne localement une baisse du diamètre des macropores responsable de l'augmentation des pertes de charge observée. Il en résulte une perméabilité plus faible (Figure 112b). Les valeurs de perméabilité et de conductivité hydraulique sont reportées dans le Tableau 25. Malgré tout, la perméabilité de BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil reste dans le même

ordre de grandeur que celle de HCF@MonoSil. Globalement, la fonctionnalisation de cristaux d'HCF de 100 nm sur l'ensemble du squelette entraîne une baisse de perméabilité plus conséquente que la précipitation ponctuelle de cristaux de sulfate de baryum de 10  $\mu\text{m}$ .

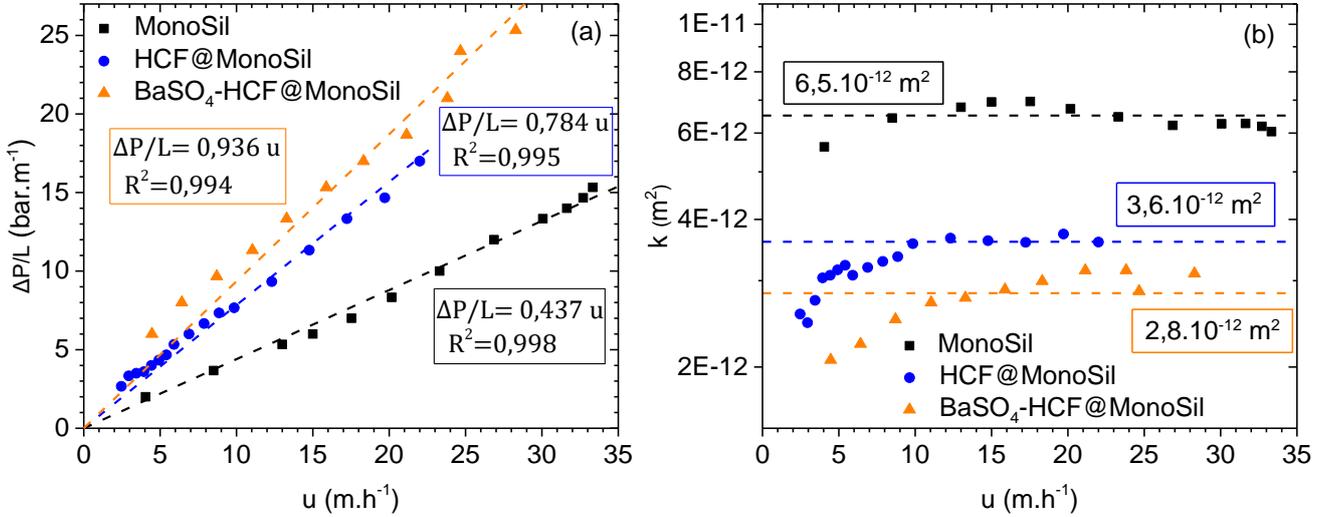


Figure 112 : (a) Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour le monolithe avant et après fonctionnalisation aux HCF et après une percée en présence de précipitation de sulfate de baryum. (b) Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy ; la valeur retenue est encadrée.

Tableau 25 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour MonoSil, HCF@MonoSil et BaSO<sub>4</sub>-HCF@MonoSil.

	$k$ ( $\text{m}^2$ )	$K$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
MonoSil	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
HCF@MonoSil	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub> -HCF@MonoSil	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

## 4. Conclusion

Les coefficients de sélectivité selon le formalisme de Vanselow des échanges  $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$ ,  $\text{K} \leftrightarrow \text{Sr}$  et  $\text{K} \leftrightarrow \text{Ba}$  dans les HCF ont été déterminés en fonction de la fraction molaire en ces ions dans le solide. Les relations linéaires montrent un fort impact de la fraction molaire dont l'augmentation de la quantité d'ions divalent respectif réduit l'affinité de ces ions pour les HCF. Des différences d'affinité peu marquées sont constatées entre ces trois cations. Les valeurs déterminées, couplées avec les données de C. Michel [37], ont été implémentées dans des bases

de données HYTEC. Il en a résulté la création d'une base 10 sites, prenant en compte l'évolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction molaire, et un base 1 site prenant une valeur de coefficient  $K_{v,s}$  pour ces trois cations égale à -3, réduisant les temps de calculs par rapport à la base 10 sites. Ces bases ont été confrontées à la base de donnée de C. Michel et aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre l'eau d'Évian et le monolithe fonctionnalisé. Un faible impact des coefficients de sélectivité considérés avec les différentes bases a été constaté sur les concentrations en ions à l'équilibre, excepté pour le potassium qui s'échange plus facilement dans les nouvelles bases, avec environ 90 % de potassium déplacé, contre 56 % dans la base de C. Michel. Ceci pourrait être vérifié expérimentalement par un échange des HCF en présence d'une forte concentration en césium aboutissant à un échange total des HCF qui permettrait de connaître le contenu des HCF à l'équilibre avec l'eau Évian.

Le monolithe fonctionnalisé a été échangé avec du baryum sous flux. Des isothermes de sorption et mesures de coefficients de distribution du strontium ont montré une meilleure extraction du strontium en présence de sulfates, où la capacité est supérieure à la CEC. Les affinités des HCF pour les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  ont corroboré l'extraction du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation par le sulfate de baryum. Les modélisations, prenant en compte les coefficients de sélectivité précédemment déterminés et la formation d'un coprécipité défini avec 5 % molaire de strontium, parviennent à bien représenter ces résultats expérimentaux.

Les essais en colonne ont montré que la présence de sulfate de sodium à forte concentration ( $10^{-2}$  M) était suffisante pour désorber la majeure partie du baryum des HCF qui précipite sous forme de sulfate de baryum, remplacé par du sodium. La force motrice de la désorption du baryum est la faible solubilité du sulfate de baryum. L'augmentation de la concentration en sulfates en solution entraîne une désorption plus rapide du baryum. Un essai de sorption conjointe en dynamique du césium et du strontium a mis en évidence l'existence d'un lien intime entre l'échange ionique du strontium et du césium. Le dernier ayant une plus grande affinité pour les HCF, il chasse le strontium précédemment fixé, conduisant à la formation d'un pic d'enrichissement du strontium lors de la percée du césium. Le modèle HYTEC prédit également ce pic, mais la simulation conduit à des fronts de percée quasi idéaux qui ne représentent pas l'expérience, tout comme ce qui a pu être décrit au Chapitre IV. Par ailleurs, un palier de sorption du strontium à  $C/C_0 = 0,8$  en amont du pic d'enrichissement n'a pas pu être expliqué. Les simulations ont prédit dans ce cas un échange  $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$  rapide conduisant à la formation de sulfate de baryum seulement dans les 10 premières minutes. A l'inverse, le modèle prévoit qu'en présence d'une faible concentration en sulfates ( $10^{-4}$  M), l'échange majoritaire deviendrait l'échange  $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Cs}$  et conduirait au passage du baryum en

solution au niveau du pic d'enrichissement en strontium, ce qui serait favorable l'extraction de ce dernier par coprécipitation. Ces prédictions seront à confirmer par l'expérience.

Les caractérisations de la colonne à l'issue de la percée conjointe du césium et du strontium ont mis en évidence la présence ponctuelle de cristaux de sulfate de baryum de 10  $\mu\text{m}$  déposés en surface du squelette. Une précipitation de cristaux nanométriques dans la mésoporosité est une éventualité qui n'a pu être ni prouvée ni démentie. La formation des cristaux dans la macroporosité du monolithe entraîne une légère baisse de la perméabilité mais s'avère moins impactante que la fonctionnalisation des HCF.

# **Conclusion générale et perspectives**



Les colonnes monolithiques fonctionnalisées aux hexacyanoferrates mixtes de potassium et de cuivre K/Cu-HCF ont démontré une excellente efficacité pour la décontamination du césium. Cela s'explique d'une part par la grande affinité des HCF pour l'ion césium, dont il a été montré qu'une réduction de l'effet de Jahn-Teller, une déformation de la structure cristalline, était induite par l'insertion du césium dans la maille, et pouvait contribuer à stabiliser la structure. D'autre part, la porosité hiérarchique des monolithes fonctionnalisés offre des propriétés de transport et d'échange adaptées à leur utilisation en colonne, où le matériau est peu affecté par une augmentation du débit contrairement aux garnissages particuliers. La bonne perméabilité des colonnes ainsi que l'accessibilité des HCF a également permis de considérer leur utilisation pour l'extraction simultanée du césium et du strontium en couplant les mécanismes d'échange d'ions et de coprécipitation.

Les analyses structurales de K/Cu-HCF supportés sur un gel de silice comparées à celles de K/Cu-HCF massifs ont servi de base pour mettre en avant les changements de structure survenant lors de l'échange des ions potassium par le césium et les protons, ouvrant des pistes pour expliquer l'affinité des HCF pour le césium. Un très bon accord sur les effets de l'insertion des ions entre les HCF massifs et supportés a été observé. Des effets électroniques ont été mis en avant avec l'effet de Jahn-Teller, menant à une déformation tétraédrique de la structure octaédrique. Les spectres XANES ont confirmé la réduction de cette déformation de Jahn-Teller pour les matériaux échangés au césium, pour les octaèdres du cuivre et du fer. Un faible impact d'un pH acide sur les interactions du césium avec les Cu-HCF a été constaté. L'effet de Jahn-Teller a également été avancé pour expliquer la présence de plusieurs environnements chimiques de l'eau coordonnée, venant compléter la sphère de coordination du cuivre en l'absence de ligands « cyano ».

Par ailleurs, dans le cadre du projet CHWM, une immobilisation totale du césium lors de la calcination de la silice fonctionnalisée aux HCF a été démontrée. Ce type de matériau est donc prometteur pour être utilisé comme sorbant du césium et comme précurseur d'une matrice de conditionnement pour l'entreposage et le stockage.

Des monolithes de silice à porosité hiérarchique, synthétisés par décomposition spinodale, ont été utilisés comme supports pour la fonctionnalisation des K/Cu-HCF en vue d'une utilisation en tant que colonne. Une étude paramétrique sur le rapport molaire polymère sur silice (EO/Si), sur la température de traitement basique et sur la masse molaire du polymère a permis de définir une synthèse adaptée à une utilisation colonne. Le monolithe obtenu possède une surface de  $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , des diamètres de mésopores de 7,6 nm et un réseau de macropores interconnectés compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ .

Le monolithe mis en gaine avec des raccords positionnés à chaque extrémité est fonctionnalisé avec les HCF sous flux, aboutissant à une meilleure homogénéité que la fonctionnalisation en statique. Les caractérisations fines de la porosité par imagerie (MEB et MET) et par adsorption d'azote montrent une répartition des HCF en deux populations distinctes accessibles pour l'échange d'ions, des agrégats déposés en surface du squelette et des nanoparticules insérées dans la mésoporosité. Le monolithe fonctionnalisé est un excellent candidat pour une utilisation dans un procédé de décontamination du césium en colonne. En effet, les cinétiques de sorption sur le monolithe broyé ont montré un processus d'échange d'ions très rapide avec plus de 90 % de la sorption intervenant dès la première minute, même aux concentrations traces, où le coefficient de distribution  $K_{d,Cs}$  atteint  $5,0.10^5 \text{ mL.g}^{-1}$ .

La comparaison du monolithe à des sorbants particuliers de la même famille a montré l'intérêt de ce support d'un point de vue de l'hydrodynamique et de la sorption puisque cette colonne aboutit à une percée raide qui est très peu impactée par l'augmentation de la vitesse d'écoulement, contrairement aux supports particuliers. La comparaison avec les courbes de percées de colonnes composées de particules commerciales d'autres d'échangeurs minéraux souligne également les performances du monolithe pour la décontamination du césium en colonne.

Le transfert réactif d'ions césium dissouts dans l'eau Évian au sein du monolithe a été modélisé avec HYTEC en considérant une configuration simplifiée de la structure du squelette monolithique. Un canal rectiligne, qui prend en compte la tortuosité du squelette par l'intermédiaire d'une dispersion ajustée avec des mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS), échangeant avec deux zones de sorption distinctes afin de représenter les deux populations d'HCF. Ce modèle a aussi été utilisé pour la détermination de paramètres à partir des essais en système statique. Ce jeu de paramètres a été mis en œuvre pour la modélisation des courbes de percées. Cette approche consistant à mesurer les propriétés des colonnes pour les utiliser dans le modèle a été jugée plus pertinente qu'une modélisation empirique de la courbe de percée. Une bonne cohérence entre l'ensemble des données expérimentales et modélisées a été démontrée à fort débit, à une vitesse de Darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$ .

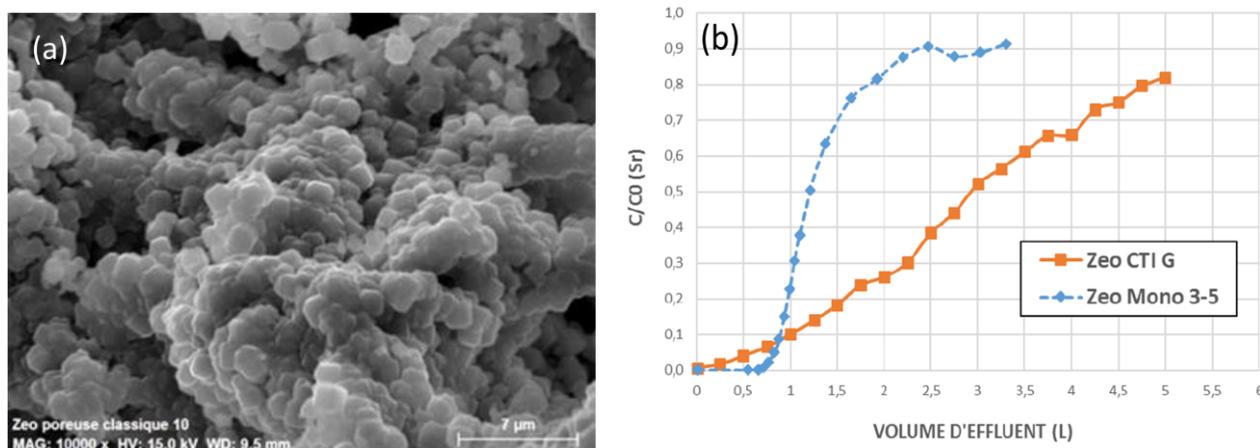
L'effet de la concentration sur la courbe de percée a été étudié et a montré à faible concentration un étalement accentué qui souligne un effet non négligeable pour ces faibles temps de contact (de l'ordre de huit secondes). Plusieurs hypothèses sont avancées, avec la présence d'effets liés au transport ou à l'adsorption dus à une interdépendance entre les différentes porosités du matériau hiérarchique, ou encore des effets électrostatiques au niveau des HCF.

Le monolithe fonctionnalisé et échangé au baryum a été mis en œuvre pour la décontamination simultanée du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum (un sel très peu soluble). Dans cette optique, les coefficients de sélectivité selon le formalisme de Vanselow des échanges  $K \leftrightarrow Ca$ ,  $K \leftrightarrow Sr$  et  $K \leftrightarrow Ba$  dans les HCF ont été déterminés pour être implémentés dans les bases de données HYTEC. Ces coefficients décroissent linéairement avec fraction molaire en cation divalent dans le solide (respectivement  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ ). Des différences d'affinité peu marquées sont constatées entre ces trois cations. Les données déterminées ont été confrontées à la base de donnée de C. Michel et aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre l'eau d'Évian et le monolithe fonctionnalisé. La différence majeure porte sur le potassium sorbé, qui est plus retenu dans les nouvelles bases de données, ce qui pourrait être vérifié expérimentalement par un échange total des HCF par une forte concentration en césium.

Les isothermes de sorption et la mesure de coefficients de distribution du strontium ont montré une meilleure extraction du strontium en présence de sulfates, où la capacité est supérieure à la CEC, provenant d'une extraction du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation par le sulfate de baryum. Les modélisations, prenant en compte les coefficients de sélectivité précédemment déterminés et la coprécipitation de strontium, parviennent à bien représenter ces résultats expérimentaux.

Les essais en colonne ont montré que la présence de sulfates à forte concentration conduisait à une désorption rapide de la majeure partie du baryum, dont la force motrice est la faible solubilité du sulfate de baryum. Un essai de sorption conjointe en dynamique du césium et du strontium a mis en évidence un effet de chasse du strontium par le césium, conduisant à la formation d'un pic d'enrichissement du strontium lors de la percée du césium. La modélisation HYTEC prédit également ce pic, mais la simulation conduit à des fronts de percée quasi idéaux qui ne représentent pas l'expérience. Expérimentalement, un palier de sorption du strontium à  $C/C_0 = 0,8$  en amont du pic d'enrichissement n'a pas pu être expliqué. Les caractérisations de la colonne à l'issue de la percée ont mis en évidence la présence ponctuelle de cristaux de sulfate de baryum de  $10 \mu m$  en surface du squelette. Enfin, le modèle a montré qu'une forte teneur en sulfates conduisait à une désorption rapide du baryum qui précipite sous forme de sulfate de baryum en début de percée. A l'inverse, la présence initiale d'une faible concentration en sulfates conduirait à un passage progressif du baryum en solution, au niveau du pic d'enrichissement en strontium, ce qui serait favorable à l'extraction de ce dernier par coprécipitation. Ces prédictions seront à confirmer par l'expérience. Par ailleurs, il serait pertinent de s'assurer, sur des colonnes monolithiques de taille plus importante, de quelques dizaines de centimètres, que la perméabilité reste bonne malgré la croissance des cristaux de sulfate de baryum et leur éventuel décrochage pouvant aboutir à un colmatage partiel de la colonne.

Des grains de zéolite LTA macroporeux ont été synthétisés au CEA/LPSD par transformation pseudomorphique de grains de monolithes de silice considérés dans la thèse (Figure 113a). Les grains présentent une macroporosité comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  et des cristaux cubiques de zéolite de 1 à 2  $\mu\text{m}$  composant le squelette. La courbe de percée du strontium obtenue en utilisant ces grains (300 – 500  $\mu\text{m}$ ) comme garnissage a été comparée à celle obtenue avec des grains commerciaux de zéolite LTA de même taille (Figure 113b). Les résultats montrent un effet très avantageux de la macroporosité permettant d'obtenir un front de percée raide, contrairement aux grains mésoporeux où la limitation par la diffusion est beaucoup plus marquée. Récemment, Y. Didi a synthétisé des monolithes de zéolite FAU-X pour la sorption du césium, par transformation pseudomorphique de monolithes de silice, qui ont montré une allure de percée très similaire à celle de grains de silice fonctionnalisés aux HCF [156, 157]. Ces monolithes pourraient être considérés pour des essais couplant l'échange d'ions et la coprécipitation pour l'extraction simultanée du césium et du strontium.



**Figure 113 : (a) Cliché MEB de grains de zéolite LTA macroporeux obtenus par transformation pseudomorphique de grains de monolithe de silice ; (b) Courbes de percée du strontium à une vitesse de Darcy de  $1 \text{ m.h}^{-1}$  ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$  ;  $L = 5 \text{ cm}$  ;  $[\text{Sr}^{2+}]_0 = 3,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) obtenues avec des grains poreux commerciaux de zéolithe LTA et les grains macroporeux de zéolithe LTA [158].**

Le passage à une échelle supérieure avec la synthèse de monolithes de plusieurs dizaines de centimètres de long est une autre perspective. En effet, les monolithes de silice tels que synthétisés par voie sol gel sont rapidement limités en termes de diamètre, une autre voie de synthèse doit donc être envisagée pour le scale-up. Des monolithes de géopolymère dont le réseau macroporeux est obtenu par la décomposition de peroxyde d'hydrogène formant une mousse de géopolymère, peuvent être envisagés. Les problématiques inhérentes à cette méthode concernent alors l'interconnexion et l'homogénéité de la macroporosité afin d'obtenir une fonctionnalisation et une répartition homogène du flux sur l'ensemble de la section de la colonne. La formation de monolithes à partir de particules par freeze-casting telle que décrite

dans le Chapitre I pourrait aussi être envisagée, pour une utilisation en colonne avec la formation d'une macroporosité anisotrope dans l'axe du monolithe qui serait favorable à l'écoulement.

Une autre perspective porte sur la modélisation avec HYTEC, où il serait possible de complexifier la structure du modèle, tout en gardant un maillage gérable. Plusieurs modifications peuvent être envisagées dans cette optique. Tout d'abord en jouant sur des variations de distribution de tailles, permettant d'obtenir une certaine hétérogénéité plus représentative du monolithe, en modélisant par exemple une dizaine de canaux avec une distribution statistique des tailles de pores et de longueurs de diffusions dans le squelette, ou encore des agrégats d'épaisseurs variables, en remplacement de la zone continue d'épaisseur homogène. Les modélisations des cinétiques pourraient aussi faire intervenir différentes tailles de particules de silice. L'existence d'une advection partielle dans le squelette pourrait être considérée, même s'il sera complexe de confirmer ou d'infirmer expérimentalement cette hypothèse. La chimie prise en compte dans le modèle pourrait aisément être complexifiée en incluant dans les bases de données d'autres sorbants minéraux tels que les zéolites. HYTEC pourrait modéliser un matériau composé de plusieurs sorbants, tel qu'un monolithe couplant les zéolites et les HCF comme échangeurs d'ions, et faisant également intervenir les mécanismes de coprécipitation.

Les monolithes de silice entrent dans la lignée des matériaux à porosité hiérarchique, des nouvelles formes de matériaux aux structures, textures et comportements adaptés à l'incorporation de radionucléides et à leur transformation en matrice de conditionnement. Cette classe de matériaux devra à terme être capable de piéger simultanément plusieurs radionucléides, afin de réduire les étapes de traitement pour la gestion des déchets radioactifs pour leur entreposage ou leur stockage.



# Références bibliographiques

- [1] M. P. Moloney, C. Cabaud, T. Dumas, N. Massoni, D. Patil, S. Misture, and A. Grandjean, "From disorder to order: Understanding Copper Hexacyanoferrate (II) and its Cesium/Potassium exchange mechanism from a structural point of view," *Journal of the American Chemical Society*, no. Submitted paper, 2019.
- [2] M. P. Moloney, C. Cabaud, N. Massoni, S. Stafford, Y. K. Gun'ko, M. Venkatesan, and A. Grandjean, "Searching for the nano effect in Cu-HCF (II) particles to improve Cs sorption efficiency: Highlighting the use of intrinsic magnetism," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. Accepted paper, 2019.
- [3] C. Cabaud, Y. Barré, L. De Windt, and A. Grandjean, "Linking the multiscale porous structure of hexacyanoferrate-loaded silica monoliths to their hydrodynamic and cesium sorption properties," *Separation and Purification Technology*, vol. 229, 115796, 2019.
- [4] C. Cabaud, Y. Barré, L. De Windt, S. Gill, E. Dooryhée, M. P. Moloney, N. Massoni, and A. Grandjean, "Removing Cs within a continuous flow set-up by an ionic exchanger material transformable into a final waste form," *Adsorption*, vol. 25, no. 4, 765–771, 2019.
- [5] V. Pacary, "Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : De la modélisation à la conception de nouveaux procédés," Génie des Procédés et des Produits, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [6] C. Delchet, "Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Application au Césium," Sciences Chimiques - Chimie et Physicochimie des Matériaux, Université de Montpellier II, 2013.
- [7] J. Flouret, Y. Barre, H. Muhr, and E. Plasari, "Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes," *Chemical Engineering Science*, vol. 77, 176–183, 2012.
- [8] A. Mabrouk, "Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié," Centre Energétique et Procédés, Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2012.
- [9] F. Gressier, "Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression," Ph.D thesis, Géosciences et Ressources Naturelles, Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2008.
- [10] K. M. L. Taylor-Pashow, T. C. Shehee, and D. T. Hobbs, "Advances in Inorganic and Hybrid Ion Exchangers," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 31, no. 2, 122-170, 2013.
- [11] A. Merceille, "Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium," Sciences Chimiques, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2012.
- [12] C. Guévar, "Etude du couplage échange d'ions-coprécipitation avec des sorbants minéraux au Ba : application à la décontamination sélective en  $^{90}\text{Sr}$  d'effluents liquides radioactifs," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2017.
- [13] R. O. A. Rahman, H. A. Ibrahim, and Y.-T. Hung, "Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review," *Water*, vol. 3, no. 2, 551-565, 2011.
- [14] S. Chitra, S. Viswanathan, S. V. S. Rao, and P. K. Sinha, "Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive wastes," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 287, no. 3, 955-960, 2010.
- [15] J. Lehto, L. Brodtkin, R. Harjula, and E. Tusa, "Separation of Radioactive Strontium from Alkaline Nuclear Waste Solutions with the Highly Effective Ion Exchanger SrTreat," *Nuclear Technology*, vol. 127, no. 1, 81-87, 1999/07/01, 1999.
- [16] I. Petrov, and T. Michalev, "Synthesis of zeolite A: A review," *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ*, vol. 51, 2012.
- [17] B. R. Cherry, M. Nyman, and T. M. Alam, "Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 6, 2079-2093, 2004.

- [18] R. Harjula, J. Lehto, A. Paajanen, E. Tusa, and P. Yarnell, "Use inorganic ion exchange materials as precoat filters for nuclear waste effluent treatment," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, 85-95, 2004.
- [19] E. H. Tusa, A. Paavola, R. Harjula, and J. Lehto, "Industrial removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger - process realization and test run," *Radioactive waste management*, vol. 107, no. 3, 279-284, 1994.
- [20] J. Letho, and R. Harjula, "Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger - process development," *Nuclear Technology*, vol. 107, no. 3, 272-278, 1994.
- [21] S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, and D. J. Jones, "Compositions and structures of copper hexacyanoferrates(II) and (III): experimental results," *Talanta*, vol. 42, 1581-1593, 1995.
- [22] S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, and E. Garnier, "Copper hexacyanoferrates: Preparation, composition and structure," *Talanta*, vol. 41, 1435-1452, 1994.
- [23] C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, and B. Merinov, "Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 6, 1817-1828, 2004.
- [24] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, and C. Loos-Neskovic, "Sorption Mechanisms of Cesium on  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  Hexacyanoferrates and Their Relation to the Crystalline Structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 141, 475-485, 1998.
- [25] I. M. Ismail, M. R. El-Sourougy, N. A. Moneim, and H. F. Aly, "Equilibrium and kinetic studies of the sorption of cesium by potassium nickel hexacyanoferrate complex," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 240, 59-67, 1999.
- [26] I. M. Ismail, M. R. El-Sourougy, N. A. Moneim, and H. F. Aly, "Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 237, 97-102, 1998.
- [27] H. Tachikawa, K. Haga, and K. Yamada, "Mechanism of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ion exchange in nickel ferrocyanide: A density functional theory study," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1115, 175-178, 2017.
- [28] C. Michel, Y. Barré, C. de Dieuleveult, A. Grandjean, and L. De Windt, "Cs ion exchange by a potassium nickel hexacyanoferrate loaded on a granular support," *Chemical Engineering Science*, vol. 137, 904-913, 2015.
- [29] C. Loos-neskovic, and M. Fedoroff, "Fixation mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 7, no. 1, 131-158, 1989.
- [30] A. Grandjean, C. Delchet, J. Causse, Y. Barré, Y. Guari, and J. Larionova, "Effect of the chemical nature of different transition metal ferrocyanides to entrap Cs," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 307, no. 1, 427-436, 2015.
- [31] H. Mimura, N. Kageyama, K. Akiba, M. Yoneya, and Y. Miyamoto, "Ion-exchange properties of potassium nickel hexacyanoferrate(II) compounds," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 16, no. 4, 1013-1031, 1998, 1998.
- [32] P. Nielsen, B. Dresow, and H. C. Heinrich, "In vitro Study of  $^{137}\text{Cs}$  Sorption by Hexacyanoferrates(II)," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 42, no. 11, 1451-1460, 1987.
- [33] D. Parajuli, A. Takahashi, H. Noguchi, A. Kitajima, H. Tanaka, M. Takasaki, K. Yoshino, and T. Kawamoto, "Comparative study of the factors associated with the application of metal hexacyanoferrates for environmental Cs decontamination," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, 1322-1328, 2016.
- [34] H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula, "Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate IIs," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 34, no. 5, 484-489, 1997.
- [35] E. F. T. Lee, and M. Streat, "Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates III. A study of the sorption Properties of Potassium Copper Ferrocyanide," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 33, 80-86, 1983.

- [36] M. M. Ishfaq, H. M. A. Karim, and M. A. Khan, "Adsorptions studies of cesium on potassium copper nickel hexacyanoferrate(II) from aqueous solutions," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 170, no. 2, 321-331, 1993.
- [37] C. Michel, "Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs," Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2015.
- [38] G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanahan, R. L. M. J.r, and H. H. V. Tuyl, "Chemical Processing Wastes. Recovering Fission Products," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 50, 212-216, 1958.
- [39] C. Micheau, D. Dedovets, P. Bauduin, O. Diat, and L. Girard, "Nanoparticle foam flotation for caesium decontamination using a pH-sensitive surfactant," *Environmental Science: Nano*, vol. 6, no. 5, 1576-1584, 2019.
- [40] J. Letho, and L. Szirtes, "Effects of gamma irradiation on cobalt hexacyanoferrate(II) ion exchangers," *Radiations Physics and Chemistry*, vol. 43, 261-264, 1994.
- [41] H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera, "Physicochemical Properties of Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)-Loaded Chabazites," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 35, no. 5, 392-395, 1998.
- [42] P. J. Faustino, Y. Yang, J. J. Progar, C. R. Brownell, N. Sadrieh, J. C. May, E. Leutzing, D. A. Place, E. P. Duffy, F. Houn, S. A. Loewke, V. J. Mecozzi, C. D. Ellison, M. A. Khan, A. S. Hussain, and R. C. Lyon, "Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue," *J Pharm Biomed Anal*, vol. 47, no. 1, 114-125, May 12, 2008.
- [43] C. Michel, Y. Barré, L. De Windt, C. de Dieuleveult, E. Brackx, and A. Grandjean, "Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 1, 810-817, 2017.
- [44] R. Turgis, G. Arrachart, C. Delchet, C. Rey, Y. Barré, S. Pellet-Rostaing, Y. Guari, J. Larionova, and A. Grandjean, "An Original "Click and Bind" Approach for Immobilizing Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles on Mesoporous Silica," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 21, 4447-4453, 2013.
- [45] C. Delchet, A. Tokarev, X. Dumail, G. Toquer, Y. Barré, Y. Guari, C. Guerin, J. Larionova, and A. Grandjean, "Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials," *RSC Advances*, vol. 2, no. 13, 5707-5716, 2012.
- [46] J. Orechovska, and P. Rajec, "Sorption of cesium on composite sorbents based on nickel ferrocyanide," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 242, 387-390, 1999.
- [47] J. Causse, A. Tokarev, J. Ravaux, M. Moloney, Y. Barré, and A. Grandjean, "Facile one-pot synthesis of copper hexacyanoferrate nanoparticle functionalised silica monoliths for the selective entrapment of <sup>137</sup>Cs," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 25, 9461-9464, 2014.
- [48] A. V. Voronina, T. V. Gorbunova, and V. S. Semenishchev, "The effect of the synthesis method on the parameters of pore structure and selectivity of ferrocyanide sorbents based on natural minerals," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 312, no. 2, 241-254, 2017.
- [49] L. Wang, M. Feng, C. Liu, Y. Zhao, S. Li, H. Wang, L. Yan, G. Tian, and S. Li, "Supporting of Potassium Copper Hexacyanoferrate on Porous Activated Carbon Substrate for Cesium Separation," *Separation Science and Technology*, vol. 44, no. 16, 4023-4035, 2009.
- [50] J. Kameník, H. Dulaiova, F. Šebesta, and K. Šťastná, "Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 296, no. 2, 841-846, 2012.
- [51] T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, and E. Guibal, "Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 26, 10007-10021, 2014.
- [52] A. Nilchi, H. Atashi, A. H. Javid, and R. Saberi, "Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, no. 5, 482-487, 2007.

- [53] A. Nilchi, A. Khanchi, H. Atashi, A. Bagheri, and L. Nematollahi, "The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 3, 1271-1276, Oct 11, 2006.
- [54] X. Yin, Y. Wu, H. Mimura, Y. Niibori, and Y. Wei, "Selective adsorption and stable solidification of radioactive cesium ions by porous silica gels loaded with insoluble ferrocyanides," *Science China Chemistry*, vol. 57, no. 11, 1470-1476, 2014.
- [55] U. Tallarek, F. C. Leinweber, and A. Seidel-Morgenstern, "Fluid Dynamics in Monolithic Adsorbents Phenomenological Approach to Equivalent Particle Dimensions," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 25, no. 12, 1177-1181, 2002.
- [56] K. Hormann, T. Mullner, S. Bruns, A. Holtzel, and U. Tallarek, "Morphology and separation efficiency of a new generation of analytical silica monoliths," *J Chromatogr A*, vol. 1222, 46-58, Jan 27, 2012.
- [57] K. Hormann, and U. Tallarek, "Analytical silica monoliths with submicron macropores: current limitations to a direct morphology-column efficiency scaling," *J Chromatogr A*, vol. 1312, 26-36, Oct 18, 2013.
- [58] A. Sachse, "Synthèses de microréacteurs à base de monolithes siliciques et zéolithiques à porosité hiérarchique pour le développement de la catalyse en flux," Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011.
- [59] D. Enke, R. Gläser, and U. Tallarek, "Sol-Gel and Porous Glass-Based Silica Monoliths with Hierarchical Pore Structure for Solid-Liquid Catalysis," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 88, no. 11, 1561-1585, 2016.
- [60] C. H. Pelisson, T. Nakanishi, Y. Zhu, K. Morisato, T. Kamei, A. Maeno, H. Kaji, S. Muroyama, M. Tafu, K. Kanamori, T. Shimada, and K. Nakanishi, "Grafted Polymethylhydrosiloxane on Hierarchically Porous Silica Monoliths: A New Path to Monolith-Supported Palladium Nanoparticles for Continuous Flow Catalysis Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 1, 406-412, Jan 11, 2017.
- [61] S. Ungureanu, H. Deleuze, C. Sanchez, M. I. Popa, and R. Backov, "First Pd@Organo-Si(HIPE) Open-Cell Hybrid Monoliths Generation Offering Cycling Heck Catalysis Reactions," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 6494-6500, 2008.
- [62] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivieri-Tran, B. Coasne, and F. Fajula, "Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, no. 1-2, 231-247, 2016.
- [63] A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, and F. Fajula, "Monolithic flow microreactors improve fine chemicals synthesis," *New Journal of Chemistry*, vol. 35, no. 2, 259-264, 2011.
- [64] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, and N. Tanaka, "Octadecylsilylated Porous Silica Rods as Separation Media for Reversed-Phase Liquid Chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 68, 3498-3501, 1996.
- [65] N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, and T. Ikegami, "Monolithic silica columns for high-efficiency chromatographic separations," *Journal of Chromatography A*, vol. 965, no. 1-2, 35-49, 2002.
- [66] M. M. Zheng, G. D. Ruan, and Y. Q. Feng, "Hybrid organic-inorganic silica monolith with hydrophobic/strong cation-exchange functional groups as a sorbent for micro-solid phase extraction," *J Chromatogr A*, vol. 1216, no. 45, 7739-7746, Nov 6, 2009.
- [67] Z. Wang, J. C. Zhao, H. Z. Lian, and H. Y. Chen, "Aptamer-based organic-silica hybrid affinity monolith prepared via "thiol-ene" click reaction for extraction of thrombin," *Talanta*, vol. 138, 52-58, Jun 1, 2015.
- [68] T. Nema, E. C. Chan, and P. C. Ho, "Application of silica-based monolith as solid phase extraction cartridge for extracting polar compounds from urine," *Talanta*, vol. 82, no. 2, 488-494, Jul 15, 2010.
- [69] B. Fresco-Cala, S. Cardenas, and M. Valcarcel, "Preparation and evaluation of micro and meso porous silica monoliths with embedded carbon nanoparticles for the extraction of non-polar compounds from waters," *J Chromatogr A*, vol. 1468, 55-63, Oct 14, 2016.

- [70] E. Munch, E. Saiz, A. P. Tomsia, and S. Deville, “Architectural Control of Freeze-Cast Ceramics Through Additives and Templating,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 7, 1534-1539, 2009.
- [71] J. Laurie, C. M. Bagnall, B. Harris, R. W. Jones, R. G. Cooke, R. S. Russell-Floyd, T. H. Wang, and F. W. Hammett, “Colloidal suspensions for the preparation of ceramics by a freeze casting route,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147&148, 320-325, 1992.
- [72] Y. Zhang, L. Hu, J. Han, and Z. Jiang, “Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics,” *Ceramics International*, vol. 36, no. 2, 617-621, 2010.
- [73] H. Zhang, P. D’Angelo Nunes, M. Wilhelm, and K. Rezwani, “Hierarchically ordered micro/meso/macroporous polymer-derived ceramic monoliths fabricated by freeze-casting,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 1, 51-58, 2016.
- [74] C. Gaudillere, and J. M. Serra, “Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications,” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 55, no. 2, 45-54, 2016.
- [75] J. Zeng, Y. Zhang, K.-c. Zhou, and D. Zhang, “Effects of alcohol additives on pore structure and morphology of freeze-cast ceramics,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, no. 3, 718-722, 2014.
- [76] W. Wan, C.-e. Huang, J. Yang, J. Zeng, and T. Qiu, “Effect of Sintering Temperature on the Properties of Fused Silica Ceramics Prepared by Gelcasting,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no. 7, 2566-2572, 2014.
- [77] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, “Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 7, 1643-1666, 2014.
- [78] S. El Mourabit, M. Guillot, G. Toquer, J. Cambedouzou, F. Goettmann, and A. Grandjean, “Stability of mesoporous silica under acidic conditions,” *RSC Advances*, vol. 2, no. 29, 10916, 2012.
- [79] A. P. Giaquinto, “Synthesis, Modification, and Characterization of Spherical SBA-15 Ordered Mesoporous Silica and Evaluation in High Performance Liquid Chromatography,” Seton Hall University, 2012.
- [80] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, and N. G. Pinto, “Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules,” *J Chromatogr A*, vol. 1122, no. 1-2, 13-20, Jul 28, 2006.
- [81] Liang Cao, Tiffany Man, and M. Kruk, “Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene As Micelle Expander,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, 1144-1153, 2009.
- [82] B.-G. Park, W. Guo, X. Cui, J. Park, and C.-S. Ha, “Preparation and characterization of organo-modified SBA-15 by using polypropylene glycol as a swelling agent,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 66, no. 2-3, 229-238, 2003.
- [83] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, and E. Rivera-Muñoz, “SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review,” *Materials*, vol. 6, no. 9, 4139-4167, 2013.
- [84] F. Carn, A. Colin, M. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot, and R. Backov, “Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 9, 1370-1376, 2004.
- [85] M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt, and R. Backov, “Tailored Silica Macrocellular Foams: Combining Limited Coalescence-Based Pickering Emulsion and Sol-Gel Process,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 12, 2642-2654, 2012.
- [86] A. Sommer-Marquez, C. Mansas, N. Talha, C. Rey, and J. Causse, “Reinforced silica monoliths functionalised with metal hexacyanoferrates for cesium decontamination: a combination of a one-pot procedure and skeleton calcination,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 77, 73475-73484, 2016.
- [87] P. S. U. Pickering, “Pickering: Emulsions,” *Journal of the Chemical Society*, vol. 91, 2001-2021, 1907.

- [88] Fan Li, Zhiyong Wang, Nicholas S. Ergang, Colin A. Fyfe, and A. Stein, "Controlling the Shape and Alignment of Mesopores by Confinement in Colloidal Crystals: Designer Pathways to Silica Monoliths with Hierarchical Porosity," *Langmuir*, vol. 23, 3996-4004, 2007.
- [89] K. Nakanishi, "Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation," *Journal of Porous Materials*, 67-112, 1997.
- [90] K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat, and K. Hirao, "Supramolecular Templating of Mesopores in Phase-Separating Silica Sol-Gel Incorporated with Cationic Surfactant," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, no. 1-3, 567-570, 2003.
- [91] Y. Sato, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, M. Shibayama, Y. B. Melnichenko, and G. D. Wignall, "Formation of ordered macropores and templated nanopores in silica sol-gel system incorporated with EO-PO-EO tribloc copo," *Colloids and Surfaces*, vol. 187, 117-122, 2001.
- [92] H. Kaji, K. Nakanishi, and N. Soga, "Formation of porous gel morphology by phase separation in gelling alkoxy-derived silica. Phenomenological study," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 185, 18-30, 1995.
- [93] K. Nakanishi, and N. Soga, "Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 139, 1-13, 1992.
- [94] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, and A. Galarneau, "MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity," *New Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 11, 1907-1917, 2007.
- [95] A. Galarneau, Z. Abid, B. Said, Y. Didi, K. Szymanska, A. Jarzębski, F. Tancret, H. Hamaizi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, and F. Fajula, "Synthesis and Textural Characterization of Mesoporous and Meso-/Macroporous Silica Monoliths Obtained by Spinodal Decomposition," *Inorganics*, vol. 4, no. 2, 9-34, 2016.
- [96] P. Risthaus, D. Bosbach, U. Becker, and A. Putnis, "Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 191, no. 3, 201-214, 2001/11/15/, 2001.
- [97] J. Flouret, "Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs," Ecole doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement, Université de Lorraine, 2013.
- [98] V. Lagneau, "Modélisation des couplages entre réactions géochimiques et processus hydrodynamiques en milieu poreux - applications au stockage de CO2 et à l'exploitation d'uranium," U. P. e. M. C.-P. VI, ed., 2013.
- [99] P. V. Danckwerts, "Continuous flow systems - Distribution of Residence Times," *Chemical Engineering Science*, vol. 2, no. 1, 1-13, 1953.
- [100] J. L. Houzelot, *Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques*, Techniques de l'Ingénieur, 2013.
- [101] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, Oregon State University: John Wiley & Sons, 1999.
- [102] M. C. Hennion, and V. Pichon, "Solid-phase extraction of polar organic pollutants from water," *Environmental Science & Technology*, vol. 28, no. 13, 576-583, 1994.
- [103] A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, Z. Varga-Puchony, and J. Hlavay, "A simple method for the determination of capacity factor on solid-phase extraction cartridges. I," *Journal of Chromatography A*, vol. 693, 217-225, 1995.
- [104] P. Subra, M.-C. Hennion, and R. Rosset, "Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques," *Journal of Chromatography*, vol. 456, 121-141, 1988.
- [105] C. E. Werkhoven-Goewle, U. A. T. Brinkman, and R. W. Frei, "Trace enrichment of polar compounds on chemically bonded and carbonaceous sorbents and application to chlorophenol," *Analytical Chemistry*, vol. 53, 2072-2080, 1981.
- [106] C. K. Rojas-Mayorga, A. Bonilla-Petriciolet, F. J. Sánchez-Ruiz, J. Moreno-Pérez, H. E. Reynel-Ávila, I. A. Aguayo-Villarreal, and D. I. Mendoza-Castillo, "Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: Effectiveness of data fitting approaches," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 208, 114-121, 2015.

- [107] H. C. Helgeson, “Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures,” *American Journal of Science*, vol. 267, no. 7, 729-804, 1969.
- [108] C. M. Bethke, *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*: Cambridge University Press, 2007.
- [109] G. L. Gaines, and H. C. Thomas, “Adsorption Studies on Clay Minerals.2. A Formulation of The Thermodynamics of Exchange Adsorption,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 4, 714-718, 1953.
- [110] A. P. Vanselow, “Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites soil colloids and zeolites,” *Soil Science*, vol. 33, 95-113, 1932.
- [111] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers, “The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics,” vol. 69, no. 11, 2836–2848, 1947.
- [112] S. T. Horseman, J. J. W. Higgo, J. Alexander, and J. F. Harrington, *Water, Gas and Solute Movement Through Argillaceous Media*, NEA, 1996.
- [113] G. de Marsily, *Quantitative Hydrogeology - Groundwater Hydrology for Engineers*, 256: Harcourt Brace Jovanovich, 1986.
- [114] D. F. Hussey, and G. L. Foutch, *Ion-Exchange Kinetics for Ultrapure Water*, A.K. Sengupta and Y. Marcus ed.: Marcel Dekker: New York, 2004.
- [115] M. Parti, “Mass Transfer Biot Number,” *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, vol. 98, 109-122, 1994.
- [116] G. Guiochon, “Monolithic columns in high-performance liquid chromatography,” *J Chromatogr A*, vol. 1168, no. 1-2, 101-168; discussion 100, Oct 19, 2007.
- [117] J. van der Lee, “Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes,” Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1997.
- [118] T. Wolery, *EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0)*, Lawrence Livermore National Laboratory, USA, 1992.
- [119] J. van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet, “Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC,” *Computers & Geosciences*, vol. 29, no. 3, 265-275, 2003.
- [120] H. C. Zur Loye, T. Besmann, J. Amoroso, K. Brinkman, A. Grandjean, C. H. Henager, S. Hu, S. T. Misture, S. R. Phillpot, N. B. Shustova, H. Wang, R. J. Koch, G. Morrison, and E. Dolgoplova, “Hierarchical Materials as Tailored Nuclear Waste Forms: A perspective,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, 4475-4488.
- [121] D. Wardecki, D. O. Ojwang, J. Grins, and G. Svensson, “Neutron Diffraction and EXAFS Studies of  $K_{2x/3}Cu[Fe(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$ ,” *Crystal Growth & Design*, vol. 17, no. 3, 1285-1292, 2017.
- [122] S. S. Hong, M. Topsakal, and S. Gill, *Computational study of radioactive cesium capture in copper hexacyanoferrate structures for nuclear energy production*, Cornell University, Researchgate, 2018.
- [123] D. O. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Haggstrom, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R. P. Hermann, and G. Svensson, “Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate,” *Inorg Chem*, vol. 55, no. 12, 5924-5934, 2016.
- [124] Q. Yu, W. A. Steen, K. M. Jeerage, S. Jiang, and D. T. Schwartz, “Structure-Dependent Solvent and Ion Intercalation in Reduced and Oxidized Nickel Hexacyanoferrates,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 6, 195-203, 2002.
- [125] A. Takahashi, H. Tanaka, K. Minami, K. Noda, M. Ishizaki, M. Kurihara, H. Ogawa, and T. Kawamoto, “Unveiling Cs-adsorption mechanism of Prussian blue analogs: Cs<sup>+</sup>-percolation via vacancies to complete dehydrated state,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 61, 34808-34816, 2018.
- [126] M. P. Moloney, N. Massoni, and A. Grandjean, “Tuning Cu-HCF (II) nanoparticles’ properties through reactant ratio manipulation. A window into CN stability and Cs extraction,” vol. Submitted paper.
- [127] C. W. Ng, J. Ding, Y. Shi, and L. M. Gan, “Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound,” *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 62, 767-775, 2001.

- [128] S. N. Gosh, "Infrared spectra of the Prussian blue analogs," *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, vol. 36, no. 11, 2465-2466, 1974.
- [129] P. J. Gellings, "Structure of some Hexacyanoferrates (II) of the Type  $K_2MIIFe(CN)_6$ ," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 5\_6, 1967, 296.
- [130] R. S. Babu, P. Prabhu, and S. S. Narayanan, "Facile immobilization of potassium-copper hexacyanoferrate nanoparticles using a room-temperature ionic liquid as an ionic binder and its application towards BHA determination," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, no. 6, 1575-1583, 2016.
- [131] J. Lejeune, J.-B. Brubach, P. Roy, and A. Bleuzen, "Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 6, 534-540, 2014.
- [132] P. J. Gellings, "Structure of some Hexacyanoferrates (2) of Type  $K_2M_2Fe(CN)_6$ ," *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt*, vol. 54, no. 5-6, 296-&, 1967.
- [133] X. Assfeld, and F. Volatron, "L'effet Jahn Teller," *L'actualité chimique*, vol. 350, 26-34, 2011.
- [134] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica*, vol. A32, 751-767, 1976.
- [135] Y. Marcus, "Volumes of aqueous hydrogen and hydroxide ions at 0 to 200 degrees C," *J Chem Phys*, vol. 137, no. 15, 154501, Oct 21, 2012.
- [136] S. P. Hyun, and K. F. Hayes, "X-ray absorption spectroscopy study of Cu(II) coordination in the interlayer of montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 107, 122-130, 2015.
- [137] Tami E. Westre, Pierre Kennepohl, Jane G. DeWitt, Britt Hedman, Keith O. Hodgson, and E. I. Solomon, "A Multiplet Analysis of Fe K-Edge  $1s \rightarrow 3d$  Pre-Edge Features of Iron Complexes," *Journal of American Chemical Society*, vol. 119, 6297-6314, 1997.
- [138] M. Holzappel, O. Proux, P. Strobel, C. Darie, M. Borowski, and M. Morcrette, "Effect of iron on delithiation in  $Li_xCo_{1-y}Fe_yO_2$ . Part 2: in-situ XANES and EXAFS upon electrochemical cycling," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 1, 102-110, 2004.
- [139] Y. Ikarashi, R. S. Masud, T. Nakai, H. Mimura, E. Ishizaki, M. Matsukura, and Y. Hosoi, "Selective Adsorption Properties and Stable Solidification of Cs by Insoluble Ferrocyanide Loaded Zeolites," no. 55829, V005T008A005, 2013.
- [140] N. Massoni, R. J. Koch, A. Hertz, L. Campayo, M. P. Moloney, S. T. Mistured, and A. Grandjean, "Structural effects of calcination on Cs-exchanged copper hexacyanoferrate  $(Cs,K)_2CuFe(CN)_6$  loaded on mesoporous silica particles," *Journal of Hazardous Material*, no. Submitted paper.
- [141] M. Higuchi, and A. Y., "Effect of alkali metal oxide addition on crystallization and phase transformation of sintered spherical silica," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 105, no. 5, 385-390, 1997.
- [142] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, 603-619, 1984.
- [143] I. E. Åkerblom, D. O. Ojwang, J. Grins, and G. Svensson, "A thermogravimetric study of thermal dehydration of copper hexacyanoferrate by means of model-free kinetic analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 129, no. 2, 721-731, 2017.
- [144] K. Nakanishi, and N. Soga, "Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Poly(ethylene oxide) II. Effects of Molecular Weight and Temperature," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 70, no. 3, 587-592, 1997.
- [145] Y. L. Li, B. D. Zeidman, S. Y. Hu, C. H. Henager, T. M. Besmann, and A. Grandjean, "A physics-based mesoscale phase-field model for predicting the uptake kinetics of radionuclides in hierarchical nuclear wasteform materials," *Computational Materials Science*, vol. 159, 103-109, 2019.
- [146] M. Zabka, M. Minceva, and A. E. Rodrigues, "Experimental characterization and modelling of analytical monolithic column," *J Biochem Biophys Methods*, vol. 70, no. 1, 95-105, Feb 23, 2007.
- [147] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluids Systems*: Cambridge University Press, 2009.

- [148] B. Coasne, A. Galarneau, C. Gerardin, F. Fajula, and F. Villemot, "Molecular simulation of adsorption and transport in hierarchical porous materials," *Langmuir*, vol. 29, no. 25, 7864-7875, Jun 25, 2013.
- [149] B. Coasne, "Multiscale adsorption and transport in hierarchical porous materials," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 5, 4078-4094, 2016.
- [150] R. Hartkamp, B. Siboulet, J. F. Dufreche, and B. Coasne, "Ion-specific adsorption and electroosmosis in charged amorphous porous silica," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, no. 38, 24683-24695, Oct 14, 2015.
- [151] K. S. Hwang, C. W. Parka, K. W. Leea, S. J. Parkb, and H. M. Yanga, "Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles," *Colloids and Surfaces A*, vol. 516, 375-382, 2017.
- [152] A. Devatine, H. Chaumat, S. Guillaume, B. Tati Tchibouanga, F. Durán Martínez, C. Julcour, and A.-M. Billet, "Hydrodynamic study of a monolith-type reactor for intensification of gas-liquid applications," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 122, 277-287, 2017.
- [153] C. Guévar, A. Hertz, E. Brackx, Y. Barré, and A. Grandjean, "Mechanisms of strontium removal by a Ba-titanate material for the wastewater treatment," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 5, 4948-4957, 2017.
- [154] M. Bachet, L. Jauberty, L. De Windt, E. Tevissen, C. de Dieuleveult, and H. Schneider, "Comparison of Mass Transfer Coefficient Approach and Nernst-Planck Formulation in the Reactive Transport Modeling of Co, Ni, and Ag Removal by Mixed-Bed Ion-Exchange Resins," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 27, 11096-11106, Jul, 2014.
- [155] B. M. Nagaraja, H. Abimanyu, K. D. Jung, and K. S. Yoo, "Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization," *J Colloid Interface Sci*, vol. 316, no. 2, 645-651, Dec 15, 2007.
- [156] Y. Didi, B. Said, M. Micolle, T. Cacciaguerra, D. Cot, A. Geneste, F. Fajula, and A. Galarneau, "Nanocrystals FAU-X monoliths as highly efficient microreactors for cesium capture in continuous flow," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 285, 185-194, 2019/09/01/, 2019.
- [157] Y. Didi, "Synthèse de monolithes à porosité hiérarchique de FAU-X nanocristaux pour l'intensification des procédés," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2018.
- [158] A. Hertz, *Développement d'un adsorbant granulaire ou monolithique, sélectif du Sr, pour la décontamination en colonne d'effluents radioactifs*, Note technique CEA/DE2D/SEAD/LPSD, 2018.
- [159] B. Bonin, "Nuclear Waste Management," in International School Nuclear Engineering, INSTN-CEA Marcoule, 2013.
- [160] B. Bonin, *Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire: Le conditionnement des déchets nucléaires*, CEA Saclay, 2008.
- [161] M. Bourgeois, "Retraitement du combustible Procédés, ingénierie et usines," *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs*, vol. base documentaire : TIB457DUO, no. ref. article : bn3652, 2000.
- [162] F. Rouquerol, J. Rouquerol, I. Beurroies, P. Llewellyn, and R. Denoyel, "Textures des matériaux divisés - Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux," *Techniques de l'ingénieur*, vol. P1050 v4, 2017.
- [163] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, 1739-1758, 1994.
- [164] K. Sing, "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials," *Colloids and Surfaces*, vol. 187-188, 3-9, 2001.
- [165] J. B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption," *Elsevier*, 2006.
- [166] P. H. Emmett, and S. Brunauer, "The use of Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 59, 1553, 1937.

- [167] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halend, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances - Computations from nitrogen isotherms,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, 373-380, 1951.
- [168] F. Rouquerol, J. Rouquerol, I. Beurroies, P. Llewellyn, and R. Denoyel, “Texture des matériaux divisés - Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d’azote,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. P1051 V1, 2017.
- [169] R. M. A. Roque-Malherbe, “Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials,” *CRC Press Book*, 2007.
- [170] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, and F. D. Renzo, “Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, 297-308, 1999.
- [171] C. Thiery, “Tomographie à rayons X,” *Techniques de l'ingénieur*, vol. P950 V3, 2013.
- [172] A. Le Bail, “Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection,” *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 4, 316-326, 2012.

---

## **Annexes**



## 1. Annexe 1 : Effluents et déchets solides radioactifs

### 1.1. Cycle du combustible nucléaire en France

La majeure partie des effluents radioactifs provient de l'industrie électronucléaire qui utilise et génère des matières radioactives dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (figure ci-dessous). Les effluents radioactifs proviennent également de la médecine nucléaire, d'activités non nucléaires telles que l'extraction des terres rares, ou encore de la force de dissuasion nucléaire dans le secteur de la défense. Les déchets produits présentent des risques radiologiques, biologiques et physico-chimiques. Des filières de gestion de ces déchets radioactifs ont donc été créées afin de protéger à la fois la santé des hommes et l'environnement. Les radionucléides présents dans ces déchets peuvent être soit des produits de fission et des actinides (installations du cycle du combustible et situation post-accidentelle), soit des produits d'activation (réacteurs) et les volumes associés peuvent varier dans des proportions importantes. La nature de l'activité radiologique associée est également différente, allant de très faible à faible ou moyenne pour les installations de cycle et les réacteurs, elle peut varier plus fortement en situation post-accidentelle.

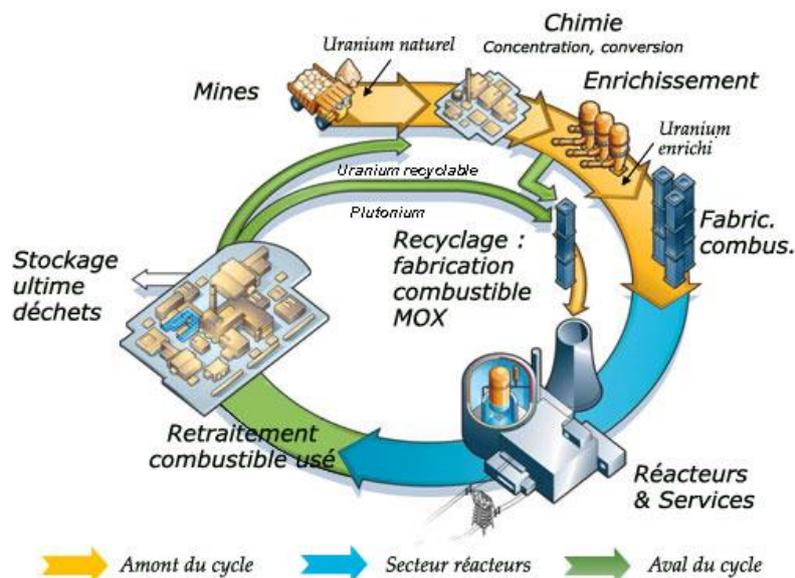


Schéma du cycle du combustible en France.

Les effluents liquides contaminés doivent être traités avant leur rejet dans l'environnement. Les conditions de rejet sont rigoureusement réglementées et contrôlées de manière à garantir un très faible impact environnemental et une parfaite innocuité sanitaire. La décontamination des effluents radioactifs consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité et à la concentrer dans un volume solide le plus faible possible, compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs. Le concentrât solide est ensuite conditionné puis stocké.

## 1.2. Classification

De manière générale, les déchets sont classifiés selon deux critères que sont leur activité radiologique et les périodes radioactives des radionucléides majeurs contenus dans le déchet. Si au niveau international, il existe encore un flou sur la classification des déchets nucléaires, la France a choisi en 2006 de classer ses déchets selon l'exutoire auxquels ils sont destinés.

Classification des déchets nucléaires adoptée en France [159, 160].

	Vie courte (<30 ans)	Vie longue (>30 ans)
TFA (Très Faible Activité)	Stockages dédiés en surface (Morvilliers) ou filière de recyclage	Réhabilitation des mines d'uranium (présence de radium) – Stockage in situ
FA (Faible Activité)	Stockage en surface (Centre de l'Aube)	Stockages dédiés : graphite, radium
MA (Moyenne Activité)		Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)
HA (Haute Activité)	Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)	

Une distinction est apportée selon la période des éléments contaminants : si le déchet contient une fraction non négligeable de radionucléides de période supérieure à 30 ans, alors le déchet est dit à vie longue, dans le cas contraire, il est classifié comme déchet à vie courte.

### 1.2.1. Déchets TFA

Les déchets de très faible activité se situent entre les déchets conventionnels et les déchets de faible et moyenne activité (FA-MA). Pour être classé TFA, l'activité radiologique du déchet doit être inférieure à  $100 \text{ Bq.g}^{-1}$ , mais en moyenne l'activité de ces déchets TFA avoisine  $10 \text{ Bq.g}^{-1}$ . Lorsqu'ils sont à vie courte, ils sont stockés en surface ou recyclés tandis que les déchets TFA à vie longue sont généralement stockés sur site, comme par exemple pour les déchets miniers d'uranium.

### 1.2.2. Déchets FA-MA

Les déchets de faible et moyenne activité ont une teneur en radioéléments qui requiert des dispositifs de protection mais ne nécessite peu ou pas la prise en compte de la chaleur qu'ils dégagent pour leur manipulation et leur transport ( $< 2 \text{ kW.m}^{-3}$ ).

Dans ce cas également, une distinction est faite selon la période des radioéléments contenus dans le déchet et si le déchet est émetteur de rayonnement  $\alpha$ . Si l'activité  $\alpha$  est inférieure à  $3,7 \text{ kBq.g}^{-1}$  et l'activité  $\beta$  est inférieure  $370 \text{ kBq.g}^{-1}$ , le déchet est considéré comme étant de faible moyenne activité à vie courte ou déchet A. Le centre de l'Aube a été créé pour accueillir ce type de déchet. Dans le cas où l'activité  $\alpha$  est plus importante et l'activité  $\beta$  supérieure à  $370 \text{ kBq.g}^{-1}$ , le déchet est de moyenne activité à vie longue ou déchet B. Le

stockage géologique a été retenu pour stocker ces déchets : le Centre Industriel de stockage GÉologique (CIGEO) qui pourrait accueillir les premiers colis à compter de 2025.

Les déchets A représentent 90 % en volume des déchets nucléaires français et 1 % de l'activité tandis que les déchets B représentent 10 % en volume et 10 % de l'activité. Ce sont ces types de déchet et notamment les procédés de traitement mis en œuvre qui nous intéresseront par la suite.

### ***1.2.3. Déchet HA***

Ces déchets de haute activité ou déchets C sont issus d'une part du combustible utilisé lorsqu'il est considéré comme un déchet, et d'autre part des déchets vitrifiés dérivant des solutions contenant principalement des produits de fission et des actinides qui sont produites lors du retraitement du combustible, et en particulier, du cycle d'extraction par solvant [161].

Les déchets HA possèdent une activité radiologique très élevée (activité  $\alpha > 370$  kBq/g) et sont caractérisés par un dégagement de chaleur important (supérieur à  $2 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Ils représentent seulement 1 % du volume total des déchets mais regroupent 90 % de l'activité. Ils seront à terme stockés à CIGEO.

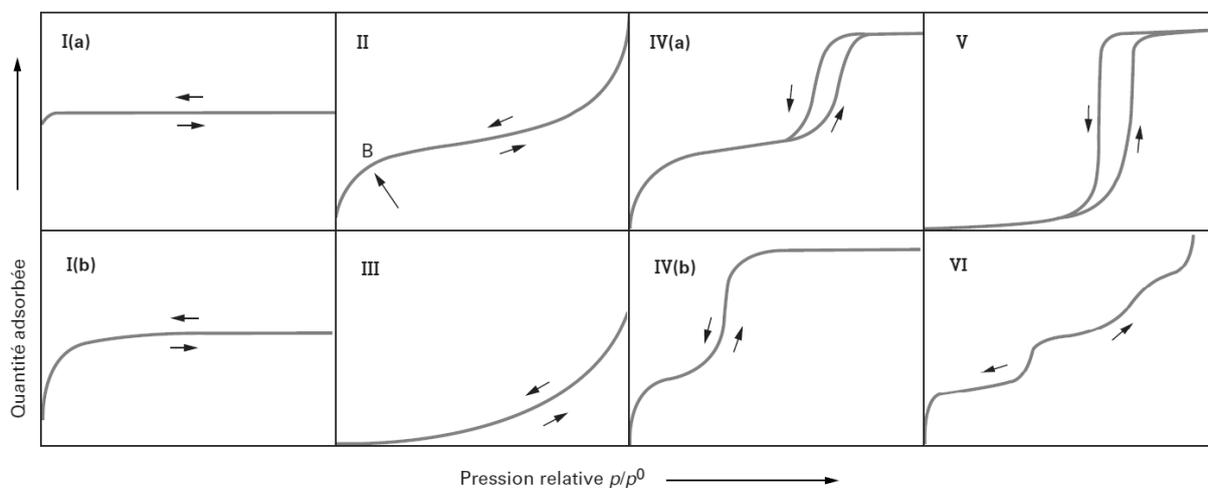
## 2. Annexe 2 : Techniques de caractérisations du solide

### 2.1. Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote

La mesure de porosité par adsorption-désorption d'azote à 77 K est la technique couramment utilisée pour les caractérisations de solides mésoporeux, recommandée par IUPAC [162, 163]. L'appareil utilisé pour les mesures est un Quantachrome NOVAtouch Analyzer. Les échantillons sont préalablement dégazés une nuit dans le but d'obtenir une surface dépourvue de toute molécule adsorbée préalablement à l'analyse. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est construite point par point en mettant une masse exacte de matériau en contact d'un volume précis d'azote et en laissant l'adsorption sur la surface atteindre son équilibre. A partir des données obtenues par ces isothermes, plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer les caractéristiques du matériau dont les plus courantes sont présentées ci-dessous.

#### 2.1.1. Isothermes d'adsorption

La mesure de porosité par adsorption-désorption d'azote à 77 K est la technique couramment utilisée pour les caractérisations de solides mésoporeux, recommandée par IUPAC. L'isotherme d'adsorption d'azote est construite point par point en mettant une masse exacte de matériau en contact d'un volume précis d'azote et en laissant l'adsorption sur la surface atteindre son équilibre. La figure ci-dessous indique l'allure générale des isothermes de sorption les plus courantes.



**Isothermes d'adsorption/désorption de types I à VI [162].**

La forme des isothermes dépend des mécanismes de sorption et donne du réseau poreux :

L'isotherme de type I caractérise les matériaux microporeux. Elle est réversible, ce qui signifie que l'adsorption et la désorption se font aux mêmes pressions. Aux fortes pressions en azote le matériau atteint la saturation ce qui se traduit par une asymptote horizontale. L'isotherme I(a) témoigne de la présence de micropores inférieurs à 1 nm tandis que l'isotherme I(b) une plus large distribution de taille.

L'isotherme de type II est une isotherme réversible typique des matériaux non poreux ou macroporeux. L'adsorption monocouche est favorisée jusqu'au point B puis des multicouches s'adsorbent avec l'augmentation de pression. Ce point est absent du type III où les énergies d'adsorptions adsorbats/adsorbats sont faibles favorisant la formation de multicouches.

L'isotherme de type IV est obtenue pour des matériaux mésoporeux dans lesquels a lieu une condensation capillaire. Le plus souvent cela se traduit par la formation d'une hystérésis (IV(a)). Ces forces provoquent un retard à la désorption à l'origine de la non-réversibilité. La forme de cette hystérésis apporte des informations sur le réseau mésoporeux. Dans le cas de mésopores de petites taille ( $< 4$  nm) l'hystérésis est absente (IV(b)).

Les isothermes de type III et V diffèrent des isothermes II et IV aux faibles pressions. Ce changement apparaît lorsque les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles.

L'isotherme de type VI peuvent avoir deux origines : soit l'adsorption de couches successives sur un matériau non poreux ou macroporeux, où un palier correspond à une couche, soit des porosités indépendantes qui se remplissent successivement.

A partir des données obtenues par ces isothermes, plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer les caractéristiques du matériau. Les plus courantes étant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour le calcul des surfaces spécifiques et la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) pour le calcul des tailles de pores [164].

### ***2.1.2. Surface spécifique par la méthode BET***

La méthode BET s'appuie sur la théorie de Langmuir [165] simplifiée afin de l'élargir aux adsorptions de couches multimoléculaires. Elle s'applique dans le cas de pressions relatives  $P/P_0$  faibles, comprises entre 0,05 et 0,35. Ce domaine été déterminé empiriquement [165] : à des valeurs  $P/P_0 < 0,05$ , le matériau n'est généralement pas saturé par une monocouche

d'adsorbat, et à des valeurs  $P/P_0 > 0,35$  d'autres phénomènes que l'adsorption interviennent, tels que par exemple la condensation capillaire. L'équation BET linéaire s'écrit alors :

$$\frac{P/P_0}{V^a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m^a \cdot C} + \left[ \frac{C - 1}{V_m^a \cdot C} \right] \cdot (P/P_0) \quad \text{A - 1}$$

avec  $P/P_0$  la pression relative par rapport à la pression de saturation de l'adsorbat,  $V^a$  le volume de gaz adsorbé,  $V_m^a$  le volume de gaz nécessaire pour obtenir une couche mono moléculaire et  $C$  une constante liée à l'énergie d'adsorption adsorbat/adsorbant.

Les volumes correspondent dans cette équation au volume de gaz dans les conditions standards (273,5 K et 101 325 Pa). Ce volume de gaz peut être converti en volume de liquide afin de mieux rendre compte du volume de la porosité du matériau.

$$V_{N_2\text{liq}} = \frac{P_0}{RT_0} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}(77K)} \times 10^{-6} \times V^a \quad \text{A - 2}$$

Soit en considérant  $\rho_{N_2}(77K) = 0,808 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  :

$$V_{N_2\text{liq}} = 0,01547 \times V^a \quad \text{A - 3}$$

Le tracé de  $\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$  en fonction de  $P/P_0$  donne une droite de pente  $\frac{C-1}{V_{\text{mon}} \cdot C}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{V_{\text{mon}} \cdot C}$  ce qui permet le calcul de  $C$  et de  $V_{\text{mon}}$ . Le volume d'adsorption monocouche est lié à la surface spécifique de l'adsorbant connaissant l'unité d'aire occupée par chaque molécule d'azote. IUPAC a défini un facteur de conversion  $a_m$  en prenant pour convention la surface occupée par une molécule  $N_2$ , égal à  $16,2 \text{ \AA}^2$  en suivant les recommandations de Emmett et Brunauer [166]. La surface spécifique  $S$  est alors égale à :

$$S = a_m \times N = a_m \times N_a \times n \quad \text{A - 4}$$

où  $N_a$  représente la constante d'Avogadro et  $n$  le nombre de mole d'adsorbat. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, l'équation A - 4 devient :

$$S = a_m N_a \frac{PV_m^a}{RT} \quad \text{A - 5}$$

Ainsi, dans les conditions standards, il en résulte :

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \cdot V_m^a \quad \text{A-6}$$

### 2.1.3. Distribution de taille des mésopores par la méthode BJH

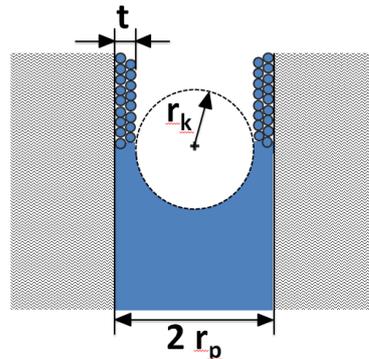
Un fluide introduit dans un milieu poreux voit ses propriétés physiques modifiées. La condensation capillaire dans les mésopores se produit à une pression inférieure à la pression de saturation du gaz. Pour des pores cylindriques, l'équation de Kelvin (A - 7) permet de décrire l'évolution du rayon de pore, appelé rayon de Kelvin  $r_k$  (figure ci-dessous) pendant la condensation capillaire en fonction de la pression relative  $P/P_0$  [167].

L'application de la méthode BJH repose sur plusieurs hypothèses [168]:

- L'équation de Kelvin est considérée comme applicable sur l'ensemble du domaine mésoporeux et le matériau est uniquement mésoporeux.
- La surface est supposée parfaitement mouillante, déjà recouvert d'une couche multimoléculaire de diazote, et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé uniquement par la forme et la taille du pore.
- Les pores sont indéformables, indépendants et de géométrie bien définie.
- L'adsorption dans le pore se produit de la même façon que sur une surface plane.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_M}{RT \ln(P/P_0)} \quad \text{A - 7}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface de l'adsorbat et  $V_M$  le volume molaire du liquide



**Définition du rayon de Kelvin lors de la condensation capillaire dans les mésopores.**

Le rayon  $r_p$  d'un pore cylindrique est alors égal au rayon de Kelvin augmenté de l'épaisseur de la couche de molécules adsorbées  $t$  :

$$r_p = r_k + t \quad \text{A - 8}$$

La valeur de l'épaisseur  $t$  est alors estimée empiriquement grâce à l'isotherme de sorption de De Boer et à l'équation de Harkins et Jura [169] :

$$t = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{0,5} \quad \text{A - 9}$$

Ce calcul est appliqué en général à la branche de désorption considérée comme plus représentative de l'équilibre entre le diazote gazeux et le diazote condensé par capillarité. La branche d'adsorption est seulement utilisée lorsque les mésopores se vident par cavitation, dans le cas d'un pore avec constriction ou « pore bouteille ». Cela qui se traduit par une fermeture brutale de l'hystérésis à une pression relative voisine de 0,45.

D'une manière générale, la méthode BJH sous-estime les valeurs du diamètre de pore obtenues qui prend en considération la dimension des constriction. De plus, pour les tailles de pores inférieures à 8 nm, des modifications des propriétés de l'adsorbant, tel que la tension de surface, en présence de mésopores de faible diamètre ou de mésopores étroits surviennent et amplifient cet écart [170].

## ***2.2. Techniques d'imagerie***

Les techniques d'imageries sont des outils de choix permettant l'observation réelle de l'échantillon au travers de clichés ou de reconstruction. Elles permettent de dégager visuellement des informations précises telles que des tailles, des textures, des répartitions sur des surfaces et sont donc plébiscitées lorsque leur mise en œuvre est possible.

### ***2.2.1. Microscopie électronique à balayage***

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet l'observation topographique des surfaces en formant une image reconstruite numériquement en noir et blanc, avec des effets de relief. Un grossissement jusqu'à 100 000 fois est accessible par cette technique. L'appareil utilisé est Bruker S50 Inspect.

L'échantillon peut être préparé de deux manières : soit celui-ci est incorporé dans une résine époxy, polie après durcissement amenant l'échantillon à fleur d'une section parfaitement plane, soit il est analysé sous sa forme massive. Dans chacun des cas, une étape de métallisation au platine est opérée dans un plasma afin de rendre la surface de l'échantillon conductrice.

Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons est pointé localement à la surface de l'échantillon. L'interaction électrons-matière conduit à l'émission d'autres électrons. L'analyse des électrons secondaires issus de l'interaction inélastique avec les électrons orbitaux est le mode d'observation classique donnant la meilleure résolution. L'analyse des électrons rétrodiffusés ayant pénétré plus en profondeur dans la matière (entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ ) forme une image de plus faible résolution mais développe le contraste chimique suivant la composition de l'échantillon.

### **2.2.2. Microscopie électronique à transmission**

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) permet une observation de la matière avec une grande résolution spatiale, à l'échelle atomique. Les analyses sont effectuées avec un MET Léo EM 910 de Zeiss.

Pour sa préparation, l'échantillon est dispersé aux ultra-sons dans de l'éthanol pendant environ 10 min. Une goutte de la dispersion est déposée sur une grille de 75 µm en cuivre recouvertes d'un film en Formvar métallisé carbone. Celle-ci est enfin séchée à l'air.

Un faisceau d'électrons est focalisé au travers d'un échantillon de faible épaisseur (quelques dizaines de nanomètres). Les électrons transmis directement au travers de l'échantillon à une tension d'accélération 120 kV sont détectés et témoignent de l'interaction électron-matière. La préparation de la lamelle d'échantillon est obtenue par une découpe mécanique par un couteau à diamant suivi d'un amincissement ionique (Focused Ion Beam).

### **2.2.3. Tomographie X**

La tomographie à rayons X est une technique non destructive permettant la visualisation en trois dimensions du volume d'un objet. Son utilisation permet la reconstruction des vues en coupe de l'objet, mettant en avant les différences de composition en fonction de la matière sondée, le tout avec des résolutions spatiales allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres pour la micro-tomographie X. Un faisceau de rayons X est envoyé suivant de multiples orientations au travers de l'objet, interagissant avec la matière. Les rayons transmis sont analysés par un détecteur aboutissant après traitement à la construction progressive d'une image numérique complète [171].

## **2.3. Techniques spectroscopiques**

### **2.3.1. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'absorption de la lumière. Les longueurs d'onde considérées s'étendent de 2,5 µm à 25 µm, correspondant à un nombre d'onde (égal à l'inverse de la longueur d'onde) compris entre 400 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup>. La relation de Planck-Einstein (A - 10), donne l'énergie d'un photon (E, en J), en fonction de la constante de Planck (h, en J.s), de la célérité de la lumière (C, en m.s<sup>-1</sup>) et de la longueur d'onde (λ, en m) :

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$

A - 10

Les molécules possèdent des fréquences spécifiques liées à des vibrations ou des élongations de liaisons et qui correspondent à des niveaux d'énergie discrets. Ces absorptions permettent d'obtenir une signature de groupements chimiques composant la molécule, visible sous formes de pics dans le spectre.

L'appareil utilisé (Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR) est composé d'un dispositif ATR (Attenuated Total Reflectance). La lumière envoyée au travers d'un cristal de fort indice de réfraction est absorbée par le solide au niveau de la surface de contact. Les solides sont donc broyé finement et pressés sur le cristal afin d'épouser au mieux la surface.

### **2.3.2. Spectroscopie de transition électronique**

Cette famille de méthodes utilise des transitions énergétiques par absorption quantifiée de rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde donnée. Elles conduisent au passage d'un électron dans un état excité, visible par une raie d'absorption sur le spectre, suivi d'un retour vers l'état initial par l'émission de radiations qui ne sont pas mesurées. Le niveau d'énergie est relié à la longueur d'onde par l'équation A - 10. Les rayonnements dans le domaine UV-visible génèrent des transitions des électrons de valence, tandis que le rayonnement X, plus énergétique, excite les électrons de cœur.

- **Spectroscopie UV-visible**

Cette technique considère les domaines de l'UV (180 à 400 nm) au visible (400 à 800 nm), allant jusqu'au proche infrarouge (800 à 1400 nm).

L'appareil Shimadzu UV-2600 permet l'analyse de solides, aussi bien compactés sur un porte échantillon que dispersés en solution, mais aussi d'espèces dissoutes en solution. Dans ce dernier cas, la technique peut donner lieu à des analyses quantitatives des espèces absorbantes en solution. A une longueur d'onde donnée, et pour des solutions infiniment diluées, la loi de Beer-Lambert (A - 11) relie l'absorbance ( $A_\lambda$ ) à la concentration (C) :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot L \cdot C \qquad \text{A - 11}$$

avec  $\epsilon_\lambda$  ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  de l'espèce considérée et L la longueur du chemin optique au travers de l'échantillon, généralement égale à 1 cm.

- **Spectroscopie d'absorption des rayons X**

La technique regroupe deux méthodes complémentaires, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), qui permet une analyse locale de la matière, en opposition à la diffraction des rayons X (§2.4) qui donne un ordre global de la structure. Les photons X considérés possèdent des énergies comprises entre 7000 eV de 10 000 eV ( $0,177 \text{ nm} > \lambda > 0,124 \text{ nm}$ ). Le rayonnement synchrotron est le plus

souvent utilisé pour produire un rayonnement X intense, dans une gamme d'énergies très restreinte obtenue à l'aide d'un monochromateur. Ces mesures ont été effectuées par BNL (Brookhaven National Laboratory) à NSLS II (National Synchrotron Light Source II) dans le cadre du projet CHWM.

Le XANES considère le début du spectre pour les plus faibles énergies où une absorption est observée, appelé seuil. Cette zone donne des informations sur la structure électronique du composé, notamment le degré d'oxydation et la coordination.

L'EXAFS concerne la suite du spectre pour les plus hautes énergies où des oscillations se forment. Cette zone donne accès aux distances entre l'élément excité et les atomes voisins, ainsi que la nature de ces derniers.

### ***2.3.3. Analyse dispersive énergie***

Les microscopes électroniques à balayage et à transmission sont pourvus de sondes EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant d'obtenir une indication semi-quantitative des éléments présents dans l'échantillon. Il est alors possible d'établir une cartographie élémentaire X de l'échantillon. L'analyse est réalisée sur des échantillons polis parfaitement plans. Ceux-ci sont traversés par un faisceau électronique entre 10 et 20 kV provoquant l'ionisation de certains atomes qui vont en se désexcitant émettre des rayons X, à des énergies propres à chaque élément. Le temps d'acquisition doit être suffisamment important, de l'ordre de plusieurs minutes, afin d'obtenir la répartition des éléments présents avec une résolution spatiale suffisante.

### ***2.3.4. Diffusion dynamique de la lumière***

Les tailles et distributions de particules colloïdales dispersées en solution ont été mesurées à l'aide d'un zétamètre Malvern Instrument série Nano ZS. La technique repose sur la diffusion dynamique de la lumière (DLS en anglais pour Dynamic Light Scattering) par les particules dans leur mouvement brownien. L'intensité de la lumière du laser diffusée est mesurée à une valeur d'angle prédéfinie, typiquement 173° pour des particules de quelques dizaines de nanomètres. Le traitement mathématique du signal mesuré pendant le temps de relaxation  $\tau$  permet d'extraire le coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) grâce à la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = 2Dq^2 \quad \text{A - 12}$$

avec  $q$  le vecteur d'onde ( $\text{m}^{-1}$ ).

Un contrôle précis de la température s'avère impératif pour obtenir des mesures précises de la taille des particules déterminée par l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D} \quad \text{A - 13}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\eta_s$  représentent la viscosité du fluide ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) est défini comme une particule sphérique hypothétique qui diffuse de manière identique à la particule considérée. Les tailles de particules sont donc des ordres de grandeurs dont la précision dépend de l'écart à la sphéricité des particules.

## 2.4. Diffraction des rayons X

- **Principe général**

La diffraction des rayons X est une technique non destructive d'analyse cristallographique de la matière. L'échantillon est analysé sous forme d'une pastille de poudre compactée. Le faisceau de rayons X incident subit une diffusion élastique au contact de la matière, appelée diffusion de Rayleigh. A l'échelle de l'échantillon, les rayonnements diffusés par les atomes interfèrent entre eux de façon constructive ou destructive. Pour se produire, ces interférences nécessitent une même longueur d'onde et une phase cohérente, conditions obtenues pour des structures ordonnées, donc lorsque la matière est cristalline. Les interférences donnent selon les directions de l'espace des variations de rayonnement, dont les pics d'intensité maximale sont appelés pics de diffraction. La loi de Bragg définit la direction du faisceau diffracté en fonction de la longueur d'onde du faisceau diffracté  $\lambda$ , de la distance entre deux plans cristallins d'une même famille  $d$ , du demi-angle de déviation  $\theta$  et avec  $n$  l'ordre de diffraction :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{A - 14}$$

L'analyse consiste à sélectionner une longueur d'onde (l'utilisation d'un rayonnement synchrotron est possible), et faire varier de l'angle d'incidence des rayons. Elle aboutit à un diffractogramme donnant l'intensité en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ . Les pics sont comparés à des bases de données cristallographiques qui permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon.

- **Méthode de Le Bail**

La méthode de Le Bail est une technique d'analyse des données d'un diffractogramme [172]. Cette méthode consiste à ajuster au diffractogramme expérimental un diffractogramme simulé. Pour cela, les paramètres de maille du matériau considéré doivent être connues

approximativement (taille et groupe d'espace de la maille cristalline). Les variables sont ensuite affinées grâce à la position des raies et leur forme expérimentale.

- ***Affinement de Rietveld***

La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme des rayons X à partir d'une hypothèse structurale et d'ajuster le profil calculé à un profil expérimental. Le programme d'affinement minimise la résultante, qui est la différence entre l'ensemble des points du diffractogramme expérimental et le diagramme calculé, par une méthode des moindres carrés.

## ***2.5. Analyses élémentaire du solide***

Les analyses élémentaires du solide ont été effectuées par le Laboratoire de Métallographie et Analyses Chimiques (LMAC) du CEA Marcoule. Les échantillons solides subissent deux minéralisations successives en milieu acide concentré, majoritairement de l'acide nitrique. L'eau régale composée d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique peut être utilisée pour obtenir un milieu plus acide et moins oxydant, ou un ajout d'une très faible quantité de peroxyde d'hydrogène dans l'acide nitrique pour, au contraire, favoriser l'oxydation. Ces attaques ont lieu sur plaque chauffante en béchers recouverts d'un verre de montre ou en réacteur téflon fermé chauffé en four micro-ondes. Cette dernière manière d'opérer permet de minéraliser à plus haute température et donc d'accélérer le processus de dissolution. Les minéralisats obtenus doivent apparaître limpides pour attester d'une dissolution totale. Ils sont ensuite dilués pour être analysés par ICP. Tous les éléments (K, Si, Cu, Fe, ...) sont analysés par ICP-AES excepté le césium analysé par ICP-MS.

L'ensemble de ce protocole est dupliqué pour chaque échantillon afin de vérifier le bon recoupement des résultats. Les incertitudes sur la méthode sont de 10 %.

### 3. Annexe 3 : Techniques d'analyses d'ions en solution

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), est la technique couramment utilisée permettant le dosage simultané de plusieurs éléments. Le modèle disponible au laboratoire (Thermo Scientific iCAP 6000 SERIES) est équipé d'un détecteur de spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES). En inactif, seul le césium doit être dosé par une autre méthode en raison du recouvrement de ses raies d'émission avec les raies d'émission de l'argon qui compose le plasma. Les raies émises par ces deux éléments possèdent une différence de longueur d'onde trop faible pour établir une séparation des raies. Il est possible de s'affranchir de ce problème en utilisant un détecteur de masse (ICP-MS). Des analyses sur cet appareil ont été effectuées par le LMAC pour les essais en inactifs à faible concentration en raison de la limite de détection basse, de l'ordre de  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>. Pour les analyses de routine, le <sup>133</sup>Cs est dosé par spectrométrie d'absorption atomique (PerkinElmer AAnalyst 400). Le <sup>137</sup>Cs est lui dosé par spectrométrie gamma permettant la quantification jusqu'à des concentrations traces de  $10^{-13}$  mol.L<sup>-1</sup>.

#### 3.1. Spectrométrie à plasma à couplage inductif

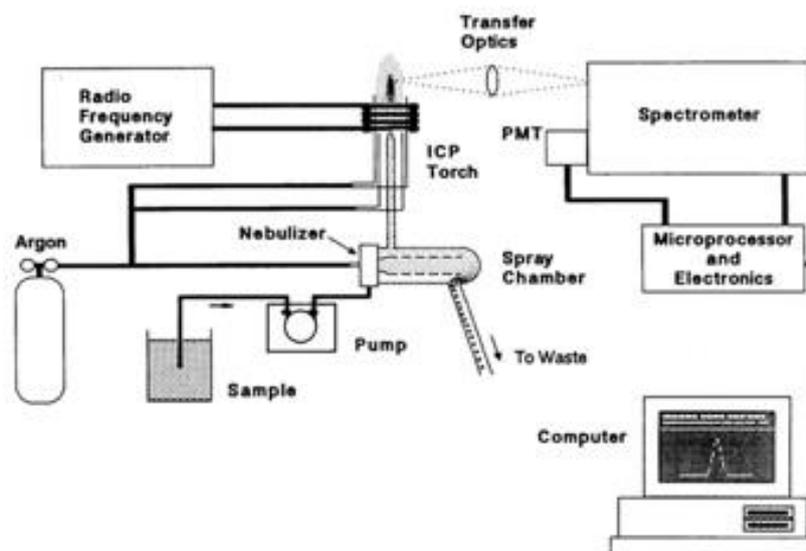


Schéma de principe de l'ICP.

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) est une technique d'analyse permettant de doser simultanément plusieurs éléments en solution. Un plasma d'argon est ionisé à l'aide d'électrons accélérés par un champ électromagnétique. Le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur qui permet la formation d'un plasma stable et localisé où l'échantillon est introduit. L'ICP est couplée à un détecteur : soit un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES) qui détecte le retour à l'état fondamental des éléments excités dont la longueur d'onde est propre à chaque élément ; soit un spectromètre de masse (ICP-MS) où les atomes ionisés sont séparés par l'application de champs magnétiques en fonction de leur masse et de leur charge. Ces appareils se caractérisent par une grande souplesse, tant en ce qui

concerne le type d'échantillon analysé (liquide aqueux ou solvants organiques, solutions chargées en sels dissous...), que des éléments analysés (plus de 70), et cela à plusieurs longueurs d'onde.

### 3.2. Scintillation $\gamma$

Les échantillons contenant des ions radioactifs sont placés dans des flacons standards à une distance précise d'un scintillateur pendant une durée d'acquisition de 48 heures. Le rayonnement gamma émis pendant cette période interagit avec le scintillateur qui émet en retour de la lumière. Celle-ci est amplifiée par un photomultiplicateur et les photons émis comptabilisés. L'énergie des photons générés est propre à chaque radionucléide permettant un comptage simultané des différents éléments radioactifs présents.

### 3.3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie. Cette méthode d'analyse élémentaire nécessite que les éléments à doser soient transformés à l'état d'atomes libres (atomisation). Pour cela l'échantillon nébulisé est envoyé dans une flamme pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. Dans les atomes libres qui se trouvent à l'état fondamental peuvent alors facilement absorber des photons permettant le passage d'un électron dans un état excité. Le principe de la mesure consiste à éclairer les atomes par une source lumineuse composée des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément à doser. Les atomes, en fonction de leur concentration, vont absorber une partie plus ou moins importante de cette lumière pour passer à leur état excité. La comparaison des intensités lumineuses incidente et sortante permet de déduire, grâce à un étalonnage préalable, la concentration de l'élément à doser.

La figure ci-dessous schématise le principe du spectromètre d'absorption atomique destiné à faire ces mesures. Les différents éléments sont décrits par la suite.

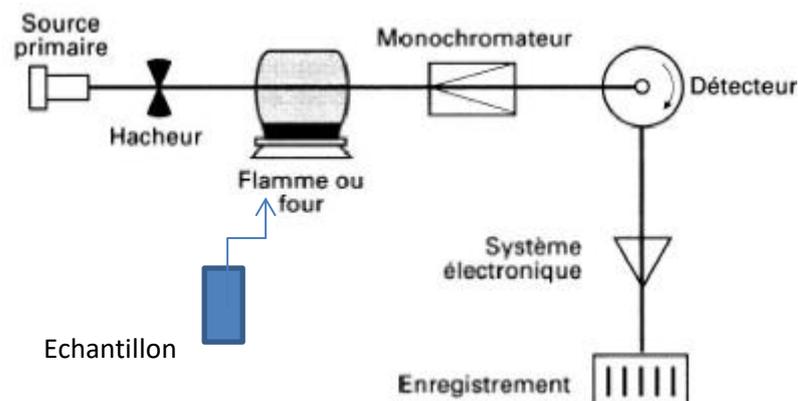


Schéma de principe de la spectrométrie d'absorption atomique.

## 4. Annexe 4 : Protocole de synthèse des monolithes fonctionnalisées

### 4.1. Protocole de synthèse de monolithes par décomposition spinodale

Liste des réactifs :

- Eau déminéralisée : 24,560 g
- HNO<sub>3</sub> 68 % : 2,313 g
- PEO MW = 100000 : 2,534 g
- TEOS : 20,000 g
- Solution de NH<sub>3</sub> à 0,1 M : 500 mL

- 1) Préparer une seringue de 25 mL de sorte à introduite la masse exacte de TEOS puisse être éjectée : conditionner la seringue avec le TEOS, retirer la bulle d'air et tarer. Peser alors 20 g à l'aide de cette seringue, puis placer là à -19 °C pour une durée minimale d'une heure. Placer également 5 tubes en verre (L = 10 cm ; Ø = 1 cm) préalablement fermés au congélateur.
- 2) A température ambiante, mélanger l'eau déminéralisée et l'acide nitrique dans un erlenmeyer de 100 mL, agiter puis ajouter le PEO. Attendre la dissolution complète, puis placer le mélange au congélateur pendant 10 min environ pour refroidir le mélange sans le geler.
- 3) Sortir l'erlenmeyer du congélateur et le placer sous agitation dans un bain de glace. Ajouter alors le TEOS froid, et attendre 30 min sous vive agitation. Stopper alors l'agitation quelques minutes afin de permettre aux bulles d'air de disparaître, sortir les tubes du congélateur et les remplir avec la solution. Sceller les tubes avec du Parafilm et les placer à l'étuve à 40 °C pendant 72 h.
- 4) A leur sortie de l'étuve, démouler les monolithes avec précaution. Si la rétractation ne permet pas de les sortir aisément, casser le bas du tube à l'aide d'une noix. Laver les monolithes par immersion successive dans 1 L d'eau jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 5 lavages).
- 5) Placer alors les monolithes dans la solution d'ammoniaque puis placer les à l'étuve à 40 °C pendant 24 h.
- 6) Sortir les tubes de l'étuve, attendre le refroidissement et laver les comme précédemment jusqu'à pH neutre (3 lavages).
- 7) Sécher les monolithes à température ambiante 4 jours et puis calciner sous air (rampe 1 : 2 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 200 °C maintenu 2 h ; rampe 2 : 2,5 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 550 °C maintenu 6 h).

## **4.2. Protocole de fonctionnalisation**

### **4.2.1. Fonctionnalisation en statique**

Trois tronçons de 3 cm de monolithe non gainés (pesant environ 0,5 g chacun) sont introduits dans un ballon de 50 mL surmonté d'un réfrigérant à boule. 30 mL d'éthanol absolu sont ajoutés ainsi que 0,15 mL de ligand APTES. Le tout est maintenu à 60 °C pendant 24 h. Après trois lavages successifs dans 50 mL d'eau suivi d'un lavage dans 50 mL d'acétone, les monolithes ainsi prétraités sont imprégnés en deux étapes : ils sont tout d'abord mis en contact de 20 mL de solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $10^{-2}$  M) puis, après rinçage successif avec trois fois 50 mL d'eau, mis en contact de 20 mL d'une solution composée de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $10^{-2}$  M) et de  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-2}$  M), également suivi de mêmes rinçages à l'eau. Cette imprégnation en deux étapes est répétée trois fois afin d'augmenter la teneur en HCF dans le matériau. Le matériau est enfin séché sous air à 40 °C pendant 48 h.

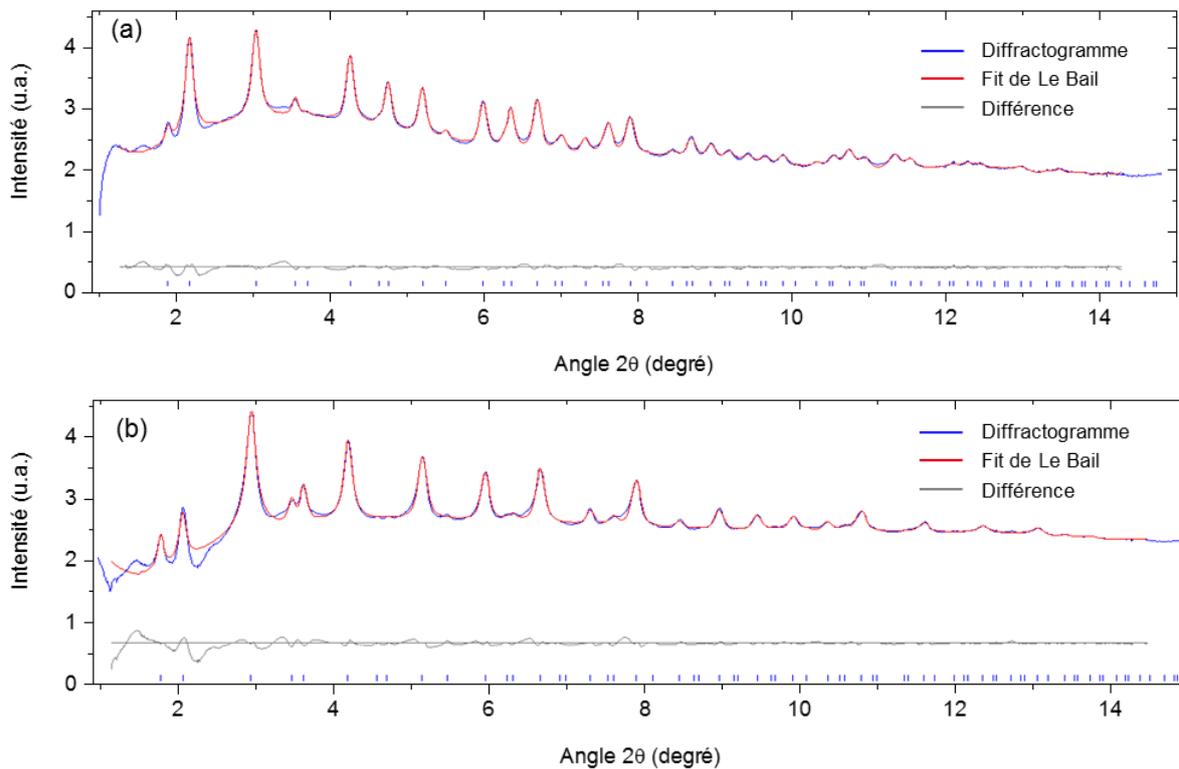
- Sous agitation mécanique (agitateur rotatif), la durée de chaque étape du cycle d'imprégnation est de 2 h.
- Dans le réacteur micro-onde, la durée de chaque étape du cycle d'imprégnation est de 2 h à une température de 50 °C et une puissance de 800 W.

### **4.2.2. Fonctionnalisation sous flux**

La fonctionnalisation sous flux est effectuée à l'issue de l'étape de gainage. Les quantités indiquées dans ce protocole correspondent au greffage de deux colonnes en parallèle. Dans le cas du greffage d'une seule colonne, les durées restent les mêmes mais les volumes d'effluents sont divisés par deux. 100 mL d'eau ultra pure sont placés dans un bécher. Le flux sortant des colonnes est renvoyé dans ce bécher. La pompe est allumée à un débit voisin de 22  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  correspondant à une vitesse de Darcy de 10  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  dans chaque colonne. En l'absence constatée de fuite, des ajouts de KOH 0,1 M sont effectués pour maintenir le pH dans le bécher entre 8 et 10, contrôlé au moyen de papier pH. A titre indicatif, environ un ajout de 0,5 mL toutes les 5 min pendant 30 min sont nécessaires. Le bécher contenant l'eau avec la potasse est remplacé par un bécher contenant 80 mL de solution de  $\text{CuNO}_3$  0,01 M. L'effluent en sortie des colonnes est tout d'abord dirigé vers la poubelle jusqu'à ce que la coloration bleue perce en sortie de colonne, moment auquel la circulation en boucle fermée est rétablie et maintenue pendant 20 min. Les monolithes sont ensuite rincés avec 80 mL d'eau ultra pure à une vitesse proche de 5  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , en envoyant la solution à la poubelle. 80 mL de solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $10^{-2}$  M) et de  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-2}$  M) sont envoyés dans les colonnes à une vitesse de 10  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , la sortie toujours dirigée vers la poubelle. Enfin, les monolithes sont rincés une dernière fois avec 80 mL d'eau.



## 5. Annexe 5 : Ajustements par la méthode de Le Bail des diffractogrammes des Cu -HCF fonctionnalisés sur silice



**DRX de (a) Cu-HCF@Silice; (b) Cs\_Cu-HCF@Silice et fit par la méthode de Le Bail associé. La différence entre les données expérimentales et le fit est indiquée sous chaque diffractogramme.**

## 6. Annexe 6 : Calculs des nombres adimensionnels de transfert de masse

- *A une vitesse de Darcy de 8 m.h<sup>-1</sup>*

Calcul de la vitesse interstitielle  $u_i$  du fluide :

$$u_i = \frac{V_{\text{Darcy}}}{\varepsilon_{\text{lit}}} = \frac{8}{0,6 * 3600} = 3,7.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{Re}_h = \frac{\rho u_i d_h}{\mu} = \frac{1000 * 3,7.10^{-3} * 1,5.10^{-5}}{1,01.10^{-3}} = 5,5.10^{-2}$$

Comme  $\text{Re}_h < 10$ , le régime laminaire est vérifié.

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} = \frac{1,01.10^{-6}}{3,0.10^{-11}} = 3,4.10^4$$

$$\text{Sh} = 1,85 \left( \frac{1 - \varepsilon_{\text{lit}}}{\varepsilon_{\text{lit}}} \right) (\text{Re Sc})^{1/3} = 1,85 \left( \frac{1 - 0,6}{0,6} \right) (5,5.10^{-2} * 3,4.10^4)^{1/3} = 15,1$$

$$K_{f,i} = \frac{\text{Sh} D}{d_h} = \frac{15,1 * 3,0.10^{-11}}{1,5.10^{-5}} = 3,0.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

$$B_{i,m} = \frac{K_{f,i} d_h}{D} = \frac{3,0.10^{-5} * 1,5.10^{-5}}{3,0.10^{-11}} = 15$$

$$\delta = \frac{D}{K_{f,i}} = \frac{3,0.10^{-11}}{3,0.10^{-5}} = 9,9.10^{-7} \text{ m}$$

- *A une vitesse de Darcy de 1 m.h<sup>-1</sup>*

De la même manière, à une vitesse de Darcy de 1 m.h<sup>-1</sup>,

- $K_{f,i} = 1,5.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ,
- $B_{i,m} = 7,6$
- $\delta = 2,0.10^{-6} \text{ m}$

## 7. Annexe 7 : Données de modélisation

### 5.1 Calculs de capacité dans HYTEC

HYTEC rapporte toutes les masses et capacités au nombre de litres d'eau. La colonne monolithique cylindrique de masse  $m = 0,5$  g, d'une hauteur  $H = 3$  cm et de diamètre  $d = 0,9$  cm a pour volume :

$$V_{\text{colonne}} = H \pi \frac{d^2}{4} = 0,3 \pi \frac{0,9^2}{4} = 1,9 \text{ cm}^3$$

La masse volumique apparente de la colonne vaut alors :

$$\rho_{\text{colonne}} = \frac{m}{V_{\text{colonne}}} = \frac{0,5}{1,9} = 0,26 \text{ g. cm}^{-3} = 0,26 \text{ kg. L}^{-1}$$

Il est alors possible de déterminer les masses de sorbant par litre d'eau,  $M_{\text{agrégats}}$  et  $M_{\text{squelette}}$  contenues respectivement dans la zone agrégats et le squelette, en tenant compte de la taille de chaque zone dans le maillage, de la porosité  $\varepsilon$  de la zone (Cf. Chapitre IV, § 1) :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{agrégats}} \cdot \frac{S_{\text{agrégats}}}{S_{\text{colonne}}} \cdot M_{\text{agrégats}} = \rho_{\text{colonne}} \cdot \frac{Q_{\text{agrégats}}}{Q_{\text{max}}} \\ \varepsilon_{\text{squelette}} \cdot \frac{S_{\text{squelette}}}{S_{\text{colonne}}} \cdot \rho_{\text{squelette}} = \rho_{\text{colonne}} \cdot \frac{Q_{\text{squelette}}}{Q_{\text{max}}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} M_{\text{agrégats}} = \rho_{\text{colonne}} \cdot \frac{Q_{\text{agrégats}}}{Q_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\text{agrégats}}} \cdot \frac{S_{\text{colonne}}}{S_{\text{agrégats}}} = 0,26 * 0,6 * \frac{1}{0,5} * \frac{25}{2,5} = 3,1 \text{ kg. L}^{-1} \\ M_{\text{squelette}} = \rho_{\text{colonne}} \cdot \frac{Q_{\text{squelette}}}{Q_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\text{squelette}}} \cdot \frac{S_{\text{colonne}}}{S_{\text{squelette}}} = 0,26 * 0,4 * \frac{1}{0,73} * \frac{25}{10} = 0,356 \text{ kg. L}^{-1} \end{cases}$$

## 5.2 *Calculs de volume pour les modélisations de cinétiques*

Le maillage de la modélisation des cinétiques se doit de conserver la bonne proportion solide dans la solution, soit  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Le volume occupé par le maillage de la particule de monolithe, comprenant le canal et le squelette vaut :

$$V_{\text{particule}} = H_{\text{particule}} \cdot L_{\text{particule}} = 25 \cdot 10^{-6} \times 3,5 \cdot 10^{-6} = 8,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$$

Sachant que 0,5 g de monolithe occupe 1,9 mL, la masse de monolithe contenue dans la particule vaut :

$$m_{\text{particule}} = V_{\text{particule}} \cdot \frac{0,5}{1,9 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Ainsi, la concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  est atteinte lorsque la particule est en contact d'un volume de solution :

$$V_{\text{solution}} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ L}$$

Soit, en considérant un maillage rectangulaire dont le côté  $y_{\text{maillage}} = H_{\text{particule}} + H_{\text{agrégats}}$ , il résulte :

$$x_{\text{maillage}} = \frac{V_{\text{solution}}}{y_{\text{maillage}}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{25,625 \cdot 10^{-6}} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

### 5.3 Fichier HYTEC pour la modélisation de la percée

#### Chapitre IV § 4.2

```

# Geometry and hydrogeology
# -----
grid-regime = rectangle
domain = 3e-2,300, 27.5e-6,11

flow-regime = transient

zone Mono_aggregate {
  geometry = rectangle 1.5e-2,26.25e-6, 3e-2,2.5e-6 m
  permeability = 1e-15 m/s
  dispersivity = 3e-4 m
  storage = 1e-4
  diffusion-coeff = 4e-10 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = Mono_aggregate
}
zone Mono_squelette {
  geometry = rectangle 1.5e-2,5e-6, 3e-2,10e-6 m
  permeability = 1e-15 m/s
  dispersivity = 3e-4 m
  storage = 1e-4
  diffusion-coeff = 4e-11 m2/s
  porosity = 0.73
  geochem = Mono_squelette
}
zone Mono_tube {
  geometry = rectangle 1.5e-2,17.5e-6, 3e-2,15e-6 m
  permeability = 1e-6 m/s
  dispersivity = 3e-4 m
  storage = 1e-4
  diffusion-coeff = 1e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = Mono_tube
}
boundary injection {
  coordinates = 0,10e-6 0,25e-6 m
  flow-condition = constant-head at 105.5 m
  transport-condition = flux using Injection
}
boundary out {
  coordinates = 3e-2,10e-6 3e-2,25e-6 m
  flow-condition = constant-head at 0 m
}

# Geochemistry
# -----
unit Mono_aggregate {
  mineral Mono = 3.1 kg/l
  tot K[+] = 1e-20 mol/l
  act [Cs+] = 1e-11
}

```

```
unit Mono_squelette {
  mineral Mono = 0.356 kg/l
  tot K[+] = 1e-20 mol/l
  act [Cs+] = 1e-11
}
unit Mono_tube {
  mineral Mono = 0.001 g/l
  tot K[+] = 1e-20 mol/l
  act Cs[+] = 1e-11
}
unit Injection {
  tot Cs[+] = 35.4 mg/l
  tot K[+] = 1.11 mg/l
  tot HCO3[-] = 40 mg/l
  tot SO4[2-] = 12.6 mg/l
  tot Cl[-] = 6.8 mg/l
  tot NO3[-] = 3.7 mg/l
  tot Na[+] = 7.28 mg/l
  fug CO2(g) = 0.0004
}
database = ../../tdb/chess_mono_full.tdb
exclude colloids, minerals

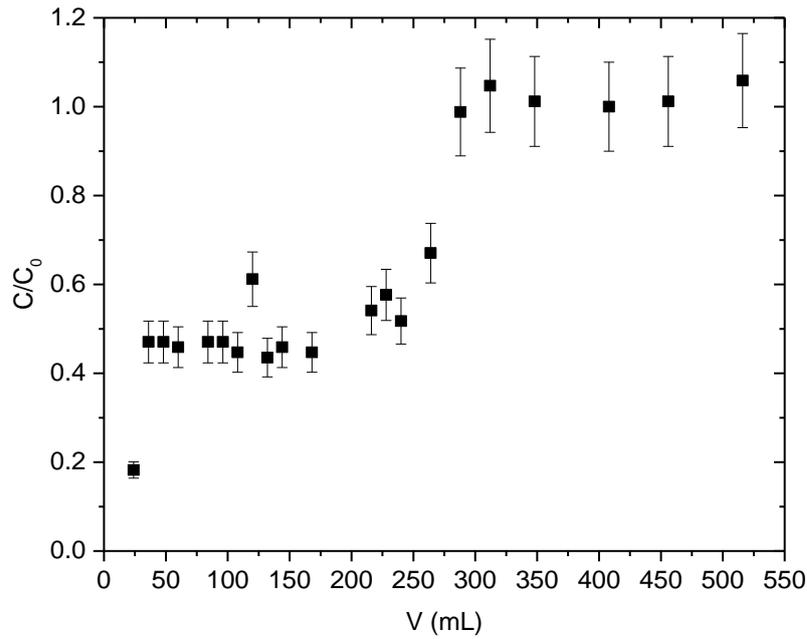
# Simulation parameters
# -----
duration = 20 min
timestep = variable {
  start = 1e-2 s
  maximum = 0.1 s
  courant-factor = 3e5
}

# Output specifications
# -----
output = bizona-6040
sample = 200
verbose = enabled

select x-flowrate, y-flowrate in m/h
select head in m
select pH
select aqueous Cs+ in mg/l
select aqueous (Cs+) fixed (Cs+) in mol/l
select aqueous (K+) fixed (K+) in mol/l
select minerals in kg/l
select porosity
```

## 8. Annexe 8 : Percée du strontium à forte teneur en sulfates

La percée en strontium ( $[\text{Sr}^{2+}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) réalisée avec un effluent contenant du sulfate de sodium ( $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est présentée Figure 114. Tout comme pour l'essai présenté Chapitre V, § 2.2, cette percée a été suivie d'une percée avec du nitrate de césium dans l'eau ultra pure ( $[\text{Cs}^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) afin de déplacer vers l'effluent et doser l'ensemble des ions contenus dans les HCF à l'issue de la percée du strontium. Il est alors supposé que la colonne et les HCF contiennent uniquement des ions césium à l'issue de cette percée. La capacité en  $\text{Cs}^+$  ainsi que la capacité des cations  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  avant échange avec le césium sont indiqués dans le tableau page suivante. La capacité en strontium de la percée obtenue par addition point par point de la quantité de strontium fixée vaut  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ eq.g}^{-1}$ . Cette capacité est supérieure à la quantité de strontium fixé dans les HCF (tableau page suivante) ce qui indique une extraction du strontium autrement que par l'échange d'ions dans les HCF, vraisemblablement par coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum compte tenu de l'ensemble des données présentées Chapitre V. Le strontium occupe 7,8 % des sites des HCF ce qui indique qu'aux concentrations en présence, l'échange d'ions  $\text{Na} \leftrightarrow \text{Sr}$  est partiel (le baryum ayant été rapidement déplacé par le sodium). Un plateau de concentration en strontium à  $C/C_0 = 0,5$  est atteint entre 36 mL et environ 200 mL, similaire à celui obtenu lors de la percée conjointe du strontium et du césium à forte teneur en sulfates est obtenu (Cf. Chapitre V, § 2.2). Le premier point à  $V = 24 \text{ mL}$ , où la concentration résiduelle en strontium est la plus faible, pourrait s'expliquer par une part plus importante de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en début de percée en raison de l'échange rapide du baryum avec le sodium qui accompagne les sulfates ( $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ), comme simulé avec le modèle HYTEC Chapitre V, § 2.1. Le sulfate de baryum serait donc formé essentiellement en début de percée.



**Figure 114 : Courbes de percée expérimentale du strontium avec Ba-HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$ . L'effluent initial est composé de nitrate de strontium ( $[\text{Sr}^{2+}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de sulfate de sodium ( $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).**

Capacité en césium déterminée lors l'une percée du césium à une vitesse de Darcy de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$  à l'issue de la percée en strontium présentée Figure 114 ( $[\text{Cs}^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les quantités d'ions strontium et baryum échangées avec le césium ont été mesurées, et la quantité de sodium a été déduite des trois autres capacités.

	Percée du $\text{Cs}^+$			
	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Na}^+$
Capacité ( $\text{eq.g}^{-1}$ )	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
% capacité	100	7,8	8,6	83,6

## 9. Annexe 9 : Calculs en actif

### 9.1. Relation entre activité et concentration

L'activité en Bq représente le nombre de désintégration par seconde d'une espèce. Cette activité est reliée au nombre de noyaux restant à l'instant  $t$   $N(t)$  selon :

$$A(t) = \lambda N(t) \quad (1)$$

avec  $\lambda$  la constante radioactive exprimée en  $s^{-1}$

La décroissance radioactive suit une loi exponentielle suivante où  $N_0$  représente le nombre de noyaux initial:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

Par définition, la période radioactive est le temps au bout duquel la moitié des noyaux ont été désintégrés :

$$T_{1/2} = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \quad (3)$$

D'où :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \quad (4)$$

En reportant la définition de  $\lambda$  dans (1), l'équation s'écrit :

$$N(t) = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \cdot A(t) \quad (5)$$

Et donc :

$$[\text{concentration}] \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{N(t)}{N_A} = \frac{T_{1/2}}{\ln(2) \cdot N_A} \cdot A \quad (6)$$

avec  $A$  en  $\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $N_A$  la constante d'Avogadro  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomes. $\text{mol}^{-1}$  et  $T_{1/2}$  la période radioactive  $30 \times 365,25 \times 24 \times 3600 = 9,47 \cdot 10^8$  s (cas du  $^{137}\text{Cs}$ ).

<b><math>[\text{ }^{137}\text{Cs}] = 2,27 \cdot 10^{-15} \cdot A</math></b>
---

## 9.2. Préparation d'une courbe de percée de HCF@MonoSil en actif

Le tableau ci-dessous présente les paramètres estimés pour la réalisation d'une courbe de percée à faible teneur en césium, utilisant des solutions dopées au  $^{137}\text{Cs}$ , à une vitesse de darcy de  $8 \text{ m.h}^{-1}$ . Un monolithe de masse  $m = 0,5 \text{ g}$ , d'une capacité  $Q_{\text{max}} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  est considéré. La valeur de  $K_d$  associée à la concentration en césium de l'effluent  $[^{137}\text{Cs}^+]_0$  provient du tracé des  $K_{d,\text{Cs}}$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre (Chapitre IV, Figure 73). Le volume de rétention théorique  $V_{R,\text{théo}}$  est calculé grâce à l'équation IV - 2. Le temps de percée est déduit grâce au débit à la vitesse de Darcy considérée. La quantité de césium captée à  $V = V_{R,\text{théo}}$  est calculée par :

$$Q_{\text{à } V=V_{R,\text{théo}}} = \frac{V_{R,\text{théo}} * [^{137}\text{Cs}^+]_0}{m} \quad \text{A - 15}$$

Estimation du temps et des volume d'effluents d'une courbe de percée avec du  $^{137}\text{Cs}$  à  $8 \text{ m.h}^{-1}$ .

$[^{137}\text{Cs}^+]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$K_d$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$V_{R,\text{théo}}$ (L)	Temps de percée (j)	Q à $V=V_{R,\text{théo}}$ (mol.g <sup>-1</sup> )	Activité finale (MBq.g <sup>-1</sup> )
$7,00 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^4$	19,0	1,3	$2,65 \cdot 10^{-5}$	/
$1,00 \cdot 10^{-7}$	$2,10 \cdot 10^5$	105,0	7,1	$2,10 \cdot 10^{-5}$	/
$2,70 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^5$	250,0	17	$1,35 \cdot 10^{-8}$	5,9

L'activité finale du matériau si l'intégralité du césium est du  $^{137}\text{Cs}$  est déduite de la formule déterminée page précédente. Seule la concentration  $2,70 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$  peut correspondre à une activité d'un effluent réel, ainsi seule l'activité du matériau à l'issue de la décontamination de cet effluent est indiquée, et aboutit à un déchet de haute activité.



## RÉSUMÉ

---

L'industrie du nucléaire produit de grandes quantités d'effluents radioactifs de sources diverses nécessitant des traitements spécifiques en fonction de leur composition chimique. Le césium 137 fait partie, avec le strontium 90, des radioéléments majoritairement présents dans ces effluents qui doivent être extraits le plus efficacement possible en produisant un minimum de déchets secondaires. Le traitement en colonne est parmi les procédés les plus adaptés pour ce type d'extraction sur support solide. Son principe repose sur la capacité de sorption du radioélément par des hexacyanoferrates (HCF) de cuivre, des échangeurs ioniques minéraux très sélectifs du césium. Des investigations sur les HCF ont permis de mettre en avant les modifications structurales intervenant lors de l'échange avec le césium, à l'origine de leur forte affinité pour cet ion. La fonctionnalisation des HCF sur des monolithes de silice à porosité hiérarchique a mis à profit les propriétés remarquables de ces supports pour une utilisation en colonne. Les cinétiques de sorption évaluées jusqu'aux concentrations traces ont montré une capture rapide du césium qui justifie l'intérêt de ce matériau pour un emploi en colonne. Par ailleurs, la compétitivité des monolithes fonctionnalisés par rapport à des lits particuliers a été démontrée. Ces matériaux ont enfin été mis en œuvre pour la décontamination simultanée du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation du sulfate de baryum, rendue possible par la grande perméabilité des monolithes. Un modèle simplifié du transport réactif basé sur la morphologie du monolithe a été développé avec le code HYTEC en supposant un écoulement dispersif dans les canaux du squelette et la diffusion dans les parois du squelette et les agrégats de HCF.

## MOTS CLÉS

---

Effluent radioactif, décontamination, échange d'ions, précipitation, matériaux poreux, transport réactif

## ABSTRACT

---

The nuclear industry produces high amounts of contaminated water from various sources that require specific treatments depending on their chemical composition. Cesium-137 and strontium-90 are among the most abundant radionuclides in those effluents, which have to be removed as efficiently as possible in order to generate the lowest amount of waste. The column process is one of the most suitable processes to achieve this solid-phase extraction. Its principle is based on the sorption capacity of the radionuclide by copper hexacyanoferrates (HCF), highly cesium-selective mineral ion-exchangers. Investigations on HCF pointed out the structural effects of the cesium insertion within the crystal, which were linked to the high affinity of HCF for this ion. The functionalization of HCF on silica monolith with hierarchical pore structure was carried out in order to benefit the remarkable properties of these supports used as a column. Sorption kinetics evaluated down to trace concentrations have shown a fast capture of the cesium, which proves the interest of this material for a column process purpose. In addition, the performances of functionalized silica monolith have been highlighted in comparison with those made of particulate fixed beds. Finally, those materials were implemented for a simultaneous decontamination of cesium and strontium by a double extraction mechanism of ion exchange and coprecipitation of barium sulfate, allowed by the high permeability of the monolith. A simplified model of reactive transport was built with the HYTEC code, based on the actual morphology of the monolith. To do so, a dispersive flow in the macroporous intraskeletal channels and a diffusive flow inside the walls of the structure and the HCF aggregates were assumed.

## KEYWORDS

---

Radioactive effluent, decontamination, ion exchange, precipitation, porous material, reactive transport