

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie de l'Environnement

**ETUDE DE LA RETENTION DU RADIOCESIUM SUR  
SUPPORTS ARGILEUX MODIFIES A BASE D'UNE  
BENTONITE ALGERIENNE**

Par

**ARAREM Abderrahmane**

Devant le jury composé de

Mr. A AOUABED	Professeur, U. de Blida	Président
Mme. S. SEMSARI	Professeur, U. de Blida	Examineur
Mme. A. HADJ ZIANE	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
Mr. A. MELLAH	Maître de recherche, CRNA/COMENA	Examineur
Mr. O. BOURAS	Maître de conférence, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Novembre 2008

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents en témoignage d'affection et de reconnaissance.*

*Ma femme et ma fille Nesrine.*

*Mes frères et sœurs.*

*Toute la famille.*

*Tous mes amis.*

*Abderrahmane*

## الملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير ممتزجين، بنتونيت (مونتوريونيت) معمدة بواسطة مركبات الحديد و أوكسي هيدروكسيد الحديد ( قوتيت). تم دراسة خصائص هذه المركبات بواسطة الأشعة السينية (DRX) و الأشعة تحت الحمراء (IRTF) والتحليل بالتنشيط النتروني (AAN) .

إن اختبار امتزاز محلول السيزيوم المشع فوق هذا المركب بدراسة تأثير pH، نسب مكونات الممتز، القوة الأيونية، التركيز الابتدائي ودرجة الحرارة سمح لنا بالحصول على نسبة امتزاز قصوى مقدرة بـ 93 %.

تم تطبيق ثلاثة نماذج للامتزاز وهي Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich و Langmuir من أجل إيجاد صيغة مناسبة لعملية الامتزاز التجريبية وفهم طبيعتها.

## RESUME

Dans ce travail, nous avons préparé deux types de supports adsorbants ; une montmorillonite à piliers de fer et une goethite. Les matériaux préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse par activation neutronique (AAN).

L'étude de l'adsorption en réacteur discontinu d'une solution synthétique de radiocésium comprenant l'influence de différents paramètres à savoir pH, composition du support adsorbant, force ionique, concentration initiale et température nous a permis d'atteindre un taux de rétention optimal d'environ 93 %.

Trois modèles d'adsorption ont été utilisés à savoir Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) afin d'établir une corrélation appropriée des différents résultats expérimentaux et d'en décrire la nature.

## **ABSTRACT**

In this work, we have prepared two adsorbents; an iron pillared montmorillonite and goethite. The prepared materials have been characterized by X ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy and neutron activation analysis (AAN).

Sorption of radiocaesium on a mixture of Fe-pillared-layered-montmorillonites and goethite were studied by batch, the effect of pH, goethite fraction in the mixture, ionic strength, initial concentration, and temperature was studied. Optimal percentage adsorption reached was about 93%.

The Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) models were applied in order to find a good correlation and description for the different experimental results.

# REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier le Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine Mr. M. Kerris pour les facilités et les moyens offerts pendant toute la durée de mon travail et qui m'ont permis de mener à bonne fin ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance au président et aux examinateurs du jury d'évaluation qui ont pris le temps de lire ce manuscrit et d'apporter des remarques constructives sur le sujet.*

*Je remercie également tous mes enseignants de la post graduation et le personnel du département de chimie.*

*Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à mon encadreur Monsieur O. Bouras, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.*

*Je remercie tous mes collègues du centre de recherche Nucléaire de Birine qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.*

## TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTES DES FIGURES, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
NOMENCLATURE	
INTRODUCTION	8

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE CESIUM	12
1.1. Propriétés physiques du césium	12
1.2. Propriétés chimiques du césium	12
1.3 Propriétés nucléaires et radioactives du césium	14
1.4 Le césium dans l'environnement	14
1.4.1 Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre	15
1.4.2 Mobilité et biodisponibilité en écosystèmes dulçaquicoles	17
1.4.3 Mobilité et biodisponibilité en milieu marin	24
1.5 Effets biologiques du césium	27
1.6 Niveaux d'intervention et d'action relatifs au césium	27
2. LES ARGILES ET LES OXY HYDROXYDES DE FER	30
2.1 Généralités	30
2.2 Origine de la Bentonite	30
2.3 Structure cristalline du feuillet élémentaire	31
2.4 Argiles pontées	34
2.5 Classification des argiles	36
2.6 Propriétés physico-chimiques des matériaux argileux	37
2.7 Applications des matériaux argileux	38
2.8 Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces	38
2.9 Les (oxy)hydroxydes de fer	39
2.9.1 Adsorption des cations par les oxydes de fer	40
2.9.2 Rétention des polluants par les oxydes de fer	41

2.9.2.1	Systèmes naturels	42
2.9.2.2	Systèmes de traitement des eaux	42
3.	ADSORPTION	46
3.1	Isothermes d'adsorption	46
3.2	Facteurs influençant l'adsorption	46
3.3	Principaux supports utilisés en adsorption	46
3.4	Modèles (mécanismes) de l'adsorption	47
3.4.1	Les modèles de complexation de surface	47
3.4.2	Théorie des échangeurs d'ions	49
3.5.	Interaction entre smectites et cations alcalins	49
3.5.1	Influence de la nature des cations alcalins	50
3.5.1.1	Sur la force de l'interaction avec la surface	50
3.5.1.2	Sur la sélectivité de l'échange	50
3.5.2	Apport de la théorie des échangeurs d'ions	51
3.5.3	Allure des isothermes d'adsorption	51
3.5.4	Cas du césium	52
3.6.	Modélisation de l'adsorption	53
3.6.1	Modèle de Freundlich	53
3.6.2	Modèle de Langmuir	54
3.6.3	Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)	54

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

1.	PREPARATION DES ADSORBANTS	57
1.1	Purification de la bentonite	57
1.2	Préparation des argiles pontées	59
1.3	Synthèse de la goethite	60
2.	METHODES DE CARACTERISATION	60
2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	60
2.2	Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	60
2.3	Analyse par activation neutronique (NAA)	61
3.	APPLICATION A L'ADSORPTION	61
3.1.	Préparation des solutions	61
3.2.	Méthodes de dosage	62

3.3. Protocoles expérimentaux	64
3.3.1 Cinétique d'adsorption	64
3.3.2 Influence de la fraction de goethite sur le rendement d'adsorption	64
3.3.3 Influence du pH	65
3.3.4 Effet de la concentration initiale du soluté	65
3.3.5 Effet de la force ionique	65
3.3.6 Effet de la température	65
3.3.7 Isotherme d'adsorption	66
3.3.8 Test d'adsorption du radiocésium utilisant une eau industrielle	67

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

1. RESULTATS DE CARACTERISATION	69
1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	69
1.2 Spectroscopie IRTF	71
1.3 Analyse par activation neutronique (NAA)	74
2. RESULTATS D'ADSORPTION	76
2.1 Cinétique d'adsorption	76
2.2 Influence de la fraction de goethite sur le rendement d'adsorption	76
2.3 Influence du pH	77
2.4 Effet de la concentration initiale du soluté	78
2.5 Effet de la force ionique	78
2.6 Effet de la température	79
2.7 Isotherme d'adsorption	80
2.8 Test d'adsorption avec l'eau industrielle	84
2.8.1 Cinétique d'adsorption	84
2.8.2 Effet de la concentration initiale	84
2.8.3 Effet du pH	85
2.8.4 Effet du rapport solide/liquide	85
CONCLUSION	88
APPENDICES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95

## LISTE DES FIGURES, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

### LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Structure de la montmorillonite

Figure 2.2: Méthodes de préparation des argiles pontées

Figure 2.3 : Structure de la goethite

Figure 3.1 : (a) Complexe de sphère interne. (b) Complexe de sphère externe

Figure 4.1: Organigramme de la purification de la bentonite

Figure 4.2 : Spectre gamma d'une source de radiocésium  $^{137}\text{Cs}$

### LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique 5.1 : Spectre DRX de la bentonite brute

Graphique 5.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée

Graphique 5.3 : Spectre DRX de la montm-Fe

Graphique 5.4 : Spectre DRX de la goethite

Graphique 5.5 : Spectres IRTF superposés des différents échantillons étudiés

Graphique 5.6 : Spectres IRTF superposés de la montm-Fe avec et sans  
calcination

Graphique 5.7 : Spectre IRTF de la goethite

Graphique 5.8 : Cinétique d'adsorption sur montm-Fe, goethite et montm-Fe +  
goethite

Graphique 5.9: Effet de la fraction de goethite sur le rendement de rétention du  
césium

Graphique 5.10 : Effet du pH sur le taux de rétention du Cs

Graphique 5.11 : Effet de la concentration initiale du césium sur le rendement

Graphique 5.12 : Effet de la force ionique sur le rendement

Graphique 5.13 : Effet de la température sur le taux de rétention du Cs

Graphique 5.14: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Graphique 5.15 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir

Graphique 5.16 : Forme linéaire de l'isotherme de D-R

Graphique 5.17 : Isothermes d'adsorption du Cs sur mélange

Graphique 5.18 : Cinétique d'adsorption du  $^{134}\text{Cs}$

Graphique 5.19 : Effet de la concentration initiale du  $^{134}\text{Cs}$  sur le taux de rétention

Graphique 5.20 : Effet du pH sur le taux de rétention

Graphique 5.21 : Effet du rapport solide/liquide sur le taux de rétention avec différents supports (a : montm-Fe, b : goethite, c : mélange)

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1 : Constantes physiques du césium

Tableau 1.2 : Valeurs moyennes des capacités d'échange cationique et des surfaces spécifiques externes et internes de trois types d'argiles

Tableau 2.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau 4.1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée

Tableau 4.2 : Caractéristiques de l'eau industrielle utilisée

Tableau 5.1 : Distances inter-réticulaires de cette étude et la référence utilisée (Schwertmann et Cornell 1996a )

Tableau 5.2 : Nombres d'onde de Schwertmann et Cornell et expérimentaux

Tableau 5.3 : Résultats d'analyse AAN de la bentonite brute et purifiée

Tableau 5.4 : Paramètres des isothermes de Freundlich, Langmuir et D-R

## NOMENCLATURE

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

AAN : analyse par activation neutronique

$K_F$  : coefficient de Freundlich

$K_L$  : coefficient de Langmuir

$K_D$  : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption

$E$  : énergie moyenne d'adsorption

$1/n$  : constante de Freundlich

$R^2$  : coefficient de corrélation

montm-Na : montmorillonite sodique

montm-Fe : montmorillonite sodique pontée au fer

$Fe_x(OH)_y$  : polycations de fer (III)

PCBF : solution pontante de polycations à base de fer (III)

$R$  : rendement de rétention

DL : dose létale

$A$  : activité gamma

Bq : becquerel (désintégration/sec)

$d$  : rapport solide/liquide

## INTRODUCTION

Le césium est l'élément le plus étudié en radioécologie. Les sels de césium sont chimiquement peu toxiques mais la toxicité radioactive est en revanche élevée. Parmi les radionucléides, le  $^{134}\text{Cs}$  est considéré comme plus radiotoxique que le  $^{137}\text{Cs}$ .

Dans les écosystèmes terrestres, le sol joue le rôle principal pour le devenir du césium. Sa rétention s'effectue majoritairement par échange d'ions entre  $\text{Cs}^+$  de la solution du sol et les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  adsorbés sur la phase solide, constituée par les minéraux argileux, les oxy-hydroxydes de silice, de fer, d'aluminium et certains composés organiques. Les potentialités de fixation du césium dépendent beaucoup plus de la qualité des argiles (elles décroissent de l'illite à la kaolinite) que de leur quantité, les cinétiques d'échange du césium varient de quelques minutes à quelques heures selon les types d'argiles [01].

Cette étude a pour but la valorisation d'une ressource naturelle algérienne à savoir la bentonite, matériau simple, de faible coût et très abondant, à laquelle on ajoute un oxy-hydroxyde de fer synthétisé au laboratoire en l'occurrence la goethite, ce support servira comme adsorbant du radiocésium.

Ce travail est présenté en deux grandes parties. La première concerne une étude bibliographique détaillée structurée en trois chapitres : (i) le césium (ii) les minéraux argileux et les oxy-hydroxydes de fer (iii) l'adsorption.

La seconde partie traite le volet expérimental de cette présente étude et portera sur la préparation des adsorbants, leurs caractérisation par DRX et IRTF et l'application à l'adsorption en réacteur discontinu d'une solution synthétique de césium.

L'étude de l'influence de différents paramètres à savoir pH, composition du support adsorbant, force ionique, concentration initiale et température nous a permis d'atteindre un taux de rétention optimal d'environ 93 %.

A l'issue de ces expériences, trois modèles d'adsorption ont été utilisés à savoir Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) afin d'établir une

corrélation appropriée des différents résultats expérimentaux d'adsorption et d'en décrire la nature.

En vue de simuler un cas pratique, une série d'expériences a été menée afin d'étudier l'adsorption du radiocésium dissous dans une eau industrielle. Le taux de rétention optimal du atteint est d'environ 80 %.

# **PARTIE THEORIQUE**

# CHAPITRE I

## CHAPITRE 1

### LE CESIUM

L'élément césium, de numéro atomique 55, est le 45<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre, il existe de manière dispersée aussi bien dans les roches que dans les sols et les argiles.

Il fut découvert en 1860 dans l'eau minérale de Durkheim en Allemagne, par Robert Wilhelm Bensen et Gustav Robert Kirshoff [1], par spectroscopie d'émission de sa raie bleue à laquelle il doit son nom tiré du latin *caesium* qui signifie bleu du ciel.

L'une des sources de césium la plus riche du monde se trouve à Bernic Lake dans le Manitoba (Canada) où l'on recense environ 300 000 tonnes de pollucite (silicoaluminat de césium et de lithium) dont le contenu en césium est proche de 20% [1]. On en trouve également en Afrique, en Suède et dans l'ex Union Soviétique.

Chez l'homme, on estime à 1,5 mg le contenu en césium du corps entier alors que l'apport journalier est estimé à 10 µg. Sa concentration dans le sang est en moyenne de 3,8 µg/l et sa répartition dans l'organisme est plus hétérogène que celle du potassium [1].

#### 1.1 Propriétés physiques du césium

Le césium métallique est brillant, blanc argent ou doré selon les sources, mou et ductile. Il possède le point de fusion le plus bas de la famille des alcalins. Ses constantes physiques usuelles sont portées dans le tableau 1.1.

#### 1.2 Propriétés chimiques du césium

Le césium appartient à la famille des alcalins, chimiquement, il a un seul degré d'oxydation et c'est l'élément le plus électropositif du tableau périodique des éléments (0,79 dans l'échelle de Pauling). Il possède aussi le potentiel d'ionisation le plus faible à l'exception du francium.

Comme le césium réagit fortement avec l'oxygène, il doit être conservé en l'absence d'air. De plus, il réduit l'acide carbonique et les gaz oxygénés à diverses températures et se combine à l'oxyde de carbone.

Dans la famille des alcalins, ion ammonium inclus, le rayon ionique cristallin augmente dans l'ordre séquentiel suivant :  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ = \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+$  .

Les alcalins forment une grande variété de composés avec les carbonates. Les nitrates de métaux alcalins peuvent être préparés par action directe de l'acide nitrique sur l'hydroxyde ou le carbonate.

Tableau 1.1 : Constantes physiques du césium [1]

<b>Poids moléculaire (g/mol)</b>	<b>132,9054</b>
<b>Densité à 18 °C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1,873</b>
<b>Point de fusion (°C)</b>	<b>28,5</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>678,4</b>
<b>Chaleur de fusion (KJ/mol)</b>	<b>2,09</b>
<b>Chaleur de vaporisation (KJ/mol)</b>	<b>65,9</b>
<b>Rayon ionique de Cs<sup>+</sup> (Å)</b>	<b>1,6</b>
<b>Rayon covalent (Å )</b>	<b>2,35</b>
<b>Degrés d'oxydation</b>	<b>+1</b>
<b>Structure cristalline du métal</b>	<b>cubique</b>
<b>Section efficace de capture de neutrons thermiques (barns)</b>	<b>29</b>

Lorsque le métal brûle à l'air, la forme prédominante dépend de l'alcalin ; la forme super oxyde  $\text{MO}_2$  prédomine pour le rubidium et le césium. Le super oxyde de rubidium est de couleur brune, celui de césium est orange. Plusieurs hydrates sont formés avec les alcalins les plus lourds. Les points de fusions des hydroxydes sont plus faibles que ceux des chlorures, 272 °C pour  $\text{CsOH}$ , et décroît avec l'hydratation, 2,5 °C pour  $\text{CsOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et -5,5 °C pour le trihydraté.

Le principal composé avec les halogènes est le chlorure. Il forme également un iodure  $\text{CsI}$  cristallisant, ainsi que des polyiodures  $\text{CsI}_7$  et  $\text{CsI}_9$ . L'ion  $\text{Cs}^+$  a un rayon de 1.69 Å, comme il peut par sa taille, être entouré de 8 ions  $\text{Cl}^-$  alors que le sodium ne sera entouré que de 6 ions de  $\text{Cl}^-$ . Les perchlorates et hexachlorates de

potassium, de rubidium et de césium sont plutôt insolubles dans l'eau et virtuellement insolubles dans l'éthanol.

### 1.3 Propriétés nucléaires et radioactives du césium

L'élément césium est constitué de 31 isotopes, plus que tout autre élément, dont la masse varie de 114 à 145. Ceux-ci sont tous radioactifs à l'exception du seul isotope stable, l'isotope 133. La fission de l'uranium 235 dans un réacteur donne de nombreux produits de fission ; les plus abondants ont des masses comprises entre 85 et 105 d'une part et 130 et 150 d'autre part. Les isotopes radioactifs du césium formés dans le combustible sont des produits de fission ( $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{138}\text{Cs}$ ,) ou de capture neutronique sur le  $^{133}\text{Cs}$  stable [1].

### 1.4 Le césium dans l'environnement

Depuis 1945, le développement des activités, tant industrielles que militaires, utilisant des matières radioactives ; a conduit à la libération, volontaire ou accidentelle, dans l'environnement de l'isotope radioactif  $^{137}\text{Cs}$ . A l'échelle mondiale, les activités militaires concernant les essais d'explosion dans l'atmosphère de dispositifs nucléaires ont conduit, de 1945 à 1980, à la libération et à la dispersion d'importantes quantités de ce radioisotope dans les hémisphères. L'accident du réacteur n°4 de la centrale de Tchernobyl survenu le 26 avril 1986 a également entraîné la libération d'une quantité appréciable des isotopes  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  initialement présents dans le combustible du réacteur. Les retombées atmosphériques associées à l'incendie qui suivit l'explosion du réacteur, bien que très limitées dans le temps, ont touché une grande partie des régions de l'Europe du Nord, des Etats-Unis et ont été détectées jusqu'au Japon.

L'incorporation du césium peut se faire selon plusieurs voies : l'ingestion, l'inhalation et la contamination cutanée.

Le césium est un analogue chimique du potassium (K), ils suivent les mêmes voies métaboliques. Ainsi, lorsqu'il est apporté par voie digestive, il franchit facilement la barrière intestinale, après absorption, il passe du sang vers le liquide extracellulaire.

En cas d'inhalation, les composés du césium étant solubles, l'absorption au niveau pulmonaire de césium vers les fluides corporels est très rapide et

complète. Une fois dans le sang, le césium est capté par les tissus, non pas directement à partir du sang, mais à partir du liquide extracellulaire entourant les cellules des tissus.

Même si la distribution à l'échelle corporelle est relativement homogène, le césium et le potassium s'accumulent davantage dans les muscles à métabolisme oxydatif (muscles blanc) que dans ceux à métabolisme glycolytique (muscles rouges).

#### 1.4.1 Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre

L'isotope stable,  $^{133}\text{Cs}$ , existe naturellement, avec des concentrations allant de 0,3 à 25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  secs dans les sols et de  $8\cdot 10^{-5}$  à 90  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sec dans les végétaux terrestres (Coughtrey et Thorne, 1983).

##### 1.4.1.1 Sols

Le césium est en général considéré comme très peu mobile dans la majorité des sols, comme en témoignent les profils réalisés plusieurs années après un apport, avec une rétention majoritaire dans la couche superficielle (Colle et Roussel-Debet, 2000). Dans les sols « moyens » présentant une teneur en matière organique de l'ordre de quelques pourcents, la partition sol-solution de l'ion  $\text{Cs}^+$  est majoritairement contrôlée par un mécanisme d'échange ionique avec les argiles (Poinssot et al., 1999).

Ce mécanisme concerne en particulier les montmorillonites ; en bordure des feuillets apparaissent des sites FES (frayed edge sites) qui jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective du  $\text{Cs}^+$  (Cornell, 1993). D'autres sites interfoliaires spécifiques peuvent piéger le césium de manière « irréversible » (Rigol et al. 2002). Enfin, le césium peut également s'échanger de façon non spécifique sur les sites plans des argiles ainsi qu'avec les sites d'échange de la matière organique. Le tableau 1.2 rassemble quelques propriétés adsorptives de trois types d'argiles.

Tableau 1.2 : Valeurs moyennes des capacités d'échange cationique et des surfaces spécifiques externes et internes de trois types d'argiles (Chamayou, 1989)

	<b>Surface spécifique externe (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Surface spécifique interne (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Capacité d'échange à pH=7 (méq/100g)</b>
<b>Illite</b>	<b>113</b>	<b>89</b>	<b>25 à 40</b>
<b>Kaolinite</b>	<b>22</b>	<b>45</b>	<b>5 à 15</b>
<b>Montmorillonite</b>	<b>82</b>	<b>660</b>	<b>80 à 120</b>

Le césium est réputé être relativement mobile dans les sols « organiques » au sens d'une teneur en matière organique de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents (Staunton et al., 2002 ; Wang et al., 2000). Les relations entre la sorption du césium et la matière organique sont cependant complexes, puisque la présence dans un sol d'une faible quantité d'argiles suffit pour que la sorption soit gouvernée par les sites spécifiques de l'argile (Rigol et al., 2002). Parmi les nombreuses corrélations observées entre le  $K_d$  du césium et un ou plusieurs paramètres globaux du sol, on retiendra en particulier celles qui sont susceptibles d'influencer l'échange cationique et par conséquent le  $K_d$  : capacité d'échange cationique (Elejalde et al., 2000), teneur en argiles, potassium et ammonium échangeable (Absalom et al., 2001 ; Camps et al., 2003, 2004 ; Rigol et al., 2002 ; Sanchez et al., 2002 ; Van der Perk et al., 2000). Différents modèles d'estimation du  $K_d$  ont été proposés, basés sur le paramètre RIP (radiocésium interception potential), défini comme le produit du  $K_{dL}$  i.e. coefficient de distribution du césium labile par la concentration des cations compétiteurs  $NH_4^+$  et K, qui prend en compte les sites spécifiques et non spécifiques du césium.

La cinétique de sorption du césium sur le sol est réputée rapide, quelques dizaines de minutes à quelques jours (Hsu et Chang, 1994 ; Szenknect et al., 2003 ; Wang, 2000). La plupart des auteurs qui ont réalisé le tracé des isothermes d'adsorption du césium montrent que le modèle de Freundlich (et/ou celui de

Langmuir) est relativement bien adapté (e.g. Gutierrez et Fuentes, 1991 ; Hsu et Chang, 1994 ; Staunton, 1994 ; Campbell et Davis, 1995 ; Hakem et al.,2000). La concentration maximale pour laquelle la linéarité est une hypothèse « acceptable » est très variable, selon les substrats testés : moins de  $10^{-12}$  M dans divers sols, selon Page (1999), jusqu'à  $10^{-5}$  M selon Wang et al. (2000) sur des sols ferrallitiques. Les résultats relatifs à la désorption du césium montrent un effet d'hystérésis marqué (la sorption n'est pas totalement réversible) ; la différence entre le  $K_d$  mesuré en sorption et en désorption peut atteindre 45 % (Wang et al., 2000).

#### 1.4.1.2 Végétaux

La concentration de césium stable dans les végétaux est en moyenne de l'ordre de  $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  de produit sec (Coughtrey et Thorne, 1983) et présente une très forte variabilité ; aucun rôle physiologique n'a été à ce jour démontré bien qu'on trouve du césium en quantités infinitésimales dans la plupart des organismes vivants. Il présente une tendance à l'accumulation plus élevée dans les végétaux inférieurs. La demi-vie biologique du césium est de 4 à 5 ans dans les mousses et de 5 à 8 ans dans les lichens et les champignons supérieurs, contre environ 14 jours dans les plantes supérieures (Avery, 1996).

Les facteurs de transfert du radiocésium ( $^{134}\text{Cs}$  ou  $^{137}\text{Cs}$ ) ont été évalués soit à partir d'observations faites dans des zones contaminées, notamment à la suite de l'accident de Tchernobyl, soit à partir d'expérimentations, très nombreuses en ce qui concerne le transfert par voie racinaire.

En moyenne, tous végétaux confondus, le facteur de transfert racinaire exprimé en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de végétal sec par  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sol sec est de l'ordre de 0,2 (soit 0,03 par rapport au poids frais) avec une variabilité moyenne de l'ordre d'un facteur 10 (IAEA, 1994). Frissel et al. (2002) proposent une classification des facteurs de transfert racinaire en fonction du « statut nutritif » du sol (teneurs en potassium et/ou en divers éléments essentiels, pH...) et du fait que l'on s'intéresse à une situation à l'équilibre ou à un rejet accidentel, pour rendre compte de la diminution observée de biodisponibilité du césium avec l'ancienneté de la contamination. Les facteurs de transfert « de référence » qu'ils présentent varient

ainsi de 0,006 pour un sol très riche, soumis à des rejets de routine à 8 pour un sol squelettique et acide, en conditions de rejets accidentels.

Les différences entre types de cultures sont importantes ; par exemple, les légumes feuilles et l'herbe présentent un transfert 20 à 10 fois plus important que les grains de céréales (IAEA, 1994). L'analyse statistique effectuée par l'UIR (Union Internationale des Radioécologistes), montre que le facteur de transfert moyen du césium diminue avec l'augmentation du pH du sol, du fait de la saturation du complexe cationique du sol. De façon plus générale, l'influence prépondérante de la teneur et de la composition des argiles du sol sur le transfert racinaire a été mise en évidence depuis les années 1960 (Coughtrey et Thorne, 1983). Depuis, un grand nombre de travaux ont montré l'importance des argiles minéralogiques dont la présence même en faible quantité suffit à fixer la quasi-totalité du césium. D'autres paramètres interviennent : l'absorption racinaire a tendance à diminuer avec la teneur en matière organique et surtout en présence d'ions compétiteurs tels que le potassium, ou de fertilisants, avec un effet notable de l'azote sous forme  $\text{NH}_3^+$ , probablement lié à son rôle stimulateur dans la croissance des végétaux. Ainsi a été proposé un modèle qui rend compte de l'évolution au cours du temps de la biodisponibilité du césium (Van der Perk et al., 2000 ; Absalom et al., 1999, 2001) et permet une évaluation du facteur de transfert racinaire à partir du coefficient de distribution du césium labile  $K_{dL}$  et de la concentration du césium dans la phase solide du sol.

Après pénétration du césium dans le végétal, les mécanismes régissant son cheminement sont loin d'être totalement élucidés. La diffusion dans la plante suit le transport de la sève et il semble que les vaisseaux du xylème agissent comme une barrière, ce qui entraîne des concentrations plus élevées dans les racines que dans les tiges (Coughtrey et Thorne, 1983 ; Avery, 1996 ; Madoz-Escande et al., 2004). Le stade végétatif au moment du dépôt et la durée du cycle de culture qui déterminent l'importance de l'interception sont toutefois les paramètres prépondérants qui occultent largement les autres causes de variabilité des facteurs de transfert foliaire (Renaud et al., 1999-b). On observe une diminution rapide de la contamination des productions végétales dans les mois suivant un dépôt de césium, du fait de l'ensemble des pertes liées notamment à la croissance du végétal, au lessivage du dépôt, et enfin, aux récoltes (par exemple, pour l'herbe, la première coupe élimine 88 % de la radioactivité).

### 1.4.1.3 Animaux

Chez les animaux domestiques, les coefficients de transfert à la viande et au lait sont très variables selon les espèces. Pour une espèce donnée, ils dépendent du mode d'élevage, de l'âge de l'animal, de la présence dans la ration alimentaire de complexants, d'éléments stables ou d'éléments de la même famille chimique.

Dans le cas du bétail élevé au pâturage, l'ingestion de particules de terre peut représenter une source non négligeable de la contamination des ruminants, notamment les ovins. Dans la viande, le césium se trouve majoritairement dans la partie maigre des muscles rouges, très peu dans la graisse et les os. Dans le lait, il est essentiellement lié à la phase aqueuse et en proportion très faible dans la crème (Daburon 2000).

### 1.4.2 Mobilité et biodisponibilité en écosystèmes dulçaquicoles (eaux douces)

#### 1.4.2.1 Eaux

La forme dissoute  $\text{Cs}^+$  est dominante en eau douce. Dans un cours d'eau, les isotopes radioactifs du césium s'ajoutent au césium stable d'origine naturelle dont la concentration varie de 0,004 à 2  $\mu\text{g.l}^{-1}$  avec une moyenne de 0,05  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Coughtrey et Thorne, 1983).

Dans le domaine pH-EH habituel des eaux douces, le césium forme des complexes minéraux de solubilité importante, mais n'interagit pas significativement avec des ligands organiques dissous tels que les substances humiques. Il peut appartenir à la fraction colloïdale uniquement par adsorption sur des colloïdes, tels des colloïdes de minéraux argileux (Garnier-Laplace et al., 2000).

### 1.4.2.2 Sédiments

La mobilité du césium, définie par la force des liaisons mises en oeuvre, la cinétique et la réversibilité des processus d'adsorption, est conditionnée par sa forte affinité avec les minéraux argileux des matières en suspension et des sédiments. En raison de sa forme ionique dominante, le mécanisme essentiel de sorption du césium est l'échange d'ions, et concerne principalement les minéraux argileux, en particulier l'illite, sans exclure les carbonates et les oxy/hydroxydes.

La cinétique de fixation du césium sur les matières en suspension et les sédiments, tout comme les quantités fixées, ne sont pas directement affectées par les variations du pH ou de l'oxygène dissous mais sont fonction de divers paramètres environnementaux, tels que la taille des particules, le temps de contact, la concentration en matières en suspension, la concentration en ions dissous de l'eau, la présence de phytoplancton, de micro-organismes, d'une faune bioturbatrice, de communautés algales benthiques ou de macrophytes (Garnier-Laplace et al., 2000). La désorption du césium diminue avec l'augmentation du temps de contact entre particules et radionucléide, indiquant comme pour le sol un transfert du césium vers des sites de fixation irréversible, sur des illites (Bunker et al., 2000 ; Ciffroy et al., 2001 ; De Koning et Comans, 2004).

A l'équilibre, le césium serait réparti également entre les sites à fixation « forte » et ceux à fixation « faible », ces derniers autorisant une facile désorption du césium. En fait, la réversibilité de la sorption du césium en milieu naturel serait suffisante pour que l'hypothèse d'un partage à l'équilibre soit admise lors de la modélisation à long terme de la mobilité du césium en milieu naturel (De Koning et Comans, 2004).

La gamme de variation du  $K_d$  est très large en liaison avec les processus affectant la fixation du césium sur les sédiments : de 50 à 80 000 l.kg<sup>-1</sup> (poids sec) pour les sédiments de surface, elle passe de 2 000 à 1 000 000 l.kg<sup>-1</sup> sec pour les matières en suspension (Garnier-Laplace et al., 2000).

### 1.4.2.3 Organismes vivants

Présentant des propriétés chimiques et électrochimiques très proches de celles du potassium, le césium jouerait un rôle biochimique similaire à celui de cet élément chez les organismes vivants (Garnier-Laplace et al., 2000 ; Koulikov et Meili, 2003 ).

Il pourrait ainsi être intégré dans les processus de régulation osmotique. Le césium est classé parmi les éléments les moins toxiques, dans la catégorie des macronutriments (Nieborer et Richardson, 1980). Or les ligands disponibles dans les systèmes biologiques pour ces éléments sont quantitativement importants, en particulier dans les protéines et les enzymes. Le cycle du césium est ainsi fortement lié à des processus physiologiques fondamentaux et un comportement biochimique similaire de cet élément est attendu chez tous les organismes, quel que soit leur niveau trophique. Son analogie avec le potassium, qui est présent dans les eaux douces à des concentrations plus de 105 fois supérieures (0,5 à 10 mg.l<sup>-1</sup>), laisse supposer un temps de résidence assez court dans les organismes. D'un point de vue strictement physiologique, les connaissances actuelles soutiennent l'hypothèse de l'homéostasie du Cs chez les organismes, s'exprimant par le maintien d'une concentration constante dans le milieu intérieur (Lazos et al., 1989 ; Gardaire et al., 1991).

La réponse cinétique des organismes à une contamination en césium est alors fonction de la concentration du potassium dans le milieu extérieur (Koulikov et Meili, 2003). Elle peut être modélisée sous l'hypothèse d'une régulation par l'excrétion.

### 1.4.2.4 Végétaux

Le césium pénètre dans les cellules végétales en suivant les voies empruntées par les ions potassium. Deux mécanismes majeurs semblent être mis en œuvre en fonction de la concentration du milieu extérieur en K<sup>+</sup> (transport actif à faible concentration, ~10 µM, et diffusion facilitée à forte concentration, ~10 mM). Les espèces végétales assurant la production primaire des écosystèmes constituent

le maillon le plus important pour l'intégration du césium dans les chaînes alimentaires. Cependant, peu de données existent dans la littérature relative à la contamination par les césium des macrophytes.

#### 1.4.2.5 Animaux

Chez les organismes animaux (crustacés, mollusques, poissons), l'entrée du césium par la voie branchiale, parallèlement au processus de respiration / osmorégulation, peut en général être négligée face à l'apport par ingestion de nourriture. L'assimilation du césium par cette voie peut atteindre une efficacité allant de 50 à 90 % (Koulikov et Meili, 2003).

La qualité de la nourriture, très variée en fonction de l'organisme prédateur, de ses habitudes alimentaires et des ressources trophiques de l'écosystème, joue un rôle significatif. Koulikov et Meili (2003) ont ainsi montré pour une même espèce de poisson une variation d'un facteur 3 du facteur de transfert du césium en fonction du type de proie ingérée. En ce sens, il est essentiel de distinguer les poissons consommateurs de second ordre des poissons dits super-prédateurs à tendance carnivore. De nombreux paramètres influencent la biocinétique du césium chez les poissons :

- le stade de maturité physiologique du poisson, les individus les plus jeunes présentant une activité métabolique plus importante et donc un turnover plus rapide que des individus plus âgés (Kryshev et Ryabov, 2000), ceci s'exprimant par une période biologique d'autant plus courte que l'individu est jeune (Malek et al., 2004) ;
- l'espèce et son niveau trophique définissant son mode de vie (vecteurs de contaminations possibles) et son comportement alimentaire (type de proies, taux d'alimentation) selon un cycle saisonnier et selon la taille du poisson ;
- la température, imposant un taux de croissance donné et un taux d'évacuation gastrique ;
- la concentration en potassium de l'eau et de la nourriture (cette dernière présentant une concentration constante pour une espèce donnée en liaison avec l'homéostasie du potassium).

Ces influences se traduisent entre autres par des facteurs de concentration notablement inférieurs pour les poissons tropicaux et sub-tropicaux par rapport aux espèces des eaux tempérées (Twining et al., 1996). Les facteurs de transfert trophique à l'équilibre déterminés expérimentalement pour les césium chez certaines espèces sont parfois supérieurs à l'unité, révélant ainsi la possibilité d'une bioamplification. Cette tendance a été confirmée in situ chez les poissons du dernier niveau trophique, lors de contaminations accidentelles aiguës de milieux lacustres (Koulikov, 1996).

Le tissu cible commun pour les différentes espèces de poissons étudiées in situ ou en expérience, est principalement le muscle, quelle que soit la voie de transfert. Le  $^{137}\text{Cs}$  est très soluble dans les liquides de l'organisme, comme la lymphe et le sang. Il migre rapidement à travers les membranes cellulaires et parvient à une distribution relativement uniforme dans les tissus mous. Le squelette peut fixer très lentement le césium pour conduire à long terme à un niveau de contamination non négligeable (Adam, 1997). Globalement, le muscle peut représenter jusqu'à 80 % de la quantité totale d'un poisson en  $^{137}\text{Cs}$  et le squelette de 10 à 20 % (Malek et al., 2004 ; Adam, 1997 ; Twining et al., 1996). La phase d'élimination du radionucléide se traduit en général par une décontamination de la plupart des organes et tissus principalement au profit des muscles.

La bioaccumulation étant un processus dynamique appliqué à la distribution d'un polluant rarement à l'équilibre, du fait de la variation de ses apports et du cycle hydro-écologique du milieu, il est aisé de comprendre que les valeurs des facteurs de transfert usuelles rapportées dans la littérature couvrent plusieurs ordres de grandeur, chacune des valeurs se rapportant à une situation donnée.

Toutefois, l'élévation d'un niveau trophique correspond généralement à une diminution d'un ordre de grandeur du facteur de concentration et à une augmentation du facteur de transfert trophique (Garnier-Laplace et al., 2000).

### 1.4.3 Mobilité et biodisponibilité en milieu marin

#### 1.4.3.1 Eaux

Le césium 137 a essentiellement un comportement d'élément soluble. Dans les eaux de mer, il est facile à mesurer par spectrométrie gamma (adsorption sur un précipité de ferrocyanure à partir de volumes de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de litres). Cette facilité explique l'utilisation systématique du césium 137 comme traceur des masses d'eaux depuis plus de 30 ans à l'échelon mondial.

Les très nombreuses mesures acquises dans les mers côtières de l'hémisphère nord ont permis de mettre en évidence le cheminement des eaux marines marquées par les rejets de l'usine de Sellafield depuis la Mer d'Irlande jusqu'aux mers arctiques après leur transit en mer du Nord (Bourlat et al., 1997 ; Dahlgaard et al., 1986, 1995 ; Dahlgaard, 1994 ; Hermann et al., 1995 ; Kautsky, 1973, 1976, 1977, 1985, 1988a,b ; Kershaw et al., 1997, 1999 ; McCubbin et al., 2002 ; Povinec et al., 2003). Utilisé seul ou en association avec le césium 134, il a permis de préciser les temps de transit des masses d'eaux entre deux régions (Kautsky, 1988a ; Kershaw et Baxter, 1995 ; Bailly du Bois et al., 1993).

Les bilans quantitatifs effectués entre 1983 et 1994 fournissent une estimation du taux de fixation du césium rejeté par l'usine de La Hague par les sédiments et les particules durant son transit en Manche (Bailly du Bois et Guéguéniat, 1999). En six mois, 80 % du césium est évacué en Mer du Nord, les 20 % restants sont fixés par les sédiments, principalement dans les zones côtières.

En raison du bruit de fond dû aux retombées des essais nucléaires, le césium 137 reste l'un des seuls radionucléides artificiels mesurable partout dans les eaux de surface océaniques. Les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  dans les eaux de surface varient de  $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  dans l'océan Pacifique sud à  $5 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  dans l'océan Arctique (AIEA : Agence Internationale à l'Energie Atomique, 2005). Les concentrations dans les eaux profondes sont généralement inférieures aux limites de détection. Les teneurs en  $^{137}\text{Cs}$  dans des eaux côtières influencées par les rejets de l'usine de retraitement de combustibles usés de COGEMA La Hague ont fortement diminué au cours des dernières décennies. Elles variaient de 30 à 50

Bq.m<sup>-3</sup> durant les années 80 et sont comprises entre 1 et 2 Bq.m<sup>-3</sup> en 2003 (les teneurs de l'isotope 134 sont inférieures à la limite de détection, de l'ordre de 0,3 Bq.m<sup>-3</sup>).

#### 1.4.3.2 Sédiments

En Manche, en 2003, les concentrations en <sup>137</sup>Cs dans les sédiments varient de 0,3 à 6 Bq.kg<sup>-1</sup> sec. (Duffa et al., 2004). Dans des sédiments d'estran sablo - vaseux du Nord Cotentin, les concentrations sont passées de 10 Bq.kg<sup>-1</sup> sec dans les années 1990 à 1 Bq.kg<sup>-1</sup> sec en 2003 (Fiévet et Germain, 2004). En Mer d'Irlande, en 2003, les concentrations en <sup>137</sup>Cs atteignaient 1 200 Bq.kg<sup>-1</sup> sec, à proximité de l'usine de retraitement des combustibles usés de Sellafield (CEFAS, 2004).

Dans les zones soumises dans le passé à des marquages importants, les sédiments fins ont pu stocker des quantités importantes de césium 137. Lorsque les rejets diminuent, ces sédiments constituent une source secondaire pour l'eau de mer et les espèces vivantes. Ce phénomène a été significatif en Mer d'Irlande durant les années 1990 – 2000 (Mc Cubbin et al., 2002 ; Mitchell et al., 1999), amenant des concentrations variant de 15 à 300 Bq.m<sup>-3</sup> dans l'eau. La durée de mise à l'équilibre entre l'eau de mer et les sédiments superficiels est comprise entre 2 et 10 années (Mitchell et al., 1999). Dans les zones de dépôt de sédiments fins, un enregistrement du marquage historique peut être identifié (Radakovitch et al, 1999).

Les coefficients de partage eau-sédiment ( $K_d$ , exprimés en l.kg<sup>-1</sup> sec) proposés par l'AIEA sont de 4.10<sup>3</sup> pour les marges océaniques et de 2.10<sup>3</sup> pour les fonds océaniques (IAEA, 2004). Les travaux de synthèse du Groupe Radioécologie Nord Cotentin (GRNC, 1999) recommandent une valeur de 10<sup>3</sup> l.kg<sup>-1</sup> sec pour les sédiments côtiers.

### 1.4.3.3 Végétaux

A titre indicatif, le  $^{137}\text{Cs}$  est présent dans les algues brunes des côtes françaises à des concentrations variant de 0,2 à 0,6  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec. Ces niveaux sont dus au  $^{137}\text{Cs}$  issu des retombées des essais atmosphériques nucléaires réalisés jusqu'à la fin des années 70. Le  $^{137}\text{Cs}$  est par conséquent présent dans le milieu à des concentrations légèrement supérieures à celles des côtes atlantiques, ce qui se répercute chez les végétaux marins. Les concentrations dans les algues ont évolué en parallèle avec les quantités d'effluents radioactifs rejetées au cours du temps, elles ont donc nettement diminué pour le  $^{137}\text{Cs}$ . Depuis le début des années 2000, on observe des concentrations de 0,3 à 0,8  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec au niveau du Cap de la Hague et on retrouve ces valeurs dans le Pas de Calais. Les concentrations en  $^{134}\text{Cs}$  sont inférieures aux limites de détection (Germain et al., 1990 ; Fiévet et Germain, 2004 ; Duffa et al., 2004).

### 1.4.3.4 Animaux

Le césium n'a pas de rôle biologique connu mais son comportement chimique est similaire à celui du potassium, dont il semble suivre les mécanismes de transfert. Au niveau cellulaire, le césium reste principalement sous forme soluble dans le cytosol, sans former de complexe avec des protéines de poids moléculaire élevé (Goudard et al., 1998).

Les concentrations observées sur les côtes atlantiques, 0,2 à 0,6  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec dans la chair ou le muscle (Fiévet et Germain, 2004) sont, comme dans les algues, dues au  $^{137}\text{Cs}$  issu des retombées des essais atmosphériques nucléaires jusqu'à la fin des années 70.

En Manche, les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  sont influencées par les rejets contrôlés des installations nucléaires du Nord Cotentin et suivent l'évolution des quantités d'effluents radioactifs rejetés en mer. Les centrales électronucléaires côtières rejettent également un peu de  $^{137}\text{Cs}$  et peuvent participer à un léger marquage. Depuis le début des années 2000, on observe au niveau du Cap de la Hague des concentrations de 0,2 à 0,6  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec dans la chair des mollusques, de 0,4 à 0,8  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec dans le muscle de poisson. Au niveau du Pas de Calais on retrouve les valeurs de 0,2 à 0,6  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec dans les animaux.

Les concentrations en  $^{134}\text{Cs}$  sont inférieures aux limites de détection (Germain et al., 1990 ; Fiévet et Germain, 2004, Duffa et al., 2004). En mer d'Irlande, en 2003, les concentrations les plus élevées en  $^{137}\text{Cs}$  étaient de  $0,4 \text{ Bq.kg}^{-1}$  frais pour les poissons (chair de plie), de  $5,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$  frais pour les crustacés (chair de langoustines) et de  $9,6 \text{ Bq.kg}^{-1}$  frais pour les mollusques (chair de bigorneaux), à proximité de l'usine de retraitement des combustibles usés de Sellafield (CEFAS, 2004).

### 1.5 Effets biologiques du césium

Les rayonnements ionisants, quelle que soit leur origine, naturelle ou artificielle, ont suffisamment d'énergie pour arracher des électrons aux atomes de la matière qu'ils rencontrent. Lorsqu'ils agissent sur les constituants des cellules vivantes, ils peuvent altérer les structures moléculaires, détruire ou modifier les cellules et, dès lors, produire deux catégories d'effets biologiques.

Les sels de césium sont chimiquement peu toxiques. Sous forme de chlorure de césium, la dose létale DL50 (dose, qui délivrée à un groupe, entraîne 50 % de mortalité) est de  $1,5 \text{ g/kg}$  en injection intrapéritonéale chez le rat. La toxicité radioactive est en revanche élevée. Les isotopes radioactifs du césium étant des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  d'une part, leur distribution étant assez homogène dans l'organisme sans fixation préférentielle dans un organe particulier d'autre part, les effets d'une contamination par le césium sont analogues à ceux d'une irradiation globale. Parmi les radionucléides, l'isotope  $^{134}\text{Cs}$  est considéré comme plus radiotoxique que l'isotope  $^{137}\text{Cs}$  [1].

### 1.6 Niveaux d'intervention et d'action relatifs au césium

Compte tenu des activités rejetées, dans le cas d'un accident de réacteur, de sa demi-vie et de sa radiotoxicité, le  $^{137}\text{Cs}$  est à moyen et à long termes un radionucléide dont l'effet sur la santé des populations est prépondérant. Ainsi après l'accident de Tchernobyl, plusieurs réglementations ou recommandations sur niveaux de commercialisation et de consommation ont été établies, tant dans les pays sévèrement touchés par l'accident que dans ceux qui ne le furent pas.

Sur le plan international, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture des nations unies ont fixé des normes de contamination des denrées alimentaires pour le commerce international. Ces normes s'appliquent aux radionucléides considérés comme prépondérants en cas d'accident nucléaire, en l'occurrence le césium, le ruthénium, le strontium, l'iode et quelques actinides. Pour les isotopes  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  cumulés, les limites de commercialisation ont été fixées à 1000 Becquerel/kg pour l'ensemble des produits. Ces normes ont été reprises par L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) dans ses recommandations intitulées « International Basic Safety Standard for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Vienna, 1994, Safety series 115-1 ».

En Algérie, le décret 05-117 du 11/04/2005 fixe les limites de commercialisation relatives au radiocésiums  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{131}\text{Cs}$  qui sont respectivement de 10 et  $10^3$  Bq/g.

# CHAPITRE II

## **CHAPITRE 2**

### **LES ARGILES ET LES OXY HYDROXYDES DE FER**

#### 2.1 Généralités

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et de phases cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [2].

#### 2.2 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite

exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouahab *et al.*, 1988).

### 2.3 Structure cristalline du feuillet élémentaire

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 2.1).

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les silicium  $\text{Si}^{4+}$  sont partiellement substitués par des aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et dans la montmorillonite les aluminium  $\text{Al}^{3+}$  par des magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ . La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

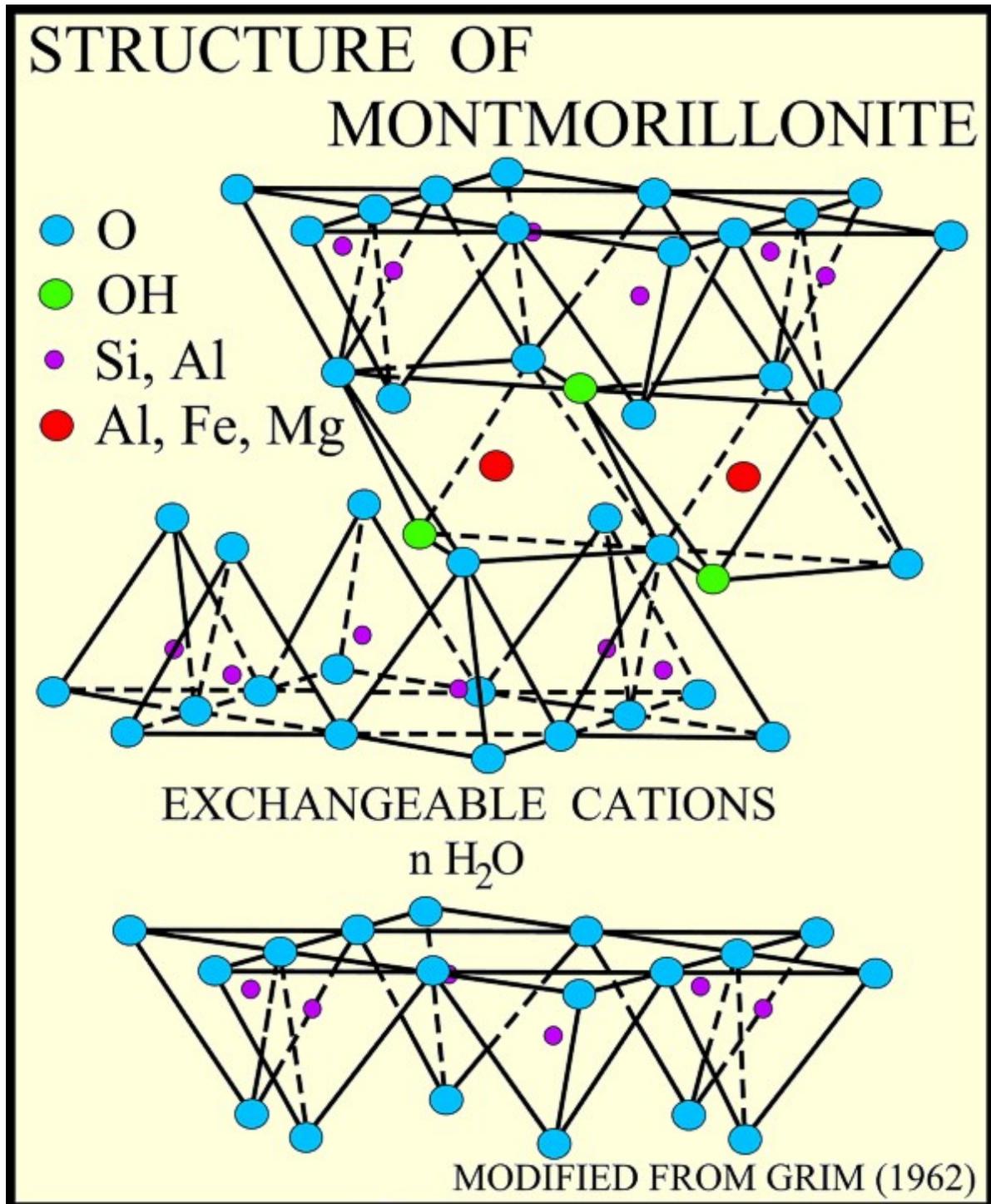


Figure 2.1 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1962)

Tableau 2.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).

<b>Groupe de minéraux argileux</b>	<b>Espèce minérale</b>	<b>Structure</b> <b>T = couche de tétraèdres</b> <b>O = couche d'octaèdres</b>
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions  $K^+$  plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

#### 2.4 Argiles pontées

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley *et al.*, 1964, 1977 et 1979; Lahav *et al.*, 1978; Vaughan *et al.*, 1979 et 1980 ; Ocelli *et al.*, 1983 ; Fripiat *et al.*, 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994).

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en oeuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité (Schoonheydt *et al.*, 1999).

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques. De nombreux auteurs suggèrent que l'Al intercalé existe sous forme de complexes polycationiques (Bottero *et al.*, 1980; Plee *et al.*, 1987). Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en

corrélation les argiles pontées avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments (Slaughter *et al.*, 1960).

Pour leur part, Sheng et Rich (1962) ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils attribuent à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide Al(OH)<sub>3</sub>.

Hsu et Bates (1964) ont préparé des complexes vermiculite-Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> et ont suggéré par la suite des formules de type [Al<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub><sup>6+</sup>] et [Al<sub>10</sub>(OH)<sub>22</sub><sup>8+</sup>].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

La figure 2.2 représente schématiquement les différentes méthodes de préparation de ces argiles pontées qui peuvent être classées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux (COA), inorgano-argileux (CIA) et organo-inorgano-argileux (COIA) [2].

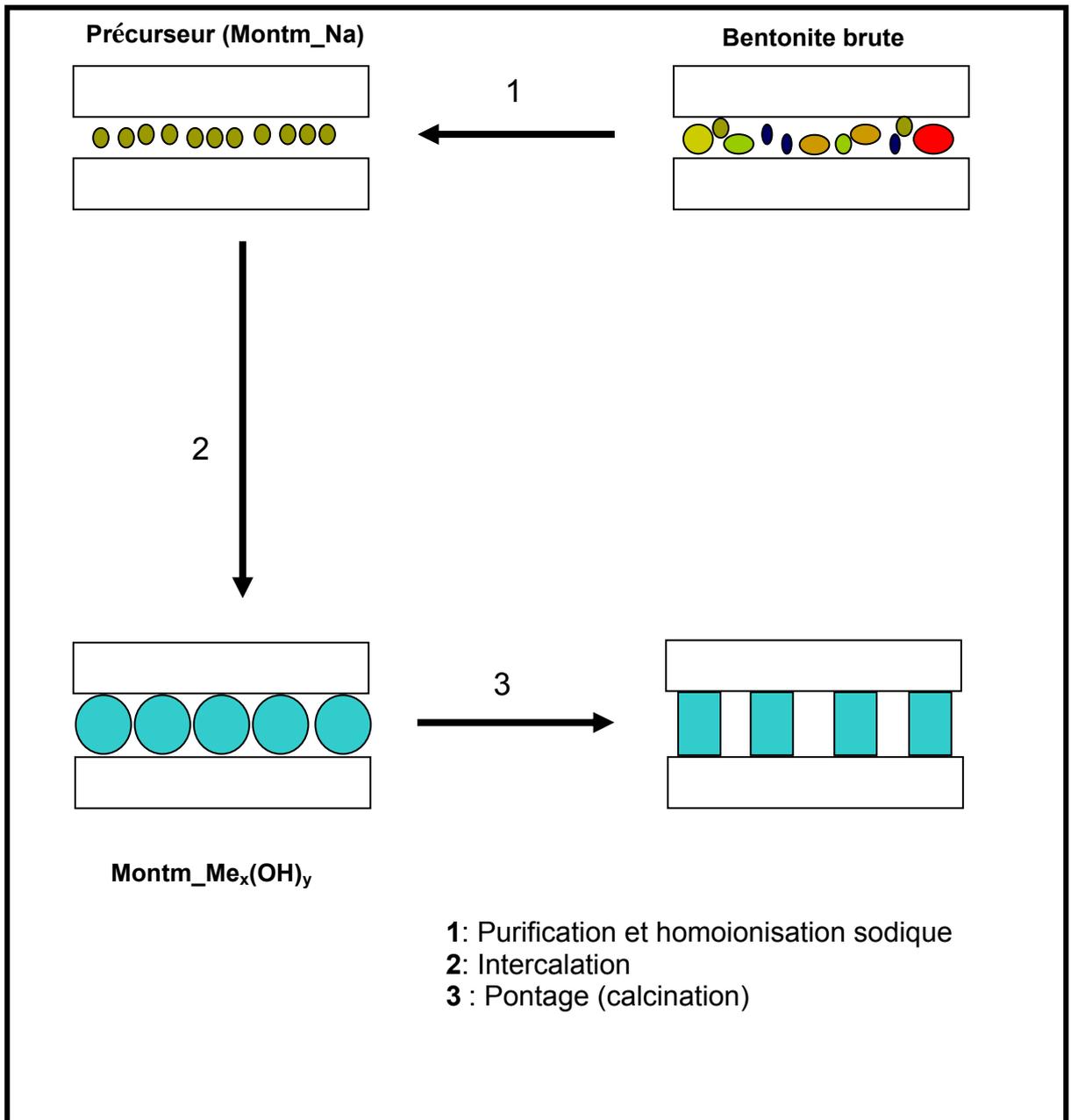


Figure 2.2 : Méthodes de préparation des argiles pontées

### 2.5 Classification des argiles

Les principaux critères de classification des argiles sont basés sur les paramètres suivants :

- La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- Le type de cations dans l'octaèdre;
- La charge de la couche;
- Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Cependant il existe trois grandes familles de minéraux argileux :

- Minéraux argileux à 7 Å ou Kaolinite
- Minéraux argileux à 10 Å ou Montmorillonite
- Minéraux argileux à 14 Å ou Chlorite

## 2.6 Propriétés physico-chimiques des matériaux argileux

Pour mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des matériaux argileux et en déterminer les caractéristiques, il est nécessaire de connaître parfaitement la composition du matériau, en minéraux argileux et non-argileux, ainsi qu'en matières organiques. Il est également essentiel de connaître la nature et la teneur des cations échangeables initialement présents dans le matériau, qu'il faut dissocier des sels solubles, souvent entraînés par divers processus dans le corps du matériau.

L'application des théories de complexation de surface aux systèmes naturels rencontre en général de nombreux problèmes. Le plus significatif repose sur l'identification et la quantification des groupes fonctionnels de surface dans des mélanges hétérogènes de phases minérales. La réactivité des groupes fonctionnels peut varier de façon notable parmi les minéraux en présence. Ainsi, l'adsorption d'un ion peut très bien être contrôlée uniquement par son interaction avec la surface d'un minéral particulier, présent simplement en quantité minoritaire, voire même à l'état de trace, et qui constitue alors une part négligeable de la surface spécifique totale.

Un deuxième problème rencontré consiste en la définition des propriétés électriques et en la détermination des paramètres nécessaires à l'élaboration d'un modèle de double couche électrostatique. En effet, des phénomènes de recouvrement de double couche de particules hétérogènes, ou bien la formation de couches organiques à leur surface, entraînent des modifications notables des propriétés électriques à l'interface entre le minéral et la solution aqueuse. Les techniques utilisées pour déterminer les densités de charge de surface ne peuvent alors plus être appliquées dans ces systèmes complexes. Par ailleurs, la

détermination des constantes d'association de surface est compliquée par la composition variable des solutions, susceptible d'évoluer en raison de la dissolution de certaines phases et de la désorption des ions.

### 2.7 Applications des matériaux argileux

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les propriétés de la bentonite ont été étudiées et exploitées, particulièrement par l'industrie du pétrole (forages) et sont appliquées dans plusieurs domaines à savoir :

- Agriculture (support de production insecticide)
- Industrie pétrolière (catalyseurs de craquage)
- Terres décolorantes
- Boues de forage
- Fonderies
- Peinture
- Céramique
- Pharmacie
- Chromatographie,...

### 2.8 Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes.

Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile-oxyde-humus). L'adsorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou *couche de Gouy*. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions s'il y'a changement de la composition de la solution. Ainsi si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (*adsorption spécifique*), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.

Les éléments traces vont donc être transportés avec les colloïdes par l'eau ou le vent, sédimenter ou former des agrégats par floculation. Comme la sorption se produit au niveau des surfaces des argiles par liaisons ioniques ; la désorption est souvent lente et incomplète.

Le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules  $H_2O$  ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales (pH).

### 2.9 Les (oxy)hydroxydes de fer

Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxyhydroxydes insolubles. L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend de la quantité de matière organique présente dans le milieu, celle-ci peut en effet freiner le processus de cristallisation. Ainsi, la forme ionique  $Fe^{3+}$  évolue vers les ions hydroxylés complexes  $Fe(OH)_2^+$  voire les hydrates ferriques amorphes  $Fe(OH)_3$  qui s'associent aux argiles et jouent le rôle de cations de liaison au sein des agrégats argile-fer-humus (Duchaufour, 2001). Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces. En milieu réducteur par contre, l'ion  $Fe^{2+}$  soluble ou échangeable est présent en quantité d'autant plus grande que le potentiel redox est faible et que le pH est acide.

Les composés oxygénés de fer divalent ou trivalent sont très répandus dans la nature. Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses industries, du fait de leur non toxicité et de leur bas coût de production. En chimie de l'environnement, ces matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants ou oxydants.

Il existe 2 formes cristallines principales : la goethite ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) et l'hématite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ). La goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les

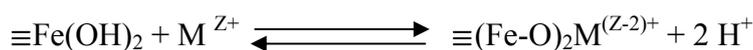
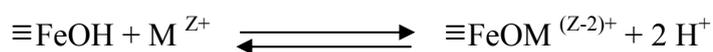
températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation. La formation de l'hématite, quant à elle, résulte d'une cristallisation rapide en l'absence de matière organique complexante, et elle est favorisée par les températures élevées (Duchaufour, 2001).

La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures. Son nom provient de l'écrivain allemand Johann Wolfgang von Goethe qui s'intéressait à la minéralogie. Sa structure est orthorhombique, les oxygènes et hydroxyles forment des couches à empilement hexagonal compact, les cations de fer(III) remplissent la moitié des cavités octaédriques. Le polymorphe à empilement non compact, moins stable, est la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH.

Les contaminants inorganiques en traces sont souvent présents dans le milieu naturel à des concentrations trop faibles pour permettre la précipitation au sein de minéraux solides. La répartition dans la phase particulaire est donc souvent gouvernée par la sorption à la surface des minéraux. En effet, les groupes hydroxyles sur la surface de nombreux minéraux des sols sont les sites d'adsorption les plus abondants et les plus réactifs.

### 2.9.1 Adsorption des cations par les oxydes de fer

L'adsorption des cations sur les oxydes de fer peut être spécifique ou non spécifique, l'adsorption spécifique est régie par une interaction entre l'adsorbat et la surface déprotonnée (effet de sphère interne), lors de l'adsorption non spécifique; il existe au moins une molécule d'eau entre l'espèce adsorbée et la surface active du groupe fonctionnel [69].



L'adsorption des métaux sur les oxydes de fer est un processus initialement rapide, puis il se poursuit jusqu'à atteindre l'équilibre après plus de 24 heures. En effet, il a été proposé (Barrow et al., 1989) que la rétention s'effectue en deux

phases ; une adsorption rapide sur la surface externe du cristal suivie par une diffusion lente jusqu'à atteindre les surfaces internes et s'y fixer.

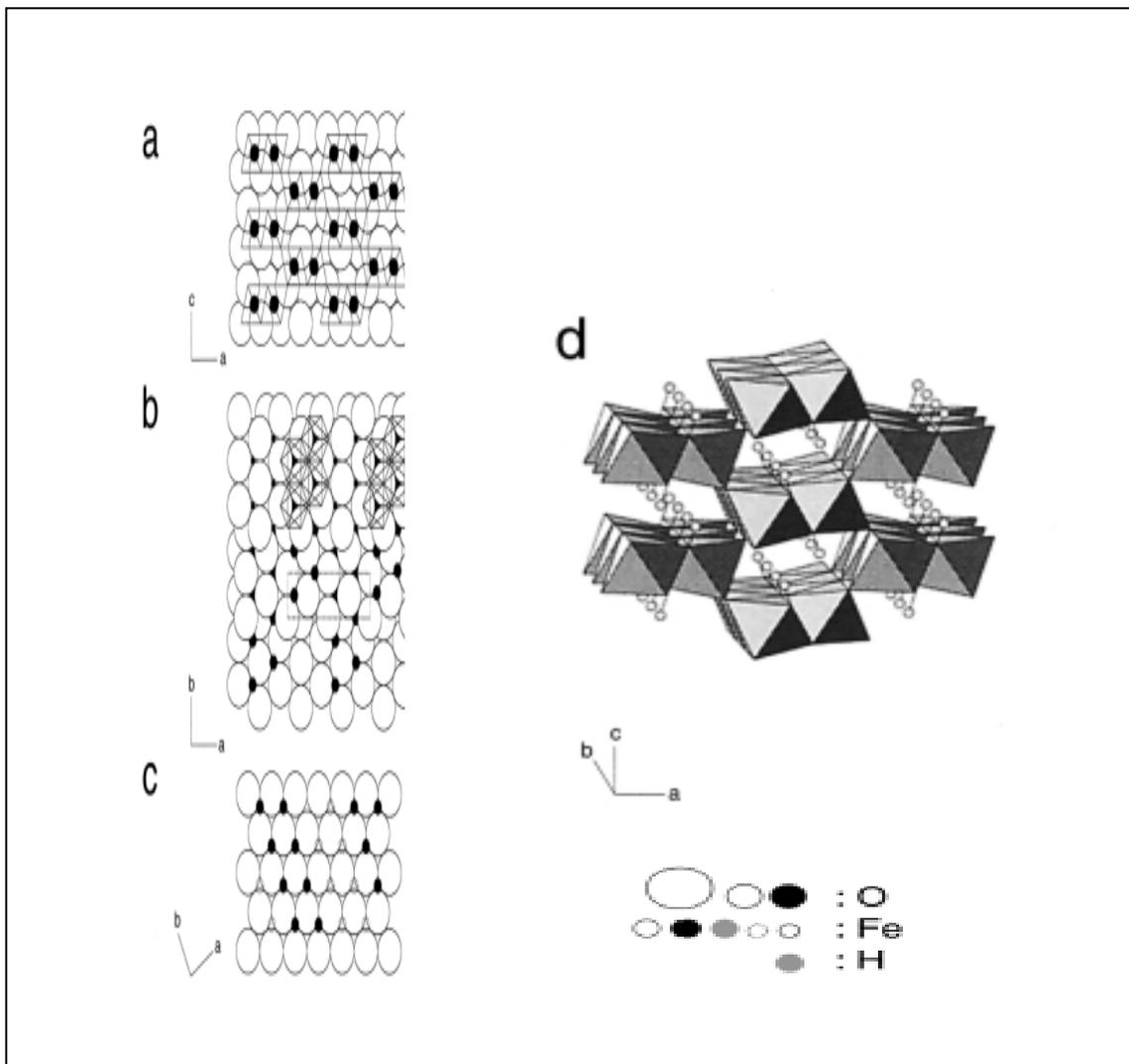


Figure 2.3 : Structure de la goethite

(a) : Projection 010, (b) : Projection sur 001 indiquant l'arrangement octaédrique, (c) : Projection sous 001 (cercles noirs représentent le fer), (d) : Arrangement de la double chaîne octaédrique [3].

La désorption de la plupart des cations fixés sur les oxydes de fer s'est avérée difficile en raison de la formation de surfaces complexes internes (Quirk et Posner, 1975).

### 2.9.2 Rétention des polluants par les oxydes de fer

Plusieurs travaux ont montré l'effet significatif des oxydes de fer quand au comportement d'une large gamme de substances nocives présentes dans les

écosystèmes. En plus de leur contribution à l'épuration naturelle, les oxydes trouvent aussi des applications industrielles notamment en traitement des eaux.

#### 2.9.2.1 Systèmes naturels

Les oxydes de fer (probablement les ferrihydrites ( $\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) présents dans les couches internes du sol adsorbent en quantité considérable les éléments Sr, Cs, Pb, et U avec des coefficients de distribution compris entre  $10^3$  et  $10^{4,7}$  [3]. Le cobalt radioactif  $^{60}\text{Co}$  éventuellement combiné au complexe EDTA omniprésent dans l'environnement est immobilisé par la goethite présente dans le sol (Zachara et al, 2000).

#### 2.9.2.2 Systèmes de traitement des eaux

Dans les systèmes de traitement des eaux on utilise des lits filtrants à base d'oxydes de fer caractérisés par une stabilité hydraulique et physique.

Pour l'élimination des arsenates, des cristaux d'akaganéite lyophilisés sont utilisés après oxydation de l'As<sup>III</sup> en As<sup>IV</sup> par l'oxyde de manganèse ( Driehaus 1994).

La goethite, l'akaganéite et la sidérite ont été identifiés dans la composition d'une barrière de fer installée en vue d'éliminer l'uranium des eaux de surface (Phillips et al., 2000).

Jacobi et V. Reichenbach (1994) ont utilisé une tonne d'un mélange broyé de grains d'argiles, de ciment, de fer et d'aluminium pour la rétention de 130 kg de métaux lourds, lors de ce processus, le fer métallique subit une conversion totale en oxydes de fer concentrés en métaux lourds.

Le zinc peut être immobilisé durant la réduction de la goethite par une bactérie marine (*shewanella putrefaciens*) soit par incorporation dans la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) ou la goethite bien cristallisée (Cooper et al ., 2000).

Un autre procédé de purification des eaux usées consiste à utiliser de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chargée positivement à pH acide pour attirer les composés organiques chargés négativement, les magnétites sont ensuite séparés par des aimants entraînant ainsi la matière organique (Dayton, 1993).

Plusieurs travaux ont porté sur l'évaluation et l'étude de la capacité des argiles à retenir les métaux lourds ainsi que les radionucléides.

D.T. Karamanis et al (1997) [18] ont étudié le pouvoir adsorbant du strontium et le césium de concentrations de l'ordre de  $10^{-3}$  M par une montmorillonite pontée par l'aluminium. L'expérience a été menée sur deux types d'argiles à piliers d'aluminium, dont les précurseurs ont été traités différemment, le premier séché à l'air et le deuxième lyophilisé. La diffraction X(DRX) et la mesure des pores et la taille des grains ont révélé que la lyophilisation conduit à des grains très fins ( méso pores ). En revanche, le séchage à l'air donne des grains grossiers ( micropores ).

H. Faghihian et al (1998) [27] se sont intéressés à l'élimination du radiocésium d'effluents liquides radioactifs en utilisant une zéolite naturelle (clinoptilolite) et homoionique.

Shin-Chin Tsai et al (2000) [61] ont étudié le comportement de césium et le strontium lors d'un traitement par adsorption sur une bentonite, leurs coefficients de distribution respectifs étaient de 1200 et 800 ml/g.

R. Sheha, E Metwally (2006) [58] ont procédé au traitement par adsorption du césium en solution aqueuse sur une magnétite naturelle et une ferrite, ainsi que l'étude de l'effet de différents paramètres expérimentaux à savoir pH, temps de contact et concentration initiale.

Il a été démontré que les matières organiques diminuent l'adsorption et augmentent conséquemment la mobilité du césium dans le sol (Dumat & Staunton, 1999 ; Staunton & Levacic, 1999 ; Dumat et al., 2000 ; Staunton et al., 2002), malgré l'absence de chimie de coordination de cet élément en solution et son adsorption très forte et hautement sélective sur les argiles, notamment sur les FES (frayed edge sites), sites de bordure altérés des illites (Sawney, 1972 ; Brouwer, 1983 ; Cornell, 1993). Cet effet semble être très général puisqu'il a été observé (i) en réalisant des mélanges artificiels d'argiles avec diverses matières organiques (matières organiques de sol solubles à l'eau, substances humiques et protéines) et (ii) en détruisant chimiquement ou physiquement (par plasma à oxygène) les matières organiques des sols. Par contre, la quantité de matières organiques associées avec les surfaces minérales, ainsi que sa nature influent sur la diminution d'affinité pour le radiocésium (Staunton et al., 2002)

Le pH n'a pas d'effet direct sur l'adsorption du césium sur des sols et des minéraux de sol (Cornell, 1993). Ceci a été confirmé pour de nombreux sols et minéraux par ajustement contrôlé du pH en suspension. Par contre, l'altération des argiles, soit par acidification, soit par appauvrissement en potassium est susceptible d'augmenter l'affinité de ces minéraux pour des quantités traces de césium (Guivarch et al., 1999 ; Staunton et al., 2003) Ce mécanisme est certainement responsable de l'augmentation d'adsorption de  $^{137}\text{Cs}$  observée dans la rhizosphère de différentes espèces végétales (Guivarch et al., 1999 ; Staunton et al., 2003).

# CHAPITRE III

## CHAPITRE 3

### ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

#### 3.1 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'équilibre d'adsorption sont généralement utilisées pour évaluer l'affinité d'un solide à des espèces contenues dans les solutions aqueuses. Ces isothermes sont représentées dans un diagramme donnant la quantité de soluté adsorbée (mg/g) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l) à température constante.

Les modèles mathématiques les plus utilisés sont : modèle de Freundlich, modèle de Langmuir et le modèle linéaire.

#### 3.2 Facteurs influençant l'adsorption

La nature et le type d'isotherme d'adsorption qui reflète normalement les propriétés thermodynamiques du système adsorbant-adsorbat sont conditionnés par l'influence d'un grand nombre de facteurs dont les plus importants sont :

- La température
- pH du milieu aqueux
- Concentration en phase liquide
- Temps de contact

#### 3.3 Principaux supports utilisés en adsorption

##### 3.3.1 Adsorption sur résines

Cette technique est utilisée lorsque les phénols sont à des concentrations élevées, après clarification les eaux phénoliques sont dirigées vers une colonne

de résine adsorbante. Après saturation on procède à l'éluion de cette résine à l'aide du méthanol.

### 3.3.2 Adsorption sur charbon actif

De nombreuses études ont montré que les charbons actifs s'avèrent de bons adsorbants pour les composés phénoliques, néanmoins leurs coûts élevés et leurs pertes par oxydation constituent les principaux inconvénients.

### 3.3.3 Adsorption par les argiles

Ces dernières années les chercheurs se sont intéressés aux argiles comme matériaux adsorbants en raison de leur abondance, la propriété de gonflement et surtout de leurs grandes surfaces spécifiques.

## 3.4 Modèles (mécanismes) de l'adsorption

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions [4].

### 3.4.1 Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories, de manière analogue aux complexes formés uniquement en solution aqueuse. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne ; c'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation comme le césium (280 kJ/mol). Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe, c'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le sodium (421 kJ/mol). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes

électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes [4].

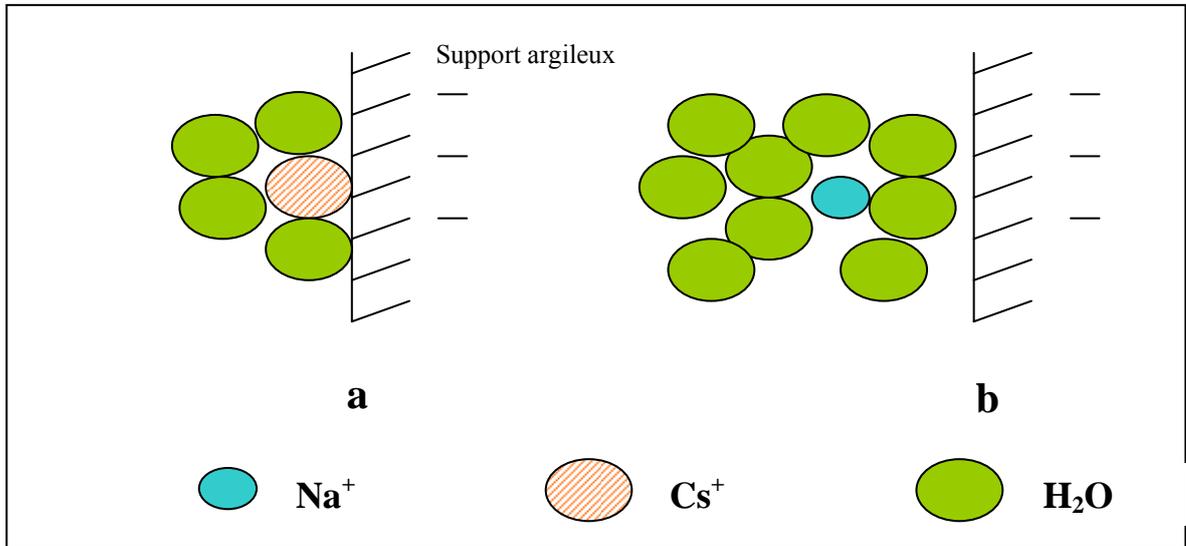


Figure 3.1 : (a) Complexe de sphère interne. (b) Complexe de sphère externe

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [4]. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse.

Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de "l'adsorption" non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion et la surface sont de même signe, et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge.

### 3.4.2 Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux).

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types.

Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

### 3.5 Interaction entre smectites et cations alcalins

D'après la structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

### 3.5.1 Influence de la nature des cations alcalins

#### 3.5.1.1 Sur la force de l'interaction avec la surface

Les particules argileuses, chargées négativement, possèdent une grande aire de surface qui leur permet d'interagir fortement entre elles, par des phénomènes essentiellement électrostatiques. Le mode d'interaction entre ces particules dépend notablement des cations compensateurs en présence.

La force de liaison des cations avec la surface argileuse dépend quant à elle de l'énergie d'hydratation du cation, de sa taille ionique, de sa charge et de sa polarisabilité. Pour une montmorillonite, la force d'interaction des principaux ions inorganiques avec la surface augmente selon l'ordre suivant :  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Cs}^+$ . La capacité d'un cation à s'échanger à la surface négative des argiles augmente lorsque son rayon hydraté diminue et que sa polarisabilité augmente, lorsque sa charge augmente, et lorsque sa capacité à s'hydrater diminue.

#### 3.5.1.2 Sur la sélectivité de l'échange

La rétention irréversible de cations, c'est-à-dire leur fixation, peut parfois résulter en un comportement anormal de l'échange ionique. Pour la montmorillonite, de telles fixations ont par exemple pu être observées dans le cas du potassium et du césium [5].

La fixation de ces ions entraîne en général un écrasement des feuillets, qui sont alors solidement liés entre eux, l'interfeuillelet devenant inaccessible à tout échange ionique et également à l'adsorption d'eau. Dans ce cas, l'ordre établi pour les échanges ioniques se trouve inversé, et ce sont les cations dont les rayons non hydratés sont les plus faibles qui parviennent à pénétrer dans l'espace interfeuillelet et à s'échanger avec les cations fixés. Une fois dans cet espace interfeuillelet, ces nouveaux cations peuvent s'hydrater et séparer les feuillets, permettant ainsi l'échange d'autres cations fixés. Ainsi, les smectites présentent une forte sélectivité pour le césium et le potassium comparativement aux autres cations.

Cette sélectivité est contrôlée par la densité de charge des surfaces basales et l'aire des bordures des particules [6].

Pour conclure, les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs :

- Le rayon des cations non hydratés,
- La charge des cations,
- Leur énergie d'hydratation,
- Les interactions spécifiques.

Plus les deux premiers paramètres sont élevés et plus le troisième est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Le quatrième est plus caractéristique d'interactions spécifiques entre un cation et une argile donnée.

### 3.5.2 Apport de la théorie des échangeurs d'ions

Un premier type d'étude de l'adsorption sur les smectites présente la quantité d'ions fixés par le solide (en milliéquivalents par gramme d'argile) en fonction du pH de la solution d'équilibre, pour une concentration en ions compensateurs donnée. Jusqu'à une époque récente, la rétention était alors souvent interprétée en terme d'équilibres d'échange d'ions, définis par des constantes [7]. Cependant, ces quantifications de la rétention ne prenaient pas en compte la multiplicité éventuelle des sites d'interaction, et ne permettaient pas l'identification de mécanismes précis de l'adsorption.

Des études plus récentes, réalisées par Pitsch et Coll. [8], ont permis d'accéder à des données plus détaillées concernant le nombre et la nature des sites mis en jeu.

### 3.5.3 Allure des isothermes d'adsorption

Un second type d'étude de l'adsorption sur les smectites repose sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, montrant l'évolution des quantités d'ions fixés sur l'argile en fonction de la concentration en ions à l'équilibre. Cette méthode de travail a été en particulier adoptée très fréquemment dans le cas du césium. En effet, l'adsorption du césium dépend de sa concentration en solution : la proportion de césium adsorbé décroît lorsque la concentration augmente. Ceci

est dû à l'hétérogénéité des sites de surface; les sites de haute affinité sont saturés les premiers, ce qui rend l'affinité du césium pour les sites restants plus faible.

#### 3.5.4 Cas du césium

Dans une étude réalisée sur des smectites, Berger [9] montre qu'aux très faibles concentrations en césium, le coefficient de distribution entre l'argile et la solution reste faible mais constant. Cependant, le même type d'expérience réalisée sur des lanthanides montre un coefficient de distribution beaucoup plus élevé, conduisant à une quantité d'ions retenus dans l'argile bien supérieure, déterminée cependant par le nombre de sites réellement accessibles. Il observe alors dans ce cas une saturation des sites d'adsorption de l'argile.

Cependant, la charge structurale permanente de l'argile peut avoir un effet notable sur l'adsorption des ions en bordure des feuillets, par de simples considérations de potentiels électrostatiques. Kraepiel et Coll. [10] ont alors décrit les mécanismes d'adsorption des ions par les outils de l'électrostatique (définition d'une densité de charge et d'un potentiel associé) ainsi que par des lois d'action de masse.

De façon classique, il est nécessaire de considérer deux types de sites réactifs de surface : des sites de forte affinité pour les ions métalliques, responsables de l'adsorption aux faibles concentrations en ions, et des sites de faible affinité, qui jouent un rôle uniquement aux pH élevés ou aux fortes concentrations en ions métalliques.

Les différentes constantes du modèle sont alors définies à partir des données expérimentales suivantes :

- (i) Les paramètres d'échange d'ions ont été obtenus par les courbes de saturation (quantités fixées en fonction du pH) des ions métalliques aux faibles pH où le mécanisme d'échange d'ions est prépondérant ;
- (ii) Les constantes d'acidité des sites de faible affinité ont été calculées grâce aux données de titrage (densité de charge de surface en fonction du pH)

- (iii) Les constantes de complexation de surface des protons et des divers cations métalliques sur les sites de forte affinité ont été déterminées par les courbes de saturation des différents ions sur toute la gamme de pH ;
- (iv) Les constantes de complexation des ions métalliques sur les sites de faible affinité ont été définies à l'aide des isothermes d'adsorption de ces ions (quantités fixées en fonction de la concentration en ions).

Ce type de modèle a été appliqué à des ions métalliques, mais il paraît suffisamment général pour pouvoir modéliser également les comportements des alcalins sur les minéraux argileux.

### 3.6. Modélisation de l'adsorption

#### 3.6.1 Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Il se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad (3.1)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (3.2)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K$ . L'extrapolation de cette équation pour  $C=C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_m$ ) dans le domaine de concentration étudié [2] [11].

### 3.6.2 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide  $q_e$  (mg/g) est exprimée par la relation :

$$q_e = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (3.3)$$

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (3.4)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite permettant ainsi de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation à savoir :  $q_e$  et K [2] [11].

### 3.6.3 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Ce modèle est plus général que celui de Langmuir, il ne tient pas compte de l'homogénéité de la surface et la constance du potentiel d'adsorption

contrairement au modèle de Langmuir. Il représente ainsi un certain nombre d'avantages :

- Bonne prédiction des paramètres expérimentaux pour un large intervalle de concentration
- Inclut l'effet de température
- Application facile

L'équation du modèle D-R est exprimée par la relation suivante (Dubinin and Radushkevich, 1947) [12] :

$$q_e = q_m \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.6)$$

Ou :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide (mol/g)

$q_m$  : capacité d'adsorption du solide par unité de masse (mol/g)

$K_D$  : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$\varepsilon$  : potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mol)

$R$  : constante des gas parfaits (kJ/mol.K)

$T$  : température (K)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mol/l)

La forme linéaire de l'équation de D-R s'écrit :

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_D \varepsilon^2 \quad (3.7)$$

La courbe  $\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_m$  et  $K_D$ , l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  (kJ/mol) définie comme l'énergie libre quand une mole est transférée sur la surface du solide peut être calculée selon la relation :

$$E = (2K_D)^{-1/2} \quad (3.8)$$

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## 1. Préparation des adsorbants

Toutes les expériences relatives à la préparation des argiles pontées que nous avons effectuées dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie), les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 4.1 [2] [13].

Le deuxième support adsorbant en l'occurrence la goethite a été préparé par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole de Schwertmann et Cornell (1996b) [3].

Tableau 4.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [2]

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

### 1.1 Purification de la bentonite

#### 1.1.1 Traitement préliminaire

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (<2µm), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique que nous symboliserons dans la suite de notre travail par montm-Na.

L'opération consiste à disperser une quantité  $m$  (g) dans un volume  $v$  (litres) d'eau déionisée que nous homogénéisons par agitation mécanique pendant une durée de trois heures. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (Riedel-de Haën) 1 M et la suspension est soumise de nouveau, à une réagitation pendant trois heures de contact, ce traitement est répétée afin de s'assurer de l'échange ionique désiré. Cette opération est suivie par des lavages successifs avec l'eau déionisée. Ainsi après chaque lavage et décantation, nous récupérons la fraction supérieure surnageante représentant le

minéral désiré ( $<2\mu\text{m}$ ). Cette opération est poursuivie autant de fois jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonitique.

### 1.1.2 Elimination des sels résiduels

Les montmorillonites sodiques « montm-Na » en suspension ainsi obtenues après chaque lavage sont centrifugées puis mises dans des sacs à dialyse en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) et plongées dans des récipients remplis à moitié par de l'eau déionisée afin d'éliminer les ions chlorures en excès. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif [2].

L'organigramme suivant (Figure 4.1) présente les différentes étapes d'homoionisation sodique et de lavage de la bentonite utilisée.

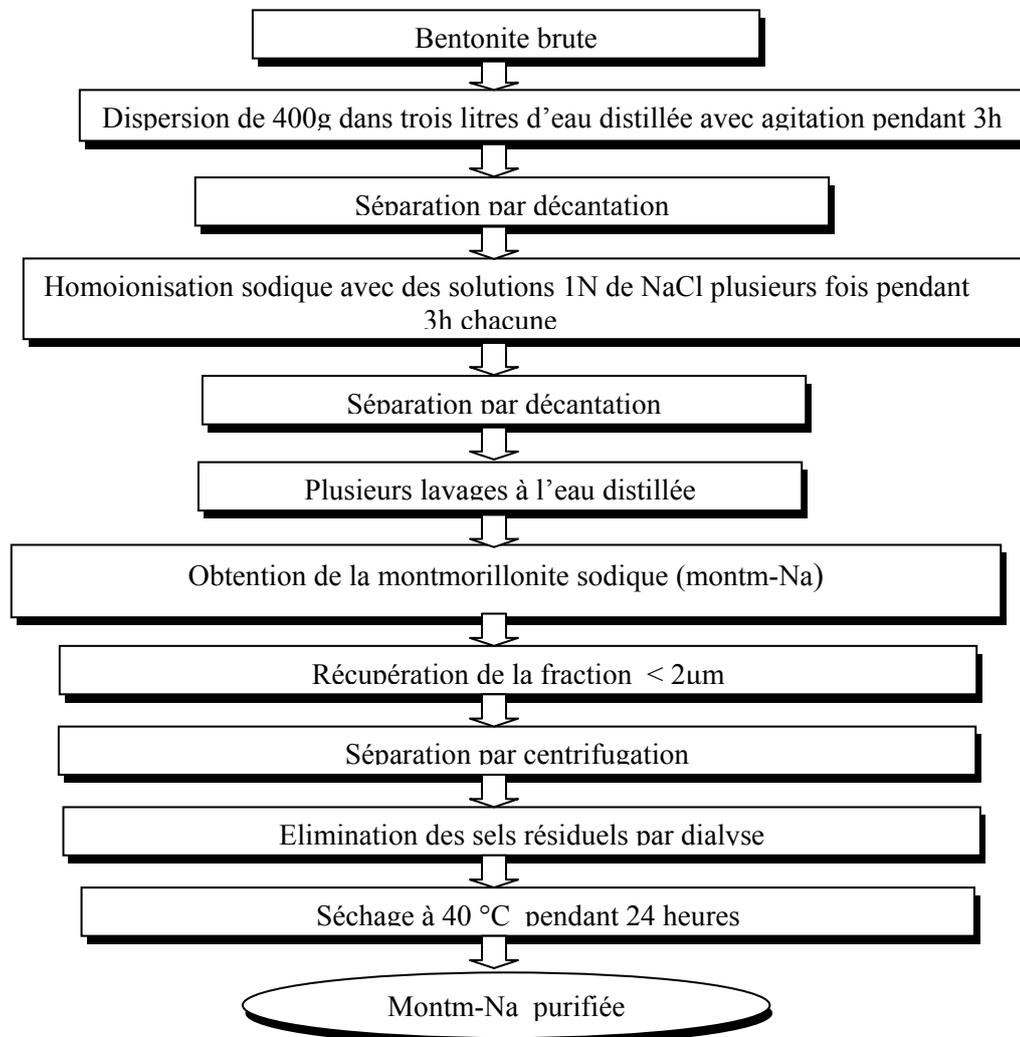


Figure 4.1: Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite

## 1.2 Préparation des argiles pontées

### 1.2.1 Préparation des solutions pontantes

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante désignée par PCBF à base de fer Fe(III) selon les conditions ci-dessous optimisées antérieurement [2].

- Rapport molaire OH / Fe = 2
- Concentration finale en fer = 0,2 M

La préparation de cette solution consiste à titrer une solution de chlorure de fer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haën) de concentration initiale 0,43 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (Riedel-de Haën) de concentration 0,75 M sous une agitation rapide et puissante afin d'éviter une sur-alcalinité locale; celle-ci peut déclencher, en effet, la formation du précipité de l'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit discontinu de 0,6 ml/min. La solution pontante notée PCBF fournissant des cations de type " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ " est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 10 jours [14].

### 1.2.2 Intercalation des argiles

Le but de cette opération est de synthétiser des complexes montmorillonite – hydroxyde de fer ou montmorillonite intercalée au fer qui se caractérise par une importante surface spécifique et une grande stabilité thermique. Les conditions optimales d'intercalation utilisées sont les suivantes :

- Rapport Fe/montm-Na = 5 mmoles / g
- Suspension montmorillonitique à 0.5 %
- Age de la solution PCBF mise en obscurité = 10 jours

A la fin du titrage, le mélange est soumis à une filtration afin de récupérer les complexes montmorillonitiques déjà floкулés. Après plusieurs lavages à l'eau déionisée et filtration sous vide, les montmorillonites intercalées notées montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  sont séchées dans une étuve à 40 °C pendant une durée de cinq heures [14].

### 1.3. Synthèse de la Goethite ( $\alpha$ FeOOH)

La synthèse de la goethite a été réalisée par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole de Schwertmann et Cornell (1996b) [3]. Ainsi 100 mL de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1M sont titrés par 180 mL de NaOH 5M sous agitation et bullage d'hélium. La solution finale est diluée à 2 L puis placée dans une étuve à 60 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité final obtenu est lavé trois fois avec de l'eau déionisée.

Après séchage à 60 °C dans une étuve pendant environ 24 heures, le précipité est broyé afin obtenir un solide en poudre homogène [11], [15].

## 2. Méthodes de caractérisation

### 2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X découverts en 1895 par W. Roentgen à Wüzbug en Allemagne, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux,...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage de l'angle  $2\theta$  comprise entre 2 et 80 °.

### 2.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique afin d'obtenir un certain nombre de renseignements concernant les argiles utilisées et la goethite préparée. Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre infrarouge de

marque Infralum FT-02 (Alumex, logiciel spLUM1.02). La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$

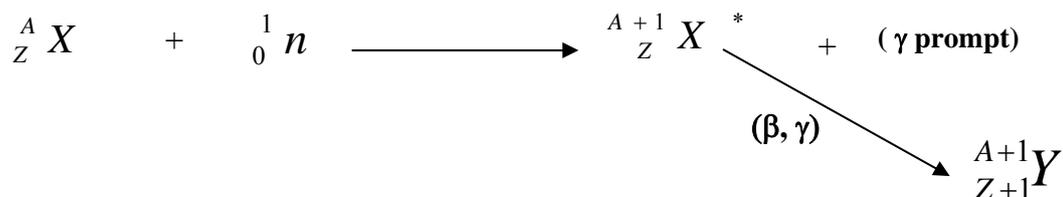
Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/300 en poids).

### 2.3 Analyse par activation neutronique (NAA)

La technique d'analyse par activation neutronique a été mise en évidence pour la première fois en 1936, par Hevesy et son étudiant Levi. En se basant sur l'analyse par activation instrumentale, ils ont pu déterminer le taux de Dysprosium dans l'oxyde d'yttrium, en utilisant une source de Ra/Be émettant un flux neutronique de  $3 \times 10^6$  n/s.

Son principe consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément après l'avoir soumis à une irradiation dans un flux de neutrons selon une réaction dite de capture radiative.

Soixante éléments peuvent être déterminés simultanément dans un échantillon. C'est donc une méthode multiélémentaire. La technique NAA est également quantitative car la radioactivité produite est proportionnelle à la quantité de matière irradiée.



## 3. Application à l'adsorption

### 3.1 Préparation des solutions

La solution synthétique de césium a été préparée par la dissolution du sel CsCl (PANREAC QUIMICA, Espagne) dans de l'eau déionisée provenant du système North Star (Ultra). Ses principales caractéristiques sont un pH  $\approx$  5,5 et une conductivité de 1  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

En vue de minimiser la dose reçue en radioactivité et d'économiser la quantité de radiocésium disponible, nous avons opté pour la technique des traceurs radioactifs.

Le traçage de la solution synthétique (césium stable) s'effectue grâce à l'ajout d'une faible et constante quantité de radiocésium  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{134}\text{Cs}$ . Le premier radioisotope provient sous forme liquide du LEA (Laboratoire Etalons d'Activité, CERCA, France) et le deuxième est préparé par la dissolution du sel ( $\text{CsCl}$ ) irradié dans le réacteur Essalam au Centre de Recherches Nucléaires de Birine.

### 3.2 Méthodes de dosage.

#### 3.2.1 Spectrométrie Gamma

La spectrométrie gamma utilisée permet d'effectuer simultanément les analyses qualitative et quantitative. Ainsi, l'énergie du photon peut nous renseigner sur l'élément et le nombre de photons émis sur sa quantité. La figure 4.2 illustre un spectre gamma d'une source de radiocésium  $^{137}\text{Cs}$ , en effet, la localisation du pic photoélectrique et son intensité nous renseignent respectivement sur la nature du radioélément et sa concentration.

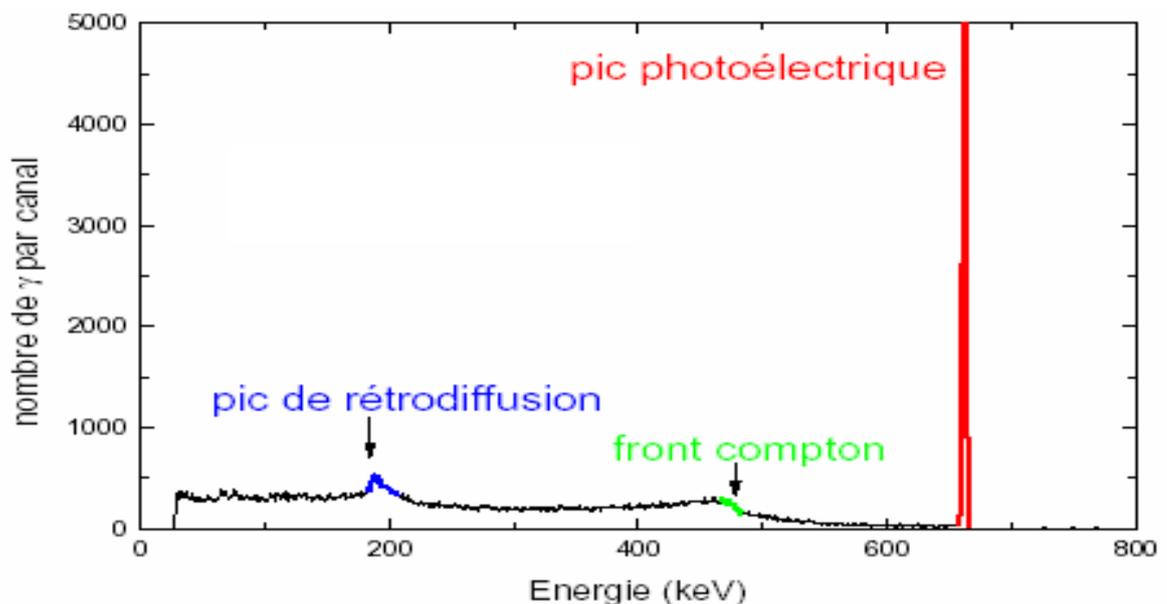


Figure 4.2 : Spectre gamma d'une source de radiocésium  $^{137}\text{Cs}$

Dans notre étude, l'activité  $\gamma$  du radiocésium est mesurée grâce à une chaîne de spectrométrie  $\gamma$  utilisant un détecteur coaxial HpGe d'efficacité 30% et résolution 1,8 keV à la raie 1332,5 keV du  $^{60}\text{Co}$ .

Le logiciel Genie 2000 qui pilote l'appareil assure la visualisation des spectres  $\gamma$  et le calcul des activités.

Le rendement d'adsorption  $R$  est calculé selon la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Ou

$A_i$  et  $A_f$  désignent respectivement l'activité initiale et l'activité finale de la solution.

### 3.3. Protocoles expérimentaux

#### 3.3.1 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé X sur un adsorbant Y nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de polluant depuis sa mise en contact jusqu'à 24 heures d'agitation.

Ainsi, une série de flacons contenant chacun 50 ml d'une solution de césium ( $C_0 = 13,3 \text{ mg/l}$ ) tracée par du radiocésium et 100 mg d'adsorbant (50 % de montm-Fe et 50 % de goethite) sont utilisés.

Les flacons sont mis sur une table oscillante (Bioblock scientific) à 350 oscil/mn. La température de travail est d'environ 15 à 17 °C et le pH est ajusté si besoin entre 6 et 7 dans tous les flacons en utilisant quelques gouttes de NaOH et/ou de HCl.

La séparation des phases s'effectue grâce à une centrifugation suivie par une filtration sur papier filtre type HA (0,45  $\mu\text{m}$ ).

Les échantillons sont prélevés à plusieurs intervalles de temps. Au bout de moins d'une heure la quantité de césium retenu devient stable. A cet effet, le temps de contact pour les expériences suivantes est fixé à une heure.

#### 3.3.2 Influence de la fraction de goethite sur le rendement d'adsorption

Cette expérience a été menée afin de déterminer la composition optimale en montm-Fe et goethite à l'adsorption du césium, les conditions expérimentales sont les suivantes :

- $C_0 = 13,3 \text{ mg/l}$
- Rapport solide/liquide = 2 g (adsorbant) / l (solution)
- Temps de contact = 01 heure
- $T = 16 \text{ °C}$
- $\text{pH} = 6,6$
- $x_g$  (fraction massique de goethite) = 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8

### 3.3.3 Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du radiocésium est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. L'ajustement du pH est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- $C_0 = 13,3 \text{ mg/l}$
- Rapport solide/liquide = 2 g /l
- Temps de contact = 01 heure
- $T = 16 \text{ à } 17 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Fraction massique optimale de goethite = 0,2

### 3.3.4 Effet de la concentration initiale du soluté

En maintenant les mêmes conditions opératoires sus mentionnées et le pH optimal déterminé précédemment, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale en utilisant trois différentes valeurs à savoir 1 ; 13,3 et 133 mg/l .

### 3.3.5 Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique a été effectuée en utilisant différentes concentrations de chlorure de sodium NaCl allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  M selon les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 = 13,3 \text{ mg/l}$
- Rapport solide/liquide = 2 g/l
- Temps de contact = 01 heure
- $T = 15 \text{ à } 16 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Fraction massique optimale de goethite = 0,2
- $\text{pH} = 6 - 7$

### 3.3.6 Effet de la température

L'influence de la température de travail sur le taux de rétention du césium a été étudiée. Ainsi, trois valeurs de température ont été mises en jeu à savoir 35, 65 et 87 °C en maintenant les conditions opératoires sus-citées.

### 3.3.7 Isotherme d'adsorption

Avant de procéder à l'étude de l'isotherme d'adsorption, nous nous sommes intéressés à évaluer le rendement de rétention du césium sur deux supports optimaux dont la montm\_Fe a été calcinée à 160 et 400 °C (atmosphère contrôlée, vitesse de montée de 4 °C/min).

Les taux d'adsorption sont respectivement 90 et 94 %, à cet effet on se contentera d'utiliser une montm-Fe non calcinée.

L'opération consiste à mettre dans une série de flacons en verre de 250 ml des masses d'adsorbant variant de 0 à 100 mg en tenant compte de la fraction optimale de goethite. Les autres paramètres expérimentaux à savoir le temps d'agitation, le pH et la température demeurent inchangés. La quantité de métal retenu par le solide est calculée selon la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.2)$$

Où  $q_e$ ,  $C_0$ ,  $C_e$ ,  $V$  et  $m$  désignent respectivement la quantité de métal retenu (méq/g), la concentration initiale de césium (mmol/l), la concentration à l'équilibre de césium (mmol/l), le volume de la solution (litre) et la masse de l'adsorbant (g).

### 3.3.8 Test de l'adsorption du radiocésium utilisant une eau industrielle

En vue de simuler un cas réel, une série d'expériences a été menée afin d'étudier l'adsorption du radiocésium dissous dans une eau industrielle. Les caractéristiques de cette eau sont regroupées dans le Tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2 : Caractéristiques de l'eau industrielle utilisée (les concentrations sont déterminées par colorimétrie)

<b>Espèce</b>	<b>Concentration (ppm)</b>
Fer	0,2
Zinc	0,11
Manganèse	0,5
Cuivre	$8,7 \cdot 10^{-3}$
Chlorure	113
Sulfites	22
phosphanates	0,9
SiO <sub>2</sub>	0,5
O <sub>2</sub> dissous	6,1
pH	8,6
Conductivité	320 ~350 $\mu\text{S cm}^{-1}$

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## 1. Résultats de caractérisation

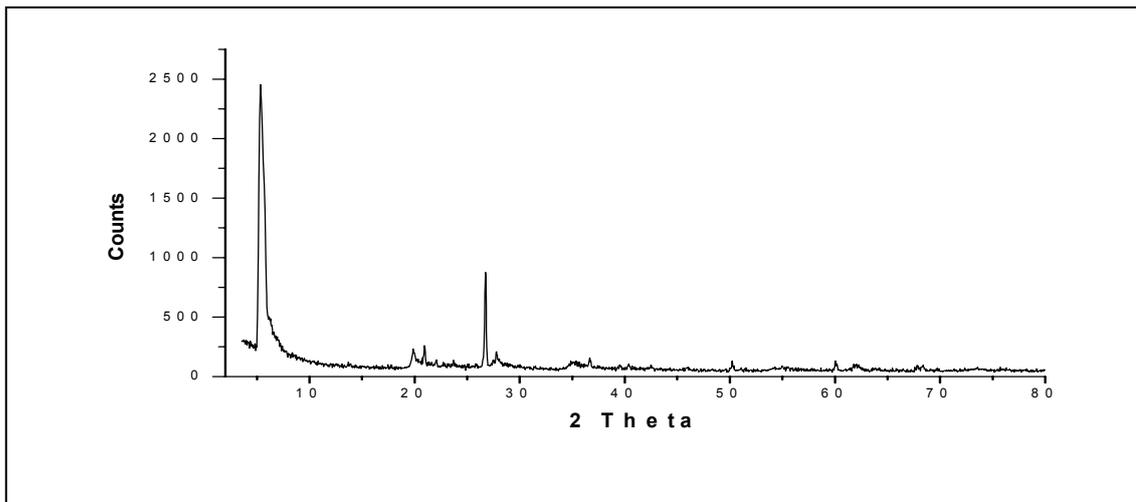
### 1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

#### 1.1.1 Bentonite purifiée

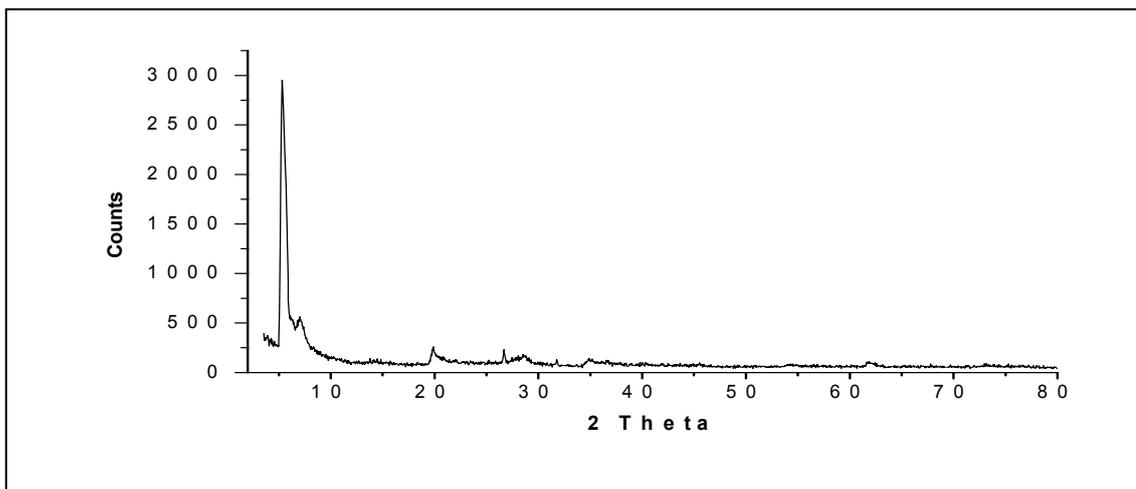
Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) présentés sur les graphiques 5.1 et 5.2 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines (quartz, feldspath,...).

L'examen de ces spectres confirme une bonne purification de la bentonite traduite par les phénomènes suivants:

- La disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à  $2\theta = 21$  et  $27^\circ$
- L'intensification de la raie  $2\theta = 5,7^\circ$  relative à la montmorillonite et initialement masquée par le quartz.



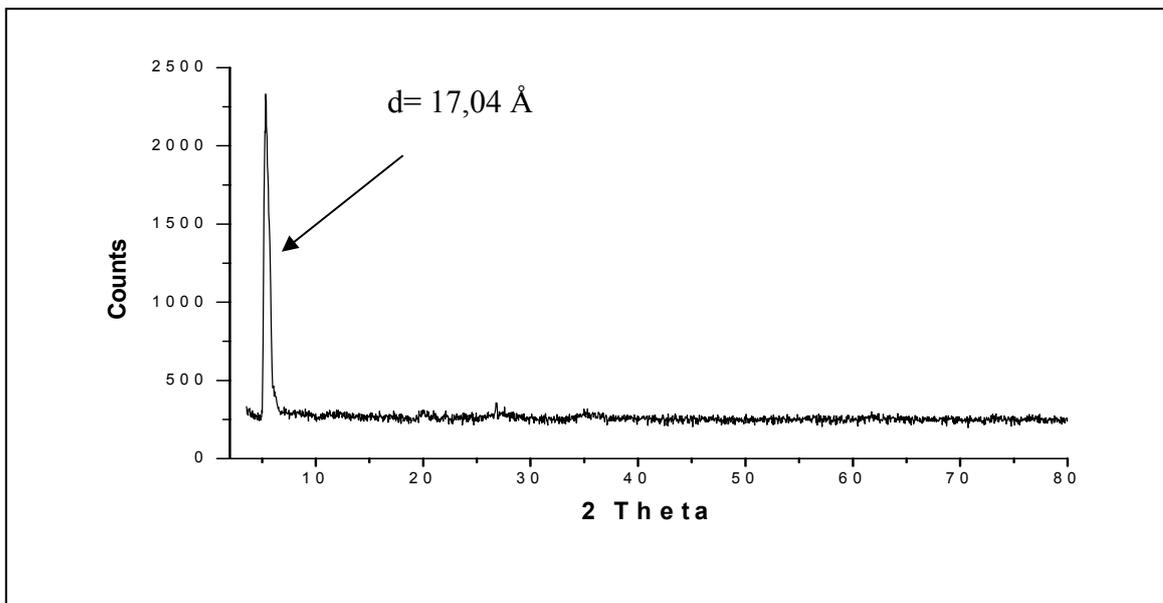
Graphique 5.1 : Spectre DRX de la bentonite brute



Graphique 5.2 : Spectre DRX de la bentonite purifiée

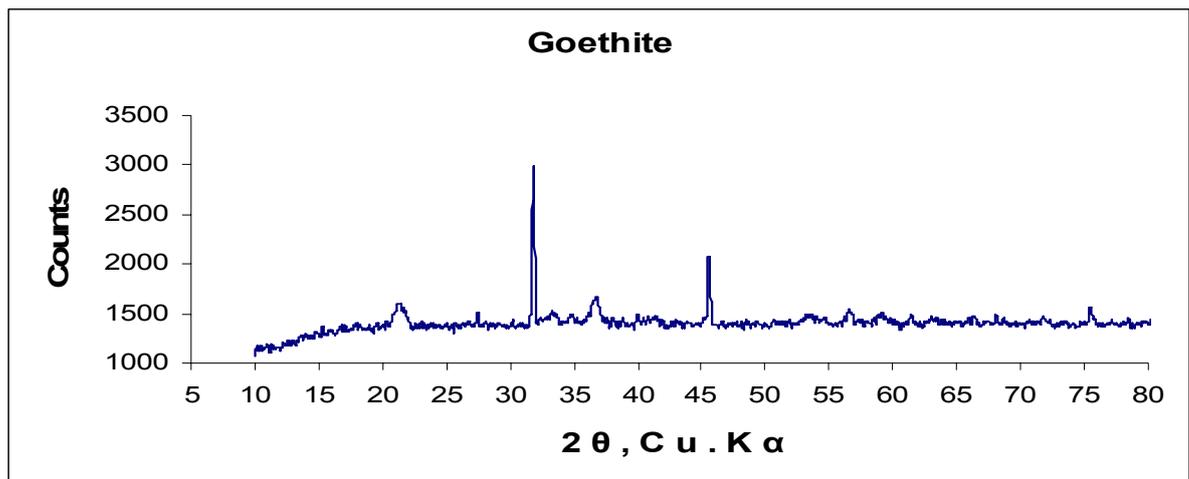
### 1.1.2 Argiles pontées

Le spectre DRX de l'échantillon traité par la solution PCBF révèle des équidistances de l'ordre de 17 Å pour la matrice montm-Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> due à l'intercalation de piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile purifiée (montm-Na).



Graphique 5.3 : Spectre DRX de la montm-Fe

### 1.1.3 Goethite



Graphique 5.4 : Spectre DRX de la goethite

Les résultats obtenus par DRX (graphique 5.4) mettent en évidence la goethite. Les distances inter-réticulaires  $d$  de Schwertmann et Cornell (1996a) [3]

pour la goethite sont similaires aux valeurs obtenues comme le montrent les valeurs données dans le tableau 5.1 suivant :

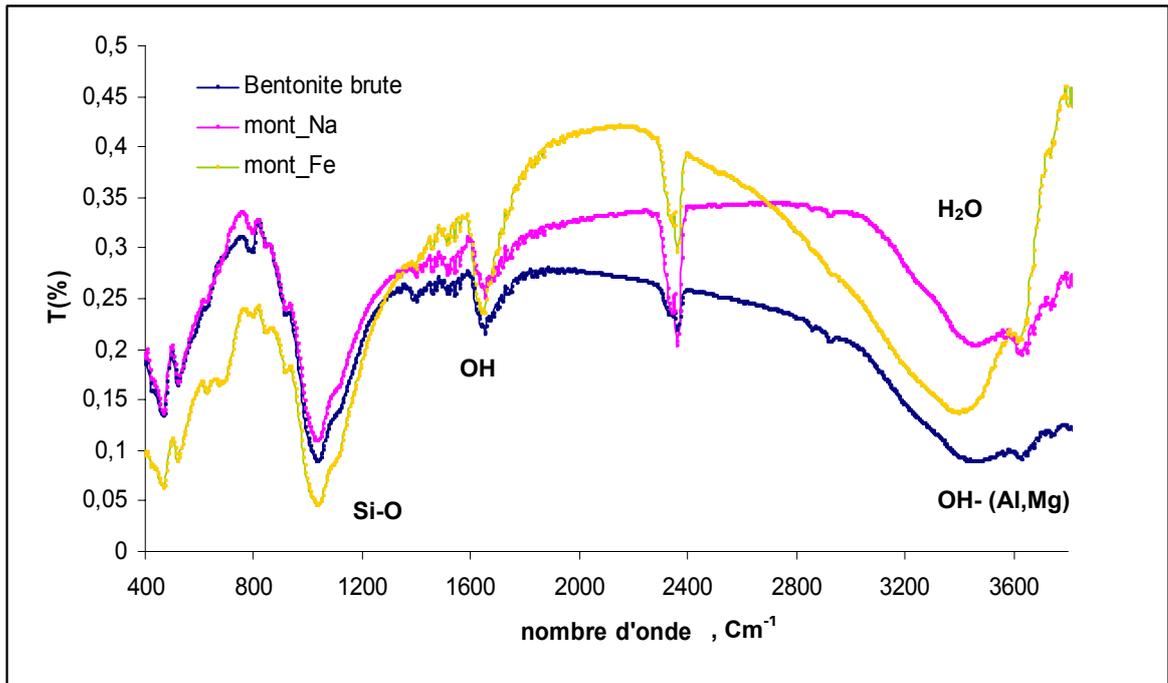
Tableau 5.1 : Distances inter-réticulaires de cette étude et la référence utilisée (Schwertmann et Cornell 1996a) [3]

<b>d [Å] cette étude</b>	<b>d [Å] référence</b>
4.16	4.18
2.68	2.69
2.44	2.45
2.25	2.25
1.99	1.92
1.72	1.71
1.62	1.65
1.56	1.56

## 1.2 Spectroscopie IRTF

### 1.2.1 Argiles

Nous représentons dans le graphique 5.5 les spectres IRTF superposés des échantillons de bentonite brute, purifiée (montm-Na) et pontée par le fer (montm-Fe). L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit [16],[17]:



Graphique 5.5: Spectres IRTF superposés des différents échantillons étudiés

### Groupements OH

- La bande qui s'étale entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- La bande située à l'intervalle 3200 - 3800  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à 2 Al (3620  $\text{cm}^{-1}$ ) [14].
- Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par la bande 3400  $\text{cm}^{-1}$
- La bande centrée vers 1630  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets du minéral montmorillonite.

### Liaisons Si-O

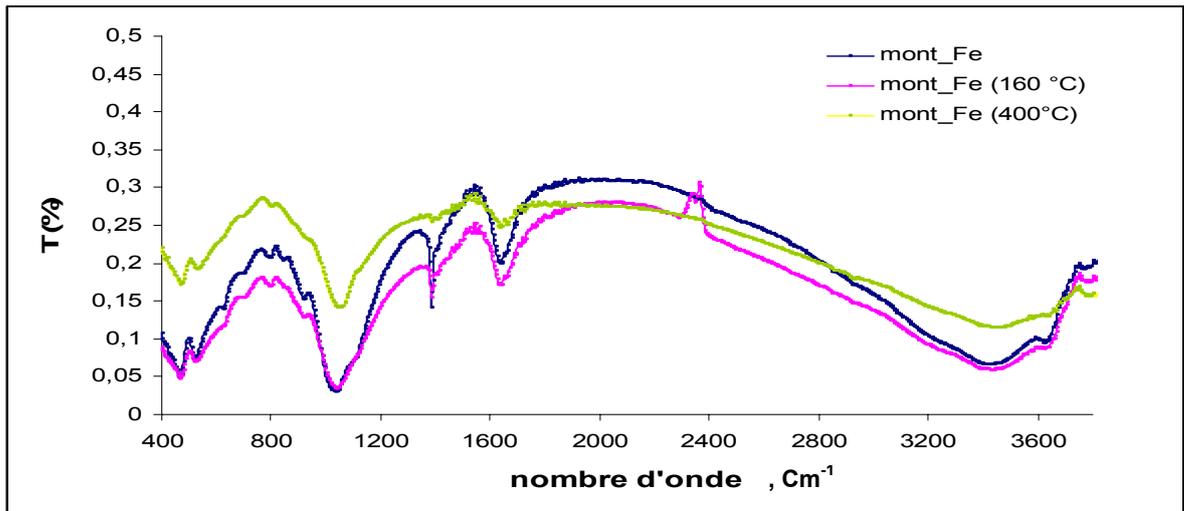
Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- La bande intense située à 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de la montmorillonite.

- Les bandes situées entre  $400$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{SiOAl}_{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}_{\text{VI}}$  et  $\text{Si-O-Fe}$ .

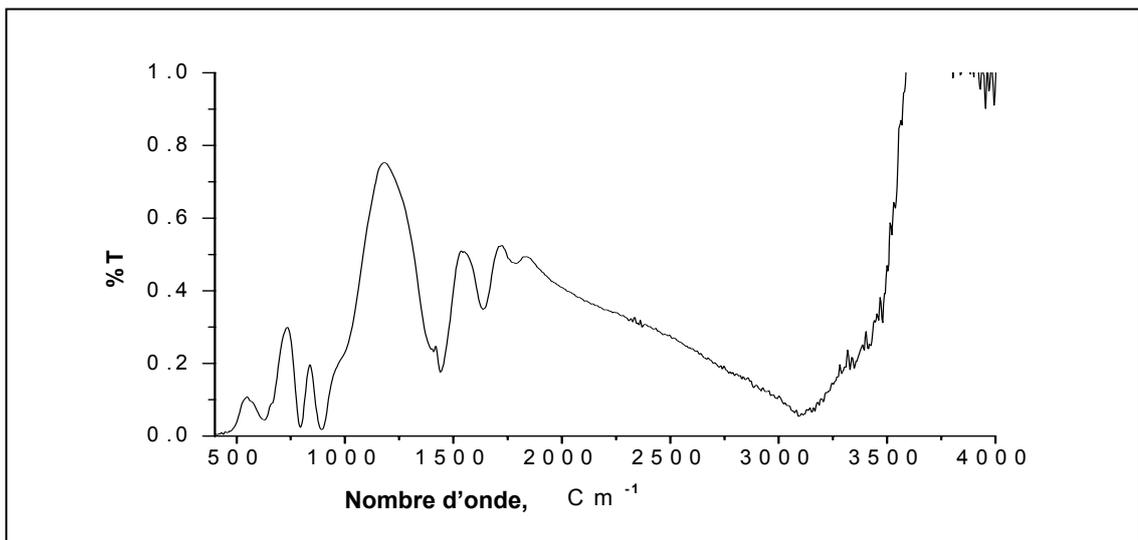
#### Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de  $815$  et  $915\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celles de SiO) sont localisées respectivement à  $530\text{ cm}^{-1}$  et  $560\text{ cm}^{-1}$ .



Graphique 5.6 : Spectres IRTF superposés de la montm-Fe avec et sans calcination

#### 1.2.2 Goethite



Graphique 5.7 : Spectre IRTF de la goethite

Towe et Bradley (1967) [18] ont montré d'une part que les bandes caractéristiques du spectre IR de l'hydroxyde de fer sont à  $3450\text{ cm}^{-1}$  (large) et

1620  $\text{cm}^{-1}$  (petite). Par ailleurs et contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes, il n'y a pas de bandes correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700  $\text{cm}^{-1}$  et 800-850  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la goethite, la configuration correspond à une structure cristallisée. Le pic aux environs de 3155  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison OH [11].

Les nombres d'onde de Schwertmann et Cornell (1996a) [3] pour la goethite et les valeurs obtenues sont regroupés à titre comparatif dans le tableau 5.2 suivant :

Tableau 5.2 : Nombres d'onde de Schwertmann et Cornell et expérimentaux

<b>Nombre d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>) (cette étude)</b>	<b>Nombre d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>) (référence)</b>
640	650
794	810
897	905
1430	-
1637	-
3120	3130

### 1.3 Analyse par activation neutronique (AAN)

L'analyse par activation neutronique de la bentonite brute et purifiée a permis d'identifier et de quantifier plusieurs éléments, les résultats d'analyse sont représentés dans le tableau 5.3 ci-dessous :

L'examen des résultats confirme la purification de la bentonite en raison de la disparition quasi totale du potassium contenu dans la bentonite brute, une réduction considérable de la concentration des éléments As, Mn, V, Br, Rb et U.

La concentration du sodium dans la bentonite purifiée (03%) confirme son insertion lors de l'homoionisation sodique.

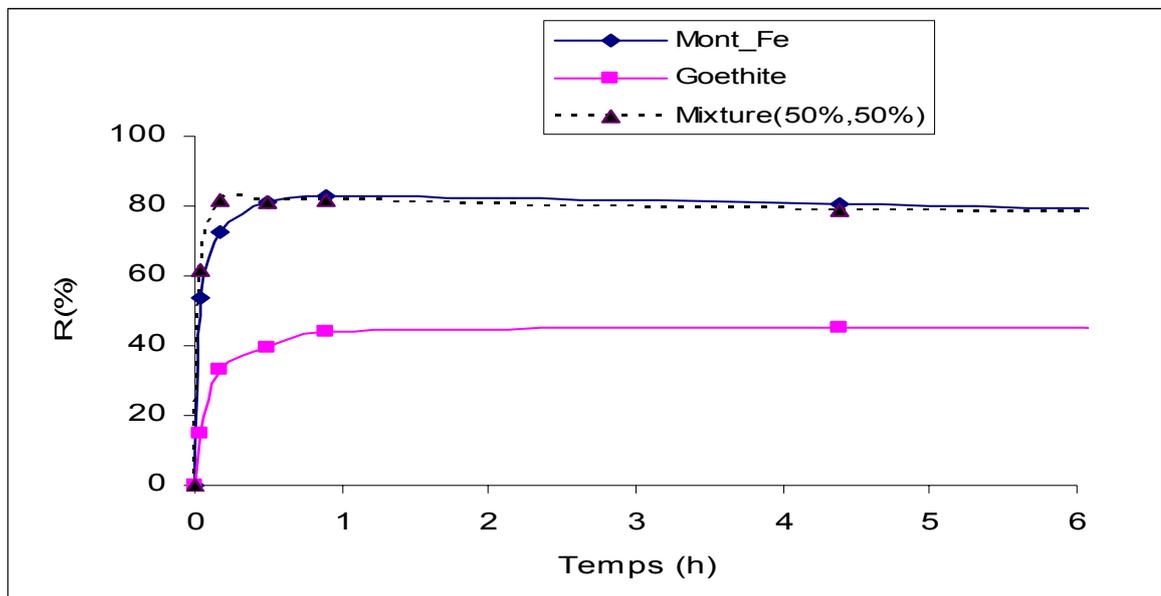
Tableau 5.3 : Résultats d'analyse AAN de la bentonite brute et purifiée

Elément	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Bentonite brute	Bentonite purifiée
K (%)	1,38	0,02
Na (%)	1,4	3
As	21,3	13,6
Mn	01	0
V	0,7	0,2
Ce	32	27
Sb	2,3	3
Cs	19	16
Cr	21,5	20,7
Br	1	0
Sc	6,1	8
Rb	178	0
U	4,7	1,5
Th	16,3	16,6
Hf	2	3,1
Ta	11	14
La	15,8	13,3
Yb	4,8	4,8

## 2. Résultats d'adsorption

### 2.1 Cinétique d'adsorption

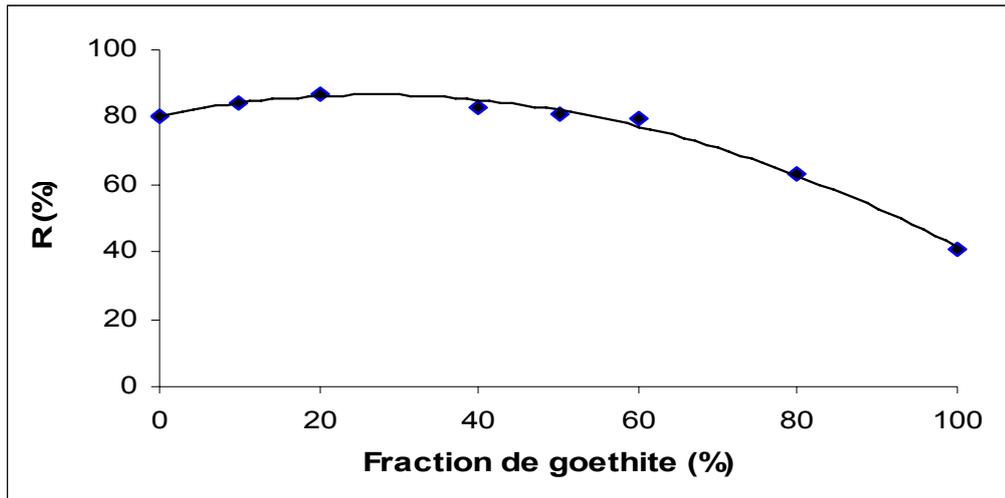
Le rendement d'adsorption du césium sur les différents adsorbants utilisés croît au fur et à mesure que le temps de contact augmente. Le graphique 5.8 montre qu'à partir d'une heure, le taux de rétention R correspondant au mélange fluctue entre 80 et 83 %. A cet effet, le temps de contact pour les expériences ultérieures sera fixé à une heure. Ce choix est en accord avec les travaux antérieurs portant sur l'étude de la cinétique d'adsorption du césium sur certains sols argileux qui varie de quelques dizaines de minutes à quelques jours [19],[20].



Graphique 5.8 : Cinétique d'adsorption du césium sur les différents adsorbants utilisés

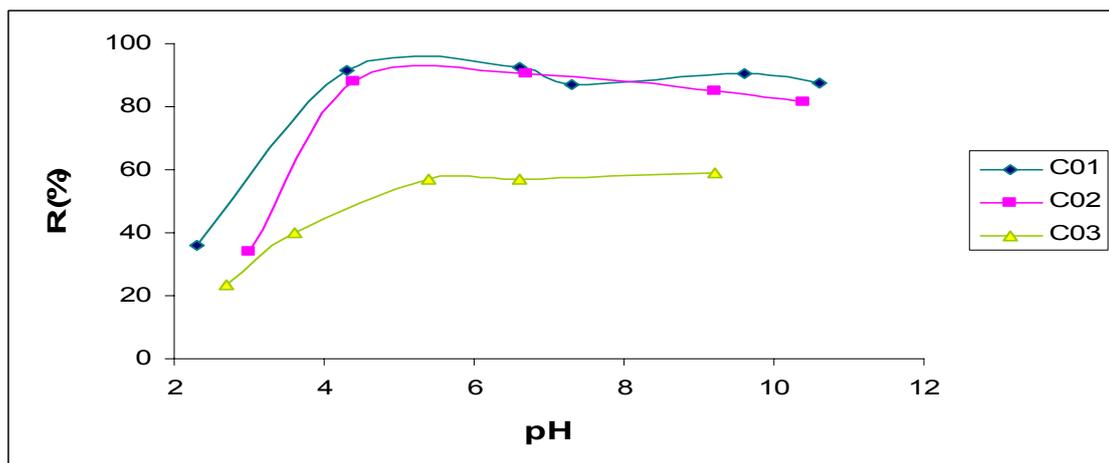
### 2.2 Influence de la fraction de goethite sur le rendement d'adsorption

Cette expérience nous a permis de déterminer la fraction de goethite optimale qui est de 20 % à la rétention du Césium. Dans la suite de notre travail le mélange (80 % montm-Fe et 20 % goethite) sera utilisé.



Graphique 5.9 : Effet de la fraction de goethite sur le rendement de rétention du césium

### 2.3 Influence du pH



Graphique 5.10 : Effet du pH sur le taux de rétention du césium

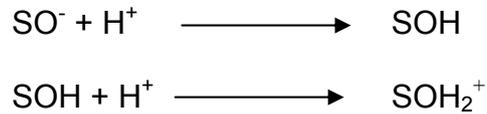
Le graphique 5.10 illustre l'effet du pH sur le rendement d'adsorption pour trois concentrations initiales  $C_{01}$ ,  $C_{02}$  et  $C_{03}$  ayant respectivement les valeurs 1 ; 13,3 et 133 mg/l. De façon générale, l'adsorption du césium sur les différents supports dépend largement du pH et le taux de rétention croît avec l'augmentation de la valeur du pH.

Ces courbes montrent une montée considérable du rendement d'adsorption dans la plage de pH comprise entre 2 et 5 puis il se stabilise dans le palier de pH de 5 à 10 sauf pour le cas de  $C_{03}$  où la montée est faible.

Le faible taux de rétention enregistré à des pH acides peut être attribué à la protonation des sites d'échange chargés négativement par des protons  $H^+$  qui

jouent un rôle compétitif à l'égard de l'ion d'intérêt à savoir le  $\text{Cs}^+$  (Delgado et al. 1986).

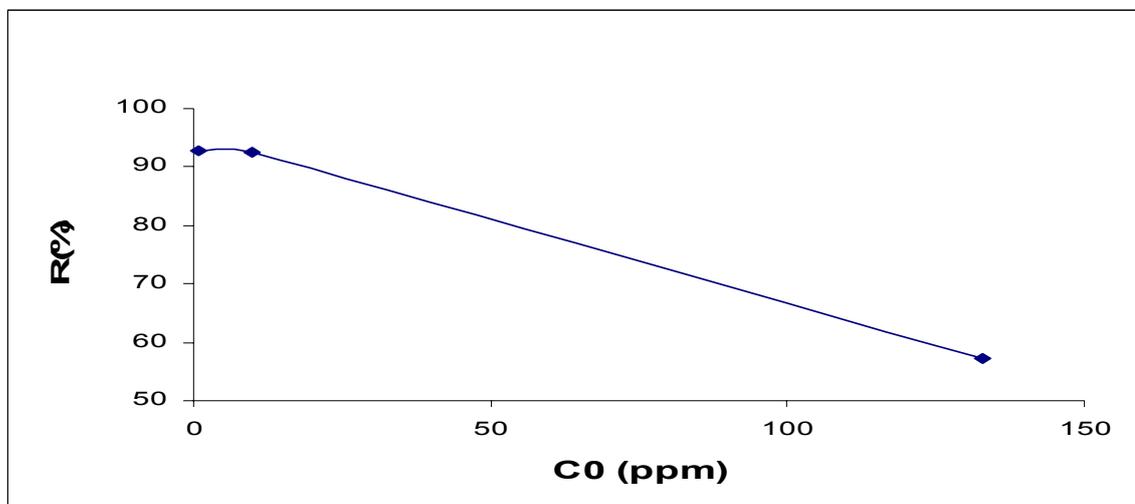
La protonation et déprotonation des différents sites d'échange a lieu selon les réactions suivantes (Avena et al. 1990) :



#### 2.4 Effet de la concentration initiale du soluté

La graphique 5.11 ci-dessous présente l'évolution du rendement  $R(\%)$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  (mg/l).

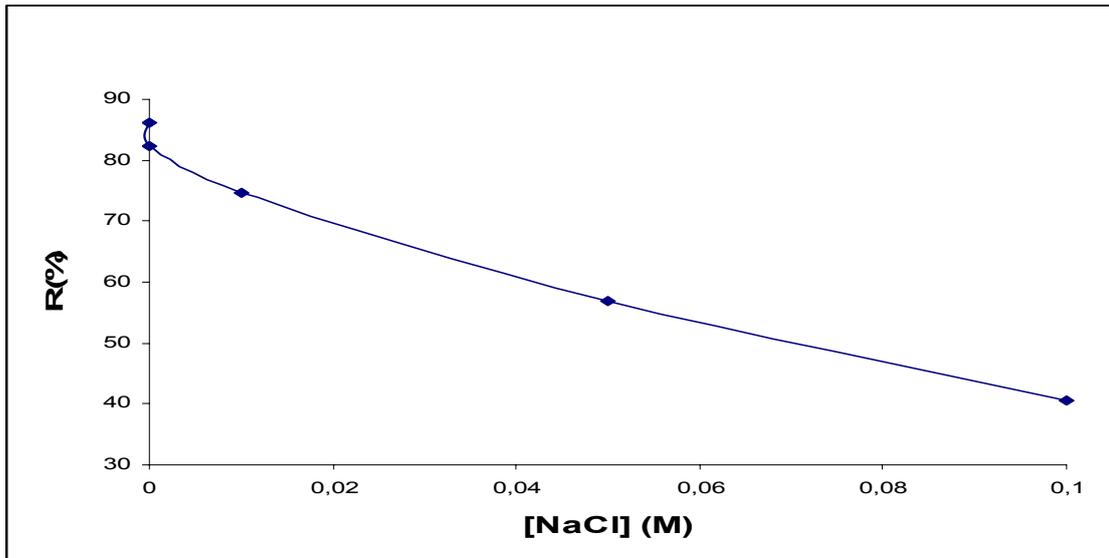
L'examen de ces courbes montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale de césium. Ainsi, à des concentrations initiales élevées, le taux de rétention de Cs diminue. Les taux d'adsorption correspondant aux concentrations initiales 1 mg/l ; 13,3 mg/l et 133 mg/l sont respectivement de l'ordre de 93, 92 et 57 %.



Graphique 5.11 : Effet de la concentration initiale du césium sur le rendement

#### 2.5 Effet de la force ionique

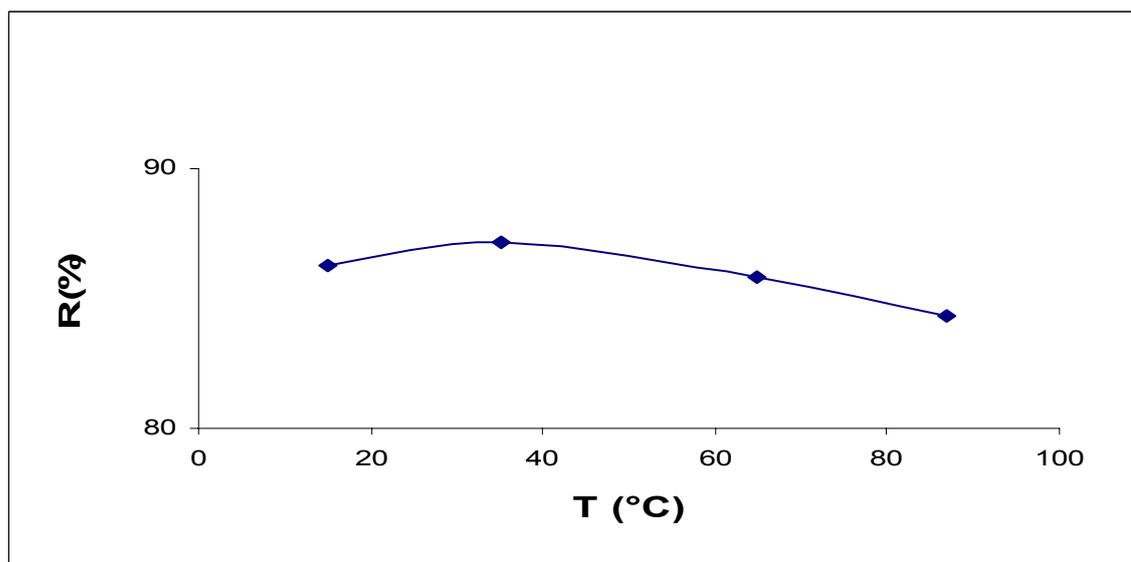
L'efficacité de l'adsorption du césium peut être considérablement affectée par la présence d'ions compétiteurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , ...). Selon le graphique 5.12 ci après, nous remarquons que lorsque la concentration de NaCl passe de 0 à 0,1 M, le taux de rétention chute quand à lui de 86 à 40 %.



Graphique 5.12 : Effet de la force ionique sur le rendement

## 2.6 Effet de la température

L'étude de l'effet de température sur le rendement d'adsorption (graphique 5.13) révèle une légère variation du taux (R) pour les trois températures de travail à savoir 35, 65 et 87 °C. Nous pouvons cependant penser que le changement de température du milieu affecte légèrement l'efficacité de rétention du césium.



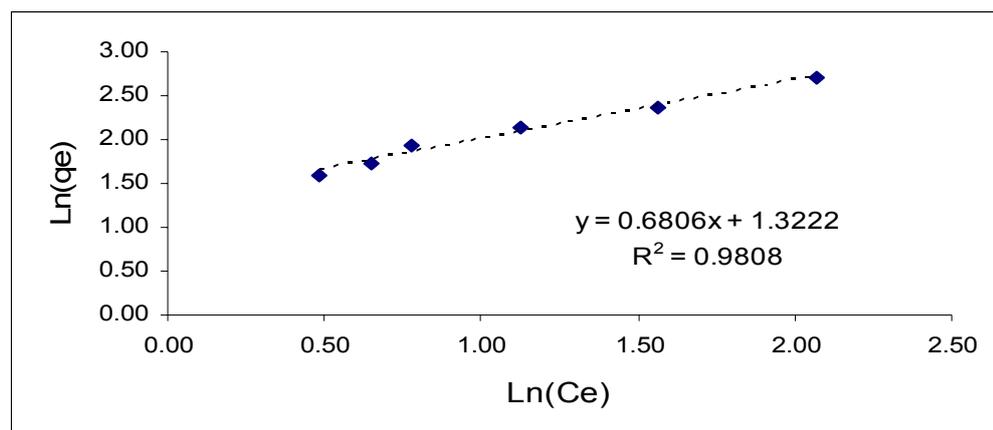
Graphique 5.13: Effet de la température sur le taux de rétention du Cs

## 2.7 Isotherme d'adsorption

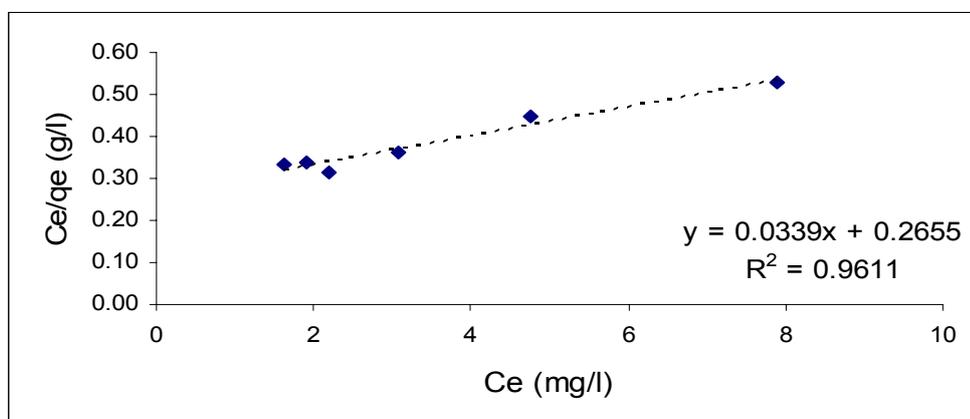
Lors de cette étude, trois modèles d'adsorption ont été utilisés à savoir Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) afin d'établir une corrélation appropriée des courbes d'équilibre et d'en décrire la nature. Dans le domaine de l'environnement, plusieurs recherches ont fait appel aux modèles de Freundlich et Langmuir pour représenter au mieux les équilibres d'adsorption pour plusieurs systèmes.

L'isotherme de Freundlich est appropriée notamment pour les surfaces hétérogènes, le modèle de Langmuir décrit bien le cas où des surfaces homogènes sont mises en jeu, celui de Dubinin-Radushkevich est plus général, il nous permet en effet de distinguer l'adsorption physique et chimique [21].

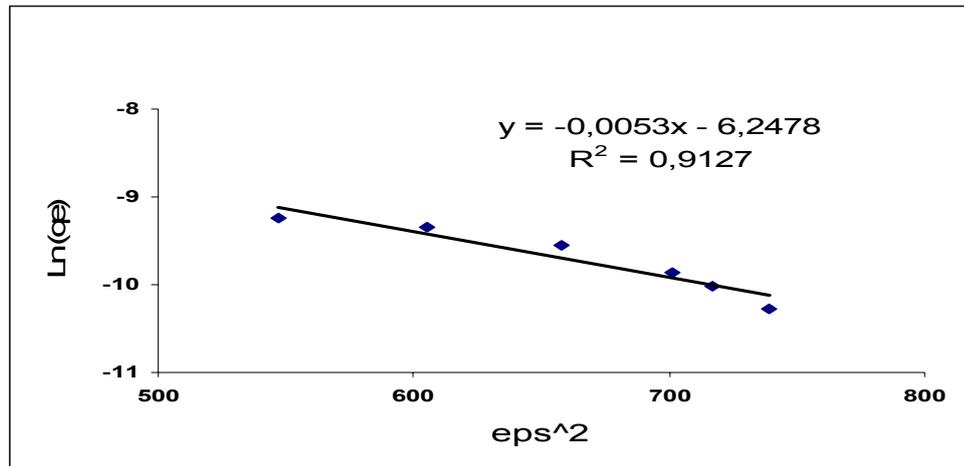
Les graphiques 5.14, 5.15 et 5.16 représentent les formes linéarisées des modèles utilisés, les différents paramètres calculés sont regroupés dans le Tableau 5.3 ci dessous.



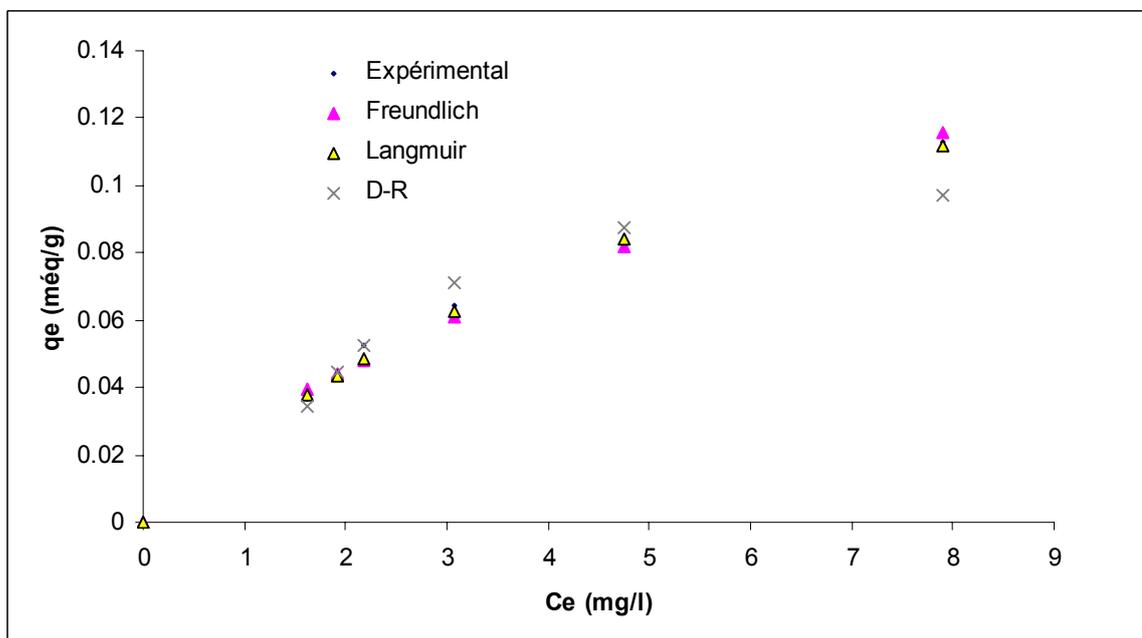
Graphique 5.14 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich



Graphique 5.15 : Forme linéaire de l'isotherme de Langmuir



Graphique 5.16 : Forme linéaire de l'isotherme de D-R



Graphique 5.17 : Isothermes d'adsorption du Cs sur mélange

Les paramètres expérimentaux calculés à partir des modèles utilisés sont regroupés dans le tableau 5.4 suivant :

Tableau 5.4 : Paramètres des isothermes de Freundlich, Langmuir et D-R

<b>Isotherme</b>	<b>Paramètres du modèle</b>	
<b>Freundlich</b>	1/n	0,68
	$K_F$	3,75
	$R^2$	0,981
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (még/g)	0,22
	$K_L$ (l/mg)	0,127
	$R^2$	0,961
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_{\max}$ (még/g)	1,935
	$K_D$ (mol <sup>2</sup> / kJ <sup>2</sup> )	0,0053
	E (kJ/mol)	9,71
	$R^2$	0,913

<b><math>q_{\max}</math> (expérimental) = 0,043 még/g</b>
---

Le modèle de Freundlich nous renseigne sur l'intensité d'adsorption des ions de césium sur la surface du solide. En effet, la valeur de  $1/n=0,68$  ( $<1$ ) indique qu'à des concentrations élevées en soluté, l'adsorption serait plus significative.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption  $q_{\max}$  (0,22 még/g) et le facteur  $K_L$  (0,127 l/mg) relatif à l'énergie apparente d'adsorption.

L'exploitation du modèle D-R nous a permis de calculer les paramètres  $K$ ,  $q_{\max}$  et  $E$  qui sont respectivement 0,0053 mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>, 1,93 még/g et 9,71 kJ/mol. L'écart constaté entre les deux valeurs de  $q_{\max}$  dans les deux modèles Langmuir et D-R est attribué à la définition que porte chacun des deux modèles à  $q_{\max}$  [22].

En effet, dans le modèle de Langmuir,  $q_{\max}$  représente le maximum d'adsorption sur la monocouche tandis que le modèle de D-R désigne par  $q_{\max}$  un maximum d'adsorption relatif au volume offert par la totalité des micropores de l'adsorbant comme l'ont confirmé Tan et al., 2007 et Krishman et al., 2000.

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  (9,71 kJ/mol) appartient au rang d'énergie 8 à 16 kJ/mol ou le mécanisme de rétention dominant est l'échange ionique Aksoyoglu, 1989 [23].

Par ailleurs, nous savons que dans les sols désignés par sols moyens présentant une teneur en matière organique de l'ordre de quelques pourcents. La partition sol-solution de l'ion  $\text{Cs}^+$  est majoritairement contrôlée par un mécanisme d'échange ionique grâce à la présence des argiles [72]. Ce mécanisme concerne en particulier les montmorillonites. Ainsi, en bordure des feuilletts apparaissent des sites qui jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective du  $\text{Cs}^+$  (Cornell, 1993).

La plupart des auteurs qui ont travaillé sur l'adsorption du césium montrent que le modèle de Freundlich et/ou celui de Langmuir est relativement bien adapté ce qui appuie le choix des modèles appliqués dans cette présente étude (Gutierrez et Fuentes, 1991 ; Hsu et Chang, 1994 ; Staunton, 1994 ; Campbell et Davis, 1995 ; Hakem *et al.*, 2000).

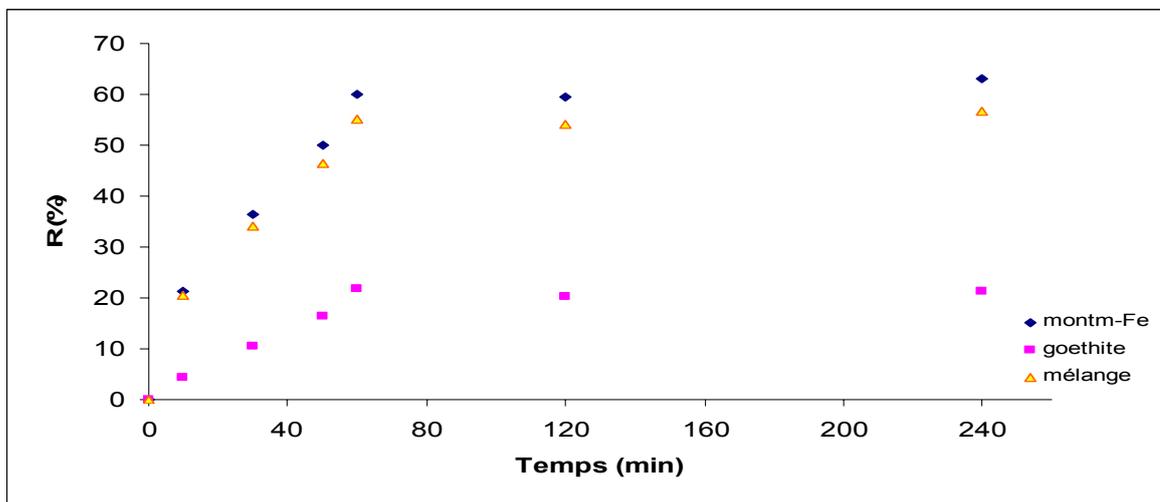
## 2.8 Test d'adsorption du radiocésium utilisant une eau industrielle

### 2.8.1 Cinétique d'adsorption

Cette expérience a été menée selon les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 (^{134}\text{Cs}) = 13,3 \text{ mg/l}$
- Rapport solide/liquide = 2 g /l
- $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{pH} = 8-8,5$

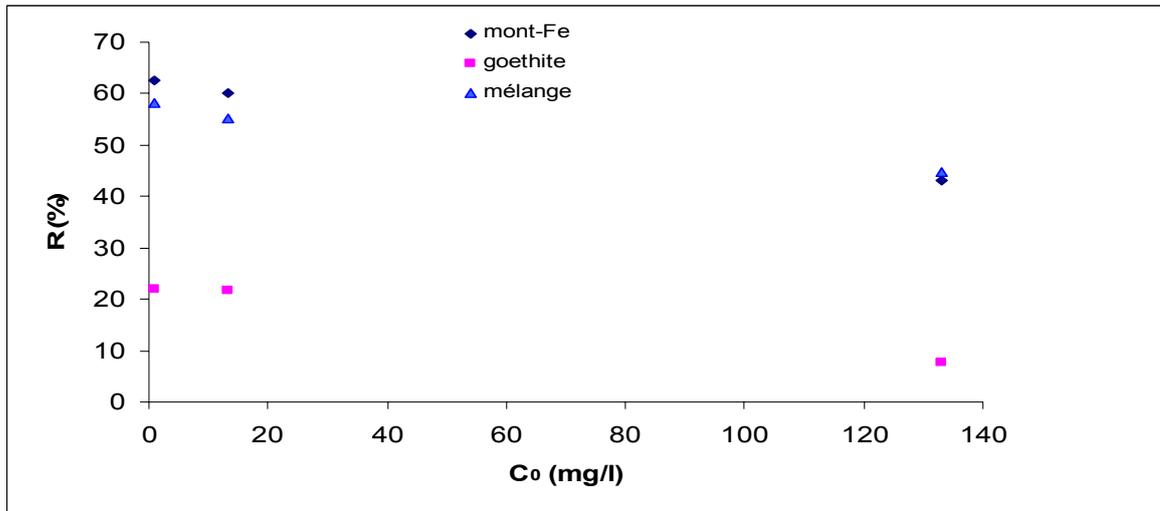
Le graphique 5.19 illustre une chute du rendement de rétention  $R$  (%) jusqu'à 54 %. En effet, la force ionique qui règne dans cet électrolyte constitue un obstacle envers l'adsorption du radiocésium.



Graphique 5.18 : Cinétique d'adsorption du  $^{134}\text{Cs}$

### 2.8.2 Effet de la concentration initiale

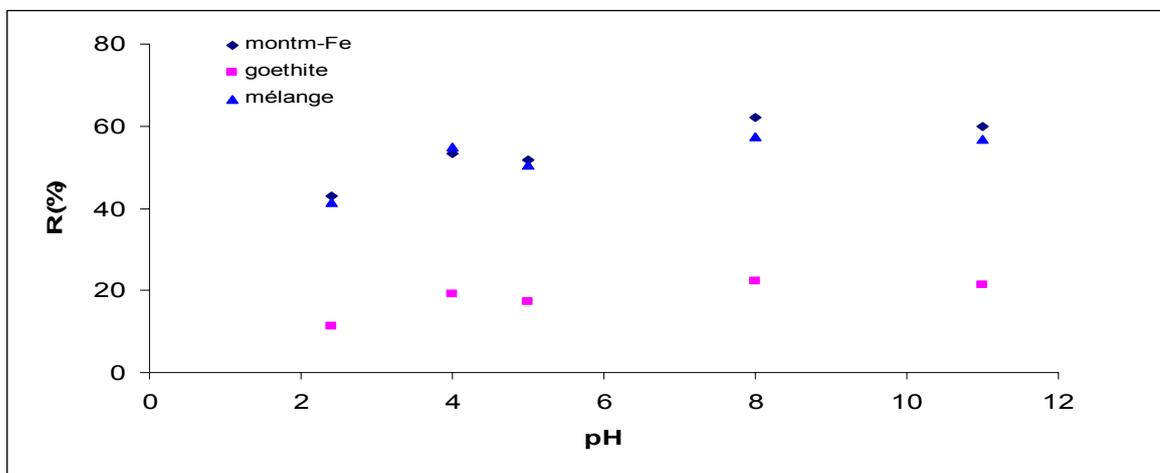
L'examen du graphique 5.20 ci-dessous montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale du radiocésium. Ainsi, à des concentrations initiales élevées, le taux de rétention diminue.



Graphique 5.19 : Effet de la concentration initiale du  $^{134}\text{Cs}$  sur le taux de rétention

### 2.8.3 Effet du pH

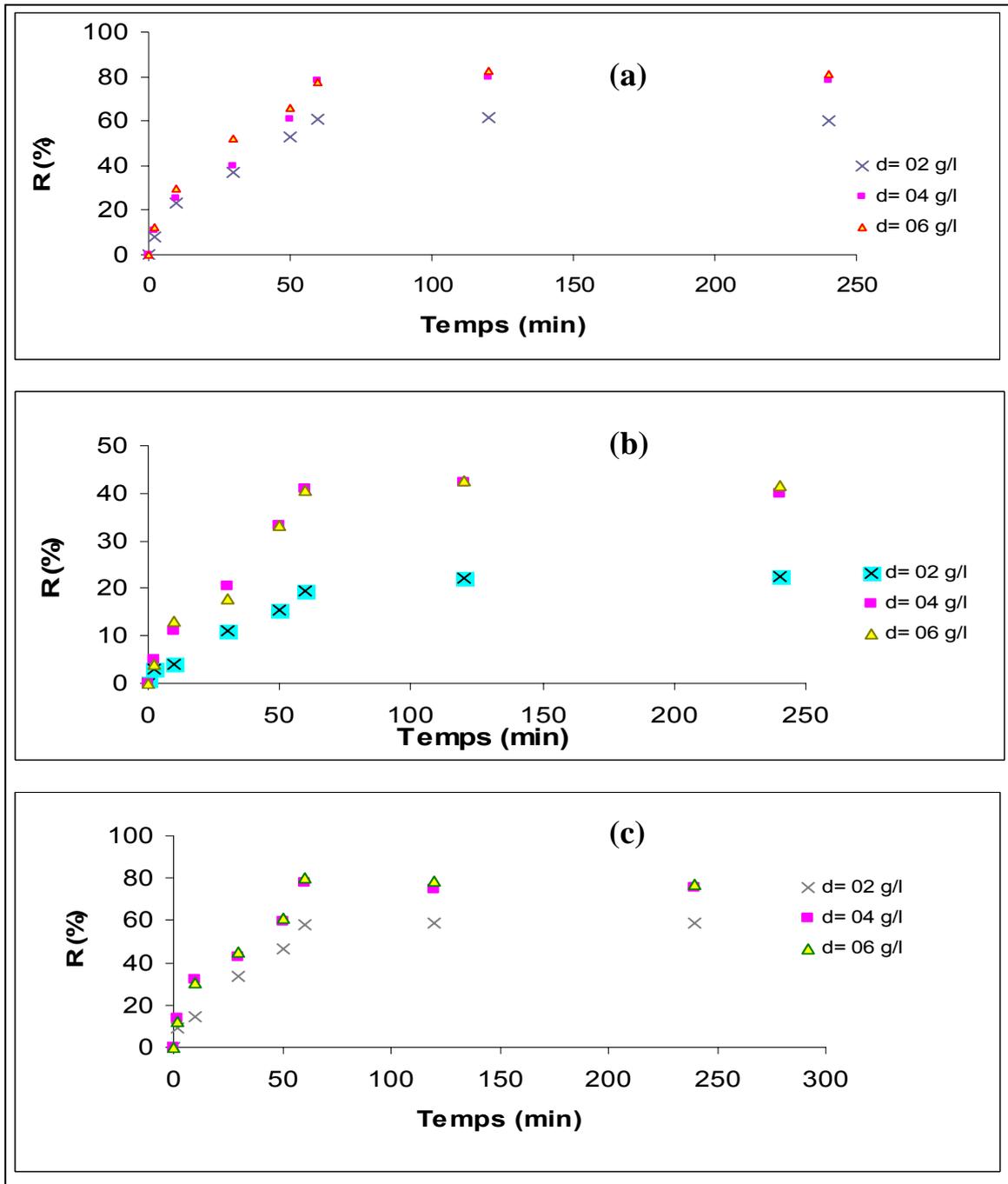
L'étude de l'influence du pH sur le rendement de rétention du radiocésium révèle qu'à des valeurs de pH inférieures à 3,5; l'effet est conséquent. Au delà de cette valeur, on enregistre un palier où le rendement fluctue entre environ 45 à 50 %.



Graphique 5.20 : Effet du pH sur le taux de rétention

### 2.8.4 Effet du rapport solide/liquide

Le graphique 5.22 illustre l'effet du rapport solide/liquide sur le rendement d'adsorption. Ainsi, l'examen de la courbe montre qu'à des rapports solide/liquide plus élevés, le taux de rétention du radiocésium augmente considérablement.



Graphique 5.21: Effet du rapport solide/liquide sur le taux de rétention avec différents supports (a: montm-Fe, b: goethite, c: mélange)

Le test utilisant l'eau industrielle s'est avéré, selon les résultats obtenus satisfaisant en raison de la capacité du mélange montm-Fe et goethite à retenir le radiocésium malgré la force ionique relativement élevée du milieu. En effet, des taux d'élimination de l'ordre de 80 % peuvent être atteints avec des rapports solide/liquide 06 g/l.

# **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Plusieurs études s'intéressent à la biodisponibilité du radiocésium et aux procédés de son élimination compte tenu de sa spécificité. Le  $^{137}\text{Cs}$  est un radionucléide de référence dans la définition des niveaux d'intervention, d'action et d'autres limites admissibles portant sur la consommation et la commercialisation des produits alimentaires.

La mobilité du césium, définie par la force des liaisons mises en oeuvre, la cinétique et la réversibilité des processus d'adsorption, est conditionnée par sa forte affinité avec les minéraux argileux des matières en suspension et des sédiments. En raison de sa forme ionique dominante, le mécanisme essentiel de sorption du césium est l'échange d'ions, et concerne principalement les minéraux argileux, sans exclure les carbonates et les oxy/hydroxydes.

Lors de cette étude, l'adsorption en réacteur discontinu du radiocésium sur plusieurs supports adsorbants en l'occurrence la montmorillonite pontée au fer et la goethite ainsi que leur mélange a été étudiée. Tous ces adsorbants ont été caractérisés par DRX et IRTF.

L'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir la composition du mélange, le pH, la concentration initiale de césium, la force ionique et la température a permis d'atteindre un taux de rétention de 93 %. Ce résultat montre que ce support peut constituer un adsorbant de choix dans le cas de la valorisation des ressources naturelles.

Les modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich ont été appliqués et se sont avérés en accord avec l'isotherme relative au mélange optimal.

En vue de simuler un cas pratique, nous avons utilisé une eau industrielle chargée en radiocésium. Le taux de rétention maximal obtenu avec un rapport solide/liquide de 02 g/l était de 54 %. L'étude de l'effet du rapport solide/liquide a montré qu'à des rapports plus élevées, le taux R (%) augmente considérablement. En effet, une valeur de 06 g/l a permis d'atteindre des taux d'adsorption d'environ 80 %.

Le nombre d'informations collecté à l'issue de cette étude nous permet de conclure que :

- L'adsorption du radiocésium sur le support utilisé est un processus rapide
- L'adsorption du radiocésium dépend étroitement du pH, la concentration initiale et la force ionique
- La température influe légèrement sur l'adsorption
- L'échange ionique est le mécanisme de rétention prépondérant
- Le choix des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich est approprié à cette isotherme.

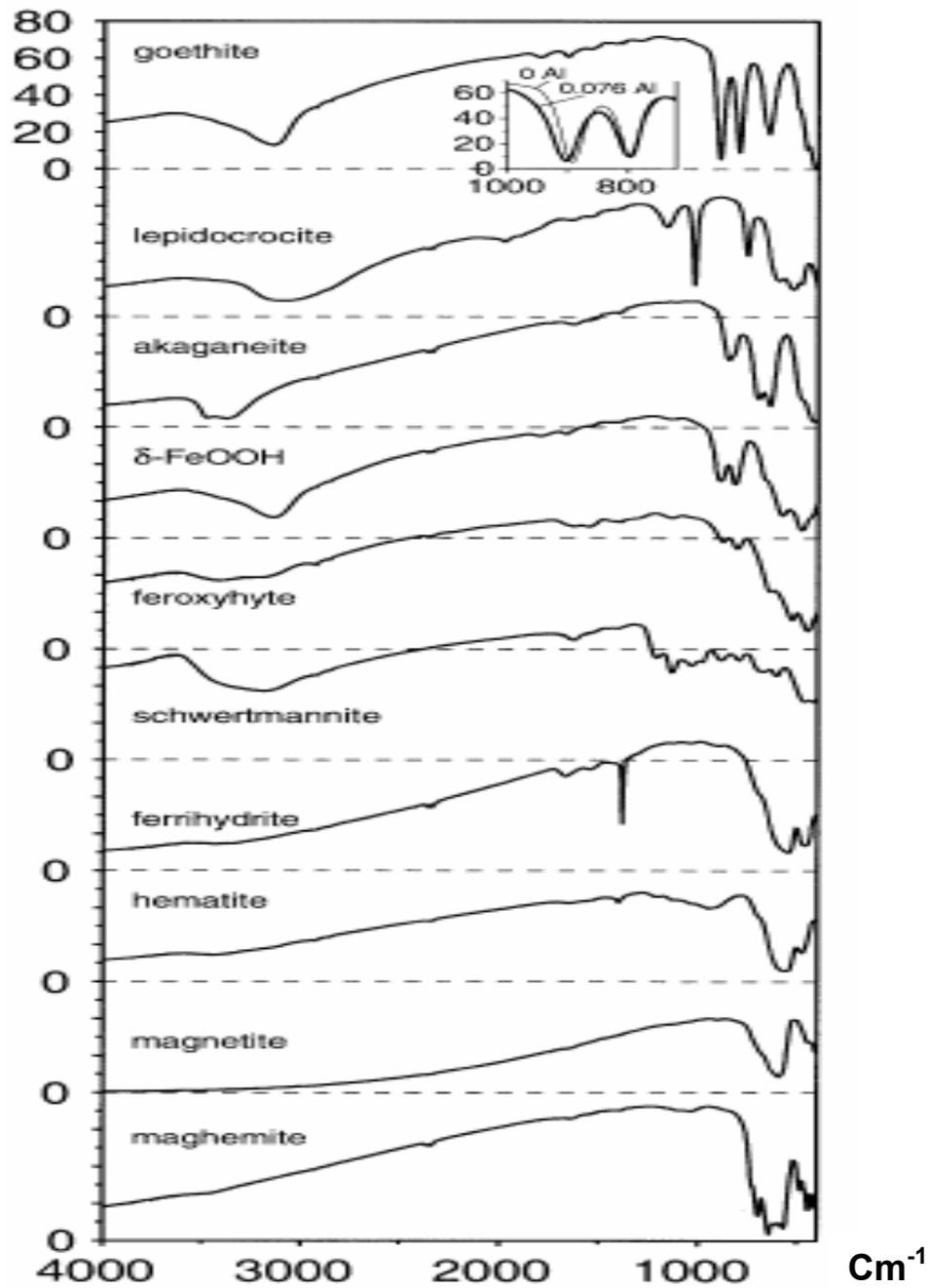
Ainsi, ce travail offre, dans son contexte la possibilité de pousser les recherches de manière à comprendre mieux les mécanismes d'adsorption et d'étudier ses différents aspects. La voie reste donc libre pour envisager d'autres études pouvant porter sur :

- L'effet de compétitivité d'autres radionucléides
- L'équilibre adsorption-désorption
- Adsorption sur colonne

# **APPENDICES**

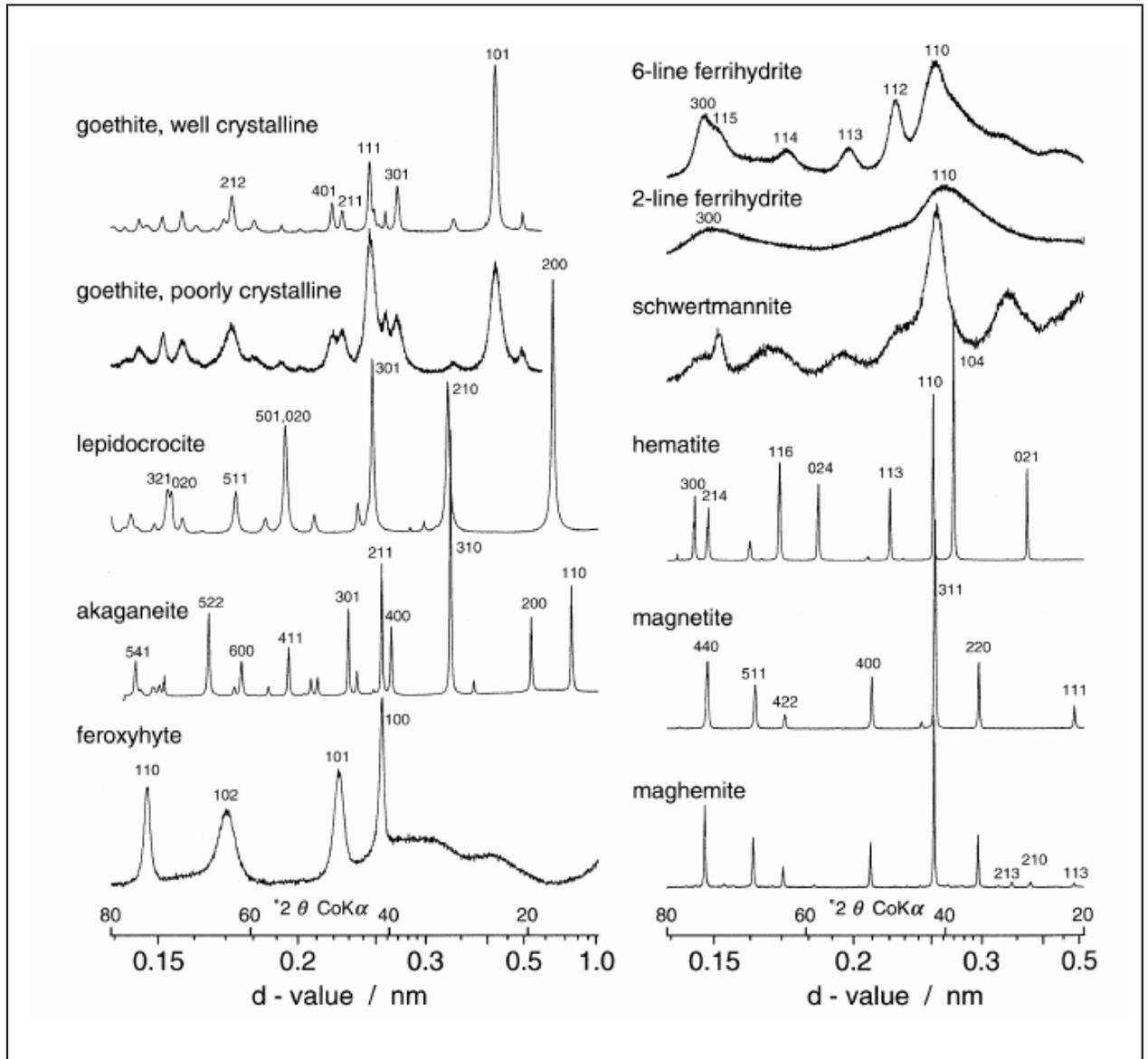
## APPENDICE A

## SPECTRES IRTF DES OXYHYDROXYDES DE FER [69]



## APPENDICE B

## SPECTRES DRX DES OXYHYDROXYDES DE FER [69]



## APPENDICE C

## RAPPORT DE L'ANALYSE D'UN SPECTRE GAMMA

Nom du fichier:								
D:\Archives_cnfD30\CAMFILES\PA0207\Ex020732\02073200.CNF								
Date de la création du rapport : 28/04/2008 14:24:31								
Nom de l'échantillon : Témoin Cs <sup>134</sup>								
Identification de l'échantillon : 02073200								
Type de l'échantillon : Liquide								
Géométrie de l'échantillon : géo 0								
Sensibilité de recherche des pics : 3.00								
Domaine de recherche des pics, canaux : 1 - 65535								
Domaine de calcul des surfaces, canaux : 1 - 65535								
Tolérance des énergies : 1.000 keV								
Quantité d'échantillon : 50 ml								
Date du formation de l'échantillon : 28/04/2008								
Date du début de mesure : 28/04/2008 12:20:58								
Temps actif : 300.0 secondes								
Temps réel : 301.1 secondes								
Temps mort : 0.37 %								
Date de l'étalonnage en énergie : 02/02/2008								
Date de l'étalonnage en efficacité : 12/02/2002								
Détecteur : KAYZERO								
Premier canal lors de l'analyse : 1								
Dernier canal lors de l'analyse : 4096								
Numéro	Début	Fin	Centroïde	Energie	FWHM	Surface	Erreur	
Continuum								
du pic	(canaux)			(keV)				
1	947-	953	949.87	475.17	0.98	4.50E+001	18.50	1.56E+002
2	1120-	1143	1125.44	563.03	1.43	3.83E+002	23.16	1.88E+002
3	1120-	1143	1137.57	569.10	1.43	7.18E+002	29.82	1.80E+002
<b>4</b>	<b>1202-</b>	<b>1214</b>	<b>1208.13</b>	<b>604.40</b>	<b>1.55</b>	<b>4.70E+003</b>	<b>72.33</b>	<b>2.04E+002</b>
5	1583-	1608	1590.15	795.50	1.58	3.37E+003	58.17	2.31E+001
6	1583-	1608	1602.38	801.62	1.59	3.41E+002	18.48	1.98E+001
7	2070-	2080	2075.09	1037.99	1.41	3.08E+001	8.19	1.52E+001
8	2327-	2338	2334.06	1167.43	1.08	7.54E+001	11.24	2.06E+001
9	2722-	2734	2728.37	1364.48	1.72	1.18E+002	11.45	4.92E+000
10	2792-	2805	2799.42	1399.97	1.98	5.82E+001	7.96	1.83E+000

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 01) D. Robeau, F. Daburon et H. Metivier « Le césium, de l'environnement à l'homme » Institut de protection et de sûreté nucléaire, ouvrage EDP sciences. Oct. 2000 France.
- 02) Omar BOURAS, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » Thèse de doctorat, chimie et microbiologie de l'eau - Limoges, 2003.
- 03) Schwertmann U., Cornell R.M. (1996b) *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*, ouvrage, 2<sup>nd</sup> edition, VCH Verlag, Weinheim.
- 04) Hélène Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins, Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000
- 05) Lubetkin S.D., Middleton S.R. et Ottewill R.H., Some properties of clay-water dispersions, *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A* 311, 353-368,(1984)
- 06) Sawhney B.L., Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure, *Clays and Clay Minerals*, 18, 47-52,(1970)
- 07) Bruggenwert M.G.M. et Kamphorst A., Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Edité par G.H. Bolt. (1979)
- 08) Pitsch H., LY J., Stammose D., Kabare I. et Lefevre I. (1992), Sorption of major cations on pure and composite clayer materials, *Applied Clay Science*, 7, 239-243
- 09) Berger G., Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water, *Applied Geochemistry*, 1, (1992) 193-203
- 10) Kraepiel A.M.L., Keller K. et Morel F.M.M., A model for metal adsorption on montmorillonite, *Colloid and Interface Science*, 210, (1999) 43-54,
- 11) Véronique Lenoble, « Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants » Thèse de doctorat, chimie et microbiologie de l'eau - Limoges, 2003.
- 12) Elvan Bascetin, Gulden Atun, "Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite " *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 957-964

- 13) Khalaf H. Bouras O. et Perrichon V. "synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite " microporous mater, 8 (1997) 141-150
- 14) Omar BOURAS, « synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne» Thèse de magister, Blida, 1992.
- 15) R.M. Cornell, U. Schwertmann " The iron oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses" 2003, ouvrage Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, Weinheim
- 16) Farmer V. C., The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539 p. (1974)
- 17) Salerno P., Asenjo M. B. & Mendioroz S., Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379, 101-109. (2001)
- 18) Towe K.M., Bradley W.F. (1967) Mineralogical constitution of colloidal « hydrous ferric oxides », *Colloid Interface Sci.*, 24, 384-392.
- 19) D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos " Efficiency of Al-pillared montmorillonite on the removal of Cs and Cu from aqueous solutions " *water research* 41 (2007), 1897-1906
- 20) D. T. Karamanis, X. A. Aslanoglou, P. A. Assimakopoulos, N. H. Gangas, . A. Pakou and N. G. Papayannakos " An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions" *Clays and Clay Minerals* 45 (1997) 709-717
- 21) R.R. Sheha, E. Metwally " Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials" *Hazardous Materials* 143 (2007) 354-361
- 22) D. Xu, X.L. Tan, C.L. Chen and X.K. Wang "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature " *Applied Clay Science* xx (2007) xxx-xxx
- 23) S. Aksoyoglu , "Sorption of U(VI) on granite". *Radioanal. Nucl. Chem.* 134 2 (1989), pp. 393-403.
- 24) Poinssot, Ch., Baeyens, B. and Bradbury, H., 1999. "Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite". *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, pp. 3217-3227
- 25) F. Zermane , M.W. Naceur , B. Cheknane, N. Ait Messaoudene " Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater" *Desalination* 179 (2005) 375-380

- 26) Gürhan Gereli, Yoldaş Seki, İ. Murat Kuşoğlu and Kadir Yurdakoç “Equilibrium and kinetics for the sorption of promethazine hydrochloride onto K10 montmorillonite” *Colloid and Interface Science* 299 (2006) 155–162
- 27) H. Faghihian , M. Ghannadi Marageh, H. Kazemianb “The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  from municipal wastewater” *Applied Radiation and Isotopes* 50 (1999) 655-660
- 28) Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco, Kentaro Inomata, Kumiko Itoh, Kunihiro Funasaka “Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials” *Environmental Management* 69 (2003) 187–191
- 29) J. Bors , S. Dultz , B. Riebe “Organophilic bentonites as adsorbents for Radionuclides I. Adsorption of ionic fission products ” *Applied Clay Science* 16 (2000) 1–13
- 30) J. Vejsadaa,, E. Jelíneka, Z. Růandab, D. Hradilc, R. Pr ikryla “Sorption of Cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand” *Applied Radiation and Isotopes* 62 (2005) 91-96
- 31) V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, design of operations and environmental applications*
- 32) Abidin Kaya, Ali Hakan Oren “Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite” *Hazardous Materials B125* (2005) 183-189
- 33) Anne M. L. Kraepiel, Klaus Keller, and François M. M. Morel “A model for Metal Adsorption on Montmorillonite” *Colloid and Interface Science* 210 (1999), 43–54
- 34) Ahmet Erdal Osmanlioglu “Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey” *Hazardous Materials B137* (2006) 332–335
- 35) Alan Dyer , Anaad Chimedtsogzol, Linda Campbell , Craig Williams “Uptake of caesium and strontium radioisotopes by natural zeolites from Mongolia” *Microporous and Mesoporous Materials* 95 (2006) 172–175
- 36) Arjan DE Koning and Rob n. j. Comans “Reversibility of radiocaesium sorption on illite” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 13, pp. 2815–2823, 2004
- 37) B. Ulsh , T.G. Hinton , J.D. Congdon , L.C. Dugan, F.W. Whicker , J.S. Bedford “Environmental biosimetry: a biologically relevant tool for ecological risk assessment and biomonitoring” *Environmental Radioactivity* 66 (2003) 121–139
- 38) Brit Salbu, O.C. Lind, L. Skipperud “Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments” *Environmental Radioactivity* 74 (2004) 233–242

- 39) Iwasaki T. et Onodera Y. (1993), Sorption behaviour of caesium ions in smectites, *Clays controlling the environment*, Edité par G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton (10th International Clays Conference, Adelaïde, Australie), 67-73
- 40) C. Eylem, H. N. Erten, H. Gokturk “ Sorption-Desorption Behaviour of Barium on Clays” *Environmental Radioactivity*, Volume 11, Issue 2, 1990, Pages 183-200
- 41) Christophe Poinssot, Bart Baeyens, Michael H. Bradbury “ Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite ” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 63, Issues 19-20, (1999), 3217-3227
- 42) C. A. Papachristodoulou, P. A. Assimakopoulos, and N-H. J. Gangas “ Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate Functional Groups” *Colloid and Interface Science* 245 (2002) 32–39
- 43) C. Dumat, S. Staunton “Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances” *Environmental radioactivity* 46 (1999) 187-200
- 44) Camille DUMAT, François FAJULA et Siobhan STAUNTON « Action des substances humiques sur les propriétés de sorption des argiles : cas du césium » *Chimie analytique et de l'environnement* 325, Série II b, p. 363-368, 1997
- 45) D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan « Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase” *applied clay science* 31 (2006) 194-206
- 46) Di Xu, Xiang Zhou, Xiangke Wang “ Adsorption and desorption of Ni<sup>2+</sup> on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences” *Applied Clay Science*(2007)
- 47) E. Tertre, G. Berger, E. Simoni, S. Castet, E. Giffaut, M. Loubet and H. Catalette “ Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling” *geochimica et cosmochimica acta* 70 (2006) 4563-4578
- 48) Eric Simoni “Radionuclides retention: from macroscopic to microscopic” *Applied Physics* (2002) 987–997
- 49) Elvan Başçetin and Gülten Atun « Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite” *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 957-964
- 50) Jan Vejsada “The uncertainties associated with the application of batch technique for distribution coefficients determination—A case study of cesium adsorption on four different bentonites” *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 1538-1548

- 51) Jia-Qian Jiang , Colin Cooper, Sabeha Ouki “ Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption” *Chemosphere* 47 (2002) 711–716
- 52) J. Bors, St. Dultz , B. Riebe “Retention of radionuclides by organophilic bentonite” *Engineering Geology* 54 (1999) 195–206
- 53) K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan “Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method” *Hazardous Materials B134* (2006) 277-279
- 54) Lei Chen,, Songsheng Lu “ Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillonite—Effects of pH, ionic strength and fulvic acid” *Applied Radiation and Isotopes* 66 (2008), 288-294
- 55) L. Bergaoui, J.F. Lambert, R. Prost “Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements” *Applied Clay Science* 29 (2005) 23– 29
- 56) M. Boufatita, H. Ait-Amar, W.R. McWhinniec « Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes” *Desalination* 206 (2007) 394–406
- 57) O. Abollinoa, M. Acetob, M. Malandrinoa, C. Sarzaninia, E. Mentastia, “ Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances” *Water Research* 37 (2003) 1619-1627
- 58) Melida Gutierrez , Hector R. Fuentes « A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption ” *Applied Clay Science* 11 (1996) 11-24
- 59) Muradiye Uysal, Irfan Ar “ Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption PartI: Determination of optimum conditions” *Hazardous Materials* 149 (2007) 482-491
- 60) N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo “ Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite” *Separation and Purification Technology* 49 (2006) 237-244
- 61) Shih-Chin Tsaia,, Shoung Ouyanga, Chun-Nan Hsub “Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite” *Applied Radiation and Isotopes* 54 (2001) 209-215
- 62) Timea Pernyeszi, Roy Kasteel, Barbara Witthuhn, Peter Klahre, Harry Vereecken and Erwin Klumpp “ Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions” *Applied Clay Science* 32 (2006) 179–189

- 63) T. Virargharan, Kevin slough “Sorption of Pentachlorophenol on peat-bentonite mixture” *Chemosphere* 39 (1999) 1487-1496
- 64) V.J. Inglezakis, Helen Grigoropoulou “Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors” *Hazardous Materials* B112 (2004) 37–43
- 65) Orhan Altin, H. Onder Ozbelge and Timur Dogu “ Effect of pH in an Aqueous Medium on the Surface Area, Pore Size Distribution, Density, and Porosity of Montmorillonite” *Colloid and Interface Science* 217 (1999) 19–27
- 66) Patricia Salerno, Sagrario Mendioroz “ Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions” *Applied Clay Science* 22 (2002) 115– 123
- 67) Sanghamitra Kundu, A.K. Gupta “ As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies” *Chemical Engineering* 129 (2007) 123–131
- 68) S. Dultz , J. Bors “ Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite” *Applied Clay Science* 16 (2000) 15–29
- 69) Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. An overview of the effect of organic matter on soil-radiocesium interaction: implications in root uptake. *Environmental Radioactivity* 58, 191–216.
- 70) Sawhney B.L., Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review, *Clays and Clay Minerals*, 20, 93-100 (1972)
- 71) Eberl d.D., Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, 28, 161-172 (1980)