

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Science Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

## Mise en place d'une nouvelle méthodologie d'évaluation d'un échangeur d'ions minéral du point de vue de sa sélectivité :

Cas particulier de l'optimisation structurale et microstructurale d'un silicotitanate cristallin (CST), appliqué à la décontamination d'effluents simultanément contaminés en  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ .

Présentée par Théo MILCENT

Le 12 septembre 2022

Sous la direction de Audrey HERTZ

Devant le jury composé de

M Benoît LOUIS, Directeur de recherche, ICPEES Strasbourg  
Mme Christelle LATRILLE, Ingénieur de recherche, CEA Paris Saclay  
Mme Bénédicte PRELOT, Directrice de recherche, ICGM Montpellier  
Mme Nathalie SEGOND, Ingénieur de recherche, Orano Paris  
Mme Audrey HERTZ, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule  
Mme Agnes GRANDJEAN, Directrice de recherche, CEA Marcoule  
M Yves BARRE, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule

Rapporteur  
Rapporteuse  
Examinatrice  
Examinatrice  
Directrice de thèse  
Encadrante  
Encadrant invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



Plus de trois années de thèse viennent de se terminer pour laisser place à une nouvelle vie. Ces années de thèse ont été remplies de joie, de doute, de tristesse, de rire, de stress, bref, au même titre que la vie ces années de thèse ont été emplies d'émotions et de personnes incroyables que je voudrais remercier.

Je remercie tout d'abord tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je les remercie également pour les discussions fructueuses qui ont eu lieu le jour de la soutenance.

Je tiens à remercier à présent ma directrice de thèse Audrey Hertz qui, à l'issue de mon stage de fin d'études d'ingénieur, m'a proposé cette thèse, m'a pris sous son aile, m'a guidé et avec qui nous avons construit pas à pas cette thèse. Audrey a toujours répondu présent à toutes les étapes de ma thèse, et je lui dois beaucoup, elle m'a soutenu dans les moments difficiles, qu'ils aient été personnels ou professionnels ; quand, après le premier confinement de la COVID elle m'a convaincu de ne rien lâcher pour aboutir ce projet dont je suis, à ce jour, très fier. Merci Audrey ! J'ai beaucoup apprécié ces quatre années passées à tes côtés et pendant lesquelles j'ai tant appris. Tu es la personne la plus humaine que je connaisse, la plus humble, patiente et gentille, bref une directrice de thèse incroyable que tout thésard souhaiterait avoir. Ne change rien !

Je tiens à présent à remercier Yves Barré, qui m'a encadré de très près. J'ai beaucoup apprécié nos discussions scientifiques et celles moins scientifiques. Tu es une personne avec qui il est très agréable de travailler et ton expertise m'a été d'un grand soutien. Merci Yves de m'avoir accompagné tout au long de cette thèse et de m'avoir poussé à voir plus loin dans ce projet scientifique.

Je voudrais également remercier Agnès Grandjean, qui a été ma directrice de thèse lors de ma première année, tout en étant chef du LPSD, et qui a continué à m'encadrer de plus loin après sa mutation. Merci Agnès ! Tu as toujours été de très bon conseil humainement et professionnellement, malgré ta mutation et ton éloignement du projet. Tu as également apporté du recul à mon travail et un œil extérieur très appréciable.

Mes remerciements vont maintenant à Bao-Trang Vien Ngoc qui est arrivée en tant qu'alternante lors de ma seconde année de thèse et qui a travaillé avec moi durant quasiment deux ans. En plus d'être quelqu'un de particulièrement pétillante, elle a réalisé un travail expérimental colossal qui m'a permis d'écrire cette thèse si riche en expérimentations. Merci Bao-Trang d'avoir été à mes côtés et d'avoir égayé mes longues heures de paillasse avec ta bonne humeur constante et ton rire malicieux. Je ne te remercie pas pour toutes les fois où tu es venue en douce me faire peur

lorsque j'étais concentré sur l'ICP (même si je me suis bien vengé). Bon courage pour la suite de tes études !

Cette thèse est également le fruit d'une collaboration avec Orano, représentée par Thierry Prevost et Nathalie Segond, qui m'ont suivi tout au long de ma thèse, participant aux différentes réunions et aux nombreuses discussions qui ont suivi. Je tiens à les remercier pour cela.

Une thèse ne peut aboutir à des résultats de qualité sans des collaborations avec d'autres laboratoires disposant de techniques analytiques performantes et un personnel compétent. Je tiens pour cela à remercier un certain nombre d'ingénieurs et techniciens m'ayant aidé de près ou de loin. Je tiens à remercier Bénédicte Prelot et Amine Geneste de l'ICGM pour la mise en place de la méthode de microcalorimétrie. Merci également à Catherine Renard de l'UCCS pour les affinements Le Bail et Rietveld, Marielle Huvé de l'UCCS pour les analyses TEM-HR/TEM-EDS, et Murielle Rivenet de l'UCCS, co-porteuse du projet NEEDS à l'origine de la collaboration LPSD/ICGM/UCCS. Je remercie très sincèrement les techniciens du LCBC, Pascal Antonucci (DRX), Adrien Gérenton (BET) et David Rudloff (imagerie MEB), pour leur temps consacré à la réalisation d'analyses de matériaux.

Je voudrais également remercier chaudement les techniciens et ingénieurs du LPSD pour leur aide et pour la bonne humeur générale du labo. Tout d'abord Antoine Leydier pour sa folie, son flot de paroles, son esprit vif, sa bonne humeur et nos désaccords en musique et en pilosité faciale. Merci Antoine, ne change rien, ta bonne humeur est contagieuse au labo. Je voudrais remercier également Antoine Leybros pour sa bonne humeur, son humour, son non-flot de paroles toujours précises et sanglantes. Merci Antoine. Je remercie tous les autres, Lucas, Fabien, Virginie, Pierre, Jérémy, Amélys, Alban, Célia, Jean-Christophe, Guy et Alexandre. Merci à vous tous !

Je veux remercier aussi tous les thésards et post-docs qui ont été là pendant ces longues années. Tout d'abord, un grand merci à Charly, qui plus qu'un collègue est devenu un ami dans le meilleur et dans le pire de cette aventure. Je crois en toi mon ami, tu vas aller loin ! Merci à Angel, mon co-bureau et ami, qui m'a inondé de sa bonne humeur avec son rire à la mélodie si particulière. Merci à Pierre-François qui a été un modèle de thésard pour moi en plus de devenir mon ami et mon premier lecteur. Merci à David, bien que notre amitié ait été compliquée, tu es quelqu'un d'important pour moi. Merci Charles pour cette nouvelle rencontre qui a amené une belle amitié et des soirées mémorables (ou pas...). Merci Hugo qui ne m'a pas aidé dans ma thèse mais qui était là quand j'avais besoin de parler, de me défouler et de boire de la chartreuse ! Merci mon ami, j'espère te voir en Nouvelle-Zélande ! Je voudrais également remercier François, Sébastien,

Birsen, Pauline et Leila pour m'avoir soutenu et donné votre amitié. Merci à vous tous pour ces heures de fête, de joie, de sincérité, mais pas seulement !

Je voudrais aussi remercier les stagiaires et thésards qui soutiendront après moi et leur souhaiter bon courage. Merci à Hicham, Axel (ok tu as soutenu avant moi mais bon... sans rancune), Stephen, Sébastien, Laure, Loan, Benoît et Pia, merci à vous tous et bon courage !!

J'aimerais remercier Sophie d'avoir été là tout au long de ma thèse. Tu as été ma collègue, ma meilleure amie, mon amour. Tu m'as tant soutenue et aidé dans cette thèse que ton nom devrait apparaître sur la première page. Merci pour tous ces moments incroyables, ces voyages, ces beuveries, ces rires, ces pleurs. Merci d'avoir partagé ma vie et d'avoir été là quand j'avais besoin de toi, tu resteras toujours quelqu'un d'important dans ma vie. Je te souhaite le meilleur pour la suite, un maximum de bonheur et de belles rencontres. Écoute ton cœur, fais-toi plus confiance et je suis sûr que tout se passera bien pour ton futur ! Je ne serai sûrement pas là pour ta soutenance mais je serai là par la pensée et te souhaite bonne chance !!

Vous avez tous été une famille pour moi et j'espère que nos routes se recroiseront !!

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille. Pour commencer je voudrais remercier ma mère qui m'a toujours poussé à aller plus loin et à me dépasser. Tu m'as transmis ta curiosité et ta bonté tout en me protégeant avec ton amour. Je ne serais jamais arrivé au bout de cette dernière ligne droite sans toi. Je t'aime maman ! Merci à mon père qui m'a tant donné et qui a tant sacrifié. Tu m'as toujours soutenu et cru en moi. Je te dois ma curiosité scientifique et tant de choses. Tu m'as toujours protégé et motivé, je ne serais pas ou j'en suis sans toi. Je t'aime Papa. Merci à ma sœur qui m'a pris sous son aile quand je n'étais qu'un petit geek, tu as tant sacrifié pour moi, je t'en serai éternellement reconnaissant, merci pour les heures que tu as passées à me faire apprendre mes cours de prépa, merci aussi pour l'homme que tu m'as fait devenir et merci de m'avoir donné le goût du voyage et de l'aventure. Je t'aime Lou tu es ma fierté ! Merci également à mon frère Alexis et à mes frères Pierre, Raphaël et Ugo pour votre amour et votre soutien ! Je vous aime !

Merci à tous ceux que je n'ai pas pu citer mais qui me sont chers, vous saurez vous reconnaître !

Si tout le monde était aussi bien entouré et aimé que moi, ça ferait bien longtemps qu'il n'y aurait plus de guerre sur cette terre ! MERCI !!



## Diffusion des résultats de la thèse :

### Publications, rapports et notes techniques :

T. Milcent, A. Hertz, Y. Barré, A. Grandjean, Influence of the Nb content and microstructure of sitinakite-type crystalline silicotitanates (CSTs) on their Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> sorption properties, **Chemical Engineering Journal**, 426 (2021) 131425.

B-T. Vien Ngoc, Synthèse et caractérisation d'adsorbants silicates – Evaluation des propriétés de sorption du Sr, Cs et Ca, Diplôme Universitaire de Technicien chimiste de Montpellier en alternance – **Rapport de stage 2021**

T. Milcent, Etude des silicotitanates cristallins (CST) pour la dépollution sélective d'effluents contaminés en Sr<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup> : Etat de l'art et premiers résultats sur l'effet de l'insertion du Nb - DEN/MAR/DE2D/SEAD/NT/DO N° 2020-01/A – **Note technique interne CEA 2020**

### Communications orales :

T. Milcent, A. Hertz, Y. Barré, A. Grandjean, *Effect of structure, composition, morphology and texture on Sr<sup>2+</sup> sorption properties of Crystalline SilicoTitanate (CST)*, **Scientific Basis for Nuclear Waste Management symposia SBNWM 2021, organisé par Materials Research Society (MRS) meeting**, à Cologne du 25 au 28 septembre 2021.

T. Milcent, B-T. Vien Ngoc, A. Geneste, B. Prelot, M. Huve, C. Renard, M. Rivenet, Y. Barré, A. Hertz, NEEDS2020 Projet RESPIR - Relation Structures-Propriétés vis-à-vis de l'Immobilisation des Radionucléides dans des échangeurs silicates microporeux, **Colloque NEEDS Environnement et mécanismes de transferts des radionucléides**, à Clermont-Ferrand du 23 au 25 mai 2022.

A. Hertz, T. Milcent, Y. Barré, A. Grandjean, A. Geneste, B. Prelot, M. Huve, C. Renard, M. Rivenet, Méthodologie d'évaluation de la sélectivité de sorbants silicates, appliquée au traitement d'effluents aqueux contaminés en <sup>90</sup>Sr et <sup>137</sup>Cs, **Abstract soumis au congrès international Matériaux 2022**, à Lille du 24 au 28 octobre 2022.

### Posters :

T. Milcent, A. Hertz, Y. Barré, A. Grandjean, Etude du comportement de silicotitanates cristallins (CST) dopés au Nb vis-à-vis de la sorption du Sr<sup>2+</sup> par échange d'ions, **35<sup>ème</sup> réunion annuelle du Groupe Français des Zéolithes (GFZ)**, à Porquerolles du 2 au 4 avril 2019.





## Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	<b>1</b>
<b>Table des figures</b> .....	<b>3</b>
<b>Table des tableaux</b> .....	<b>9</b>
<b>Liste des sigles et des abréviations</b> .....	<b>10</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>12</b>
<b>Chapitre 1 : Traitement d’effluents liquides contaminés en <sup>90</sup>Sr et <sup>137</sup>Cs- Bilan bibliographique sur le développement des procédés de sorption sur échangeurs d’ions minéraux</b> .....	<b>16</b>
1. Contexte : Généralités sur la gestion des déchets nucléaires.....	16
a. Cycle du combustible nucléaire en France.....	16
b. Classification des déchets radioactifs solides.....	17
c. Gestion des déchets aqueux contaminés.....	19
d. Utilisations à l’échelle industrielle .....	24
e. Bilan.....	26
2. Sorption sur un support solide de type échangeur ionique.....	28
a. Cinétiques de sorption et capacités à l’équilibre .....	28
b. Isothermes de sorption et détermination des Kd .....	30
c. Diagrammes d’échange d’ions .....	31
d. Détermination des coefficients de sélectivité Ks(A/B).....	32
e. Bilan.....	35
3. Echangeurs d’ions minéraux pour la sorption du césium et du strontium .....	36
a. Analyse des données bibliographiques sur les échangeurs minéraux pour Cs <sup>+</sup> et Sr <sup>2+</sup> .....	36
b. Echangeurs d’ions minéraux mis en œuvre à l’échelle industrielle. ....	45
c. Etude expérimentale complémentaire – Kd (Sr <sup>2+</sup> ) et (Cs <sup>+</sup> ) en effluents modèles.....	53
d. Bilan.....	57
4. Focus sur les silicotitanates cristallins (CST) sélectifs du Sr <sup>2+</sup> et du Cs <sup>+</sup> .....	59
a. Caractéristiques structurales des CST .....	59
b. Propriétés de sorption des CST vis-à-vis du Cs et du Sr .....	64
c. Bilan.....	74
5. Problématique et démarche expérimentale mise en place pour y répondre.....	76
<b>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation</b> .....	<b>78</b>
1. Réactions chimiques : Synthèse hydrothermale des silicotitanates .....	78
a. Produits chimiques utilisés.....	78
b. Autoclaves mis en œuvre .....	78
c. Conditions opératoires évaluées.....	78
d. Purification des produits .....	79
2. Chimie du solide : Caractérisations des matériaux .....	80
a. Structure et microstructure des poudres de silicotitanate .....	80
b. Composition des poudres de silicotitanates .....	83
c. Morphologie des poudres de silicotitanates.....	85
3. Physico-chimie en solution : Etude des propriétés d’extraction.....	86

a.	Sorption en réacteur agité de type batch .....	86
b.	Mesure du potentiel Zêta et des charges de surface.....	88
<b>Chapitre 3 : Etude des mécanismes d'échange d'ions des sorbants silicotitanates CST pour l'extraction sélective de Sr<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup>.</b> .....		<b>90</b>
1.	Synthèses et caractérisations des silicotitanates cristallins au sodium (CST-Na).....	90
a.	Etude des paramètres de synthèse .....	90
b.	Sélection des CST-Na et NbX-CST-Na .....	93
c.	Caractérisation morphologique par microscopie électronique et granulométrie laser .....	94
d.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X. ....	100
e.	Caractérisation microstructurale par adsorption/désorption d'azote.....	103
f.	Bilan.....	109
2.	Etude des propriétés de sorption et désorption des CST-Na vis-à-vis du Sr <sup>2+</sup> et Cs <sup>+</sup> .....	111
a.	Effet du taux de Nb sur les propriétés de sorption des CST submicroniques .....	111
b.	Impact de l'échange d'ions sur la composition et la structure cristalline des CST .....	116
c.	Effet du taux de Nb sur les propriétés de désorption (réversibilité de l'échange d'ions) ..	121
d.	Effet de la microstructure sur les propriétés de sorption .....	123
e.	Bilan.....	125
3.	Etude de la sélectivité des CST via les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions.....	127
a.	Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions Sr <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> .....	127
b.	Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions Cs <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> .....	137
c.	Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> .....	142
d.	Bilan.....	144
4.	Etude systématique des sorbants dans une démarche comparative .....	149
a.	Proposition d'une démarche expérimentale simplifiée .....	149
b.	Validation de la démarche : Application à un sorbant de référence, la zéolithe LTA.....	150
5.	Evaluation d'une méthode complémentaire par microcalorimétrie, pour l'étude des interactions entre cations en phase aqueuse et réseau solide du sorbant .....	158
a.	La (micro)calorimétrie appliquée à l'adsorption et l'échange d'ions dans la littérature....	158
b.	Principe du titrage calorimétrique et procédure expérimentale mise en place à l'ICGM ..	164
c.	Evaluation de la méthode de titrage sur le cas d'étude.....	165
d.	Bilan.....	170
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>172</b>
<b>Références.....</b>		<b>179</b>
<b>Annexe 1 - Théorie de l'adsorption des gaz (BET, t-plot, BJH).....</b>		<b>189</b>
<b>Annexe 2 - Effet du pH sur le potentiel Zêta des CST .....</b>		<b>201</b>
<b>Annexe 3 – Diffractogrammes et affinement Le Baille. ....</b>		<b>203</b>
<b>Annexe 4 - Principe de la mesure ITC et calculs des grandeurs associées .....</b>		<b>211</b>

## Table des figures

<i>Figure 1- Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire [2] .....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 2 : Schéma du procédé chimique actuellement mis en œuvre à la Hague et Marcoule pour décontaminer les effluents FA-MA en <sup>137</sup>Cs et <sup>90</sup>Sr. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 3 : Principe d'un procédé de décontamination en colonne et suivi de la concentration en radioélément en sortie de colonne (courbe de percée) ; F et M représentent respectivement le point de fuite et la limite maximale de rejet. <math>t_{1/2}</math> et <math>V_{1/2}</math> représentent le temps ou le volume pour lequel <math>C = C_0/2</math>.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 4 : Schéma décomposant les différentes étapes cinétiques intervenant lors du processus d'échange d'ions dans un solide micro ou mésoporeux [8].....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 5 : Profil type d'une courbe de cinétique de sorption (capacité de sorption en fonction du temps de contact entre le sorbant et la solution à traiter). ....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 6 : Profils types des isothermes de sorption en capacité à gauche et en coefficient de distribution à droite. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 7 : Profils types des diagrammes d'échange d'ions (<math>X_A</math> dans le solide en fonction de <math>X_A</math> dans le liquide) ; a : courbe représentative d'un sorbant sélectif de l'ion A ; b : courbe représentative d'un sorbant peu sélectif de l'ion A ; c : courbe représentative d'un sorbant ayant une sélectivité variable en fonction de <math>X_A</math> [25]. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 8 : Profil type du diagramme d'échange d'ions en coefficient de selectivité (<math>\text{Log}(K_s)=f(X_A)</math>). ....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 9 : Nombre de publications scientifiques sur l'utilisation des principaux échangeurs inorganiques pour la décontamination du césium, entre 1966 et 2016 [32]. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 10 : Principaux échangeurs ioniques commerciaux, pour la sorption du <math>\text{Cs}^+</math> et du <math>\text{Sr}^{2+}</math> [107] .....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 11 : Cellule unitaire optimisée de <math>\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6</math> (a) et la même cellule représentée avec les sphères de van der Waals des atomes, montrant l'encombrement des canaux et l'accessibilité aux ions <math>\text{K}^+</math> échangeables (b)[15]. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 12 : Comparaison des courbes de percée du Sorbmatech à des vitesses de Darcy de 1 et 5 m/h et des concentrations de <math>\text{Cs}^+</math> en entrée de 5 et 30 mg/L.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 13: A : Structure LTA vue selon [100] ; B : Structure FAU vue selon [111] ; C : Structure GIS vue selon [100] ; 1 : Cage <math>\alpha</math> ; 2 : Cage <math>\beta</math> ; 3 : Cages gis ; 4 : Cage prisme hexagonale ; 5 : cage cubique [9]. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 14 : Structure de la Herschelite : <math>\text{K}_2\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}</math> [15] .....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 15 : Exemple de titanate lamellaire (à gauche) et a structure tridimensionnelle (au centre)[15]. Structure lamellaire supposée du nonatitanate de sodium, composée de feuillets d'octaèdres <math>\text{TiO}_6</math> et d'ions sodium hydratés mobiles dans l'espace inter-foliaire (à droite) [119] .....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 16 : Représentation (a) de la structure lamellaire de la natisite selon [010] [45], (b) de la structure 3D de la sitinakite des CST selon [100] [68], (c) de la structure de la cellule unitaire de Na-ETS-4 [73] .....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 17 : <math>K_d(\text{Sr}) = f(K_d(\text{Cs}))</math> dans trois milieux modèles différents (Ca-Salin en haut à gauche ; Ca-Peu Salin en haut à droite ; Salin-Sans Ca en bas à gauche). ....</i>	<i>55</i>

Figure 18 : Taux d'extraction du  $Sr^{2+}$  (bleu), du  $Cs^+$  (gris) et du  $Ca^{2+}$  (orange) des différents échangeurs minéraux étudiés dans trois milieux modèles différents (Salin-Sans Ca en haut ; Ca-Salin au centre ; Ca-Peu Salin en bas).

..... 56

Figure 19 : Représentation de la structure sitinakite synthétique des CST obtenue par DRX, vue (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a. Comparaison avec (c) l'arrangement structurale selon l'axe c, mis en évidence par diffraction neutronique à température ambiante [68]. ..... 59

Figure 20 : Image MEB à haute résolution et cartographie élémentaire d'un Nb10-CST au Na [132]. ..... 61

Figure 21 : Effet de l'insertion du Nb sur les phases cristallines obtenues lors de la synthèse de CST de formule théorique  $Na_2Ti_{2-x}Nb_xO_3SiO_4 \cdot 2H_2O$  (x variant de 0.20 à 2.0) - (a) Diffractogrammes des RX sur poudres issus de [97] ; (b) Diffractogrammes des RX sur poudres issus de [126]. ..... 62

Figure 22 : Modélisation de Luca V. et al. d'après les travaux de Poojary et al. la structure cristalline du Cs-Na-CST selon l'axe c. Les sphères orange et grises sont les deux sites du  $Cs^+$ , les sphères vertes sont les ions  $Na^+$  et les sphères bleues sont les molécules d'eau [126]. ..... 63

Figure 23 : Représentation de la structure du Cs-CST [143] vue (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a ou b et (c) illustration du mécanisme en deux étapes impliquant l'interaction du Cs2 avec des molécules d'eau et des groupements hydroxyles [143]. ..... 63

Figure 24 : Représentation polyédrique en perspective de : (a) Sr25-CST selon l'axe c avec formation d'un complexe avec le Sr en coordinance 10 [145] ; (b) Sr25-Nb25-CST selon l'axe a avec formation d'un complexe hepta-coordiné avec le Sr [127] ; et (c) Sr50-Nb16-CST selon l'axe c avec formation d'un complexe avec le Sr en coordinance 9 [145]. ..... 64

Figure 25 : (a) : DRX de silicotitanates obtenus avec différentes conditions de synthèse : TAM5 (ou CST) ( V = 48 mL ; [NaOH] = 4,75 M) ; TSi1 ( V = 61,5 mL ; [NaOH] = 4 M) ; TAM1 ( V = 61,5 mL ; [NaOH] = 4,5 M) [7]. (b) : Effet de la cristallinité sur la sélectivité des CST pour le  $Sr^{2+}$  [142]. ..... 65

Figure 26 : Diffractogrammes des rayons X des CST après traitements thermiques (haut) ; Taux d'extraction du  $Sr^{2+}$  (gauche) et du  $Cs^+$  (droite) en fonction de la température du traitement thermique [147]. ..... 66

Figure 27 : (a) Compositions des Nb-Ge-CST étudiés et comparaison des taux de sorption pour le (b)  $Cs^+$  et (c) le  $Sr^{2+}$  obtenus avec ces différents CST dopés [130]. ..... 68

Figure 28 : Evolution de Log (Kc) en fonction de la fraction d'ions dans la solution à l'équilibre pour (a) H-CST et (b) Na-CST, avec  $M^+ = Li^+(o), K^+(\square), Rb^+(\Delta), Cs^+(v)$ , à 0.001 M dans la solution initiale [124] ; et (c) de la quantité de  $Li^+$  ( $\diamond$ ),  $Na^+$  ( $v$ ),  $K^+$  ( $\Delta$ ),  $Rb^+$  ( $\square$ ) et  $Cs^+$  ( $o$ ) (en meq/g) extrait par le H-CST en fonction du pH [124]. ..... 69

Figure 29 : Effet de la température sur (a) l'isotherme d'échange d'ions du  $Cs^+$  dans une solution à 5,7 M de  $NaNO_3$ , (b) l'isotherme d'échange d'ions du  $Rb^+$  dans une solution à 3,43 M de NaOH et (c) les coefficients de distribution) [152]. ..... 70

Figure 30 : Schéma d'un mécanisme hypothétique de sorption sur la sitinakite : a - mécanisme d'échange cationique, b - sorption spécifique [153]. ..... 71

Figure 31 : Variation du (a)  $Kd_{Cs}$  [144] et (b)  $Kd_{Sr}$  [155] en fonction du pH d'un CST ..... 72

Figure 32 : Dépendance du potentiel zêta ( $\xi$ ) à la surface du CST en fonction du pH [153]. ..... 72

Figure 33 : a : Evolution du potentiel zêta ( $\xi$ ) de la surface de la sitinakite par rapport au pH (pH de la solution après immersion du sorbant) ; b : Hydrolyse partielle ; c : Sorption de cation ( $M^{2+}$ représente $Sr^{2+}$ ; $Ba^{2+}$ )[156]..	73
Figure 34 : Diffraction des rayons X sur poudres d'un CST-Na brut (bleu) et après un lavage acide et un lavage basique (orange).....	80
Figure 35 : Analyses thermogravimétrique typique d'un CST. ....	84
Figure 36 : Clichés obtenus par microscopie à balayage électronique des différents CST. Les CST sont classé de la gauche vers la droite en terme de taille de particules croissante et du haut vers le bas en terme de taux de Nb croissant : (a) CST-Na.1 (S), (b) CST-Na.2 (S), (c) CST-Na.3 (S +M), (d) Nb10-CST-Na.1 (S), (e) Nb10-CST.Na.2 (S+M), (f) Nb10-CST-Na.3 (M), (g) Nb20-CST-Na.1 (S + M), (h) Nb25-CST-Na.1 (S), (i) Nb25-CST-Na.2 (S + M)....	95
Figure 37 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser des Nb10-CST-Na.....	96
Figure 38 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.3 (S+M) et du Nb10-CST-Na.2 (S+M). ....	97
Figure 39 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du Nb20-CST-Na.1 (S+M) et du Nb25-CST-Na.2 (S+M). ....	98
Figure 40 : Image MEB, MET et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.2 (S) et du Nb25-CST-Na.1 (S). ....	99
Figure 41 : Image MEB, MET et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.2 (S) et du Nb25-CST-Na.1 (S). ....	99
Figure 42 : Diffractogrammes des CST-Na ; $\langle T \rangle$ (100) est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller $hkl=100$ . ....	101
Figure 43: Diffractogrammes des Nb10-CST-Na ; $\langle T \rangle$ (100) est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller $hkl=100$ .....	101
Figure 44 : Diffractogrammes du Nb20-CST-Na et des Nb25-CST-Na ; $\langle T \rangle$ (100) est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller $hkl=100$ . ....	102
Figure 45: Evolution (à gauche) du paramètre de maille $a$ en fonction du ratio molaire $[Nb]/[Nb+Ti]$ pour l'ensemble des CST-Na synthétisés et (à droite) des paramètres de maille $a$ et $c$ moyens en fonction du rapport molaire $[Nb]/[Nb + Ti]$ théorique attendu pour les CST.....	103
Figure 46 : Classification des isothermes d'adsorption physique de type I et II (à gauche) et de la boucle d'hystérésis H3 (à droite) donnée par l'IUPAC. ....	103
Figure 47 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des CST (S+M) et (M).....	104
Figure 48 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des CST (S).....	104
Figure 49 : Distribution volumiques des tailles de pores des CST .....	106
Figure 50 : Évolution des surfaces spécifiques microporeuses ( $S_{micro}$ ), externes ( $S_{tplot}$ ), totales ( $S_{BET}$ ) et théorique ( $S_{DRX}$ ) en fonction de la taille des cristallites.....	107
Figure 51 : Évolution (a) de la surface spécifique microporeuse et du rapport de la surface externe sur la surface spécifique en fonction de la surface spécifique externe ; (b) de la surface spécifique externe théorique déterminée par diffraction des rayons X ( $S_{XRD}$ ) en fonction de celle déterminée par la méthode t-plot. ....	108

Figure 52 : Cinétique d'adsorption du $Sr^{2+}$ (250 mg/L ou 5,7 meq/g) et du $Cs^+$ (750 mg/L ou 5,7 meq/g) sur des CST submicroniques, le CST-Na.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite. ....	111
Figure 53 : Comparaison des isothermes de sorption $Sr^{2+}$ et $Cs^+$ (en capacité Q) pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite. ....	113
Figure 54 : Comparaison des isothermes de sorption $Sr^{2+}$ et $Cs^+$ (en coefficient de distribution $K_d$ ); pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite. ....	113
Figure 55 : Comparaison des quantités de $Na^+$ relarguées avec les quantités de $Sr^{2+}$ ou $Cs^+$ sorbées pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite. ....	114
Figure 56 : Quantités de $Si^{4+}$ et $Ti^{4+}$ dissoutes en solutions et variation du pH du milieu durant les isothermes de sorption du $Sr^{2+}$ et $Cs^+$ pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite, pour l'échange $Sr^{2+}$ - $Na^+$ en haut et l'échange $Cs^+$ - $Na^+$ en bas.....	114
Figure 57 : Effet du pH sur les $K_d(Sr)$ (à gauche) et $K_d(Cs)$ (à droite) pour le CST-Na.2 (S) et le Nb25-CST-Na.1 (S). ....	115
Figure 58 : Clichés TEM (détecteur HAADS) grandissement x 8000 et cartographies élémentaires EDS du CST-Sr.2 (S) à gauche et du Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite. ....	117
Figure 59 : Clichés TEM (détecteur HAADS) grandissement x 8000 et cartographies élémentaires EDS du CST-Cs.2 (S) à gauche et du Nb25-CST-Cs.1 (S) à droite.....	117
Figure 60 : Cinétiques de désorption du $Sr^{2+}$ en présence de $Na^+$ (2300 mg/L, en bleu) et de $Ca^{2+}$ (2300 mg/L en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite. ....	121
Figure 61 : Cinétiques de désorption du $Cs^+$ en présence de $Na^+$ (2300 mg/L, en bleu) et de $Ca^{2+}$ (2300 mg/L en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite. ....	121
Figure 62 : Isothermes de désorption du $Sr^{2+}$ en présence de $Na^+$ (en bleu) et de $Ca^{2+}$ (en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite. ....	122
Figure 63 : Isothermes de désorption du $Cs^+$ en présence de $Na^+$ (en bleu) et de $Ca^{2+}$ (en vert) sur le CST-Cs.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Cs.1 (S) à droite. ....	123
Figure 64: Comparaison des cinétiques de sorption du $Sr^{2+}$ entre le CST-Na.2 (S) et le Nb10-CST-Na.3 (M). ....	124
Figure 65 : $K_d(Sr)$ et quantité de $Na^+$ relargué en fonction du pH à l'équilibre (à gauche) et $K_d(Cs)$ et quantité de $Na^+$ relargué en fonction du pH à l'équilibre (à droite). ....	124
Figure 66 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions $Sr^{2+}/Na^+$ dans les CST. ....	128
Figure 67 : Evolution du coefficient de sélectivité en fonction du taux de $Sr^{2+}$ dans les CST submicroniques (en haut à gauche), microniques (en haut à droite) et hybrides (en bas). ....	129
Figure 68 : Evolution du pH lors de la sorption du $Sr^{2+}$ sur les CST pour une sorption du $Sr^{2+}$ à l'état de trace...	132
Figure 69 : Bilan des quantités de $Na^+$ relargué, $H^+$ et $Sr^{2+}$ sorbé (en capacité) pour les 4 CST étudiés dans le cas de la sorption du $Sr^{2+}$ à l'état de trace. ....	133
Figure 70 : Mécanisme d'échange d'ions du $Sr^{2+}$ avec deux $Na^+$ sur les sites tunnels du CST [153]. ....	134
Figure 71 : Evolution du pH lors de la sorption du $Sr^{2+}$ sur les CST pour une forte concentration en $Sr^{2+}$ . ....	135
Figure 72 : Bilan des quantités de $Na^+$ relargué, $H^+$ et $Sr^{2+}$ sorbés (en capacité) pour les 4 CST étudiés dans le cas de la sorption du $Sr^{2+}$ en forte concentration. ....	136

Figure 73 : a : Hydrolyse partielle du CST en milieu acide ; b : Sorption du cation sur le site hydrolysé [156]. ...	137
Figure 74 : Physisorption du $Sr^{2+}$ sur un groupement fonctionnel Ti-OH en milieu basique [153]. .....	137
Figure 75 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions $Cs^+/Na^+$ .....	138
Figure 76 : a : Evolution des coefficients de sélectivité ( $K_s(Cs/Na)$ ) en fonction du taux de charge dans le solide. .....	139
Figure 77 : Evolution du pH lors de la sorption du $Cs^+$ sur les CST pour une sorption du $Cs^+$ à l'état de trace. ...	140
Figure 78 : Bilan des quantités de matière $Na^+$ relargué, $H^+$ sorbé et $Cs^+$ sorbé (en capacité) ; pour une sorption du $Cs^+$ à l'état de trace. ....	141
Figure 79 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions $Ca^{2+}/Na^+$ .....	143
Figure 80 : Coefficient de sélectivité ( $K_s(Ca/Na)$ ) en fonction du taux de charge dans le solide. ....	144
Figure 81 : Comparaison des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions $Sr^{2+}/Na^+$ , $Cs^+/Na^+$ et $Ca^{2+}/Na^+$ (en haut) et de l'évolution de leurs $K_s$ (en bas), pour CST-Na.2 (S) (à gauche) et Nb10-CST-Na.3 (M) (à droite). ....	147
Figure 82 : Schéma de la structure d'une zéolithe LTA-Na et localisation des ions Na dans la supercage. ....	150
Figure 83 : Isothermes de sorption des ions $Sr^{2+}$ , $Cs^+$ et $Ca^{2+}$ (à gauche) et évolution du coefficient de distribution vis-à-vis du $Sr^{2+}$ et $Cs^+$ en fonction du pH à l'équilibre (à droite), pour une zéolithe LTA-Na.....	151
Figure 84 : Diagramme d'équilibre d'échange d'ions (à gauche) et évolution des coefficients de sélectivité ( $K_s$ ) en fonction du taux de l'ion cible dans le solide (à droite) pour les couples de cations $Sr^{2+}/Na^+$ , $Cs^+/Na^+$ et $Ca^{2+}/Na^+$ avec une zéolithe LTA-Na .....	152
Figure 85 : Premier essai de modélisation des isothermes de sorption de $Sr^{2+}$ et $Ca^{2+}$ avec la zéolithe LTA-Na. ....	154
Figure 86 : Evolution du pH lors de la sorption du $Sr^{2+}$ et du $Cs^+$ à l'état de trace, sur la zéolithe LTA-Na. ....	154
Figure 87 : Bilan des quantités de matières (en capacités) : $Na^+$ relargué, $H^+$ sorbé et $Sr^{2+}$ sorbé; pour la sorption du $Sr^{2+}$ à l'état de trace (à gauche) ou $Cs^+$ sorbé pour la sorption du $Cs^+$ à l'état de trace (à droite). ....	155
Figure 88 : Variations de l'enthalpie molaire intégrale de déplacement ( $\Delta dplh$ ) en fonction de l'enthalpie molaire de déshydratation complète ( $\Delta hyd_h$ ) des cations [167]. ....	160
Figure 89: Enthalpie différentielle molaire de déplacement en fonction du taux de couverture de l'ion cible sur la surface [168]. ....	161
Figure 90 : a : Profils thermiques pour la dilution de solutions aqueuses de nitrate contenant Sr(II), Ca(II), Ba(II) ou Cd(II) et b,c,d : la sorption du cation sur une zéolithe LTA-Na à 298 K [169]. ....	162
Figure 91 : a : Variations de l'enthalpie cumulée de dilution à 298 K pour des solutions aqueuses mono-cations $Sr^{2+}$ (cercles gris), $Cd^{2+}$ (carrés gris), $Ba^{2+}$ (triangles gris) et $Ca^{2+}$ (étoiles grises) ; b : Variations de l'enthalpie cumulée de déplacement de sorption du $Sr^{2+}$ (cercles), du $Cd^{2+}$ (carrés), du $Ba^{2+}$ (triangles) et du $Ca^{2+}$ (étoiles) sur la zéolithe LTA-Na à partir de solutions de nitrates mono-éléments dans l'eau à 298 K. Les lignes pointillées représentent les courbes d'enthalpie non corrigées obtenues sans soustraire l'effet de dilution[169]. ....	163
Figure 92 : Microcalorimètre de type thermostat TAM III, avec les 3 nano-calorimètres et un calorimètre de solution dit SolCal ; schéma d'un enregistrement du flux de chaleur en fonction du temps et du nombre d'injection de solution de travail.....	164
Figure 93 : Thermogrammes de sorption du $Sr^{2+}$ sur Nb25-CST-Na.1 (S) avec un intervalle d'injection de 45 min (en vert) et de 90 min (en violet). ....	166

<i>Figure 94 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées et des coefficients de sélectivité en fonction du taux de charge dans le solide pour l'échange d'ions Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (en orange), Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> (en bleu) et Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (en vert) sur la zéolithe LTA-Na (en haut), le CST-Na.2 (S) (à gauche) et le Nb25-CST-Na.1 (S) (à droite).....</i>	<i>167</i>
<i>Figure 95 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>.....</i>	<i>168</i>
<i>Figure 96 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 97 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 98 : Schéma d'une isotherme montrant les différentes étapes d'adsorption et désorption des molécules de gaz ; Classification 'IUPAC des profils les plus courant des isothermes d'adsorption / désorption .....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 99 : Représentation schématique d'un film multi-couche adsorbé [171] et d'une monocouche moléculaire, recouvrant la surface d'un échantillon[170] .....</i>	<i>190</i>
<i>Figure 100 : Isothermes d'adsorption calculées à partir de l'équation BET pour différentes valeurs du nombre N de couches adsorbées (pour C = 100) [171]. .....</i>	<i>191</i>
<i>Figure 101 : Isothermes d'adsorption et courbes transformées « t » correspondantes [171]. .....</i>	<i>193</i>
<i>Figure 102 : Schémas d'hystérésis de type H1 ou H2 (en haut) et détails d'une isotherme pour un matériau mésoporeux (en bas) [172].....</i>	<i>195</i>
<i>Figure 103 : États de remplissage des plus grands pores et premières étapes de désorption. ....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 104: Evolution du potentiel zêta avec le pH à l'équilibres et variation de pH lors de la mise en solution du a : CST-Na.2(S) ; b : Nb25-CST-Na.1(S) ; c : Nb10-CST-Na.1(S) ; d : Nb10-CST-Na.3(M). ....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 105 : Exemple de flux de chaleur, en noir celui mesuré lors de la dilution et en rouge celui mesuré lors de l'adsorption. Ici la dilution est exothermique et l'adsorption est endothermique. ....</i>	<i>213</i>
<i>Figure 106 : Détermination de <math>\Gamma(t)</math> et <math>C_e^2(t)</math> après chaque injection à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale [173]......</i>	<i>215</i>



## Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Classification des déchets nucléaires adoptée en France [3, 4].....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau 2 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur temps de demi-vie [7].....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 3 : Récapitulatif des coefficients de distribution vis-à-vis du Sr<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup> des principaux échangeurs d'ions minéraux .....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 4 : Récapitulatif des compositions des milieux simplifiés pour l'étude préliminaires .....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau 5 : Paramètres de maille (Å) et distances atomiques (Å) dans la sitinakite, issus de l'analyse de Rietveld de données de diffraction des rayons X et des neutrons à haute résolution [41]. .....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau 6 : Kd et facteurs de décontamination (DF) des CST dopé au Nb vis-à-vis du Cs et du Sr [97]. .....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau 7 : Kd(Cs) des CST en fonction du taux molaire de Nb [126].....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 8 : Paramètres opératoires mis en œuvre pour la synthèse hydrothermale de silicotitanates cristallins. ....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau 9 : Références cristallographiques et bases de données .....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 10 : Formules brutes théoriques et capacité d'échange cationique (CEC) des silicotitanates cristallins. 83</i>	
<i>Tableau 11 - Récapitulatif des conditions expérimentales clés pour la synthèse des CST-Na et des principales phases cristallines obtenues.....</i>	<i>91</i>
<i>Tableau 12 - Récapitulatif des conditions expérimentales clés pour la synthèse des NbX-CST-Na et des phases cristallines obtenues.....</i>	<i>92</i>
<i>Tableau 13 : Récapitulatif des compositions ; masses molaires et capacités d'échange cationique (CEC) des CST .....</i>	<i>93</i>
<i>Tableau 14: Compilation des caractéristiques structurales et microstructurales des CST .....</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 15 : Récapitulatif de compositions des CST échangés au Sr et au Cs obtenues par MET-EDS et analyses élémentaires par ICP-AES .....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau 16 : Récapitulatif des affinements Le Bail effectuer sur le CST-Na.2 (S) et le Nb25-CST-Na.1 (S) et leurs variant échangé au Sr<sup>2+</sup> et au Cs<sup>+</sup>. .....</i>	<i>119</i>

## Liste des sigles et des abréviations

<b>CEA</b>	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
<b>CST-Na</b>	Silicotitanate cristallin de type Sitinakite
<b>LTA-Na</b>	Zéolithe Linde Type A (Si/Al = 1)
<b>CIGEO</b>	Centre Industriel de stockage GEOlogique
<b>FD</b>	Facteur de Décontamination
<b>FC</b>	Facteur de Concentration
<b>STEL</b>	Stations de Traitement des Effluents Liquides
<b>REI</b>	Résines Echangeuse d'Ions
<b>EDF</b>	Électricité De France
<b>REP</b>	Réacteurs à Eau Pressurisé
<b>H<sub>lit</sub></b>	Hauteur du lit fixe dans une colonne
<b>CEC</b>	Capacité d'Echange Cationique (meq/g)
<b>Ci</b>	Curie ( 1 Ci = 3,7 x 10 <sup>10</sup> Bq)
<b>AMPs</b>	PhosphoMolybdates d'Ammonium
<b>HCF</b>	HexaCyanoFerrates
<b>APB</b>	Analogues de Bleu de Prusse
<b>LPSD</b>	Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontaminations
<b>A&amp;D</b>	Assainissement et Démantèlement
<b>DEO</b>	Département de l'énergie américaine
<b>FAU X</b>	Zéolithe Faujasite X au sodium (Si/Al ≤ 3)
<b>FAU Y</b>	Zéolithe Faujasite Y au sodium (Si/Al > 3)
<b>ZSM5</b>	Zéolithe (Si/Al = 20)
<b>K<sub>d</sub></b>	Coefficient de distribution (mL/g)
<b>K<sub>s</sub>(A/B)</b>	Coefficient de sélectivité de l'ion A par rapport à l'ion B
<b>X<sub>A, solide</sub></b>	Taux de charge de l'ion A dans le solide (%)
<b>X<sub>A, liquide</sub></b>	Taux de charge de l'ion A dans le liquide (%)
<b>NC</b>	Nombre de Coordination
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>BET</b>	Méthode Brunauer, Emmett, Teller
<b>BJH</b>	Méthode Barrett, Joyner, Halenda
<b>t-plot</b>	Méthode « t » de Boer
<b>ATG</b>	Analyse ThermoGravimétrique
<b>TEOS</b>	TetraEthylOrthoSilicate (Sigma Aldrich, > 99,0 %)
<b>TTIP</b>	TetraIsoPropoxyde de Titane (IV) (Acros Organics, >99,0 %)
<b>NbX-CST-Na</b>	Silicotitanate cristallin de type Sitinakite dopé avec X % mol. de Nb
<b>LCBC</b>	Laboratoire des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement
<b>&lt; T<sub>hkl</sub> &gt;</b>	taille moyenne des cristallites calculée à partir du pic d'indice de Miller (h k l) (en Å)
<b>S<sub>DRX</sub></b>	Surface spécifique externe des cristallites (en m <sup>2</sup> /g)
<b>S<sub>BET</sub></b>	Surface spécifique totale (en m <sup>2</sup> /g)
<b>S<sub>Micro</sub></b>	Surface spécifique des micropores (en m <sup>2</sup> /g)

<b>S<sub>tplot</sub></b>	Surface spécifique externe (en m <sup>2</sup> /g)
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distance inter-réticulaire du plan d'indice de Miller (h k l)
<b>UCCS</b>	Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Villeneuve d'Asq)
<b>LMAT</b>	Laboratoire d'analyses chimiques et de caractérisation des MATériaux du CEA Marcoule
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectrometers
<b>SAA</b>	Spectroscopie d'Adsorption Atomique
<b>(S)</b>	Particules Submicroniques
<b>(M)</b>	Particules Microniques
<b>(S+M)</b>	Particules Hybrides (Submicronique + Microniques)
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry

## Introduction

L'industrie électronucléaire produit des effluents radioactifs à différentes étapes du cycle du combustible nécessitant un traitement spécifique pour pouvoir les rejeter sans risque dans l'environnement. Ces effluents contiennent fréquemment deux radionucléides particulièrement radiotoxiques, le césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) et le strontium 90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) qui sont deux produits de fission de l'uranium 235 ( $^{235}\text{U}$ ) d'une période radioactive voisine de 30 ans les rendant inadaptés pour une décroissance radioactive par entreposage. La décontamination de ces effluents, qui sont principalement issus des installations de retraitement du combustible usé, des opérations d'assainissement/démantèlement d'anciennes installations ou de situations post-accidentelles, représente un enjeu majeur pour assurer la sécurité de l'industrie électronucléaire.

La décontamination des effluents radioactifs a pour objectif d'extraire les radioéléments dispersés ou solubilisés dans une phase liquide, pour les concentrer sous la forme d'un solide de volume réduit, afin d'éviter tout risque de dissémination accidentelle (fuite) et de minimiser le volume de déchet. Le déchet solide sera ensuite compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs (vitrification, cimentation) et de stockage.

A cette fin, plusieurs procédés sont utilisés à échelle industrielle, tel que l'évaporation, le traitement chimique en réacteur (co-précipitation, adsorption et échange ionique) et l'extraction sur colonne garnie ou lit fixe (adsorption et échange ionique). Que ce soit lors du traitement chimique en réacteur ou en lit fixe, l'utilisation d'échangeurs d'ions minéraux (sorbants) radio-chimiquement stables est préférable aux résines organiques moins coûteuses mais sensibles à la radiolyse et difficilement conditionnables. Ce type de procédé de traitement nécessite donc la sélection ou le développement de sorbants minéraux efficaces, sélectifs et stables, en fonction de la nature de l'effluent à traiter.

Cette thèse s'inscrit donc dans le cadre du développement de sorbants minéraux pour l'extraction sélective de  $^{137}\text{Cs}$  et/ou  $^{90}\text{Sr}$  présent sous forme ionique dans des effluents plus ou moins salins et contenant des cations compétiteurs (comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) pouvant limiter l'efficacité du procédé. L'objectif principal de la thèse est de mettre au point une méthode d'évaluation comparative des propriétés de sorption d'échangeurs ioniques minéraux, rapide et systématique, qui permettrait à la fois d'évaluer leur efficacité, leur sélectivité et d'appréhender les mécanismes de sorption associés. Afin d'expliquer et présenter la démarche mise en place pour atteindre cet objectif et discuter les résultats obtenus, le mémoire de thèse présenté ici se décompose en 3 grands chapitres.

Le Chapitre I de ce mémoire, dresse un bilan bibliographique sur le traitement sur échangeurs d'ions minéraux des effluents liquides contaminés en  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{137}\text{Cs}$  et se construit autour de cinq sous-parties.

La première partie présente rapidement le cycle du combustible nucléaire et la classification des déchets nucléaires. Elle fait ensuite un focus sur les déchets liquides, leur décontamination, les procédés existants, les sites (industriels et/ou post-accidentels) qui les mettent en œuvre ainsi que les types de sorbant mis en œuvre sur ces sites.

La seconde partie présente les grandeurs utilisées (capacité de sorption  $Q$ , coefficients de distribution  $K_d$  et coefficients de sélectivité  $K_s$  en particulier) pour l'étude des propriétés de sorption d'un matériau échangeur d'ions.

La troisième partie fait le bilan de l'état de l'art sur les adsorbants minéraux du  $Sr^{2+}$  et du  $Cs^+$  ainsi que des matériaux réellement mis en place dans des procédés industriels. Elle présente enfin une étude expérimentale préliminaire menée pendant la thèse, mettant en évidence le comportement de sorbants commerciaux connus dans trois types d'effluents modèles, afin de sélectionner un adsorbant pour la suite de l'étude.

La quatrième partie présente les caractéristiques structurales et des propriétés de sorption du  $Cs^+$  et du  $Sr^{2+}$  du silicotitanate cristallin de type sitinakite (CST) sélectionné ici comme matériau de référence.

Pour finir, la cinquième partie expose la problématique mise en évidence par cette analyse bibliographique et la démarche expérimentale mise en place pour y répondre.

Le Chapitre II, qui est un chapitre présentant le matériels et les méthodes mise en œuvre s'articule autour de trois sous-parties.

La première partie récapitule les produits chimiques et les conditions opératoires mise en œuvre pour la synthèse hydrothermale des CST de l'étude afin d'obtenir des CST avec différents taux de Nb (0, 10, 20 et 25 % molaire) et différentes granulométries (particules submicroniques, microniques et hybrides).

La seconde partie présente les méthodes de chimie du solide utilisées pour caractériser les sorbants obtenus. Les méthodes d'observation de la morphologie par MEB, TEM et granulométrie laser ; de caractérisation des structures cristallines par diffraction sur poudre des rayons X et d'analyse texturale par isotherme d'adsorption/désorption d'azote (méthode BET BJH et t-plot) seront plus particulièrement détaillées.

Enfin la troisième partie présente la méthodologie d'étude des propriétés de sorption mise en place et les techniques analytiques en solution associées (ICP-AES, SAA, potentiel Zeta, calorimétrie). Les méthodes classiques d'évaluation des propriétés de sorption (cinétique de sorption/désorption, isotherme d'adsorption/désorption, évolution du  $K_d$  en fonction du pH) et les procédures plus

spécifiques de détermination des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions et de calculs de coefficient de sélectivité seront détaillées dans cette partie.

Le Chapitre III compile les résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse et discute des hypothèses de mécanismes d'échange d'ions que ces résultats ont permis de poser. Ce chapitre s'organise autour de quatre sous parties et d'une dernière sous-partie plus exploratoire pour l'évaluation d'une nouvelle technique de caractérisation de l'échange d'ions en solution.

La première partie décrit l'impact des conditions de synthèse hydrothermale sur les caractéristiques structurales et microstructurales des CST obtenus afin de sélectionner des matériaux de compositions et microstructures variables pour l'étude des propriétés de sorption.

La seconde partie correspond à l'étude classique des propriétés de sorption et de désorption de quelques CST vis-à-vis du  $Sr^{2+}$  et du  $Cs^+$  à travers la comparaison des cinétiques et isothermes de sorption, l'évolution des coefficients de distribution en fonction du pH et l'étude de la réversibilité de l'échange d'ions (à partir de CST préalablement saturés en  $Sr^{2+}$  et en  $Cs^+$ ) en présence de  $Na^+$  et de  $Ca^{2+}$ .

La troisième partie présente l'étude détaillée de la sélectivité des CST-Na par l'analyse poussée des diagrammes d'échange d'ions ( $Sr^{2+}/Na^+$ ,  $Cs^+/Na^+$  et  $Ca^{2+}/Na^+$ ) ainsi que les bilans de matière en fonction du pH à l'équilibre. Les résultats présentés dans cette partie ont permis de proposer des mécanismes d'échanges d'ions qui seront discutés.

A partir des résultats discutés dans les deux présentes précédentes, une méthode systématique d'évaluation des propriétés de sorption d'échangeurs ioniques minéraux est proposée dans la quatrième partie de ce chapitre. Dans cette partie, la méthodologie proposée a été appliquée à un autre sorbant, la zéolite Linde type A au sodium (LTA-Na ou 4A), pour validation de la démarche.

La dernière sous-partie s'ouvre, à travers une étude exploratoire, vers l'évaluation d'une méthode complémentaire de suivi par microcalorimétrie des interactions de surface entre les cations en solution et le réseau solide du sorbant.

Ce mémoire se termine sur une conclusion générale reprenant les points marquants et exposant les perspectives envisageables pour approfondir le sujet.



# Chapitre 1 : Traitement d'effluents liquides contaminés en $^{90}\text{Sr}$ et $^{137}\text{Cs}$ - Bilan bibliographique sur le développement des procédés de sorption sur échangeurs d'ions minéraux

La thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration CEA/Orano sur le développement de sorbants minéraux sélectifs du strontium 90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) et du Césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) pour le traitement des eaux par des procédés de décontamination en colonne. Le contexte général de cette étude, à travers les problématiques de gestion des déchets nucléaires et d'effluents contaminés, sera tout d'abord présenté, avant de faire un focus sur les procédés de décontamination sur supports solides. Les sorbants minéraux mis en œuvre dans ces procédés et leurs mécanismes d'échange d'ions seront plus particulièrement détaillés.

## 1. Contexte : Généralités sur la gestion des déchets nucléaires

Dans cette première partie, les différents systèmes mis en place pour la gestion des déchets radioactifs, dans le cadre de l'industrie électronucléaire française, seront présentés. Les procédés de décontamination des effluents liquides mis en œuvre industriellement seront décrits en s'appuyant également sur le retour d'expériences des cas de gestion de situations post-accidentelles.

### a. Cycle du combustible nucléaire en France

En France, la première source d'électricité provient de l'industrie électronucléaire. En effet, environ 70% de l'électricité actuellement produite sur le territoire français est d'origine nucléaire [1]. Le parc électronucléaire Français est constitué de 56 réacteurs (en 2020) répartis sur 18 centrales. Cette industrie est aussi la source principale des déchets radioactifs (solides ou liquides) produits en France lors des différentes étapes du cycle du combustible. Les cinq étapes principales du cycle étant : l'extraction/préparation de l'uranium naturel, l'enrichissement de l'uranium, la fabrication du combustible, la production d'énergie et le cycle de traitement du combustible usé (Figure 1). Une partie des effluents radioactifs provient également de la médecine nucléaire, d'activités non nucléaires telle que l'extraction des terres rares, ou encore du secteur de la défense (fabrication d'armes atomiques). Des déchets contaminés sont également produits lors des chantiers d'assainissement et de démantèlement d'anciennes installations nucléaires. Ces déchets présentent des risques radiologiques, physico-chimiques et biologiques. Des filières de gestion de ces déchets radioactifs ont donc été créées afin de protéger la santé de l'homme et son environnement.



## Cycle du combustible nucléaire

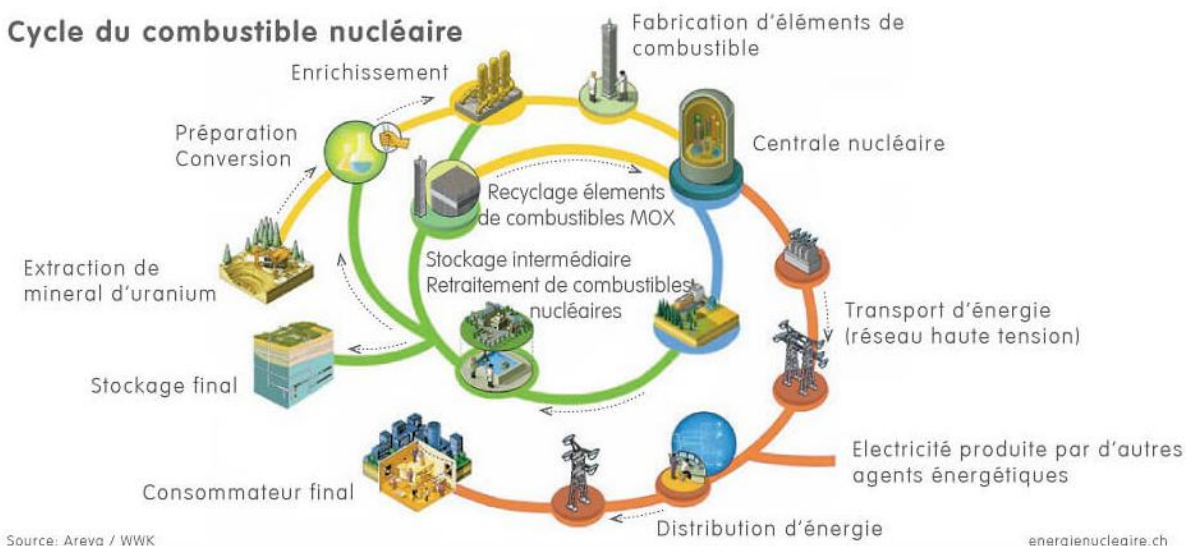


Figure 1- Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire [2]

Les radionucléides présents dans ces déchets peuvent être, soit des produits de fission et des actinides (issus des installations du cycle du combustible), soit des produits d'activation (issus du fonctionnement des réacteurs). Les volumes ainsi que les activités radiologiques associés à ces déchets peuvent varier dans des proportions importantes.

Les effluents liquides contaminés ne peuvent pas être directement rejetés dans l'environnement. Les autorisations de rejet sont rigoureusement réglementées et contrôlées de manière à garantir un très faible impact sur l'environnement et une parfaite innocuité sanitaire. La décontamination des effluents radioactifs est donc nécessaire et consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité et à la concentrer dans un volume solide le plus faible possible, compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs. Le concentrât solide conditionné peut alors être stocké en toute sécurité sur des sites habilités.

### b. Classification des déchets radioactifs solides

Les déchets radioactifs solides sont classés, de manière générale, selon deux critères, leur activité radiologique et la période radioactive des radionucléides majoritairement contenus dans les déchets. Même si, à l'international, la classification des déchets radioactifs peut différer, la France a choisi en 2006 de classer ses déchets selon l'exutoire auxquels ils sont destinés (Tableau 1) [3]. Une distinction est apportée en fonction de la période de demi-vie des radionucléides présents dans le déchet : Si une quantité suffisante de radionucléides de période supérieure à 30 ans est présente, le déchet est classé comme étant à vie longue. A l'inverse, il sera classé comme déchet à vie courte.

Tableau 1 : Classification des déchets nucléaires adoptée en France [3, 4]

	Vie courte (<30 ans)	Vie longue (>30 ans)
<b>TFA (Très Faible Activité)</b>	Stockage dédié en surface (Morvilliers) ou filière de recyclage	Réhabilitation des mines d'uranium (présence de radium) – Stockage <i>in situ</i>
<b>FA (Faible Activité)</b>	Stockage en surface (Centre de l'Aube)	Stockage dédié : graphite, radium
<b>MA (Moyenne Activité)</b>		Stockage géologique en couche profonde (Projet en cours : CIGEO)
<b>HA (Haute Activité)</b>	Stockage géologique en couche profonde (Projet en cours : CIGEO)	

#### *i. Les déchets TFA*

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

#### *ii. Les déchets FA-MA*

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

Dans ce cas, une distinction est également faite selon la période des radioéléments contenus dans le déchet et si le déchet est émetteur de rayonnement  $\alpha$ . Si l'activité  $\alpha$  est inférieure à  $3,7 \text{ kBq.g}^{-1}$  et l'activité  $\beta$  est inférieure à  $370 \text{ kBq.g}^{-1}$ , le déchet est considéré comme étant de faible ou moyenne activité à vie courte ou déchet A. Le centre de l'Aube a été créé pour accueillir ce type de déchet. Dans le cas où l'activité  $\beta$  et l'activité  $\alpha$  est supérieure à  $370 \text{ kBq.g}^{-1}$ , le déchet est de moyenne activité à vie longue ou déchet B. Le stockage géologique a été retenu pour stocker ces déchets dans le Centre Industriel de stockage GÉOlogique (CIGEO) qui pourrait accueillir les premiers colis à compter de 2025.

Les déchets A représentent 90 % en volume des déchets nucléaires français et 1 % de l'activité tandis que les déchets B représentent 10 % en volume et 10 % de l'activité.

#### *iii. Les déchets HA*

Ces déchets de haute activité ou déchets C sont issus, d'une part, du combustible utilisé lorsqu'il est considéré comme un déchet, et d'autre part, des déchets vitrifiés dérivant des solutions contenant principalement des produits de fission et des actinides, produites lors du retraitement du combustible.

Les déchets HA possèdent une activité radiologique très élevée (activité  $\alpha > 370 \text{ kBq.g}^{-1}$ ) et sont caractérisés par un dégagement de chaleur important (supérieur à  $2 \text{ kW.m}^{-3}$ ). Ils représentent

seulement 1 % du volume total des déchets mais regroupent 90 % de leur activité. Ils seront à terme stockés à CIGEO.

### c. Gestion des déchets aqueux contaminés

Après une description des radioéléments présents dans les effluent liquides, la gestion de ces effluents ainsi que les procédés utilisés pour leurs traitements seront détaillés.

#### i. Composition des effluents aqueux radioactifs

Les effluents aqueux radioactifs issus de l'industrie électronucléaire ou des autres activités (recherche, défense, etc.) peuvent être contaminés par des produits de fission issus de la réaction nucléaire au sein du combustible (ex : césium 137, 134, strontium 90, iode 131, 129, ...), par des produits de corrosion des différents métaux du circuit primaire (ex : cobalt 58 issus du bombardement neutronique du nickel et le cobalt 60, nickel 63 et manganèse 54 issus du bombardement neutronique du fer) [5]. Ces effluents sont souvent caractérisés par une salinité très variable (pouvant aller de 10 g.L<sup>-1</sup> à 100 g.L<sup>-1</sup>). Cette salinité est due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium (présent naturellement dans les eaux) mais aussi de chlore, sulfate, bore, fer et aluminium en proportions variables. Ces déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants, ...). Deux familles de contamination sont distinguées : les émetteurs  $\alpha$ , les émetteurs  $\beta$ - $\gamma$ . Les temps de demi-vie des radionucléides majeurs sont reportés dans le Tableau 2 [6].

Tableau 2 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur temps de demi-vie [7].

Rayonnement	Radionucléides	Période (T <sub>1/2</sub> )
Emetteurs $\alpha$	<sup>238</sup> U, <sup>230</sup> Th	7,52.10 <sup>4</sup> ans pour <sup>230</sup> Th
	<sup>238</sup> Pu, <sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu	2,44.10 <sup>4</sup> ans pour <sup>239</sup> Pu
	<sup>241</sup> Am	4,33.10 <sup>2</sup> ans
	<sup>237</sup> Np	2,14.10 <sup>6</sup> ans
Emetteurs $\beta$ - $\gamma$	<sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs	30 ans pour <sup>137</sup> Cs
	<sup>106</sup> Ru	1 an
	<sup>89</sup> Sr, <sup>90</sup> Sr	29 ans pour <sup>90</sup> Sr
	<sup>58</sup> Co, <sup>60</sup> Co	5 ans pour <sup>60</sup> Co

Parmi les émetteurs  $\beta$ - $\gamma$ , le <sup>137</sup>Cs et le <sup>90</sup>Sr sont les principaux radionucléides présents en solution dans les effluents et sont des éléments particulièrement radiotoxiques. Leurs périodes de demi-vie d'environ 30 ans (le <sup>137</sup>Cs marque la limite des radionucléides à vie courte), bien que raisonnable, reste tout de même trop longue pour envisager une décontamination par décroissance naturelle. Leur extraction sélective constitue donc un préalable à la diminution des volumes de matières contaminées. Cependant, la décontamination de ces effluents est rendue complexe par la présence de fortes concentrations d'alcalins et d'alcalino-terreux en solution (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.). En effet, ces

éléments ont des propriétés chimiques très proches de ces deux radionucléides ce qui rend difficile l'extraction sélective. Il est donc important d'utiliser des procédés adaptés et efficaces en fonction du type d'effluent à traiter. Ces procédés sont donc décrits dans la suite de ce paragraphe.

#### ii. *Les Procèdes de traitement d'effluents radioactifs*

L'objectif de ces procédés est d'extraire les radioéléments solubilisés dans la phase liquide, pour les concentrer sous la forme d'un solide de volume réduit, afin d'éviter tout risque de libération accidentelle (fuite) et de minimiser le volume de déchet à stocker.

Deux grandeurs permettent d'évaluer l'efficacité des procédés de décontamination : le facteur de décontamination (FD - Equation I-1), qui est le rapport entre la concentration initiale en radionucléide et sa concentration en sortie de procédé et le facteur de concentration (FC - Equation I-2) qui représente le rapport du volume d'effluent traité sur le volume final de déchets. Dans le cas de procédés de traitement efficaces, sélectifs du  $^{137}\text{Cs}$  et du  $^{90}\text{Sr}$ , les FD et FC peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000.

$$FD = \frac{\text{Concentration initiale en radionucléide}}{\text{Concentration en sortie de procédé}} \quad \text{I-1}$$

$$FC = \frac{\text{Volume d'effluent traité}}{\text{Volume de déchet}} \quad \text{I-2}$$

Parmi les différents procédés développés pour le traitement des effluents aqueux contaminés, et plus spécifiquement pour l'extraction du  $^{137}\text{Cs}$  et du  $^{90}\text{Sr}$ , les procédés utilisés industriellement en France mettent en œuvre de l'évaporation, des traitements chimiques ou des procédés en colonne garnies de résines échangeuses d'ions ou de sorbants minéraux.

#### *L'évaporation*

L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer la radioactivité dans un volume réduit. Les concentrats ainsi obtenues ont une concentration en sels de l'ordre de 300 g/L et parfois jusqu'à 750 g/L. Selon la composition chimique et l'activité radiochimique du concentrat, il est soit vitrifié, soit cimenté. Bien qu'elle soit efficace, cette technique reste très énergivore. De plus, tous les effluents ne sont pas compatibles avec ce procédé. Par exemple, les effluents de forte salinité conduisent à des problèmes d'entartrage ; les effluents contenant des composés organiques peuvent former des mousses ou encore entraîner une réaction violente avec les nitrates ; les effluents contenant des chlorures, sulfates et phosphates engendrent des problèmes de corrosion à haute température [8].

## Les traitements chimiques

Les procédés de traitement chimique permettent de traiter des effluents incompatibles avec le traitement par évaporation ou des effluents ayant subi un processus d'évaporation en amont. Les traitements chimiques consistent à ajouter dans l'effluent des réactifs permettant de piéger les radionucléides ciblés dans une phase solide stable. A l'issue de ces traitements, deux phases sont donc obtenues : une phase liquide appauvrie en radioéléments et une phase solide enrichie en radioéléments. Le solide est alors récupéré par filtration ou décantation.

Trois principaux mécanismes d'insolubilisation peuvent être sollicités pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide : la co-précipitation, l'adsorption et l'échange ionique. Un schéma du traitement chimique du césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) et du strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ), mis en œuvre dans les Stations de Traitement des Effluents Liquides (STEL) à la Hague et Marcoule, est reporté Figure 2, où une première étape de sorption sur échangeur d'ions (le ferrocyanure de nickel) permet l'extraction du  $^{137}\text{Cs}$  et une deuxième étape par co-précipitation avec le sulfate de baryum permet l'insolubilisation du  $^{90}\text{Sr}$  [9, 10].

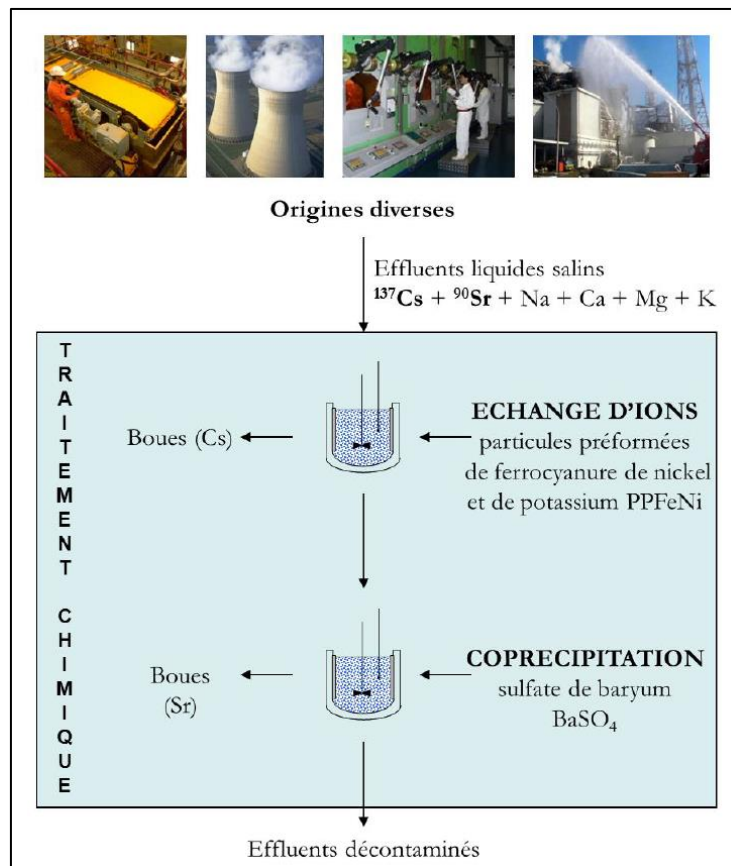


Figure 2 : Schéma du procédé chimique actuellement mis en œuvre à la Hague et Marcoule pour décontaminer les effluents FA-MA en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ .

Malgré la bonne efficacité de ce traitement, particulièrement adapté à la décontamination d'effluents contaminés notamment en  $^{90}\text{Sr}$  et en  $^{137}\text{Cs}$ , des volumes importants de boue sont formés (de l'ordre du pourcentage du volume d'effluent traité). Des études menées au CEA ont montré l'impact des paramètres opératoires (mode d'introduction des réactifs, débit, agitation, etc...) sur la co-précipitation du  $\text{Sr}^{2+}$  avec le  $\text{BaSO}_4$  et a conduit à la conception d'un réacteur innovant : le réacteur/décanteur continu [11]. Dans des conditions opératoires similaires, ce réacteur permet d'atteindre un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 1500, soit 25 fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Pour un facteur de décontamination en strontium de 400 (soit 4 fois plus important que celui généralement nécessaire pour satisfaire les normes de rejet industriel), le volume de boue généré peut être diminué d'un facteur 2,5 par rapport à un procédé classique [9, 10].

#### Le procédé en colonne garnie

Pour pallier la production de grandes quantités de boues issues des traitements chimiques, un procédé alternatif est envisagé. Il s'agit du procédé de traitement en colonnes garnies avec des matériaux échangeurs d'ions, qui permet une décontamination poussée tout en minimisant le volume de déchets secondaires. Cette technique compacte est utilisée avec succès dans des conditions très variées de salinité ou d'acidité grâce au choix d'un sorbant très sélectif adapté. Cependant, elle n'est généralement mise en œuvre que lorsque la composition de l'effluent est parfaitement définie et stable dans le temps. En effet, une variation de la composition de l'effluent va avoir un impact sur le volume d'effluent traité et la quantité de déchets secondaires générés (sorbant usé). C'est pour cela que le procédé en colonne est souvent utilisé dans les cas de traitement « à la source », c'est-à-dire lorsqu'un effluent n'est pas constitué par un assemblage de divers effluents dont la composition chimique et radiochimique varie dans le temps. Des colonnes de résines échangeuse d'ions (REI) sont notamment utilisées par EDF pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire des REP (réacteurs à eau pressurisé). Les REI, contrairement à des échangeurs d'ions minéraux, sont limitées en termes de stabilité chimique, mécanique et thermique mais également en terme de sélectivité [12].

#### iii. Principe du traitement sur colonne à lit fixe

Dans un procédé de traitement sur colonne à lit fixe, la colonne est garnie de sorbants (généralement des échangeurs d'ions) sur une hauteur notée  $H_{lit}$ . L'effluent contenant une concentration en radionucléide  $C_0$  est injecté par une pompe en amont de la colonne. En sortie de colonne, la concentration en radionucléide est mesurée et noté  $C$ . Le suivi, sur un graphique, de la concentration en radioélément en sortie de colonne en fonction du temps, est appelé courbe de percée et permet de savoir quand il est nécessaire de changer la colonne. Le schéma sur la Figure 3 illustre le procédé ainsi que le suivi de la concentration de sortie de colonne en fonction de la progression du front de saturation au cours du temps au sein de la colonne garnie.

Dans un premier temps, le radionucléide est capté par l'échangeur d'ions et la concentration en sortie de colonne est nulle. Au fur et à mesure que le liquide passe dans la colonne, un gradient de concentration se crée dans le lit de sorbant (comme illustré sur la Figure 3) jusqu'à ce qu'une fuite soit détectée en sortie de colonne, le point F sur la courbe correspond à ce point de fuite.

Si le procédé est relié directement à un rejet dans l'environnement, une concentration maximum en sortie de colonne ( $C_{max}$ ) est fixée. Cette limite est représentée par le point M sur la courbe. Le procédé est arrêté avant que la concentration mesurée en sortie atteigne cette limite.

En continuant à injecter l'effluent, l'échangeur finit par se saturer et la concentration en sortie atteint celle injectée en entrée de la colonne. Le volume  $V_{1/2}$  correspond au volume d'effluent traité pour lequel la concentration en sortie de colonne vaut la moitié de la concentration initiale. D'un point de vue graphique, il correspond à l'abscisse du point d'inflexion de la courbe de percée.

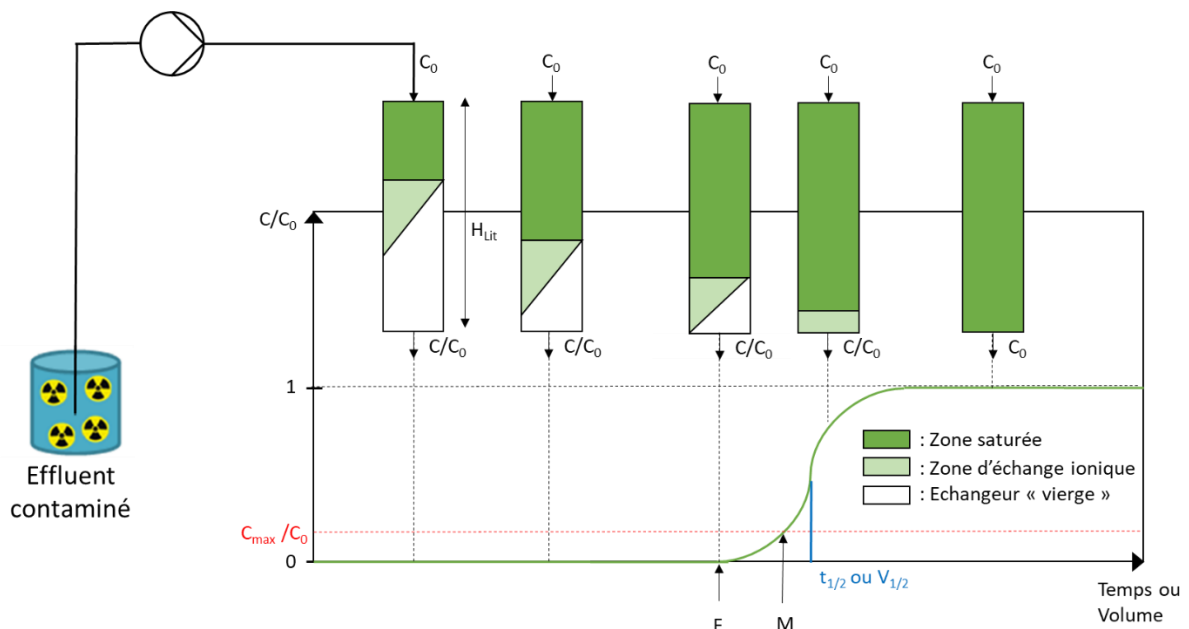


Figure 3 : Principe d'un procédé de décontamination en colonne et suivi de la concentration en radioélément en sortie de colonne (courbe de percée) ; F et M représentent respectivement le point de fuite et la limite maximale de rejet.  $t_{1/2}$  et  $V_{1/2}$  représentent le temps ou le volume pour lequel  $C = C_0/2$ .

L'efficacité de ce procédé est liée aux propriétés du sorbant qui doit présenter une cinétique de sorption rapide et une sélectivité élevée vis-à-vis de l'élément à extraire. Les sorbants utilisés dans un procédé en colonne sont généralement sous formes de granules ou de billes. Afin de caractériser les sorbants, deux valeurs caractéristiques sont généralement déterminées : la capacité de sorption  $Q$  (en mmol/g, mg/g ou meq/g) et le coefficient de distribution  $K_d$  (en mL/g ou L/Kg).

La capacité de sorption d'un ion A ( $Q_A$ ) correspond à la quantité de l'ion A pouvant être captée par le matériau. En pratique,  $Q_A$  est calculée à partir de la concentration initiale de l'ion A ( $C_{A0}$ ), de la concentration finale de l'ion A dans la solution ( $C_A$ ), du volume de solution ( $V$ ) et de la masse totale de sorbant mis en contact avec la solution ( $m$ ) selon l'équation I-3 :

$$Q_A = \frac{\text{Quantité de A dans le matériau (mol)}}{\text{masse de matériau (g)}} = \frac{V}{m} (C_{A0} - C_A) \quad \text{I-3}$$

Le coefficient de distribution  $K_d$  caractérise, quant à lui, l'efficacité d'un matériau à extraire sélectivement un élément par rapport aux autres éléments présents dans le milieu. Le  $K_d$  est calculé selon l'équation I-4 :

$$K_d = \frac{\text{Concentration en élément en phase solide (mol. g}^{-1}\text{)}}{\text{Concentration en élément restant en solution (mol. mL}^{-1}\text{)}} = \frac{Q_A}{C_A} \quad \text{I-4}$$

#### d. Utilisations à l'échelle industrielle

Cette partie a pour but de présenter les procédés de traitement des effluents contaminés en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$  mis en place à grande échelle à l'international, dans les cas particuliers de la gestion des effluents de la centrale de Sellafield au Royaume-Uni et de la gestion de situations post-accidentelles à Fukushima Daiichi au Japon et Three Mile Island aux Etats-Unis.

##### i. Traitement des effluents contaminés de Three Mile Island

En 1979, 2780 m<sup>3</sup> d'effluents de haute activité (> 100 Ci/m<sup>3</sup>) ont été générés par l'accident de fusion à la centrale nucléaire de Three Mile Island, en Pennsylvanie (États-Unis). Le césium a été efficacement extrait de ces effluents avec une zéolithe chabazite (IONSIV IE-95) et le strontium avec une zéolite LTA (IONSIV A-51), toutes deux produites par la compagnie UOP (EUA). Le procédé est équipé de dix colonnes de zéolite de 230 litres. Un facteur de concentration de 1200 a pu être atteint ainsi qu'un facteur de décontamination d'environ 10 000 [13-16].

##### ii. Procédé SIXEP sur la centrale de Sellafield

Une des plus grandes utilisations (toujours en activité) d'échangeurs d'ions dans un procédé en colonne pour le traitement des effluents nucléaires est mise en place à la centrale nucléaire de Sellafield. Le  $^{137}\text{Cs}$  et le  $^{90}\text{Sr}$  sont éliminés des eaux des bassins de stockage du combustible à l'aide de colonnes de zéolithe naturelle (une clinoptilolite de formule brute  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  et de CEC = 2,2 meq/g) de 10 m<sup>3</sup> [17-19]. En réalité, la clinoptilolite utilisée contient 95% de clinoptilolite, avec de plus petites quantités d'albite, de barytine, de mica, de gypse, de dolomite, de quartz, de magnétite, d'illite et de montmorillonite.



Le procédé SIXEP (Site Ion Exchange Effluent Plant) a commencé à fonctionner en 1985 et a produit à ce jour quelques 720 m<sup>3</sup> d'échangeurs d'ions usés (~20 m<sup>3</sup> par an). Cette capacité de traitement élevée est possible grâce à la très faible force ionique des effluents traités (Na<sup>+</sup> (jusqu'à 100 ppm) issu du NaOH utilisé pour maintenir un pH élevé ; Mg<sup>2+</sup> (< 0,6 ppm) issu de la dissolution de la gaine corrodée du combustible nucléaire ; Ca<sup>2+</sup> (< 1 ppm) naturellement présent dans les réserves d'eau, lessivé des boues et des infrastructures en béton ; K<sup>+</sup> (< 1 ppm) issu d'impuretés dans le NaOH) et aux procédés de prétraitement de l'effluent entrant dans les colonnes de clinoptilolite. En effet, le procédé est composé en amont de réservoirs de décantation permettant l'élimination des plus grosses particules, de deux filtres à lit de sable fonctionnant en parallèle pour éliminer les solides en suspension afin de protéger les lits d'échange d'ions contre le colmatage et de réduire le Mg<sup>2+</sup>, d'une tour de carbonatation permettant d'ajuster le pH de la solution sortant du lit de sable (de pH ~ 11 à pH ~ 7) pour protéger les lits de clinoptilolite (qui se dégradent à un pH élevé) et enfin de deux lits de clinoptilolite fonctionnant en série [19].

### *iii. Traitement des effluents sur le site de Fukushima Daiichi*

Afin d'éviter le débordement dans l'océan des eaux contaminées lors de l'accident survenu en 2011 sur le site de Fukushima Daiichi au Japon et d'établir le refroidissement des réacteurs en circuit fermé, TEPCO et le gouvernement Japonais ont sollicité AREVA fin mars 2011 pour trouver une solution de décontamination de ces effluents. Le procédé Actiflo™-Rad, qui repose sur une combinaison de technologies de co-précipitation et de coagulation/floculation/sédimentation a été accepté par TEPCO. Il s'intercale dans une chaîne plus globale de procédés comprenant en amont un déshuileur et un prétraitement par le procédé Kurion de décontamination du césium et, en aval, une osmose inverse et un évaporateur pour dessaler l'eau contaminée. Cette chaîne démarra le 17 juin 2011 évitant à quelques jours près le débordement des eaux contaminées dans le Pacifique. Il fonctionna jusqu'à mi-septembre.

Le système de décontamination mis au point par Kurion Inc (EUA) est basé sur quatre lignes parallèles, chacune avec quatre lits de zéolite de 1,2 m<sup>3</sup> en série. La zéolithe utilisée dans le système est la herschelite, qui est une chabazite de formule générale (Na<sub>2</sub>,K<sub>2</sub>,Ca,Sr,Mg)<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>2</sub>•12H<sub>2</sub>O [15].

Quelques jours après la mise en service du circuit de traitement (décontamination + dessalement), l'eau purifiée a pu être réinjectée dans les réacteurs endommagés pour assurer leur refroidissement. Le volume et l'activité des effluents entreposés sur le site ont pu être réduits de manière à limiter le risque ultérieur de dispersion dans l'environnement. Durant sa phase d'exploitation, l'équipement a traité près de 80 000 m<sup>3</sup> d'effluents, assurant un facteur de décontamination en Cs proche de 10 000 et un facteur de décontamination en Sr supérieur à 10 [20]. Malgré les bons rendements de

décontamination de cette technologie, des volumes importants de boues radioactives (580 m<sup>3</sup>) à conditionner et à stocker ont été produits.

Une nouvelle installation de traitement d'effluents « SARRY » (Simplified Active Water Retrieval and RecoverY system) a donc été mise en service. Cette installation repose sur le principe du procédé de décontamination en colonne garnie de sorbants minéraux [15, 21-23]. Le système SARRY, conçu et construit par Shaw, UEA, Avantech Inc et Toshiba, Japon, est basé sur la décontamination du <sup>137</sup>Cs par un silicotitanate cristallin (CST). Il comprend quatre colonnes en série, chaque colonne contenant une masse de sorbant de 1 040 kg pour un volume de 1,95 m<sup>3</sup>. Les colonnes sont fortement blindées en raison de l'accumulation d'une forte charge de <sup>137</sup>Cs (valeur maximale prévue dans une colonne : 200 000 Ci =  $7,4 \times 10^{15}$  Bq). À partir de juin 2012, le système SARRY a été principalement utilisé alors que le système de traitement sur zéolithe initialement proposé par Kurion est resté en place comme système de secours. De 2011 à 2017, un total de 1,88 million m<sup>3</sup> d'eaux usées ont été traitées avec ces systèmes [15].

En aval du procédé SARRY, le procédé ALPS (advanced liquid processing system), met en œuvre un procédé de décontamination en colonne du <sup>90</sup>Sr par du titanate (SrTreat®). Un système SARRY II a été mis en fonctionnement ultérieurement pour compléter le système SARRY avec la décontamination du <sup>90</sup>Sr, en mettant en œuvre un CST développé par TOSHIBA et permettant la capture simultanée du <sup>137</sup>Cs et du <sup>90</sup>Sr.

#### e. Bilan

Le paragraphe précédent a montré l'importance mais aussi les difficultés associées à la gestion des déchets radioactifs, particulièrement sous la forme d'effluents aqueux. Il est tout de même possible de mettre en œuvre des procédés très efficaces, s'accompagnant chacun de ses avantages et de ses inconvénients. Industriellement, le procédé par évaporation ainsi que le traitement chimique sont les procédés les plus répandus pour décontaminer les effluents. Cependant, l'évaporation est très énergivore et très sensible à la composition chimique de l'effluent alors que le traitement chimique est robuste mais produit une grande quantité de boue dont le conditionnement est complexe.

La sorption des radionucléides sur colonnes garnies est un procédé également utilisé à l'échelle industrielle qui ne présente pas ce type d'inconvénients et s'accompagne d'une grande adaptabilité/sélectivité due à la variété de sorbants existants tel que : les résines échangeuses d'ions ou les échangeurs d'ions minéraux plus sélectifs que leur variante organique et moins sensible à la température et aux radiations. Ces colonnes garnies sont compactes et présentent également l'avantage d'être considérées comme déchet ultime facilitant leur manipulation (de par le blindage que procure la colonne) lors des étapes de stockage ou d'entreposage (bien que cela augmente le

volume de déchet ultime). Ces procédés ont notamment permis de traiter de grands volumes d'effluents en situations post-accidentelles sur les sites de Fukushima Daiichi et de Three Mile Island, ainsi que lors de l'assainissement du système de refroidissement de la centrale nucléaire de Sellafield au Royaume-Uni.

La clé du succès des procédés de traitement en colonne, outre la mise en œuvre de géométries de colonnes et de paramètres procédés adaptés, est principalement liée au développement de sorbants résistants (tenue mécanique, chimique et radiologique) et efficaces (cinétique rapide et sélectivité pour l'ion à extraire), tels que les échangeurs ioniques minéraux microporeux. Le paragraphe suivant s'intéresse donc plus particulièrement aux mécanismes d'extraction mis en jeu avec ce type d'échangeurs et aux grandeurs caractéristiques utilisées pour évaluer leur efficacité.

## 2. Sorption sur un support solide de type échangeur ionique

Le chapitre précédent a montré l'importance des matériaux échangeurs d'ions dans les procédés mis en œuvre pour la décontamination des effluents radioactifs (procédés batch ou colonne). Dans ce paragraphe, la réaction d'échange d'ions mise en jeu lors de la sorption sur support solide sera donc définie, ainsi que les grandeurs caractéristiques de cet échange d'ions.

Un échangeur ionique contenant un seul type de cation échangeable noté  $B^{Z_b+}$  en contact avec une solution contenant un seul type de cation à extraire  $A^{Z_a+}$  sera considéré ici. L'équation d'échange d'ions s'écrit alors :



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

### a. Cinétiques de sorption et capacités à l'équilibre

D'un point de vue purement cinétique, la sorption sur un échangeur ionique ne fait pas seulement intervenir la réaction d'échange d'ions mais tient compte du chemin à parcourir pour accéder aux sites d'échange ionique et donc de la structure et de la microstructure de l'échangeur dans sa globalité et dans son milieu.

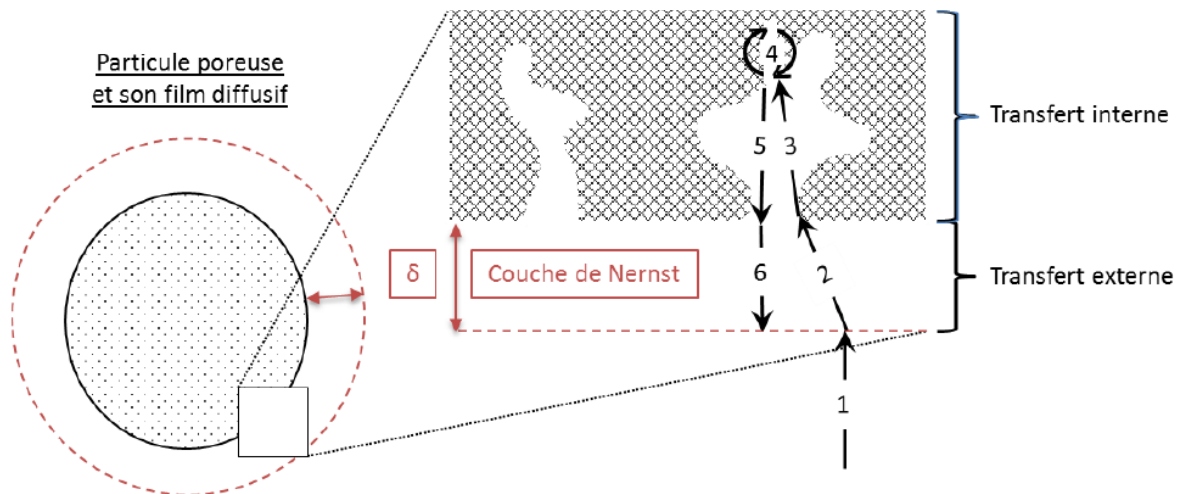


Figure 4 : Schéma décomposant les différentes étapes cinétiques intervenant lors du processus d'échange d'ions dans un solide micro ou mésoporeux [8].

La Figure 4 représente les différentes étapes cinétiques intervenant lors de l'échange d'ions dans un solide poreux, possédant une couche limite d'épaisseur  $\delta$  (appelé couche de Nernst) au voisinage du

solide. L'échange intervient entre l'ion B initialement fixé et l'ion A initialement en solution et suit les étapes suivantes :

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

Le plus souvent la réaction d'échange d'ions est un processus rapide et non limitant (étape 4, Figure 4) [24]. Ce sont alors les phénomènes diffusifs qui limitent la cinétique globale (étapes 2, 3, 5 et 6, Figure 4) et qui vont définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique ( $t_{eq}$ ). Cette valeur pourra alors dépendre de la taille des particules/grains d'échangeurs et de leur porosité (volume poreux et taille des pores).

Graphiquement, il est possible d'obtenir la capacité à l'équilibre  $Q_{eq}$  et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique  $t_{eq}$  (c'est-à-dire que l'équilibre d'échange entre les ions du solide et les ions du liquide soit atteint). Pour cela la quantité sorbée  $Q_t$  (Equation I-6) est exprimée en fonction du temps de contact  $t$  (Figure 5).

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad \text{I-6}$$

Où  $Q_t$  est la capacité de sorption du matériau vis-à-vis d'un ion donné au temps  $t$  (en mg/g),  $C_0$  la concentration initiale de l'ion cible (en mg/L),  $C_t$  la concentration de l'ion cible au temps  $t$  (en mg/L).  $V$  le volume du batch (en L) et  $m$  la masse de sorbant utilisé (en g).

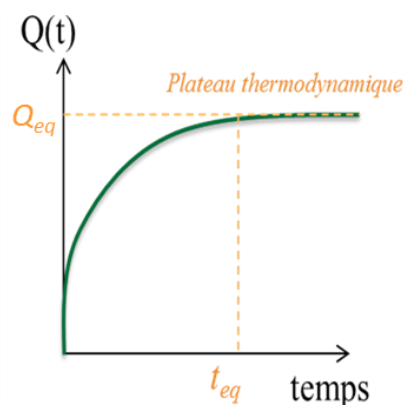


Figure 5 : Profil type d'une courbe de cinétique de sorption (capacité de sorption en fonction du temps de contact entre le sorbant et la solution à traiter).

b. Isothermes de sorption et détermination des  $K_d$

L'étude des isothermes de sorption correspond au suivi de l'évolution de la capacité de sorption à l'équilibre  $Q_{eq}$  (Equation I-7) en fonction de la concentration à l'équilibre de l'ion cible (à extraire) dans la solution  $C_{eq}$ . Les isothermes permettent de déterminer graphiquement la capacité maximale de sorption d'un matériau pour un ion donné et une composition d'effluent donnée (Figure 6 à gauche). La seconde manière d'exploiter une isotherme de sorption est de tracer le coefficient de distribution  $K_d$  (Equation I-8) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_{eq}$  (Figure 6 à droite).

$$Q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad \text{I-7}$$

$$K_d = \frac{Q_{eq}}{C_{eq}} \times 1000 \quad \text{I-8}$$

Où  $Q_{eq}$  est la capacité de sorption du matériau à l'équilibre (en mg/g) vis-à-vis d'un ion donné pour une concentration initiale fixée,  $C_0$  la concentration initiale de l'ion cible (en mg/L),  $C_{eq}$  la concentration de l'ion cible à l'équilibre (en mg/L).  $V$  le volume de solution (en L) et  $m$  la masse de sorbant utilisé (en g).  $K_d$  est le coefficient de distribution d'un matériau pour un ion donné (en mL/g).

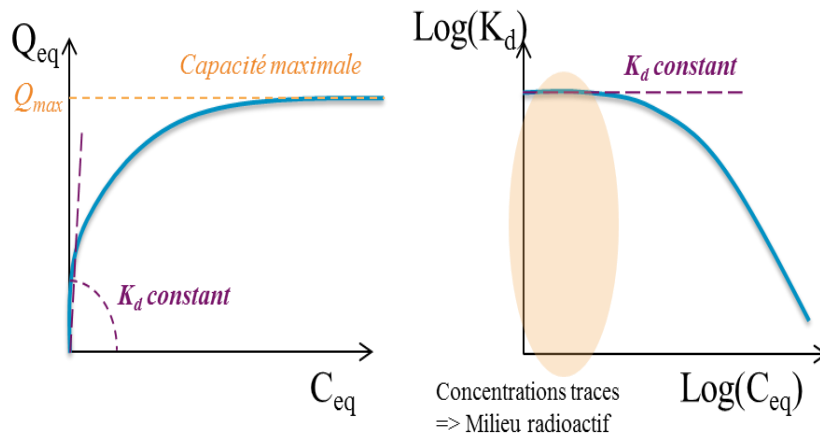


Figure 6 : Profils types des isothermes de sorption en capacité à gauche et en coefficient de distribution à droite.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est témoin de l'affinité d'un sorbant pour un ion donné. Plus le  $K_d$  est élevé, plus le matériau est sélectif de l'ion. Le  $K_d$  est très dépendant du milieu de travail (concentration en ions compétiteurs, pH, force ionique, etc...) et de la concentration initiale en ion cible. Cependant, pour un milieu donné, il devient constant pour de très faibles concentrations en ion cible (à l'état de traces). Ce sont ces conditions expérimentales qui sont recherchées pour obtenir la sélectivité intrinsèque d'un matériau vis-à-vis d'un ion spécifique dans le milieu considéré. Ces conditions traces sont également représentatives de la concentration en radionucléides dans un effluent réel contaminé.

### c. Diagrammes d'échange d'ions

Afin d'étudier la sélectivité du sorbant pour un ion, des diagrammes d'échanges d'ions (représentation de la fraction à l'équilibre de l'ion cible dans le solide  $\bar{X}$  en fonction de sa fraction à l'équilibre dans le liquide  $X$ ) peuvent également être réalisés à force ionique constante. Un diagramme d'échange d'ions (Figure 7) est un cas particulier d'une isotherme de sorption où la force ionique de la solution est fixée, et avec uniquement deux cations participants à l'échange ionique (équation I-5). Les grandeurs utilisées sont normalisées en fonction de la Capacité d'Echange Cationique ( $CEC$ ) du sorbant (nombre de cations échangeables par gramme de matériau en  $\text{meq.g}^{-1}$ ), de la charge de l'ion cible ( $Z$ ) et de la concentration totale en ions dans le liquide ( $C_{\text{tot}}$ ) :

$$CEC = \frac{n_i \times Z_i}{M_{\text{adsorbant}}} \quad \text{I-9}$$

$$C_{\text{tot}} = (C_A \times Z_{a^+} + C_B \times Z_{b^+}) = \text{constante} \quad \text{I-10}$$

$$\bar{X}_A = \bar{E}_A = \frac{[A]}{CEC} = \frac{Q_{\text{eq}}}{CEC} \quad \text{I-11}$$

$$X_A = \frac{C_A \times Z_{a^+}}{C_{\text{tot}}} \quad \text{I-12}$$

Où  $CEC$  est la capacité d'échange cationique du sorbant (en  $\text{meq/g}$ ),  $n_i$  le nombre de mole de l'ion échangeable  $i$  dans une mole du sorbant (en mol),  $Z_i$  la charge de l'ion échangeable  $i$ ,  $M_{\text{adsorbant}}$  la masse molaire du sorbant (en  $\text{g/mol}$ ),  $C_{\text{tot}}$  est la concentration totale en ion dans la solution (en  $\text{meq/L}$ ),  $C_i$  la concentration en l'ion  $i$  (en  $\text{mmol/L}$ ),  $Z_{i^+}$  la valance de l'ion  $i$ ,  $\bar{X}_A$  le taux de charge dans le solide de l'ion  $A$ ,  $\bar{E}_A$  est la fraction équivalente de l'ion  $A$  en phase solide selon le formalisme de Gaines-Thomas (cf. I-13),  $Q_{\text{eq}}$  la capacité de sorption de l'ion  $A$  à l'équilibre (en  $\text{mEq/g}$ ) et  $X_A$  le taux de charge de l'ion  $A$  dans le liquide.

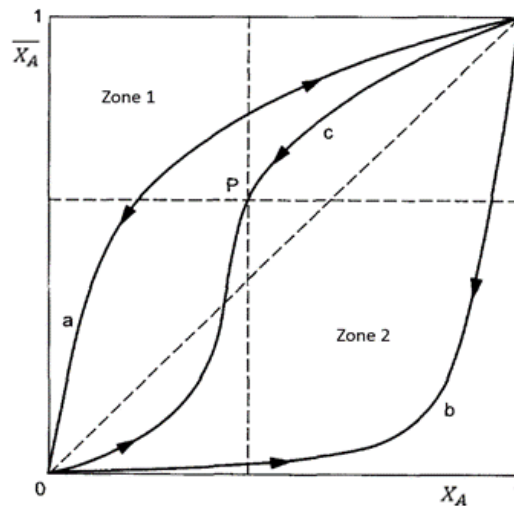


Figure 7 : Profils types des diagrammes d'échange d'ions ( $\bar{X}_A$  dans le solide en fonction de  $X_A$  dans le liquide) ; a : courbe représentative d'un sorbant sélectif de l'ion A ; b : courbe représentative d'un sorbant peu sélectif de l'ion A ; c : courbe représentative d'un sorbant ayant une sélectivité variable en fonction de  $\bar{X}_A$  [25].

La Figure 7 montre différents cas de diagrammes d'échange d'ions. Quand une courbe est au-dessus de la médiane (zone 1) elle traduit une bonne sélectivité du sorbant pour l'ion A. A l'inverse quand elle est au-dessous de la médiane (zone 2), cela traduit une sélectivité faible du sorbant pour l'ion A, et donc une meilleure affinité pour l'ion B. Dans des cas plus complexes, des points d'inflexion peuvent apparaître sur les courbes et elles peuvent parfois passer de la zone 1 à la zone 2 (et inversement), traduisant des sélectivités dépendantes du taux de charge dans le solide.

#### d. Détermination des coefficients de sélectivité $K_s(A/B)$

Une seconde façon d'exploiter ces diagrammes d'échange d'ions est d'observer l'évolution du coefficient de sélectivité de l'espèce A vis-à-vis de l'espèce B en fonction du taux de charge de l'ion cible dans le solide (Figure 8). Trois zones sont distinguables : la zone où le  $\log(K_s)$  est constant (zone A) et qui traduit une sorption sélective de l'ion A indépendante du taux de charge, la zone où le  $\log(K_s)$  décroît rapidement avec le taux de charge (zone B) et qui traduit une sorption d'autant moins sélective que le matériau est saturé en ion A. La zone où le  $\log(K_s)$  est négatif (zone C) et qui traduit une sorption sélective du contre ion (ici l'ion B).

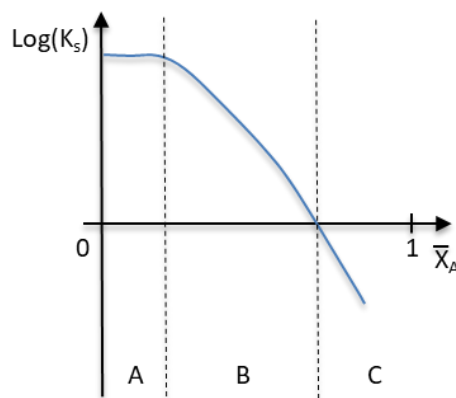


Figure 8 : Profil type du diagramme d'échange d'ions en coefficient de sélectivité ( $\log(K_s)=f(\bar{X}_A)$ ).

#### i. Définition des activités des ions en solution

L'application de la loi d'action de masse à la réaction d'échange d'ions (Equation I-5) permet d'exprimer la constante d'équilibre  $K^{A/B}$  qui dépend uniquement de la température (constante au cours de l'échange). Cette constante peut alors s'exprimer en fonction des activités des ions en solution et dans le solide, elles-mêmes définies par les concentrations et les coefficients d'activités  $\gamma$  de chaque espèce en présence :



$$K^{A/B} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{(\overline{A^{Z_a^+}})^{Z_b} \cdot (B^{Z_b^+})^{Z_a}}{(A^{Z_a^+})^{Z_b} \cdot (\overline{B^{Z_b^+}})^{Z_a}} = \frac{[\overline{A^{Z_a^+}}]^{Z_b} \cdot \overline{\gamma_a}^{Z_b} \cdot [B^{Z_b^+}]^{Z_a} \cdot \gamma_b^{Z_a}}{[A^{Z_a^+}]^{Z_b} \cdot \gamma_a^{Z_b} \cdot [\overline{B^{Z_b^+}}]^{Z_a} \cdot \overline{\gamma_b}^{Z_a}} \quad \text{I-13}$$

Les coefficients d'activité des ions en phase aqueuse sont accessibles avec des modèles dépendants de la force ionique  $I$  de la solution. La force ionique d'une solution est calculée selon l'équation I-14 avec  $z_i$  la valence de l'ion  $i$  et  $C_i$  sa concentration en molalité. Les équations constitutives des trois modèles de correction d'activité sont les suivantes :

La force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad \text{I-14}$$

Debye et Hückel :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + r_iB\sqrt{I}} \quad \text{I-15}$$

Davies :

$$\log(\gamma_i) = -Az_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I\right) \quad \text{I-16}$$

B – dot :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + r_iB\sqrt{I}} + \dot{B}I \quad \text{I-17}$$

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

Les modèles de Davies et B-dot dérivent de l'équation de Debye et Hückel (I-15) utilisée pour des solutions diluées [26, 27]. Le modèle de Davies tronqué est valide dans le cas de solutions dont la force ionique est inférieure à  $0,5 \text{ mol/L}$ . Le modèle B-dot est valide jusqu'à une force ionique de  $3 \text{ mol/L}$  avec NaCl comme sel dominant (typiquement l'eau de mer).

Ces modèles empiriques sont très connus et largement utilisés pour calculer des coefficients d'activités d'espèces en solution aqueuse. En revanche, lorsqu'il s'agit de calculer ceux d'espèces en phase solide des modèles très complexes sont nécessaires (non détaillés ici). Deux formalismes d'écriture simplifiés (formalismes de Gaines-Thomas et de Vanselow) proposant une alternative au calcul de l'activité d'ions en phase solide sont décrits dans le paragraphe suivant.

#### ii. Formalismes simplifiés pour la définition des coefficients de sélectivité

Le formalisme de Gaines-Thomas utilise le calcul des fractions équivalentes des ions en phase solide. En considérant l'équation d'échange ionique (I-18), elles sont alors notées  $\overline{E_A}$  et  $\overline{E_B}$  et correspondent au ratio entre la concentration équivalente dans le solide et la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

équivalente du solide. Le coefficient de sélectivité exprimé par le formalisme de Gaines-Thomas (indice « GT ») [28]  $K_{GT,S}^{A/B}$  s'écrit selon l'équation I-19.

$$\overline{E}_A = \frac{[A]}{CEC} ; \overline{E}_B = \frac{[B]}{CEC} \quad \text{I-18}$$

$$K_{GT,S}^{A/B} = \frac{\overline{E}_B^{-Z_a} \cdot (A^{Z_a+})^{Z_b}}{(B^{Z_b+})^{Z_a} \cdot \overline{E}_A^{-Z_b}} \quad \text{I-19}$$

Le formalisme de Vanselow [29] (indice « V ») propose de passer par le calcul des fractions molaires en ions en phase solide, notées  $\overline{X}_A$  et  $\overline{X}_B$  (I-20), et permet ainsi de calculer le coefficient de sélectivité  $K_{V,S}^{A/B}$  qui est défini selon l'équation (I-21) :

$$\overline{X}_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} ; \overline{X}_B = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad \text{I-20}$$

$$K_{V,S}^{A/B} = \frac{\overline{X}_B^{-Z_a} \cdot (A^{Z_a+})^{Z_b}}{(B^{Z_b+})^{Z_a} \cdot \overline{X}_A^{-Z_b}} \quad \text{I-21}$$

Contrairement au formalisme de Gaines-Thomas, les concentrations qui permettent de calculer les fractions molaires sont en mol/g. Dans le cas d'un échange monovalent/monovalent, le dénominateur est égal à la CEC (eq.g<sup>-1</sup>), comme pour le formalisme de Gaines-Thomas, et donc  $\overline{X}_A + \overline{X}_B = 1$ . Pour un échange monovalent/divalent,  $\overline{X}_A + \overline{X}_B < 1$  et reste exprimé en mol/g.

L'utilisation des fractions équivalentes pour décrire l'état de saturation du sorbant est alors très pratique pour deux raisons principales. La première raison est que sa valeur numérique est concrète (une valeur de 0,5 traduit un état d'occupation de cet ion dans le solide de 50 % des sites). Deuxièmement, le tracé de la variation du coefficient de sélectivité en fonction des fractions équivalentes permet la détermination, par intégration graphique, de la constante d'équilibre thermodynamique de l'échange. C'est pourquoi le formalisme de Gaines-Thomas  $K_{GT,S}^{A/B}$  (I-19) sera utilisé dans la suite du document. De plus, ce formalisme permet de s'affranchir des différences induites lors de la comparaison d'un échange monovalent/monovalent et monovalent/bivalent (ce qui est le cas de cette étude avec l'ion Cs<sup>+</sup> et l'ion Sr<sup>2+</sup>).

#### e. Bilan

Afin d'obtenir des matériaux échangeurs d'ions efficaces lors de leur mise en œuvre dans des procédés en colonnes, quatre grandeurs principales sont à étudier :

- Le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique ( $t_{eq}$ ) qui dépend principalement de la structure et microstructure des matériaux. Plus le  $t_{eq}$  sera petit, moins il y aura de limitations cinétiques et plus l'efficacité de décontamination dans un procédé en colonne est élevée grâce à un meilleur transfert de matière au sein de l'adsorbant et la possibilité de travailler à des vitesses linéiques de passage dans la colonne rapides.
- La capacité de sorption maximal ( $Q_{max}$ ) en mg/g ou meq/g.  $Q_{max}$  doit préférentiellement être élevée (sous réserve que le matériau soit sélectif) afin d'augmenter le volume d'effluent traitable sur une colonne et ainsi optimiser le facteur de concentration (FC).
- Le coefficient de distribution ( $K_d$ ) en mL/g. Cette grandeur rend compte de l'affinité d'un matériau pour un ion dans un milieu donné (salinité, pH). Le  $K_d$  est un premier indicateur de la sélectivité d'un matériau vis-à-vis d'un ion quand ce dernier est à l'état de traces. Il peut être considéré comme le volume d'effluent traitable par gramme de sorbant dans un procédé en colonne.
- Le coefficient de sélectivité d'un matériau pour un ion A par rapport à un ion B ( $K_s^{A/B}$ ) représente la sélectivité intrinsèque du sorbant pour l'ion A par rapport au contre ion échangeable B. Cette grandeur est uniquement dépendante de la température. Plus cette grandeur est élevée, plus il sera possible de traiter des éléments à l'état de traces dans des milieux riches en ions compétiteurs (sous réserve que les ions compétiteurs présentent un moins bon  $K_s$  aux concentrations mises en jeu). Les valeurs de  $K_s$  sont des données clés pour permettre une bonne comparaison des sorbants entre eux, mais sont rarement présentées dans la littérature.

Ce sont ces quatre paramètres qu'il est important de caractériser lors de l'élaboration de nouveaux matériaux échangeurs d'ions. Le plus souvent interconnectés, ces paramètres dépendent grandement des propriétés chimiques, structurales, microstructurales, morphologiques des sorbants puis de leur mise en forme pour leur utilisation dans un procédé en colonne. La maîtrise de ces caractéristiques du matériau permet alors d'ajuster l'efficacité du traitement. La suite de ce chapitre se focalisera donc sur la description (en termes notamment de composition, structure et efficacité) de certains des matériaux échangeurs d'ions les plus étudiés pour leurs sélectivités vis-à-vis du  $Sr^{2+}$  et du  $Cs^+$ .

### 3. Echangeurs d'ions minéraux pour la sorption du césium et du strontium

Que ce soit dans des procédés en colonnes ou dans des procédés en réacteurs agités, le choix du matériau sorbant est primordial pour optimiser le procédé et obtenir les meilleurs facteurs de décontamination et de concentration. Parmi les échangeurs d'ions existants, il est important de faire la distinction entre les échangeurs d'ions organiques (cas des résines échangeuses d'ions ou REI) et les échangeurs d'ions minéraux. Dans cette étude, les REI ne seront pas abordées. Car, bien qu'elles soient utilisées pour décontaminer les eaux des circuits primaires et secondaires des REP (réacteurs à eau pressurisé), ce sont des matériaux peu sélectifs présentant des problématiques de tenue à la radiolyse et de compatibilités avec les matrices de conditionnements [30, 31], contrairement aux échangeurs d'ions minéraux.

Afin de mettre en évidence la problématique à traiter dans le cadre de cette thèse et proposer une démarche pour y répondre, une analyse bibliographique sur les échangeurs d'ions minéraux existants pour la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  est présentée dans la suite du document. Les principaux matériaux développés à l'échelle du laboratoire sont tout d'abord listés avant de faire un focus sur ceux mis en œuvre à l'échelle industrielle. Les propriétés de sorption de ces échangeurs sont alors présentées, discutées et complétées par quelques mesures expérimentales afin de sélectionner un échangeur modèle pour l'étude.

#### a. Analyse des données bibliographiques sur les échangeurs minéraux pour $\text{Cs}^+$ et $\text{Sr}^{2+}$

Depuis les années 60, les chercheurs se sont intéressés aux échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination d'effluents contenant du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$  sous leurs formes radioactives.

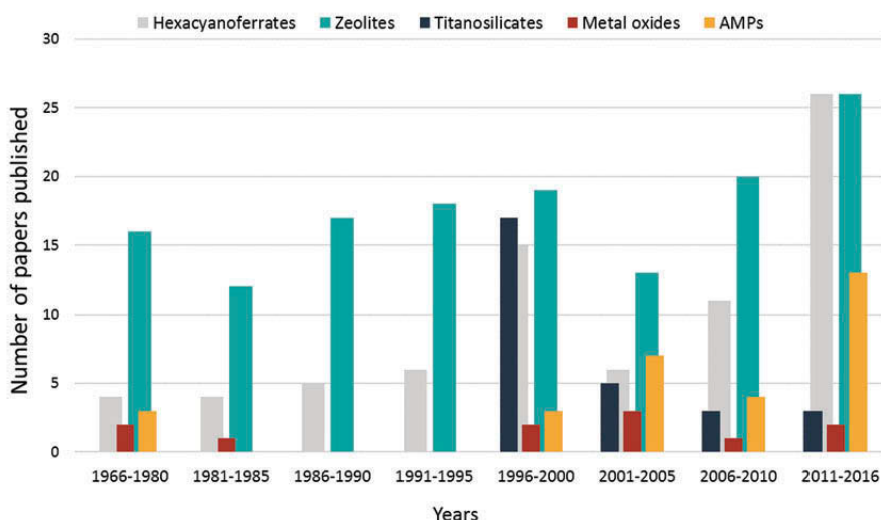


Figure 9 : Nombre de publications scientifiques sur l'utilisation des principaux échangeurs inorganiques pour la décontamination du césium, entre 1966 et 2016 [32].

Le nombre d'échangeurs décrits dans la littérature (en termes de compositions et structures notamment) étant très important, il est impossible ici d'être exhaustif dans leur listing et description. Cependant, que ce soit pour le  $\text{Cs}^+$  (Figure 9) ou pour le  $\text{Sr}^{2+}$ , quelques familles sont plus spécifiquement mises en avant, il s'agit de sorbants à structures tridimensionnelles de type cages ou tunnels (dites zéolithiques) ou bidimensionnelles de type lamellaires ou en feuillets (comme dans les argiles). Seule une analyse simplifiée des données bibliographiques est présentée dans ce paragraphe, afin de dresser un panorama du champ d'études sur ces matériaux. Les principaux échangeurs mis en évidence sont les hexacyanoferrates ou Analogues au Bleu de Prusse (ABP) très sélectifs du  $\text{Cs}^+$ , les aluminosilicates 3D de type zéolithes [33-40] pour  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  (moyennement sélectives mais abondantes et peu coûteuses) et 2D de type argiles [41-43] ou des phyllosilicates [44] pour le  $\text{Cs}^+$  (plus largement étudiés dans le cas de la rétention du Cs dans les terres et les sols contaminés). Les titanates [45-51] et titanosilicates lamellaires ou zéolithiques [52-73] sont plus spécifiquement dédiés à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  en milieu plutôt basique, à l'exception du silicotitanate cristallin « CST » présentant également une très forte affinité pour le  $\text{Cs}^+$  en milieu acide à neutre. Plus récemment, les recherches se sont étendues aux oxydes métalliques simples ou mixtes, lamellaires ou 3D, à base de Mn, Sn, Sb, W, Ni... [63, 74-79] ainsi qu'aux phosphates de zirconium [43, 80] et phosphomolybdates d'ammonium (AMPs) [75, 81-88] qui offrent de nouvelles opportunités d'études et de développement.

Le Tableau 3 récapitule les valeurs de coefficient de distribution du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  (issues de publications pertinentes et dont les conditions opératoires sont suffisamment précises), pour les principaux sorbants minéraux mis en évidence. Parmi les différentes familles, les zéolithes synthétiques (LTA-Na et FAU-X pour le  $\text{Sr}^{2+}$ ; MOR-Na pour le  $\text{Cs}^+$ ) et les silicotitanates tridimensionnels (CST et EST-4 pour le  $\text{Sr}^{2+}$ ; CST pour le  $\text{Cs}^+$ ) présentent les meilleurs coefficients de distribution. Seul le CST présente simultanément un  $K_d$  élevé pour le  $\text{Sr}^{2+}$  et pour le  $\text{Cs}^+$ . Le  $K_d$  très élevé obtenu pour le Sr avec les nanotubes de titanate est à prendre avec précaution car réalisé dans un effluent très simplifié : pas de cations compétiteurs ; forte concentration en  $\text{Sr}^{2+}$  (50 mg/L) et pH 10 élevé (précipitation possible du strontium sous formes de carbonates pouvant fausser les résultats lorsque les essais sont réalisés en présence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique). L'oxyde mixte de  $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$  présente lui aussi un coefficient de distribution très élevé pour le  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\approx 10^7$  mL/g) mais encore une fois le milieu simulé est très simple et les conditions très favorables à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ . Il ressort de ce tableau les nombreuses difficultés de comparaison des sorbants par l'intermédiaire de l'analyse des  $K_d$ , qui varient significativement d'une étude à l'autre et qui dépend fortement du sorbant (sa nature, sa structure, sa voie de synthèse), d'une part, et de l'effluent (sa composition, sa complexité, son pH) d'autre part, mais également du temps de contact notamment nécessaire pour être à l'équilibre.

Tableau 3 : Récapitulatif des coefficients de distribution vis-à-vis du Sr<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup> des principaux échangeurs d'ions minéraux

Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
Zéolithes (aluminosilicates) - Structure 3D					
Chabazite	CHA	T= 25 °C ; C <sub>a</sub> = 10 g/L ; pH <sub>i</sub> = 7; [ <sup>133</sup> Cs] <sub>i</sub> = 0,12 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,0119 M	nq	4.770	[40]
		Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.100	[43]
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	7.800	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	24.700	
	Ionsiv IE95 (UOP)	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	800	
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	7.100	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	11.300	
	AW500 (Pastilles - Aldrich) Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> •13H <sub>2</sub> O	C <sub>a</sub> = 0,2 g/L ; C <sub>M</sub> = ; pH = 11.2 [Na <sup>+</sup> ] = 6 mg/L; [Mg <sup>2+</sup> ] = 5.25 mg/L; [Ca <sup>2+</sup> ] = 29.1 mg/L ; [Ba <sup>2+</sup> ] = 0.002 mg/L; [Sr <sup>2+</sup> ] = 0.13 mg/L	nq	43.700	[41]
IE-96 (Poudre - UOP) Si/Al=2		nq	23.300		
Herschelite (KURION) K <sub>2</sub> NaCa <sub>0,5</sub> (Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> )•12 H <sub>2</sub> O	C <sub>a</sub> = 10 g/L ; C <sub>M</sub> = 2 mg/L ; t = 3 jours	nq	≈100 000	[20]	
CHA-Na (Si/Al = 2,05)	C <sub>a</sub> = 5 g/L ; t = 5 heures C <sub>M</sub> = 1 mg/L ; pH = libre ; [Na <sup>+</sup> ] = 125 mg/L; [Ca <sup>2+</sup> ] = 25 mg/L; [Mg <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L; [K <sup>+</sup> ] = 5 mg/L.	≈ 177 800	≈ 56 200	[89]	
Mordenite	MOR	T= 25 °C ; C <sub>a</sub> = 10 g/L ; pH <sub>i</sub> = 7; [ <sup>133</sup> Cs] <sub>i</sub> = 0,12 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,0119 M	nq	4.150	[40]
		Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.800	[43]
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	4.300	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	165.000	
	MOR-Na CEC = 1,76 meq/g	T= 25 °C ; C <sub>a</sub> = 10 g/L ; pH <sub>i</sub> = 7; [ <sup>133</sup> Cs] <sub>i</sub> = 0,12 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,0119 M C <sub>a</sub> = 16,66 g/L ; C <sub>M</sub> = 10 mg/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ]	nq	4650	[40]
		2000 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 76 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 65 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 7 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	>74940 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 833 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 2094 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 112 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	[90]	
MOR-Na	C <sub>a</sub> = 5 g/L ; t = 5 heures C <sub>M</sub> = 1 mg/L ; pH = libre ; [Na <sup>+</sup> ] = 125 mg/L; [Ca <sup>2+</sup> ] = 25 mg/L; [Mg <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L; [K <sup>+</sup> ] = 5 mg/L.	≈ 1 000 (Si/Al=6,53) ≈ 500 (Si/Al=9,19)	≈ 100 000 (Si/Al=6,53) ≈ 100 000 (Si/Al=9,19)	[89]	
Erionite	ERI	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.800	[43]
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	11.200	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	29.500	

Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
Phillipsi	PHI	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.800	[43]
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	9.800	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	34.500	
Clinoptilolite	HEU	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.100	[41]
		[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	4.400	
		[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	16.000	
		C <sub>a</sub> = g/L ; C <sub>M</sub> = ; pH = 11.2 [Na <sup>+</sup> ] = 6 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 5.25 mg/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 29.1 mg/L ; [Ba <sup>2+</sup> ] = 0.002 mg/L ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 0.13 mg/L	nq	16.400	[41]
		T = 25 °C ; C <sub>a</sub> = 10 g/L ; pH <sub>i</sub> = 7 ; [ <sup>133</sup> Cs] <sub>i</sub> = 0,12 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,0119 M	nq	2.040	[40]
Lind type A	LTA-Na CEC = 5,56 meq/g	C <sub>a</sub> = 16.66 g/L ; C <sub>M</sub> = 10 mg/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ]	>59940 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) >59940 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) >59940 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) >59940 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	645 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 30 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 320 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 22 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	[90]
		C <sub>a</sub> = 5 g/L ; t = 5 heures C <sub>M</sub> = 1 mg/L ; pH = libre [Na <sup>+</sup> ] = 125 mg/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 25 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L ; [K <sup>+</sup> ] = 5 mg/L.	≈ <b>398 000 (Si/Al=1,00)</b> ≈ <b>100 000 (Si/Al=1,38)</b> ≈ 31 600 (Si/Al=1,58)	≈ 6 300 (Si/Al=1,00) ≈ 39 800 (Si/Al=1,38) ≈ <b>100 000 (Si/Al=1,58)</b>	[89]
Faujasite	X-FAU-Na (Si/Al ≤ 3) CEC = 4,40 meq/g	C <sub>a</sub> = 16.66 g/L ; C <sub>M</sub> = 10 mg/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ]	>59940 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 45395 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) >59940 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) >59940 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	657 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 30 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 116 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 4 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	[90]
		C <sub>a</sub> = 5 g/L ; t = 5 heures C <sub>M</sub> = 1 mg/L ; pH = libre [Na <sup>+</sup> ] = 125 mg/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 25 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L ; [K <sup>+</sup> ] = 5 mg/L.	≈ <b>100 000 (Si/Al=1,00)</b> ≈ <b>177 800 (Si/Al=1,27)</b> ≈ 10 000 (Si/Al=2,61)	≈ 1 500 (Si/Al=1,00) ≈ 2 500 (Si/Al=1,27) ≈ 3 100 (Si/Al=2,61)	[89]
	Y-FAU-Na (Si/Al > 3) CEC = 2,40 meq/g	C <sub>a</sub> = 16.66 g/L ; C <sub>M</sub> = 10 mg/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ]	3581 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 78([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 2254 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 4 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	663 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 37 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 141 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 7 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	[90]
		C <sub>a</sub> = 5 g/L ; t = 5 heures C <sub>M</sub> = 1 mg/L ; pH = libre [Na <sup>+</sup> ] = 125 mg/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 25 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L ; [K <sup>+</sup> ] = 5 mg/L.	≈ 3 200 (Si/Al=4,17)	≈ 2 500 (Si/Al=4,17)	[89]
MFI (Si/Al = 11,1)		MFI ≈ 1 000	MFI ≈ 10 000		
BEA (Si/Al = 12)		BEA ≈ 1 000	BEA ≈ 4 000		
Gismondine GIS-Na CEC = 4,29 meq/g		GIS ≈ 31 600 (Si/Al=1,73)	GIS ≈ 25 100 (Si/Al=1,73)		

Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
Gismondine GIS-Na		C <sub>a</sub> = 16,66 g/L ; C <sub>M</sub> = 10 mg/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ]	15404 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 254 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) >59940 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 136 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	1796 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 111 ([Na <sup>+</sup> ] = 0,5 M) 340 ([K <sup>+</sup> ] = 0,05 M) 2 ([K <sup>+</sup> ] = 0,5 M)	[90]
Minéraux argileux (aluminosilicates) - Structure lamellaires					
Illite	Illite CEC = 0,30 meq/g	C <sub>a</sub> = 1g/L ; [ <sup>137</sup> Cs] = 1 MBq/L = 6,8 x 10 <sup>-9</sup> M ; [Cl <sup>-</sup> ] = 0,02 M ; pH libre ; t = 24 h	nq	4350 ± 90 (argile saturé au K <sup>+</sup> ) 33700 ± 800 (argile saturé au Na <sup>+</sup> ) 24400 ± 6000 (argile saturé au Ca <sup>2+</sup> )	[91]
	Illite (au Ca <sup>2+</sup> )	C <sub>a</sub> = 1g/L ; C <sub>m</sub> = 5 MBq/L ; pH libre ; t = 24 h	954 ± 30	1,55 ± 0,07 x 10 <sup>5</sup>	[92]
Kaolinite		C <sub>a</sub> = 1g/L ; C <sub>m</sub> = 1 MBq/L ; pH libre ; t = 24 h	1015 ± 38	3287 ± 157	
Montmorillonite	Montmorillonite CEC = 0,94 meq/g	C <sub>a</sub> = 1g/L ; [ <sup>137</sup> Cs] = 1 MBq/L = 6,8 x 10 <sup>-9</sup> M ; [Cl <sup>-</sup> ] = 0,02 M ; pH libre ; t = 24 h	nq	713 ± 6 (argile saturé au K <sup>+</sup> ) 2636 ± 31 (argile saturé au Na <sup>+</sup> ) 1405 ± 15 (argile saturé au Ca <sup>2+</sup> )	
	Montmorillonite (au Ca <sup>2+</sup> )	C <sub>a</sub> = 1g/L ; C <sub>m</sub> = 1 MBq/L ; pH libre ; t = 24 h	1118 ± 52(	4514 ± 430	[91]
	Montmorillonite	C <sub>a</sub> = 0,2 g/L ; C <sub>M</sub> = ; pH = 11.2	nq	1.880	[41]
	Montmorillonite-Al	[Na <sup>+</sup> ] = 6 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 5,25 mg/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 29,1 mg/L ;	nq	<b>115.000</b>	
Montmorillonite-Zr	[Ba <sup>2+</sup> ] = 0.002 mg/L ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 0.13 mg/L	nq	<b>&gt;850.000</b>		
Titanates – Amorphe					
Sr-Treat (Granules de 0,3 à 0,85 mm - FORTUM)		C <sub>a</sub> = 1 g/L ; pH= libre ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 3,4210 <sup>-8</sup> M ; [Na <sup>+</sup> ] = 5 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,12 M ; [Rb <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Cs <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Al <sup>3+</sup> ] = 0,43 M ; [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,23 ; [F <sup>-</sup> ] = 0,089 M ; [OH <sup>-</sup> ] = 3,4 M [NOx] = 2 M ; [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,15 M ; [PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,025 M	<b>121.400</b>	nq	[47]
Titanates - Structure 3D					
Monosodium Titanate		C <sub>a</sub> = 1 g/L ; pH= libre ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 3,4210 <sup>-8</sup> M ; [Na <sup>+</sup> ] = 5 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,12 M ; [Rb <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Cs <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Al <sup>3+</sup> ] = 0,43 M ; [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,23 ; [F <sup>-</sup> ] = 0,089 M ; [OH <sup>-</sup> ] = 3,4 M [NOx] = 2 M ; [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,15 M ; [PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,025 M	82.380	nq	[47]
NaFeTiO		C <sub>a</sub> = 5 g/L ; pH = 8,2 ; T = 25 °C ; C <sub>M</sub> = 200 mg/L ; [NaNO <sub>3</sub> ] = 0,1 M	<b>139.215</b>	7260	[93]
K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>		C <sub>a</sub> = 0,5 g/L ; [Na <sup>+</sup> ] = 10 g/L ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 10 mg/L ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 1 mg/L [Sr <sup>2+</sup> ] = 1 mg/L ; pH ≥ 4 ; T = 25 °C	1200	nq	[94]



Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref	
Titanate lamellaires						
Nonatitanate de sodium	Nonatitanate de sodium Poudre Na <sub>4</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> •xH <sub>2</sub> O CEC = 4,74 meq/g	C <sub>a</sub> = 1g/L ; [SrCl <sub>2</sub> ] = 0,001 M ; pH libre ; t = 3 jours	10.000 ± 1000	nq	[48]	
		C <sub>a</sub> = 1 g/L ; pH= libre ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 3,4210 <sup>-8</sup> M ; [Na <sup>+</sup> ] = 5 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,12 M ; [Rb <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Cs <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Al <sup>3+</sup> ] = 0,43 M ; [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,23 ; [F <sup>-</sup> ] = 0,089 M ; [OH <sup>-</sup> ] = 3,4 M [NOx] = 2 M ; [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,15 M ; [PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,025 M	<b>318.550</b>	nq	[47]	
		C <sub>a</sub> 0,01 g/mL ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; pH = 6	56.000	1.600	[62]	
	Nano-tubes CEC = 1,17 meq/g	C <sub>a</sub> = 1g/L ; C <sub>Sr2+</sub> = 50 mg/L ; pH = 10 ; t = 4 h ; T = 45 °C	<b>1.000.000</b>	nq	[50]	
		C <sub>a</sub> = 2,22 g/L ; [Na <sup>+</sup> ] ou [K <sup>+</sup> ] = 0,001 M ; pH libre ; [Cs <sup>+</sup> ] ?	nq	10.000 ± 100 (Na <sup>+</sup> ) 5.011 ± 100 (K <sup>+</sup> )	[49]	
	Nano-fils CEC = 0,94 meq/g	nq	4.216 ± 100 (Na <sup>+</sup> ) 3.162 ± 100 (K <sup>+</sup> )			
	Nano-fibres CEC = 0,79 meq/g	nq	1.778 ± 100 (Na <sup>+</sup> ) 1.584 ± 100 (K <sup>+</sup> )			
	Nano-rubans CEC = 1,02 meq/g	nq	2.511 ± 100 (Na <sup>+</sup> ) 1.995 ± 100 (K <sup>+</sup> )			
	Silicotitanates - Structure 3D					
	CST-Na (ou TAM-5) Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> )•2H <sub>2</sub> O	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	<b>&gt;100.000</b>	<b>&gt;100.000</b>	[95, 96]	
t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M		19.000	6.000			
Nb25-CST-Na (substitué au Nb) Na <sub>1.5</sub> (Ti <sub>1.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> )•2H <sub>2</sub> O	t = 1 jour ; C <sub>a</sub> = 10 g/L ; T ambiante ; [ <sup>137</sup> Cs] = 204 Bq/mL ; [ <sup>90</sup> Sr] = 37 Bq/mL ; pH = 9	25.642	35.490	[97]		
Zorite Na <sub>6</sub> Ti <sub>5</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> •10H <sub>2</sub> O	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	55.000	28.700	[95]		
	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M	188	125			
ETS-4 M <sub>6</sub> Ti <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>25</sub> (M = Na <sup>+</sup> ou K <sup>+</sup> )	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	<b>&gt;100.000</b>	7.830			
	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M	565	nq			
ETS-10 M <sub>2</sub> TiSi <sub>5</sub> O <sub>13</sub> (M = Na <sup>+</sup> ou K <sup>+</sup> )	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	2.050	1.450			
	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M	13	23			
Silicotitanates - Structure lamellaires						
Natisite	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	808	120	[95]		
JDF-L1	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	260	880			
	t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M	nq	17			

Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
AM-4		t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M	66.000	12	[95]
		t = 4 jours ; C <sub>a</sub> = 5 g/L ; C <sub>M</sub> = 0,001 M ; C <sub>Na+</sub> = 1 M	2.700	nq	
Les hexacyanoferrate (HCF)					
CsTreat (FORTUM granules 0,25 à 0,85 mm) K <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub>		[Na <sup>+</sup> ] 5,0 M	nq	<b>1.500.000<sup>a</sup></b>	[98]
HCF de cuivre		C <sub>a</sub> = 5 g/L ; [CsNO <sub>3</sub> ] = 0,0001 M ; [NaNO <sub>3</sub> ] = 1 M ; T = 25 °C ; t = 2-4 jours	nq	≈ 70.000	[99, 100]
HCF de cobalt			nq	≈ <b>150.000 à 200.000</b>	
HCF de nickel			nq	≈ <b>120.000 à 800.000</b>	
HCF de zinc			nq	≈ 1.000	
Bleu de Prusse		C <sub>a</sub> = 0.2 g/L ; [Cs <sup>+</sup> ] = 0.5 mg/L ; t = 2 heures ; [NaHCO <sub>3</sub> ] = 0,2 M ; pH =8.6	nq	≈ 73.000	[101]
FC-Cu-EDA-SAMMS (HCF de Cu sur silicate mésoporeux)		C <sub>a</sub> = 0.2 g/L ; [Cs <sup>+</sup> ] = 0.5 mg/L ; t = 2 heures ; [NaHCO <sub>3</sub> ] = 0,2 M ; pH =8.6	nq	≈ <b>230.000</b>	
HCF de Ni et K sur une matrice de chabazite		C <sub>a</sub> = 1g/L ; t = 7 jours, T = 25 °C	≈10.000 ([Na <sup>+</sup> ]=0.001 M) ≈2.400 ([Na <sup>+</sup> ]=0.01 M) ≈110 ([Na <sup>+</sup> ]=0.1 M)	≈10.000 ([Na <sup>+</sup> ]=0.001 M) ≈72.000 ([Na <sup>+</sup> ]=0.01 M) ≈15.000 ([Na <sup>+</sup> ]=0.1 M)	[102-104]
Sorbmatech-Cs (HCF de Cu et K sur grains de silice mésoporeux) K <sub>1.16</sub> Cu <sub>1.42</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , 59SiO <sub>2</sub> CEC = 0,295 meq/g		C <sub>a</sub> = 1 g/L ; t = 4 jours ; T = 25 °C ; pH = 7 ; [Cs <sup>+</sup> ] = 0.1 M	nq	≈ 8.000	[21]
Thermoxid 35 (billes ϕ = 630 μm) K <sub>1.34</sub> Ni <sub>0.33</sub> [NiFe(CN) <sub>6</sub> ] CEC = 1,12 meq/g		C <sub>a</sub> = 1 g/L ; t = 4 jours ; T = 25 °C ; pH = 7 ; [Cs <sup>+</sup> ] = 0.001 M	nq	≈ <b>1.000.000</b>	
Oxydes métalliques					
Oxyde de	Oxyde de manganèse	C <sub>a</sub> = 1 g/L ; pH= libre ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 3,4210 <sup>-8</sup> M ; [Na <sup>+</sup> ] = 5 M ; [K <sup>+</sup> ] = 0,12 M ; [Rb <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Cs <sup>+</sup> ] = 5x10 <sup>-5</sup> M ; [Al <sup>3+</sup> ] =0,43 M ; [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,23 ; [F <sup>-</sup> ] = 0,089 M ; [OH <sup>-</sup> ] = 3,4 M [NOx] = 2 M ; [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,15 M ; [PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,025 M	13.260	nq	[47]
	Lamellaire (type Birnessite)	C <sub>a</sub> = 0,2 g/L ; [HNO <sub>3</sub> ] = 0,1 M ; t = 1-2 jours	BRI-Na : 20	BRI-Na : 67.250	[74]
	Lamellaire (type Buserite)	C <sub>a</sub> = 0,2 g/L ; [HNO <sub>3</sub> ] = 0,1 M ; t = 1-2 jours	BUS-Mg : 11 BUS-Ca : 5	BUS-Mg : 9.610 BUS-Ca : 19.400	

Sorbant		Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
Oxyde de manganèse	Structure 3D (type Todorokite)	C <sub>a</sub> = 0,2 g/L ; [HNO <sub>3</sub> ] = 0,1 M ; t = 1-2 jours	TOD-Mg : 11.100 TOD-HMg : 13 TOD-Ca : 29 TOD-HCa : 21	TOD-Mg : 38 TOD-HMg : 5.260 <b>TOD-Ca : 240.200</b> <b>TOD-HCa : 139.500</b>	[74]
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	t = 40 heures ; C <sub>a</sub> = 0,25 g/L ; C <sub>M</sub> = 0.00005 M ; pH = 4	≈ <b>1.000.000</b>	nq	[105]
	Oxyde mixte Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SnO <sub>2</sub>		≈ <b>10.000.000</b>	nq	
SnO <sub>2</sub>	≈ 200		nq		
Oxyde de nickel	C <sub>a</sub> = 6,66 g/L ; t = 1 jour ; T = 25 °C ;	NiO : 4.896 NiO-TiO <sub>2</sub> : 39.988 TiO <sub>2</sub> : 25	NiO : 4 NiO-TiO <sub>2</sub> : 3.511 TiO <sub>2</sub> : nq	[77]	
Oxydes métalliques mixtes hydratés de Sb, Nb, Si, Ti et W	C <sub>a</sub> = 10 à 0,25 g/L ; t = 1 à 3 jours ; [HNO <sub>3</sub> ] = 1 M	<b>SbSi : 178.000</b> NbSi : 4 <b>SbSiNb : 358.000</b> <b>SbTiW : 99.400</b> NbTiW : 16 TiW : 175 SbW : 150 SbTiNb : 150	SbSi : 4.200 NbSi : 44.000 SbSiNb : 8.200 SbTiW : 870 NbTiW : 4.850 TiW : 19.700 SbW : 6.100 SbTiNb : 340	[106]	
<b>Zirconophosphate</b>					
Zirconium de phosphate	C <sub>a</sub> = 1 g/L ; t = 4 heures ; T = 25 °C ; [Cs <sup>+</sup> ] ≈ 0.0001 M	nq	≥1.000	[80]	
α-ZrP (Zr(HPO <sub>4</sub> )•H <sub>2</sub> O) structure lamellaire	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	nq	[43]	
	[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	3.400		
	[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.300		
γ-ZrP (Zr(HPO <sub>4</sub> )•2H <sub>2</sub> O) structure lamellaire	Effluent de Three Mile Island ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	1.800	[43]	
	[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,04 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	16.000		
	[CaCl <sub>2</sub> ] = 0,01 M ; t = 10 jours ; C <sub>a</sub> = ?	nq	27.700		

Sorbant	Conditions opératoires	Kd Sr <sup>2+</sup> (mL/g)	Kd Cs <sup>+</sup> (mL/g)	Ref
Ammonium molybdophosphate sur polyacrylonitrile (composite)				
AMP– PAN	C <sub>a</sub> = 20 g/L ; t = 1 jour ; [CsCl] = 1x10 <sup>-6</sup> M ; [HNO <sub>3</sub> ] = 1 M ; [NaNO <sub>3</sub> ] = 1 M	nq	34.900	[84]
	C <sub>a</sub> = 1 g/L ; C <sub>M</sub> = 0.0001 M ; t = 30 min ; T = 25 °C	nq	3.055	[85]
AMP 70 % – PAN 30%	C <sub>a</sub> = 33,33 g/L (kd <sub>Sr</sub> ) ; C <sub>a</sub> = 13,33 g/L (Kd <sub>Cs</sub> ) ; C <sub>M</sub> = 0,01 M ; t = 5 heures ; T = 50 °C ; pH = libre	≈10	≈500	[83]
AMP– PAN Nanofibres	C <sub>a</sub> = 1 g/L ; C <sub>M</sub> = 100 mg/L ; pH = 5	≈10	1.093	[87]

Avec : C<sub>a</sub> : concentration en sorbant (g/L) ; C<sub>M</sub> : concentration en cations cible (Sr<sup>2+</sup> ou Cs<sup>+</sup>) ; t : le temps de contact ; T : la température de travail ;  
nq = non quantifié ; a : valeur en K<sub>s</sub> (Cs/Na)

b. Echangeurs d'ions minéraux mis en œuvre à l'échelle industrielle.

La plupart des matériaux développés et étudiés en termes de propriétés de sorption de radionucléides en solution, à l'échelle du laboratoire, ne sont pas matures pour une utilisation à l'échelle industrielle. Notamment, de nombreux matériaux sont obtenus sous formes de poudres (première étape nécessaire pour maîtriser la structure et les propriétés intrinsèques du matériau) et ne sont pas formulés pour être utilisés dans un procédé de traitement notamment en colonne garnie. Des échangeurs mis en forme, généralement sous formes de billes ou de granulés millimétriques obtenus par broyage de roches naturelles ou granulation de poudres avec un liant, sont alors commercialisés (Figure 10) pour être mis en œuvre à plus large échelle. Ces matériaux granulés présentent souvent des limitations diffusionnelles importantes liées à leur faible porosité, limitant l'accès aux sites actifs pour l'échange d'ions.



Figure 10 : Principaux échangeurs ioniques commerciaux, pour la sorption du  $Cs^+$  et du  $Sr^{2+}$  [107]

La suite de ce paragraphe sera dédiée à la description plus détaillée des échangeurs d'ions minéraux commerciaux (caractéristiques structurales et propriétés de sorption) et à leur mise en œuvre industrielle pour la décontamination d'effluents radioactifs.

i. Les Hexacyanoferrates

Définition et structure

Les hexacyanoferrates (HCF) sont des composés cristallins organométalliques de la famille des Analogues de Bleu de Prusse (APB), qui possèdent une très grande affinité pour le césium. Leur formule générale est  $A_kM_n[Fe(CN)_6]_j \cdot mH_2O$ , où A est un cation de métal alcalin et M un ion de métal de transition.

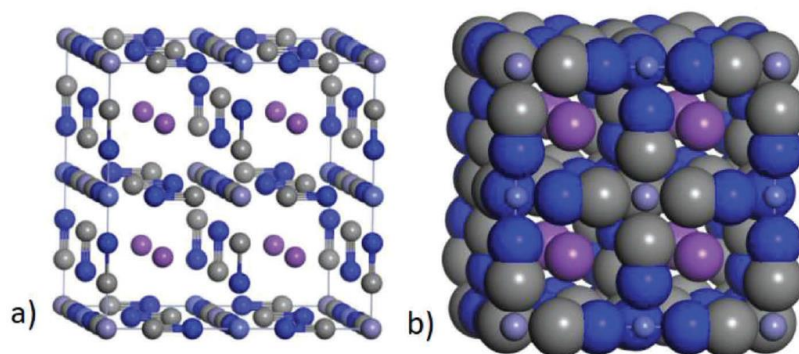


Figure 11 : Cellule unitaire optimisée de  $K_2CoFe(CN)_6$  (a) et la même cellule représentée avec les sphères de van der Waals des atomes, montrant l'encombrement des canaux et l'accessibilité aux ions  $K^+$  échangeables (b)[15].

Le plus ancien hexacyanoferrate de métal de transition connu est le bleu de Prusse  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , utilisé comme pigment. Les produits à base d'hexacyanoferrate utilisés comme sorbants du césium sont généralement des composés mixtes de métaux alcalins et de métaux de transition Co, Ni, Zn, Cu ( $M^{2+}$ ). Ces matériaux sont relativement simples à synthétiser. En effet, le mélange d'une solution de  $M^{2+}(NO_3)_2$  et de  $K_4Fe(CN)_6$  entraîne la formation d'un précipité du type  $K_2MFe(CN)_6$  (formule pour le produit stœchiométrique, la fraction de K peut varier). Le produit est une dispersion colloïdale, une mise en forme spécifique est nécessaire pour son utilisation dans un procédé en colonne. Dans ce composé, la sorption du césium intervient par échange d'ions avec le potassium [7, 15].

#### Commercialisation et mise en œuvre industrielle

Le CsTreat<sup>®</sup>, est un produit à base d'hexacyanoferrate de cobalt et de potassium (de formule  $K_2CoFe(CN)_6$ ) fabriqué par FORTUM (Finlande) sous forme de granules de diamètres compris entre 0,25 et 0,85 mm [98, 108]. Le fournisseur ne donne aucune information sur la présence d'un éventuel liant. C'est le premier sorbant commercial fabriqué à l'échelle industrielle pour la décontamination des effluents [109, 110]. Il a été utilisé pour la première fois dans un procédé en colonne en 1991 sur la centrale nucléaire de Loviisa, en Finlande, pour traiter plus de 1000 m<sup>3</sup> de concentrats issus d'évaporateurs ( $Na^+ \approx 2$  à 3 mol/L et  $K^+ \approx 0,05$  à 0,3 mol/L), avec une capacité de traitement très élevée (11 m<sup>3</sup>/kg) et un excellent facteur de décontamination de 1000 [98]. À partir de 1991, le CsTreat<sup>®</sup> a été utilisé dans plusieurs centrales nucléaires : par exemple, pour l'élimination du <sup>137</sup>Cs du liquide de refroidissement lors de l'assainissement du réacteur rapide de Dounreay au Royaume-Uni [15, 111] et lors de l'accident de Fukushima Daiichi également pour la décontamination du césium.

D'autres sorbants granulaires à base d'hexacyanoferrates ont été commercialisés, tel que le Termoxid 35 (T35) et le Sorbmatech<sup>®</sup>Cs.

Le T35 est un sorbant minéral commercial de forme sphérique et de taille moyenne de 630  $\mu\text{m}$ . Ce sorbant est composé d'un ferrocyanure mixte K/Ni ( $\text{K}_{1.34}\text{Ni}_{0.66}[\text{NiFe}(\text{CN})_6]$ ) [21]) imprégné sur une matrice  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  ( $\text{CEC}_{\text{théo}} = 1,12$  [21]). Il a été développé dans le but de disposer d'un matériau minéral, sélectif du césium, et capable de résister aux variations de pH des effluents radioactifs et contenant de fortes concentrations en sels. Le T35 est obtenu par une voie sol-gel ce qui lui confère une très bonne résistance mécanique [112]. Des études datant des années 90 [112, 113] ont montré que ce matériau mis en œuvre dans un procédé en colonne donne une valeur élevée de  $\text{FD} \approx 800$  ainsi que des coefficients de distribution proches de  $10^6$  mL/g pour le césium. Cependant des études plus récentes, menées lors de la thèse de Caroline Michel [21], ont montré que ce matériau présente une cinétique d'échange d'ions lente ( $t_{\text{eq}} \approx 5$  jours).

Un autre sorbant à base d'hexacyanoferrate, le Sorbmatech<sup>®</sup>Cs, a été développé par le laboratoire LPSD du CEA à Marcoule en collaboration avec CTI-ALSYs et Orano pour sa production et sa commercialisation. Ce matériau fait actuellement l'objet de tests sur des chantiers A&D du CEA et d'Orano. Il s'agit d'un matériau hybride de formule brute  $\text{KCu}_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 59\text{SiO}_2$  composé de nanoparticules de ferrocyanure mixte potassium/cuivre imprégnées sur une matrice silice poreuse de granulométrie 100  $\mu\text{m}$  (utilisation en réacteur agité) ou 300-500  $\mu\text{m}$  (utilisation en colonne). Bien qu'il présente une capacité de sorption du  $\text{Cs}^+$  ( $\text{CEC}_{\text{théo}} \approx 0.30$  mEq/g) inférieure à celle du T35, sa cinétique rapide ( $t_{\text{eq}} = 1$  h) [21] et sa bonne sélectivité vis-à-vis du  $\text{Cs}^+$  ( $K_d = 20\,000$  mL/g) [114] font de lui un sorbant parfaitement adapté à un procédé de traitement du  $\text{Cs}^+$  en colonne comme le traduit les courbes de percés obtenues avec ce matériau à des débits d'effluents élevés (Figure 12) [114].

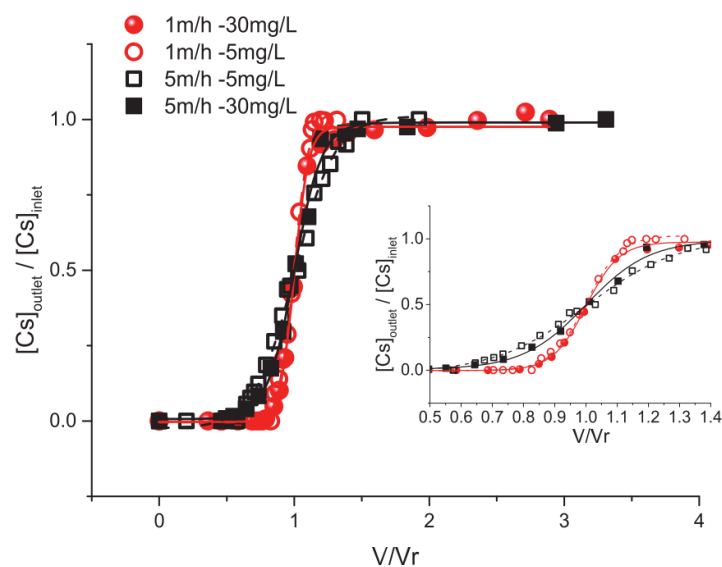


Figure 12 : Comparaison des courbes de percée du Sorbmatech à des vitesses de Darcy de 1 et 5 m/h et des concentrations de  $\text{Cs}^+$  en entrée de 5 et 30 mg/L.

## ii. Les zéolithes aluminosilicatées

### Définition et structure

Le terme zéolithe définit une famille d'aluminosilicates cristallins hydratés issus de terres alcalines naturellement présentes dans la croûte terrestre ou obtenues par voie de synthèse. A ce jour, plus de 240 structures zéolitiques sont répertoriées par l'*International Zeolites Association* dont environ 20 % sont naturelles [115]. Leurs structures tridimensionnelles sont, pour la plupart des zéolithes, le résultat d'arrangements dans l'espace de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , liés par des atomes d'oxygène pontants, délimitant des canaux et/ou des cages de faibles tailles (nano-pores) (Figure 13).

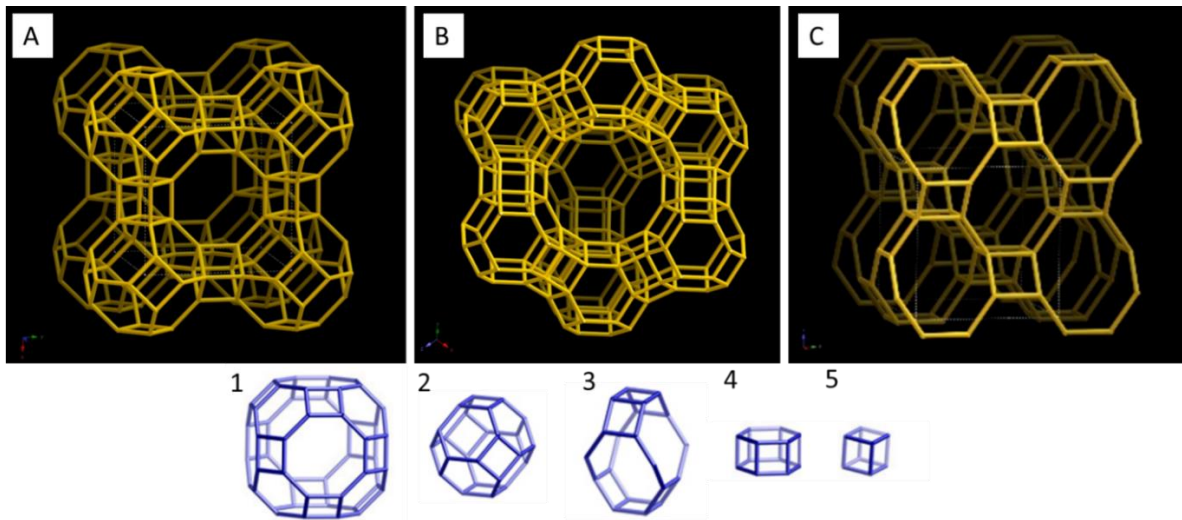


Figure 13: A : Structure LTA vue selon [100] ; B : Structure FAU vue selon [111] ; C : Structure GIS vue selon [100] ; 1 : Cage  $\alpha$  ; 2 : Cage  $\beta$  ; 3 : Cages gis ; 4 : Cage prisme hexagonale ; 5 : cage cubique [9].

La formule générale d'une zéolithe est  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , où M est un cation de valence n,  $y/x$  est le rapport Si sur Al et m est le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Les cations M sont dits extra-charpentes, ils viennent compenser le défaut de charge créé par la présence de  $\text{Al}^{3+}$  dans la structure. Ces cations sont mobiles et échangeables avec des cations en solution [116]. En outre, étant donné que le remplacement des  $\text{Si}^{4+}$  par des  $\text{Al}^{3+}$  dans la structure crée la charge du solide, la capacité d'échange d'ions des zéolithes est proportionnelle à la quantité d'aluminium dans le réseau. Les zéolithes aux ratios Si/Al faibles ont une capacité plus élevée. Dans une zéolithe LTA (Si/Al = 1), la capacité d'échange cationique théorique est de 5,3 meq/g. Inversement, une zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 20 de formule brute  $\text{Si}_{91,43}\text{Al}_{4,57}\text{O}_{192}\text{Na}_{4,57}$ ) présente une CEC théorique de seulement 0,78 meq/g [117].

### Facteurs influençant la sélectivité

Le premier facteur affectant la sélectivité vis-à-vis des ions dans les zéolithes est lié aux dimensions des nano-pores (tamisage moléculaire). En général, la taille des canaux/cavités affecte la sélectivité à



la manière d'un tamis à ions (les ions de tailles supérieures au canal/cavité sont exclus). Seuls les ions et les molécules qui entrent dans les canaux/cavités peuvent être échangés.

La sélectivité peut toutefois être impactée par la déshydratation des cations lors de la diffusion du cation dans le canal. En effet, la taille des ions non hydratés évolue de manière opposée à celle des ions hydratés, c'est-à-dire que leur taille augmente avec le numéro atomique. L'élimination des molécules d'eau d'hydratation des cations dans la zéolithe n'est possible que lorsque la charge de la structure de la zéolithe est suffisamment élevée. Cette charge dépend du rapport Si/Al. Un ratio Si/Al faible s'accompagne d'une charge élevée. Dans les zéolithes naturelles, le rapport Si/Al varie généralement entre 1 et 6. Dans les zéolithes synthétiques, le rapport peut être beaucoup plus élevé (20 dans le cas de la zéolithe ZSM-5 jusqu'à l'infini pour une silicalite S-1). De même, les zéolithes avec un rapport Si/Al élevé (faible charge de la structure) préfèrent les ions univalents (tels que  $\text{Cs}^+$ ), tandis que celles dont le rapport Si/Al est faible (charge de structure élevée) préfèrent les ions divalents (tels que  $\text{Sr}^{2+}$ ) [117, 118].

#### Commercialisation et mise en œuvre industrielle

Parmi les échangeurs d'ions minéraux, les zéolithes aluminosilicates ont attiré l'attention des industriels de par leur disponibilité à l'état naturel à un faible coût. Les zéolithes synthétiques, ne contenant pas de phases secondaires et d'impuretés, sont maintenant plus largement utilisées, les méthodes de synthèse par voie hydrothermale étant bien connues et maîtrisées, bon marché et donnant accès à une grande variété de structures cristallines aux compositions variables.

La société américaine UOP a notamment commercialisé une zéolithe LTA (Figure 13-A) ( $\text{Si/Al} = 1$ ) pour la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  (IONSIV A-51) et une zéolithe Chabazite (Figure 14) ( $\text{Si/Al} = 2$ ) pour la sorption du  $\text{Cs}^+$  (IONSIV IE95). Ces deux sorbants ont été mis en œuvre dans des procédés en colonnes afin de traiter les effluents produits sur la zone accidentelle de Three Mile Island, en Pennsylvanie (États-Unis).

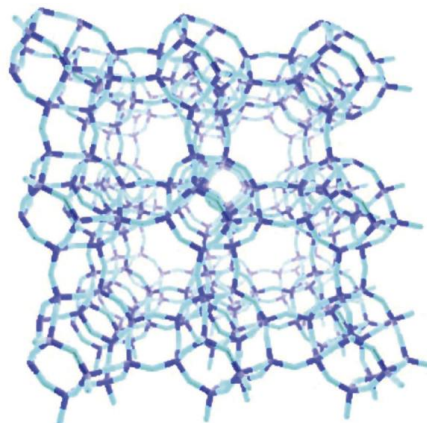


Figure 14 : Structure de la Herschelite :  $\text{K}_2\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  [15]

L'Herschelite utilisée par KURION, est un type spécifique de chabazite dont la formule est  $M_{2/z}Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$  (Figure 14). L'ion échangeable M est généralement  $Na^+$ ,  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$ . Cette Chabazite a un rapport Si/Al de 2 et une capacité théorique d'échange d'ions de 3,8 meq/g [15]. Une étude de Takeshi Tsukada et al. de 2014 a montré une bonne sélectivité de ce matériau vis-à-vis du  $Cs^+$  ( $Kd_{Cs} \approx 5 \times 10^4$  mL/g) [20]. Cette zéolithe a été mise en œuvre dans le procédé en colonne de Kurion pour la décontamination en césium des effluents de Fukushima Daiichi.

### iii. Les titanates et silicotitanates

Un grand nombre de titanates et silicotitanates a pu être obtenu par voie hydrothermale. Cette grande variété est due au fait que le titane peut adopter indifféremment les coordinences 6, 5 et 4 donnant lieu respectivement à des octaèdres, pentaèdres et tétraèdres. C'est l'enchaînement de ces polyèdres qui est à l'origine de structures complexes et différentes de celles observées dans les zéolites aluminosilicatées.

#### Définition et structure des titanates

Les titanates ou oxydes de titane hydratés sont des matériaux de formule théorique  $TiO_{2-x}(OH)_x \cdot nH_2O$ . Si un métal alcalin (tel que le sodium) est présent dans la synthèse, il est attaché au groupe hydroxyle M-OH pour des valeurs de pH supérieures au point isoélectrique ( $\approx$  pH 4). Les oxydes hydratés sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils adsorbent les anions en-dessous du point isoélectrique sur les sites hydroxyles protonés ( $M-OH_2^+$ ) et les cations au-dessus du point isoélectrique sur les sites hydroxyles dissociés ( $M-O^-$ ). Les cations sodium attachés aux groupes hydroxyles sont facilement échangeables avec des cations alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ ).

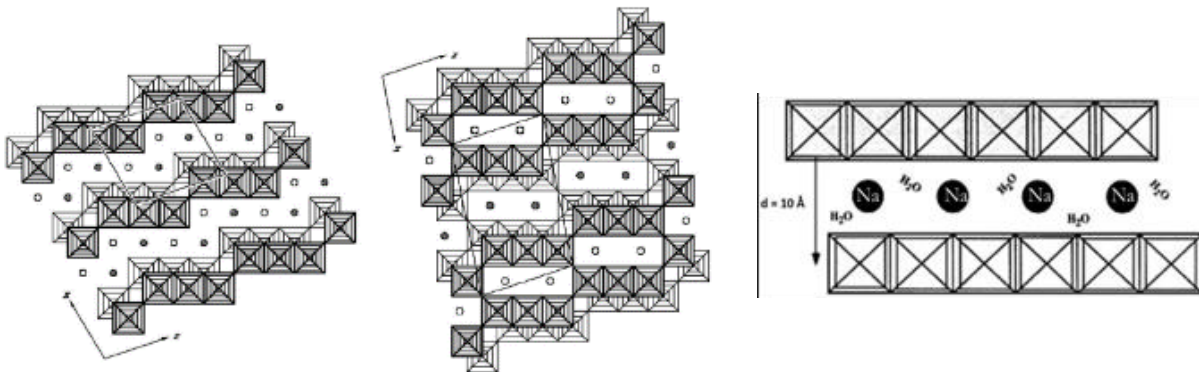


Figure 15 : Exemple de titanate lamellaire (à gauche) et a structure tridimensionnelle (au centre)[15]. Structure lamellaire supposée du nonatitanate de sodium, composée de feuillets d'octaèdres  $TiO_6$  et d'ions sodium hydratés mobiles dans l'espace inter-foliaire (à droite) [119]

Les oxydes de titane hydratés contenant des cations mobiles sodium sont typiquement appelés titanates de sodium. Il est possible d'obtenir des titanates de sodium cristallins par voie

hydrothermale, ces derniers peuvent être lamellaires (les feuillets pouvant également s'enrouler pour former des nano-tubes, nano-fils, nanofibres ou nano-rubans [49]) ou former un réseau de tunnels (Figure 15). Les titanates lamellaires ont la faculté de se dilater ou de se rétracter en fonction des cations présents sur les sites inter-lamellaires [46] ce qui les rend moins sélectifs.

Le titanate le plus couramment décrit est le nonatitanate de sodium, de formule théorique  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . C'est un matériau à structure 2D lamellaire constitué de couches d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ , décrit de manière peu précise dans la littérature à cause de sa faible cristallinité (Figure 15) [119]. Le titane possédant une charge « 4+ », il existe donc dans les couches d'octaèdres une sur-stœchiométrie en oxygène, induisant une charge négative en surface [46, 47]. Cette charge portée par les feuillets est alors compensée par le sodium de charge positive dans les espaces inter-feuillets induisant une capacité d'échange cationique élevée (4,54 meq/g) [46, 48].

#### Commercialisation et mise en œuvre industrielle des titanates

Le titanate de sodium SrTreat<sup>®</sup> a été développé en collaboration avec l'unité de radiochimie de l'université d'Helsinki et la société Fortum (Finlande). Il est constitué de titanate amorphe et fabriqué sous forme de granulés [120]. Ce produit est un échangeur d'ions très efficace pour l'élimination du <sup>90</sup>Sr dans des solutions alcalines de pH > 9. Ce sorbant est très sélectif vis à vis des alcalins mais son affinité est pratiquement identique pour le strontium et le calcium, qui est donc le principal interférant. Dans le cas d'un effluent exempt de calcium, un coefficient de distribution >100 000 mL/g a été mesuré pour le  $\text{Sr}^{2+}$ , même à des concentrations en  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  >1 mol/L [120]. Le SrTreat<sup>®</sup> a été utilisé pour la première fois à l'échelle industrielle en 1996 pour éliminer le <sup>90</sup>Sr des eaux de procédés de la flotte nucléaire civile russe à Murmansk. Un volume de 60 m<sup>3</sup> d'effluents contenant 0,4 g/L de sels a été purifié avec une seule colonne de 12 litres. La capacité de traitement était de 5700 L/kg tandis que le facteur de décontamination a atteint 7600 [121]. Le SrTreat<sup>®</sup> a ensuite été utilisé dans plusieurs centrales nucléaires, au Japon par le Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) [122] et sur l'installation ALPS de Fukushima Daiichi.

#### Définition et structure des silicotitanates

Les silicotitanates présentent principalement des structures de type lamellaires (Natisite, Fresnoite, AM-4 et JDF-L1) mais peuvent aussi former des réseaux 3D (CST ou Sitinakite, AM-3 ou Penkvilksite, Zorite, ETS-4, ETS-10) (Figure 16). Le titane se trouve en coordinence 6 dans la majorité des phases décrites dans la littérature. Concernant la décontamination des effluents contaminés en <sup>137</sup>Cs et <sup>90</sup>Sr, le matériau qui montre les meilleures sélectivités vis-à-vis du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$  est le silicotitanate cristallin (CST ou TAM-5). Le CST a une formule idéale  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et a été développé à l'Université A&M du Texas Sandia laboratoire.

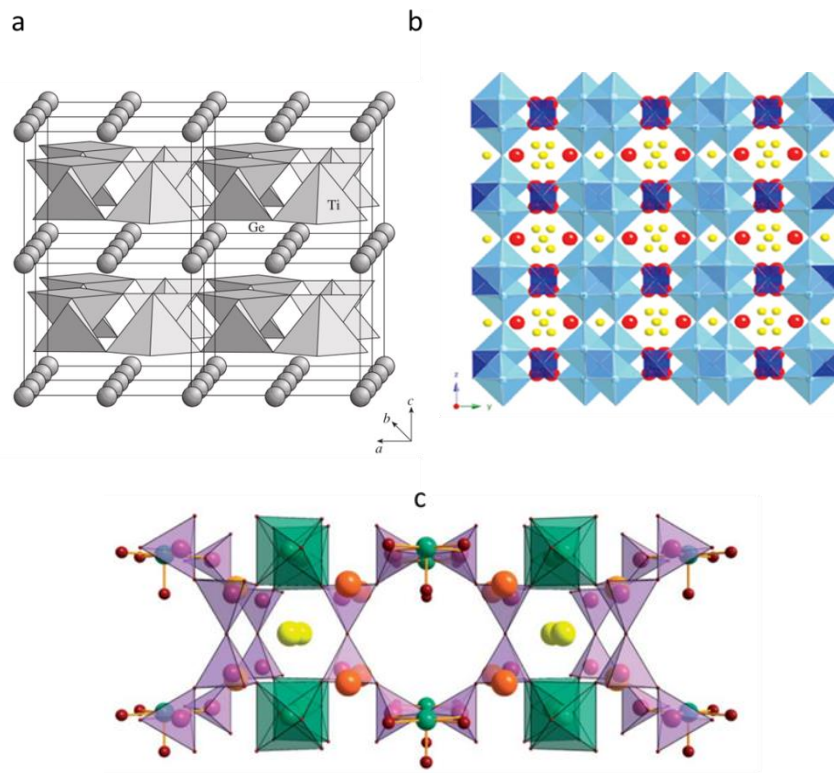


Figure 16 : Représentation (a) de la structure lamellaire de la natisite selon [010] [45], (b) de la structure 3D de la sitinakite des CST selon [100] [68], (c) de la structure de la cellule unitaire de Na-ETS-4 [73].

Le silicotitanate cristallin (CST ou TAM-5) (Figure 16b) de structure Sitinakite, de formule théorique  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de capacité d'échange cationique théorique élevée (6.29 meq/g) a été synthétisé pour la première fois par voie hydrothermale en 1994 par Poojary D. M. et *al.* C'est un composé à maille quadratique qui présente la particularité de contenir autour d'un axe 42, des groupements de 4 octaèdres  $\text{TiO}_6$  associés par mise en commun d'arêtes. Ces groupements sont liés entre eux selon l'axe [001] par la mise en commun de sommets et par l'intermédiaire de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans les autres directions. Chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  relie ainsi 2 groupements  $\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  en mettant en commun 2 sommets avec chacun d'eux. L'arrangement des tétraèdres et des octaèdres crée de larges tunnels parallèles à l'axe [001] et d'autres plus petits selon l'axe [100].

#### Commercialisation et mise en œuvre industrielle des silicotitanates

Un silicotitanate CST, initialement commercialisé sous le nom de IONSIV-IE911 puis IONSIV R9120, a été fabriqué par UOP (Etats-Unis) sous forme de granules à l'aide d'un liant à base d'hydroxyde de zirconium [123]. Le CST s'est avéré être un échangeur efficace des ions  $\text{Cs}^+$ , tolérant des concentrations assez élevées en ions  $\text{Na}^+$  ainsi qu'une alcalinité élevée dans le milieu. Le potassium, cependant, nuit fortement à la sorption du césium [96, 124]. En plus du césium, ce silicotitanate extrait également le strontium mais de façon moins sélective. Le coefficient de distribution du  $^{90}\text{Sr}$  dans une eau contenant

uniquement du strontium à l'état de traces est d'environ 24 000 mL/g. Sa valeur diminue à environ 6 000 mL/g dans un effluent simulé contenant 0,6 mol/L de NaOH et 5,1 mol/L de NaNO<sub>3</sub>. Dans les effluents réels, le coefficient de distribution chute encore pour atteindre une valeur de 4000 mL/g. En comparaison, le coefficient de distribution du césium dans les mêmes conditions est de 17 500 mL/g. Le CST commercial, à savoir l'UOP IONSIV R9120, est mis en œuvre dans les colonnes du procédé SARRY à Fukushima Daiichi. Il n'a, a priori, pas encore été utilisé à large échelle sur d'autres sites mais il a été testé sur plusieurs effluents du département de l'énergie américain (DOE) [15, 125].

### c. Etude expérimentale complémentaire – K<sub>d</sub> (Sr<sup>2+</sup>) et (Cs<sup>+</sup>) en effluents modèles

Majoritairement, la sélectivité d'un sorbant est évaluée en déterminant les coefficients de distribution (K<sub>d</sub>) de l'ion à extraire (en général, dans le cas de Cs<sup>+</sup> et de Sr<sup>2+</sup>, ce sont des simulants non radioactifs) dans un milieu donné (également simulé et simplifié). Les K<sub>d</sub> mesurés sont dépendants de la composition des milieux mis en œuvre et ne sont pas forcément représentatifs du comportement du matériau dans un effluent réel, notamment à cause des concentrations élevées en Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup> alors que ces radionucléides sont présents à l'état de traces dans les effluents réels. Afin de compléter les valeurs de K<sub>d</sub> de la littérature (Tableau 3), une étude expérimentale complémentaire a été réalisée ici afin de sélectionner un échangeur d'ions modèle pour la suite de l'étude sur l'évaluation des sélectivités et la compréhension des mécanismes.

#### i. Pré-sélection des échangeurs et définition des effluents synthétiques modèles

Une étude expérimentale préliminaire a donc été menée ici dans le but de comparer systématiquement les sorbants d'intérêt dans des conditions identiques et représentatives pour sélectionner les plus prometteurs. Cette étude a été réalisée sur dix sorbants silicates, commercialisés sous forme de poudres (pour s'affranchir des problématiques de diffusion des ions dans les grains et d'interactions possibles avec un éventuel liant) et disponibles facilement :

- Un silicotitanate au Na : CST dopé au Nb (UOP-9120 - Honeywell UOP)
- Trois argiles : Montmorillonite, Kaolinite et Illite (Sigma-Aldrich).
- Six zéolithes : LTA au Na, Ca ou K ; FAU X au Na ; FAU Y au Na et ZSM5 au Na (CTI-ALSYS)

Les coefficients de distribution vis-à-vis du Sr<sup>2+</sup> et du Cs<sup>+</sup> ont été mesurés sur ces dix échangeurs d'ions minéraux, dans trois milieux simplifiés représentatifs (Tableau 4) : un milieu salin ([Na] 11 500 mg/L) avec présence de Ca<sup>2+</sup> (50 mg/L), un milieu peu salin ([Na] 1 150 mg/L) avec présence de Ca<sup>2+</sup> (50 mg/L) et un milieu salin ([Na] 11 500 mg/L) sans Ca<sup>2+</sup>, afin d'appréhender le comportement de ces échangeurs minéraux en fonction de la salinité du milieu et de la présence ou non d'ions compétiteurs.

Tableau 4 : Récapitulatif des compositions des milieux simplifiés pour l'étude préliminaires

Milieu	Composition
Salin avec Ca <sup>2+</sup> (Ca-S)	[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,5 M (soit 500 meq/L de Na <sup>+</sup> ) ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 50 mg/L (soit 0,25 meq/L) ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,045 meq/L) ; [Cs <sup>+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,015 meq/L)
Peu salin avec Ca <sup>2+</sup> (Ca-PS)	[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,05 M (soit 50 meq/L de Na) ; [Ca <sup>2+</sup> ] = 50 mg/L (soit 0,25 meq/L) ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,045 meq/L) ; [Cs <sup>+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,015 meq/L)
Salin sans Ca <sup>2+</sup> (S)	[NaNO <sub>3</sub> ] = 0,5 M (soit 500 meq/L de Na) ; [Sr <sup>2+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,045 meq/L) ; [Cs <sup>+</sup> ] = 2 mg/L (soit 0,015 meq/L)

Les deux ions Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup> sont tous deux ajoutés aux solutions et entrent donc possiblement en compétition l'un avec l'autre. Les concentrations en Sr<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup> sont faibles (2 mg/L) pour se rapprocher des concentrations traces des effluents réels mais suffisantes pour permettre une analyse élémentaire fiable dans la plupart des cas. Le temps de contact est fixé à 24 h à température ambiante, la concentration en sorbant est de 1 g/L et le pH est laissé libre.

ii. *Evaluation des coefficients de distribution et des taux d'extraction*

Les valeurs des K<sub>d</sub>(Sr) ont été tracées en fonction de celles des K<sub>d</sub>(Cs) pour les trois milieux étudiés (Figure 17). En parallèle, les taux d'extractions du Sr<sup>2+</sup>, du Cs<sup>+</sup> et du Ca<sup>2+</sup> ont été calculés (Equation I-21) pour mettre en évidence la sensibilité de ces sorbants à la salinité du milieu (Figure 18). Des taux négatifs sont obtenus si l'ion est initialement présent dans l'échangeur puis relargué dans le milieu.

$$\tau_{\text{extraction}} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{I-21}$$

Avec :  $\tau_{\text{extraction}}$  le taux d'extraction de l'ion cible (en %), C<sub>i</sub> la concentration initiale en ion cible (en mg/L) et C<sub>f</sub> la concentration finale en ion cible (en mg/L).

Les résultats obtenus confirment que le silicotitanate CST est le matériau le plus sélectif à la fois du Sr<sup>2+</sup> et du Cs<sup>+</sup> quel que soit la salinité du milieu. Les zéolithes LTA et FAU-X (ratio Si/Al ~1) présentent ensuite des valeurs de K<sub>d</sub> très comparables, plutôt favorables à la sorption du Sr<sup>2+</sup>. Les zéolithes FAU-Y et ZSM5 (avec des ratios Si/Al > 1) présentent des K<sub>d</sub>(Sr) plus faibles tout en conservant des K<sub>d</sub>(Cs) similaires aux zéolithes LTA et FAU-X. Enfin les trois argiles (Montmorillonite, Kaolinite et Illite) ne sont pas sélectives du Sr<sup>2+</sup> (avec des K<sub>d</sub>(Sr) nuls en milieux salins et faibles en milieu peu salin) et seule l'illite présente un K<sub>d</sub>(Cs) significatif dans les trois milieux. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Cf. Tableau 3) et confirment les tendances mises en évidence par la synthèse bibliographique.

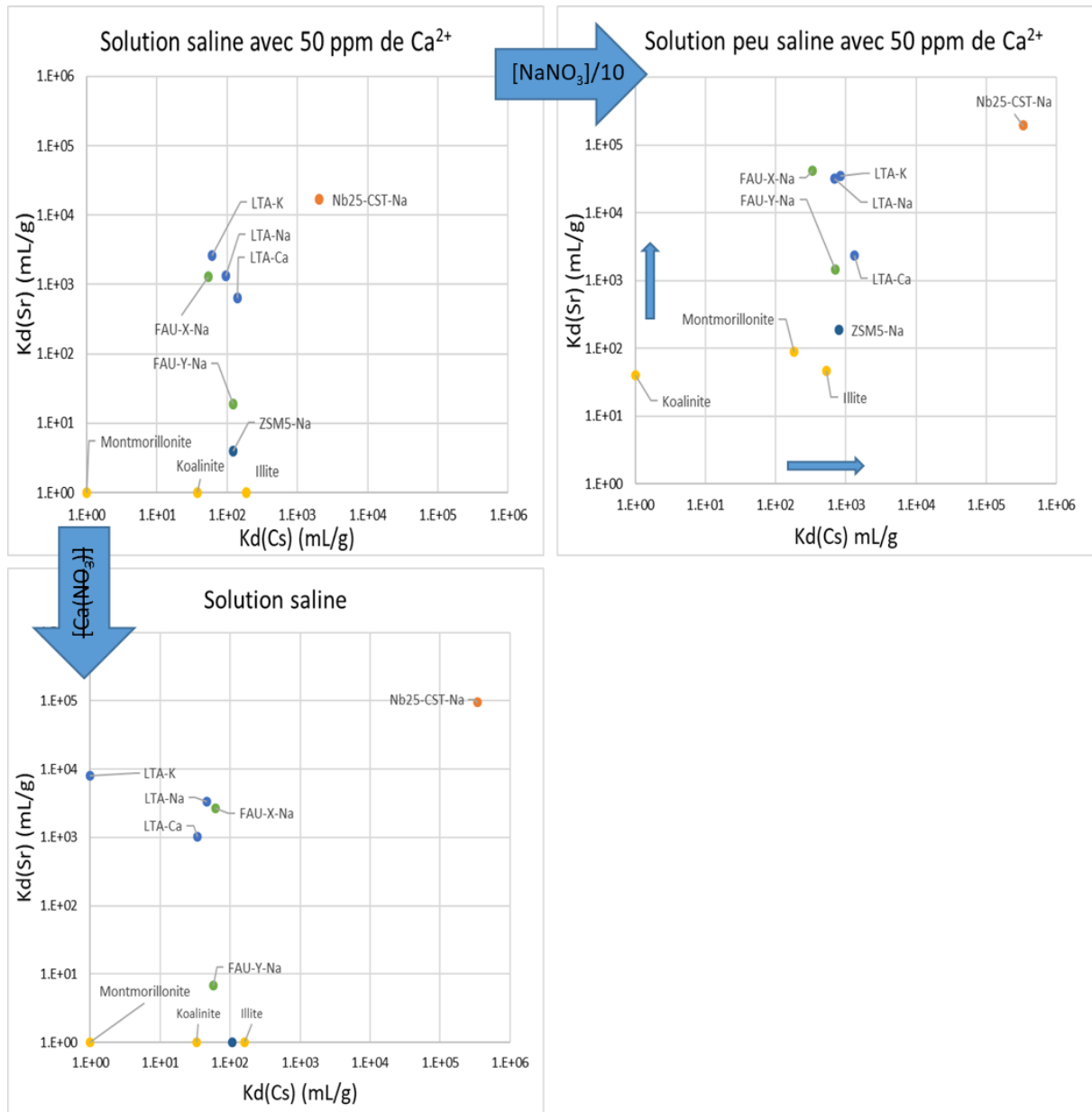


Figure 17 :  $K_d(Sr) = f(K_d(Cs))$  dans trois milieux modèles différents (Ca-Salin en haut à gauche ; Ca-Peu Salin en haut à droite ; Salin-Sans Ca en bas à gauche).

L'impact significatif de la salinité et des ions compétiteurs sur les coefficients de distribution et les taux d'extraction est également mis en évidence. En effet, une augmentation générale des  $K_d(Sr)$  et  $K_d(Cs)$  est observée lorsque la concentration en  $[NaNO_3]$  est divisée par dix et les meilleurs taux d'extraction sont obtenus dans le milieu peu salin malgré la présence de  $Ca^{2+}$ . Dans un milieu de même salinité, l'ajout de  $Ca^{2+}$  en faible quantité (50 mg/L) peut avoir un effet très négatif sur le taux d'extraction du  $Sr^{2+}$  en particulier. Le retrait de l'ion compétiteur  $Ca^{2+}$  dans le milieu salin conduit notamment à une augmentation significative des  $K_d(Sr)$  et  $K_d(Cs)$  principalement pour le CST et plus faiblement pour la zéolithe FAU X-Na.

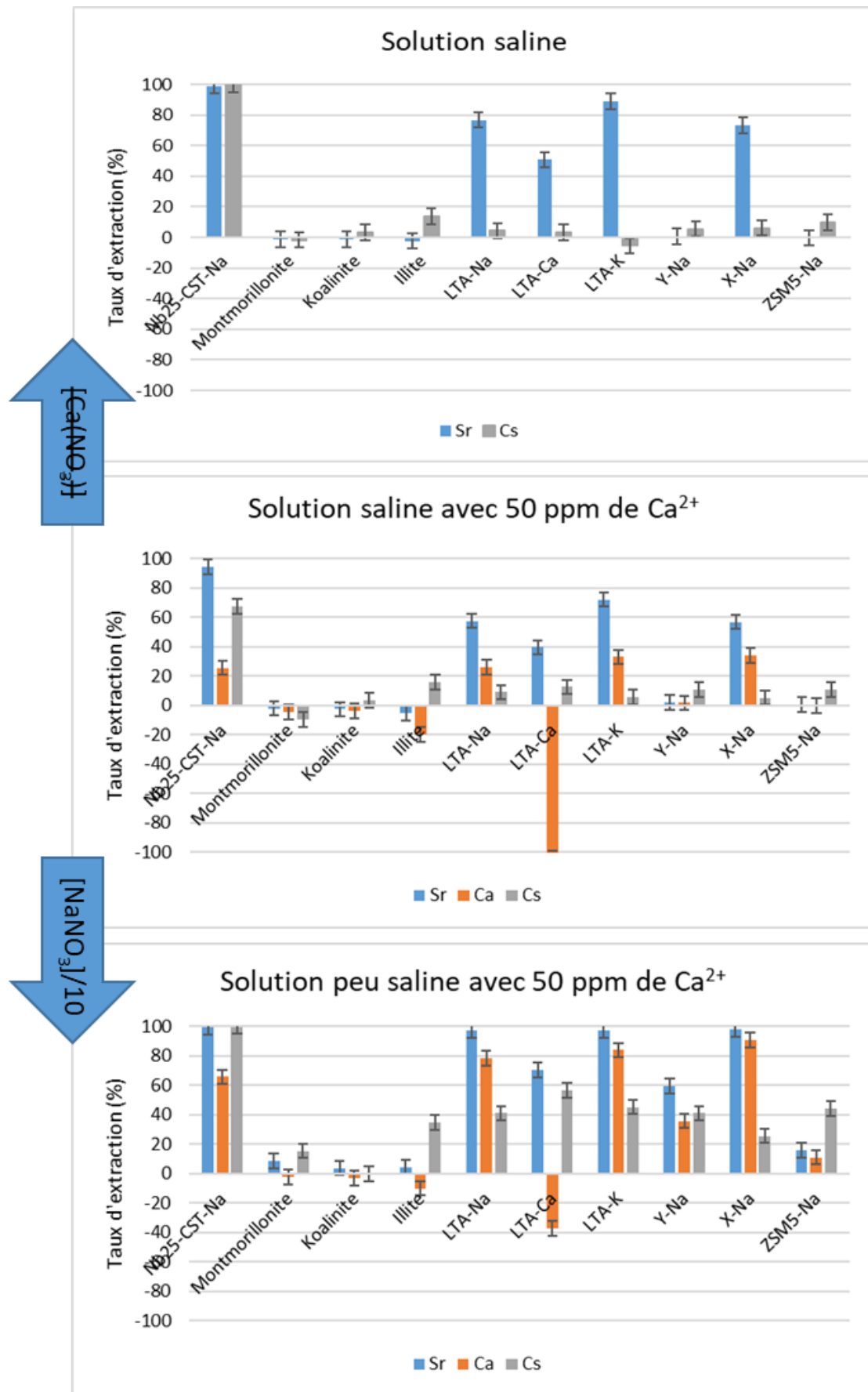


Figure 18 : Taux d'extraction du Sr<sup>2+</sup> (bleu), du Cs<sup>+</sup> (gris) et du Ca<sup>2+</sup> (orange) des différents échangeurs minéraux étudiés dans trois milieux modèles différents (Salin-Sans Ca en haut ; Ca-Salin au centre ; Ca-Peu Salin en bas).



Pour les zéolithes LTA, le retrait du  $\text{Ca}^{2+}$  du milieu induit également une augmentation du  $K_d(\text{Sr})$  mais une diminution du  $K_d(\text{Cs})$  est observée, probablement due à une affinité accrue pour le  $\text{Sr}^{2+}$  (le  $\text{Cs}^+$  doit s'échanger plus facilement avec  $\text{Ca}^{2+}$  qu'avec le  $\text{Sr}^{2+}$  au sein de la zéolithe LTA). L'évolution des sélectivités des zéolithes ZSM5 et FAU Y et des argiles est moins significative, ces matériaux ne semblant pas présenter d'affinité particulière pour le Sr quel que soit le milieu.

Le rôle du contre ion est mis en évidence par la comparaison du comportement des trois zéolithes LTA au Na, au Ca et au K. La présence de Ca dans la zéolithe est défavorable à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et favorable à la sorption du  $\text{Cs}^+$ . En effet, il est bien connu que les caractéristiques similaires des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  les mettent en compétition pour la sorption, le  $\text{Ca}^{2+}$  déjà présent dans la zéolithe est donc difficilement échangeable avec le  $\text{Sr}^{2+}$  de la solution. Inversement, la zéolithe LTA au K, de par la compétition existante entre la sorption du  $\text{K}^+$  et du  $\text{Cs}^+$ , présente une moins bonne affinité pour le  $\text{Cs}^+$  et une meilleure affinité pour le  $\text{Sr}^{2+}$ . La zéolithe LTA au Na présente un comportement intermédiaire. Le  $\text{Na}^+$  étant présent en grande quantité dans le milieu, l'échange avec un autre ion présent en plus faible concentration comme le  $\text{Sr}^{2+}$  ou le  $\text{Cs}^+$  devrait être limité, cependant l'affinité de la zéolithe LTA pour le Sr ou le Cs est supérieure à son affinité pour le Na permettant ainsi un échange quantitatif. Le choix d'un contre-ion de type Na est donc favorable à l'extraction simultanée du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$ . Le contre-ion de type K est plus favorable à l'extraction du  $\text{Sr}^{2+}$  et le contre-ion de type  $\text{Ca}^{2+}$  est plus favorable à l'extraction du  $\text{Cs}^+$ .

#### d. Bilan

Les échangeurs d'ions minéraux regroupent une très large variété de matériaux aux structures, microstructures et compositions (réseaux solides et cations compensateurs de charge) variables, influençant fortement leurs propriétés de sorption et plus spécifiquement leurs sélectivités pour un élément donné vis-à-vis des autres éléments présents dans le milieu en plus fortes concentrations (ions compétiteurs). Par exemple, la sorption de  $\text{Sr}^{2+}$  est généralement influencée par la présence d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  alors que la sorption du  $\text{Cs}^+$  est, quant à elle, plus impactée par la présence d'ions  $\text{K}^+$ .

Suite à la compilation des données bibliographiques et aux expériences complémentaires menées ici, les structures de type silicate 3D ont été sélectionnées pour mener une étude plus approfondie sur sa sélectivité vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$ . L'échangeur ionique ciblé est un sorbant silicotitanate au sodium de structure Sitinakite (nommé CST-Na dans la suite de l'étude) qui présente les meilleures performances en termes de  $K_d(\text{Sr})$  et  $K_d(\text{Cs})$  quel que soit le milieu testé. De plus, ce sorbant à une certaine flexibilité quant à sa composition chimique (substitution partielle de Ti ou Si par d'autres éléments [97, 126-134]). Les données de la littérature sur les propriétés de sorption (notamment vis-

à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$ ) de ces matériaux restent tout de même limitées et souvent contradictoires (liées aux variabilités des effluents mis en jeu et aux conditions opératoires mais également aux variations structurales et texturales de ces matériaux) et les mécanismes d'échanges d'ions associés méritent d'être approfondis et clarifiés. Une étude bibliographique détaillée a donc été réalisée sur les CST avant d'amorcer la partie expérimentale de la thèse afin de cibler au mieux la démarche à mettre en place pour évaluer et comprendre la sélectivité de ces matériaux.

#### 4. Focus sur les silicotitanates cristallins (CST) sélectifs du $\text{Sr}^{2+}$ et du $\text{Cs}^+$

Une synthèse bibliographique des études menées sur les CST en tant qu'échangeur sélectif du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$  est présentée dans ce sous-chapitre. Sa structure cristalline et ses diverses compositions sont tout d'abord décrites avant de mettre en évidence l'évolution des propriétés de sorption en fonction du milieu à traiter. Enfin, les interactions ions/squelette cristallin et les changements structuraux associés sont également présentés ainsi que les mécanismes de sorption associés.

##### a. Caractéristiques structurales des CST

###### i. Silicotitanates CST au sodium

Les silicotitanates cristallins ont porté différents noms dans la littérature, TAM-5 (pour Texas A&M University), TS (pour TitanoSilicate) et CST (pour Cristallin SilicoTitanate), associés à différents suffixes ou préfixes donnant des informations sur le dopage ou la technique de préparation. Ils font cependant tous référence au même matériau de structure cristalline analogue à la sitinakite (minéral naturel de formule  $\text{KNa}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dont le nom fait référence à : silicium (Si), titanium (Ti), sodium (Na) et potassium (K)).

Le CST de formule théorique  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est décrit dans la littérature pour la première fois en 1994 par Anthony R.G. et Poojary D.M. [135, 136]. Une résolution structurale basée sur des techniques de diffraction des rayons X a alors été réalisée. La structure cristalline proposée par Anthony R.G. et Poojary D.M. a ensuite été confirmée par affinement Rietveld lors de travaux plus récents (Figure 19a et b) [68, 136-140]. Sa structure cristalline de type sitinakite présente une maille cristalline quadratique ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) avec  $a = 7.8082(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9735(4)$  et appartient au groupe d'espace  $P4_2/mcm$  [68].

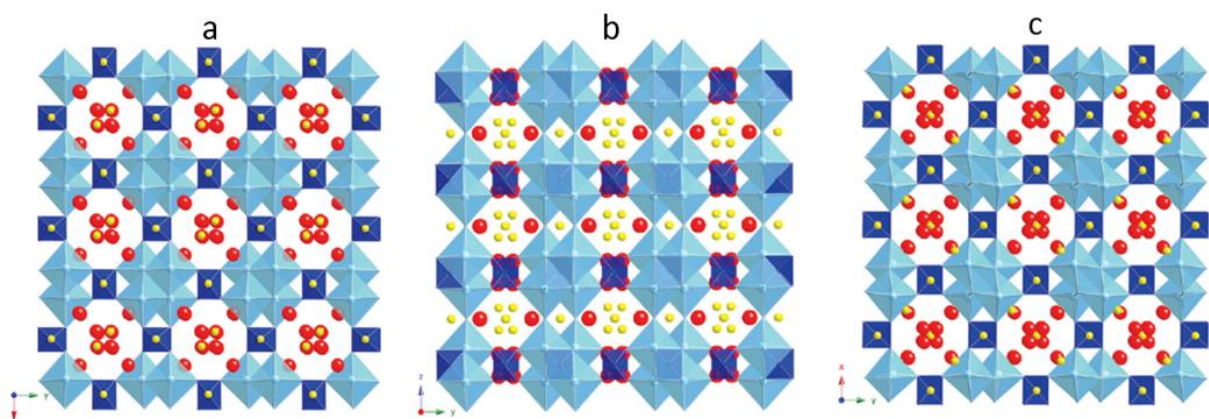


Figure 19 : Représentation de la structure sitinakite synthétique des CST obtenue par DRX, vue (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a. Comparaison avec (c) l'arrangement structural selon l'axe c, mis en évidence par diffraction neutronique à température ambiante [68].

$\text{TiO}_6$  (octaèdres bleu clair) ;  $\text{SiO}_4$  (tétraèdres bleu foncé) ; Na (sphères jaunes) ; O associés au  $\text{H}_2\text{O}$  (sphères rouges). Les atomes de O associés aux sommets des polyèdres ainsi que les atomes H ne sont pas illustrés.

Les atomes de titane sont regroupés en cluster de 4 octaèdres pontés par des atomes d'oxygène (l'oxygène O2 sur le plan miroir et l'oxygène O4 sur l'axe c). Ces clusters de Ti sont organisés selon une symétrie translatrice sur l'axe hélicoïdale  $4_2$  et sont ensuite reliés dans les directions a et b par des liaisons Ti-O1-Si-O1-Ti, qui forment les bords extérieurs des canaux. Les atomes Na et Si alternent dans les faces (ac) et (bc) pour former un arrangement linéaire d'atomes parallèles à l'axe c. Les atomes de Si sont coordonnés tétraédriquement aux atomes O1. Les atomes de sodium sont répartis de manière égale sur deux sites : les atomes Na situés au-dessus des atomes Si selon l'axe c sont appelés Na des « sites structure » et ceux au centre des canaux sont appelés Na des « sites tunnels ».

En 2010, Thorogood G.J. a affiné ces résultats (Figure 19-c) à travers l'étude de la transition de phase cristalline du CST deutéré à 20 K, 298 K et 573 K (Tableau 5) par diffraction des neutrons et affinement Rietveld [68]. Il confirme une grande partie des résultats obtenus par ses prédécesseurs avec la diffraction des rayons X. Cependant trois positions sont mises en évidence pour le sodium, une au-dessus du tétraèdre Si (sites réseaux) et deux le long des canaux (sites tunnels). Les positions des oxygènes associés aux molécules d'H<sub>2</sub>O et aux ions Na hydratés situés sur les arrêtes des octaèdres de TiO<sub>6</sub> sont également différentes.

Tableau 5 : Paramètres de maille (Å) et distances atomiques (Å) dans la sitinakite, issus de l'analyse de Rietveld de données de diffraction des rayons X et des neutrons à haute résolution [41].

bond	Poojary et al <sup>5</sup>	synchrotron 300 K	neutron 20 K	neutron 298 K	dehydrated combined synchrotron and neutron 573 K
a	7.8082(2)	7.8159(4)	7.880(8)	7.8099(7)	10.6772(3)
c	11.9735(4)	11.9681(6)	11.953(2)	11.956(1)	11.8850(4)
volume (Å <sup>3</sup> )	730	731.11(6)	725.0(1)	729.2(1)	1354.93(6)
Ti-O1	2.000(4) 2x	1.8838(1) 2x	1.764(9) 2x	1.87(1) 2x	1.913(5)
Ti-O1a					1.930(6)
Ti-O2	2.032(6) 2x	2.0205(1) 2x	2.159(7) 2x	2.02(2) 2x	1.982(6)
Ti-O2a					1.995(6)
Ti-O2'	2.112(5)	2.1172(1)	2.12(1)	2.10(3)	2.110(7)
Ti-O4	1.878(3)	1.897(4)	1.836(6)	1.92(2)	1.864(1)
Ti-O <sub>avg</sub>	2.00(1)	1.9705(2)	1.967(8)	1.97(1)	1.966(6)
Si-O1	1.631(4) 4x	1.67559(9) 4x	1.649(8) 4x	1.637(7) 4x	1.55(2)
Si-O1'					1.65(2)
Si-O1''					1.57(1)
Si-O1'''					1.63(1)
Si-O <sub>av</sub>	1.631(4)	1.67559(9)	1.649(8)	1.637(7)	1.60(2)
OX-OX <sup>a</sup>	2.66(1)	2.5228(1)	2.66(2)	2.72(2)	2.74(2)

<sup>a</sup> Average O-O distance within the SiO<sub>4</sub> tetrahedra.

Le chiffre entre parenthèse est l'écart-type du dernier chiffre significatif.

## ii. Silicotitnates CST de seconde génération, substitués au Nb(V)

Les CST de seconde génération sont obtenus en substituant une partie des atomes de titane par des atomes d'un autre métal de transition comme le Nb et/ou par la substitution des atomes de Si par du Ge [130]. En plus d'une contraction et/ou d'une dilatation du réseau cristallin, cette substitution a pour effet de modifier l'environnement proche des cations compensateurs de charge (ici les Na). Ainsi, en

changeant le nombre de coordination des atomes de structure, la distance entre les Na et le réseau, ou encore en créant des distorsions dans la maille cristalline, les propriétés de sorption des CST vont être modifiées en faveur d'ions de diamètres plus ou moins grands ou de charges plus ou moins élevées. Le CST substitué le plus étudié intègre des atomes de Nb dans son réseau solide, il sera noté Nb-CST dans la suite du document.

Etant donné que les techniques de diffraction des rayons X ne permettent pas la différenciation des noyaux, il est impossible de savoir si le niobium est réparti de façon homogène dans la maille par ces techniques. La DRX montre tout de même que la maille cristalline quadratique et le groupe d'espace  $P4_2/mcm$  sont conservés mais indique une distorsion des paramètres de maille relative à la substitution des atomes de Ti par le Nb [132]. Lors d'une étude récente de Yao Liu et *al.* [132], la microscopie électronique à balayage haute résolution a été utilisée pour essayer d'apporter des informations sur la morphologie des CST et la répartition du Nb dans ces matériaux substitués. Les CST se présentent sous la forme de cristaux parallélépipédiques (Figure 20) dont la taille varie de la centaine de nanomètres à quelques micromètres selon les conditions de synthèse. L'insertion de niobium dans la structure n'a apparemment pas d'influence sur la morphologie des CST et la cartographie a montré que le Nb est réparti de manière homogène dans la structure (Figure 20-k).

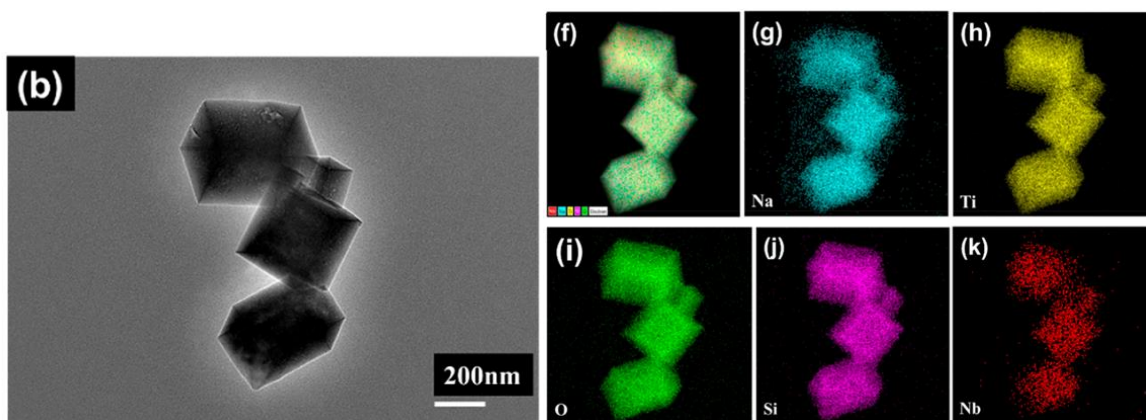


Figure 20 : Image MEB à haute résolution et cartographie élémentaire d'un Nb10-CST au Na [132].

D'après les travaux de S. Chitra et *al.* [97, 141], pour des CST obtenus par synthèse hydrothermale, une seconde phase cristalline ne correspondant pas au Nb-CST apparaît au-dessus de 25% de titane substitués par du niobium [97, 141, 142]. Lorsque 66% des Ti sont substitués, une toute autre phase cristalline est obtenue (Figure 21-a). De même, Luca V. et *al.* [126] montrent qu'à partir d'un taux de Ti substitué de 20 %mol (soit un x de 0,40 sur la Figure 21-b), une phase secondaire d'oxyde riche en Nb (phase indiquée par ● dans la Figure 21-b) est observée. Ces résultats semblent suggérer qu'il est

impossible de doper un CST avec plus de 20-25 % de Nb sans obtenir de phases secondaires ou modifier la structure de l'échangeur.

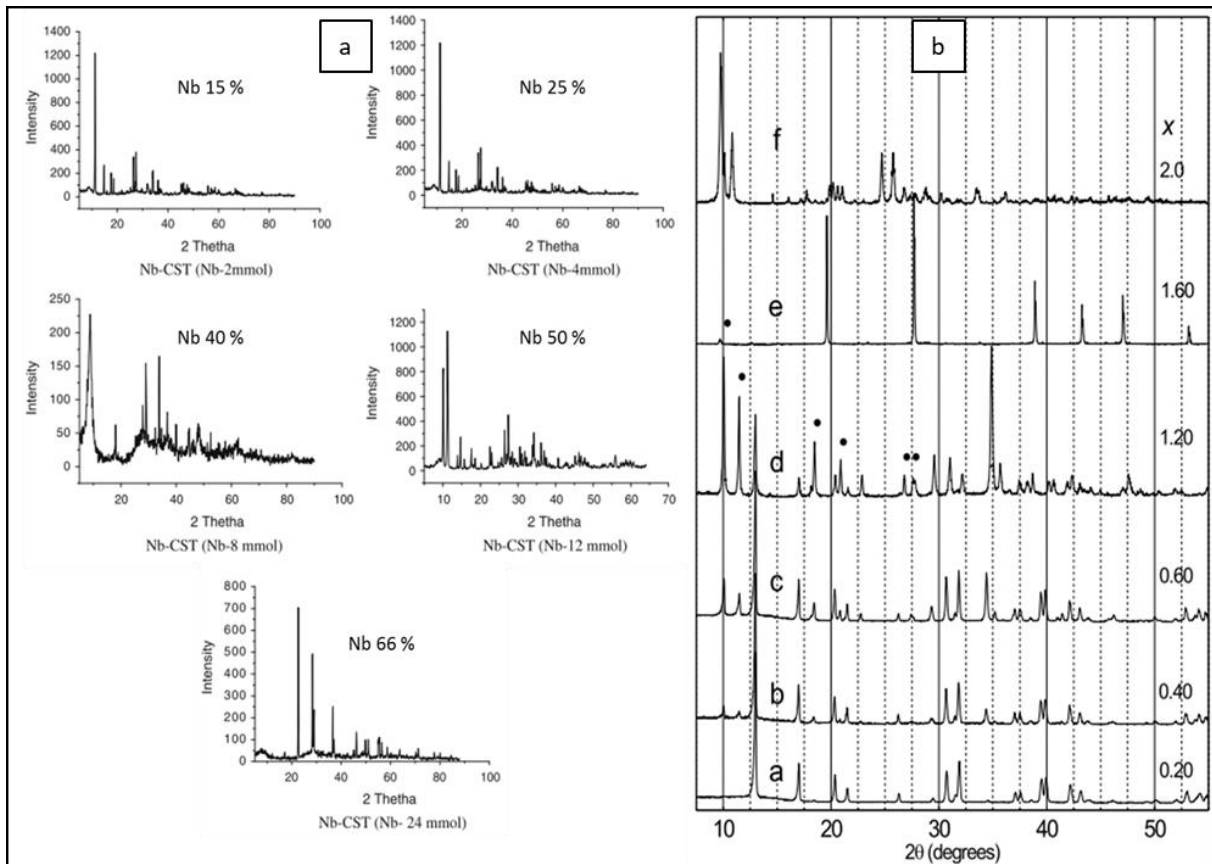


Figure 21 : Effet de l'insertion du Nb sur les phases cristallines obtenues lors de la synthèse de CST de formule théorique  $\text{Na}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  variant de 0.20 à 2.0) - (a) Diffractogrammes des RX sur poudres issus de [97] ; (b) Diffractogrammes des RX sur poudres issus de [126].

### iii. Silicotitanates CST après sorption du Cs et du Sr – Mécanistique

La résolution structurale du CST échangé au Cs a été faite pour la première fois par Poojary et *al.* en 1994 [136]. Il met en évidence l'existence de sites de sorption pour le Cs dans le CST (sphères orange et grise sur la Figure 22 représentant la structure identifiée par Poojary et *al.* et modélisée par Luca V. et *al.* [126]). Luca V. et *al.* [126] ont également étudié la structure cristalline du CST et du CST dopé au Nb avant et après sorption du Cs, en faisant varier le taux de Nb dans la structure ainsi que le taux de Cs sorbé. Ils ont ainsi mis en évidence que la sélectivité pour le Cs était principalement influencée par la quantité d'eau de structure. Ils proposent d'investiguer sur l'effet de l'eau de structure via la méthode de diffraction des neutrons. C'est l'équipe de Celestian A.J. et *al.* [143], qui, en utilisant cette méthode a pu faire la distinction entre deux sites de sorption pour le  $\text{Cs}^+$ .

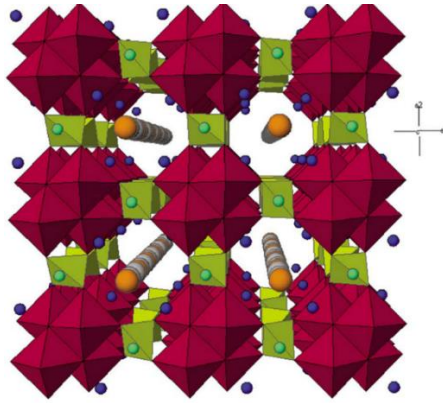


Figure 22 : Modélisation de Luca V. et al. d'après les travaux de Poojary et al. la structure cristalline du Cs-Na-CST selon l'axe c. Les sphères orange et grises sont les deux sites du Cs<sup>+</sup>, les sphères vertes sont les ions Na<sup>+</sup> et les sphères bleues sont les molécules d'eau [126].

Un premier site de sorption noté Cs1 a été mis en évidence dans les tunnels, à proximité du réseau solide. Les Cs<sup>+</sup> ainsi échangés sont reliés à 8 atomes d'oxygène du réseau avec une longueur de liaison quasi-idéale (3,183(5) Å) et à deux molécules d'eau (Cs-O (eau) ≈ 3 Å) (Cs1 Figure 23-b). Ces distances de liaison expliquent la grande affinité du matériau pour le césium ainsi que sa résistance à la température et à la radiolyse. Un second site de sorption du Cs<sup>+</sup> a été localisé au centre des tunnels (Cs2 Figure 23-b), les Cs sont alors liés à 4 oxygènes du réseau et 2 molécules d'eau [143, 144].

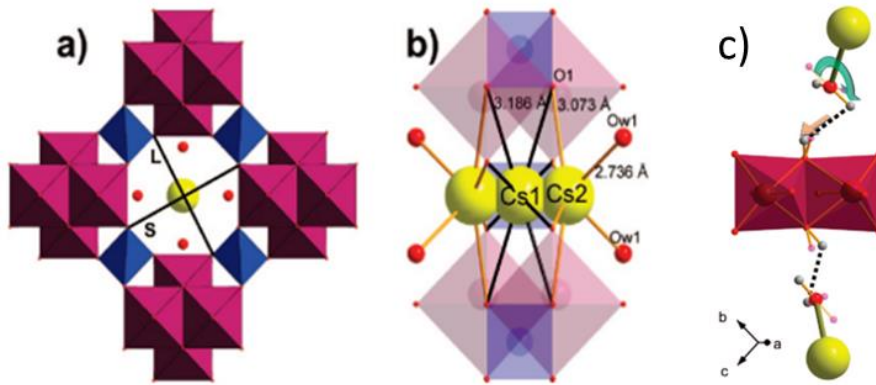


Figure 23 : Représentation de la structure du Cs-CST [143] vue (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe a ou b et (c) illustration du mécanisme en deux étapes impliquant l'interaction du Cs2 avec des molécules d'eau et des groupements hydroxyles [143].

(Octaèdre violet : TiO<sub>6</sub> ; tétraèdres bleus : SiO<sub>4</sub> ; sphères jaunes : Cs<sup>+</sup> ; sphères rouges : oxygène. Les lignes en pointillés représentent les distances H-H finales)

A partir de ces données structurales, Celestian A.J. et al. ont proposé un mécanisme de sorption basé sur des critères électrochimiques et stériques qui expliquent la grande sélectivité du CST pour le Cs<sup>+</sup>. En effet, la taille des ions Cs<sup>+</sup> (rayon de Van Der Waals : r = 2,67 Å) est parfaitement adaptée aux tailles des tunnels des CST [143], les Cs<sup>+</sup> s'échangent donc facilement avec les Na<sup>+</sup> sur les sites « tunnel ». Cette sorption provoque alors une légère distorsion des paramètres de maille (Cs-CST : a = b = 7,83 Å

et  $c = 11,98 \text{ \AA}$ ). Le mécanisme en deux étapes ainsi proposé (Figure 23-c) s'explique donc par un changement conformationnel du réseau. L'introduction d'un ion  $\text{Cs}^+$  sur un site  $\text{Cs1}$  entraîne le déplacement d'une molécule d'eau (flèche verte Figure 23-c) par des forces répulsives menant à une structure transitoire dont l'arrangement géométrique donne un environnement de liaisons plus stable pour l'hydratation des sites de sorption  $\text{Cs2}$ . L'hydratation du  $\text{Cs}^+$  provoque un rapprochement des hydrogènes de l'eau avec les hydroxyles de surface du matériau qui se tordent et se déplacent de  $0,55 \text{ \AA}$  (flèche orange Figure 23-c). Cette torsion conduit ensuite à la rotation des colonnes de  $\text{TiO}_6$  créant ainsi des nouveaux sites de sorption accessibles pour les  $\text{Cs1}$  ce qui augmente la capacité de sorption et la sélectivité du CST [143, 144].

Concernant la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ , Tripathi A. et al [145] ont montré l'existence d'un seul site de sorption pour un pourcentage molaire de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé dans le CST (dopé ou non) inférieur à 50 % de la CEC. Le nombre de coordination (NC) du Sr varie avec le taux de Nb. Pour un CST sans niobium, le  $\text{Sr}^{2+}$  a un NC de 10 (avec cinq atomes d'oxygène du réseau et cinq molécules d'eau) (Figure 24-a) [145]. Pour un CST préparé avec un taux de Nb intermédiaire (16 % de Nb et pour un taux d'échange de 50% de la CEC) le NC du  $\text{Sr}^{2+}$  est de 9 (avec cinq atomes d'oxygène et 4 molécules d'eau) (Figure 24-c) avec une conformation similaire à celle qu'il occupe dans le CST contenant 25 % de Nb [145]. Pour un CST avec 25% de Nb, le  $\text{Sr}^{2+}$  a un NC de 7 (avec cinq atomes d'oxygène et deux molécules d'eau) (Figure 24-b) [127]. Ce nombre de coordination plus élevé du  $\text{Sr}^{2+}$  pour le CST sans Nb induit une sélectivité significativement supérieure à celle du CST avec 25 % de Nb.

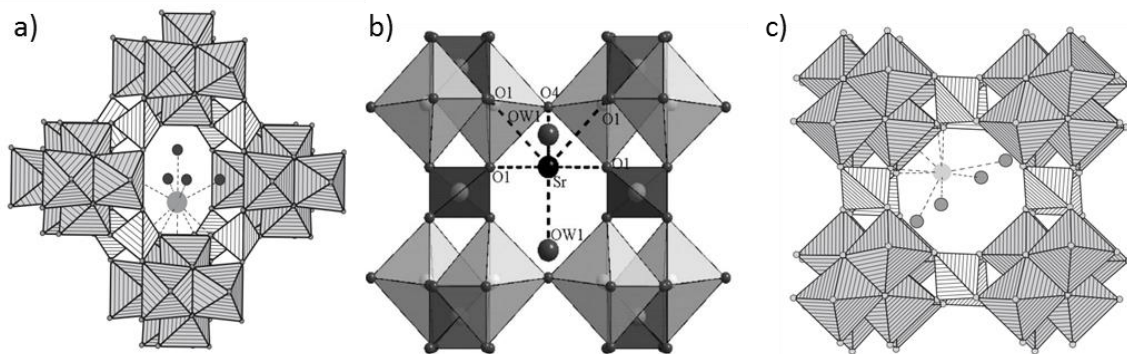


Figure 24 : Représentation polyédrique en perspective de : (a) Sr25-CST selon l'axe c avec formation d'un complexe avec le Sr en coordination 10 [145] ; (b) Sr25-Nb25-CST selon l'axe a avec formation d'un complexe hepta-coordiné avec le Sr [127] ; et (c) Sr50-Nb16-CST selon l'axe c avec formation d'un complexe avec le Sr en coordination 9 [145].

#### b. Propriétés de sorption des CST vis-à-vis du Cs et du Sr

Lors de ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été menés sur l'étude des propriétés de sorption des CST et des CST au Nb vis-à-vis du  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$ . L'influence des paramètres tels que la



crystallinité, la taille et la charge des ions échangés, la température, le pH, la présence d'ions compétiteurs a été étudiée.

*i. Influence de la cristallinité et de la microstructure des CST*

Möller et al. [142] ont étudié l'effet de la cristallinité (les matériaux les plus cristallins sont ceux ayant des pics de diffractions mes plus intenses et fins ; soit ici TAM5 > TSi1 > TAM1) des CST sur la sorption du Sr en jouant sur les paramètres de synthèse (concentration en NaOH, volume de solution, choix du précurseur de titane, ratio molaire Si/Ti) (Figure 25). Ces travaux ont démontré qu'une bonne cristallisation est obtenue à partir de [NaOH] = 4 M. La cristallinité diminue quand la concentration de soude est inférieure à 4 M, jusqu'à obtenir une autre phase cristalline si la concentration en soude est inférieure à 0,5 M. D'autre part, la cristallisation est optimale pour un ratio molaire Si/Ti initial dans la solution de 0,5. Enfin l'augmentation du volume de la solution précurseur dans le réacteur améliore la cristallinité. Le temps de réaction (de 5 à 10 jours) ne joue pas sur la cristallinité mais influence la taille des particules formées.

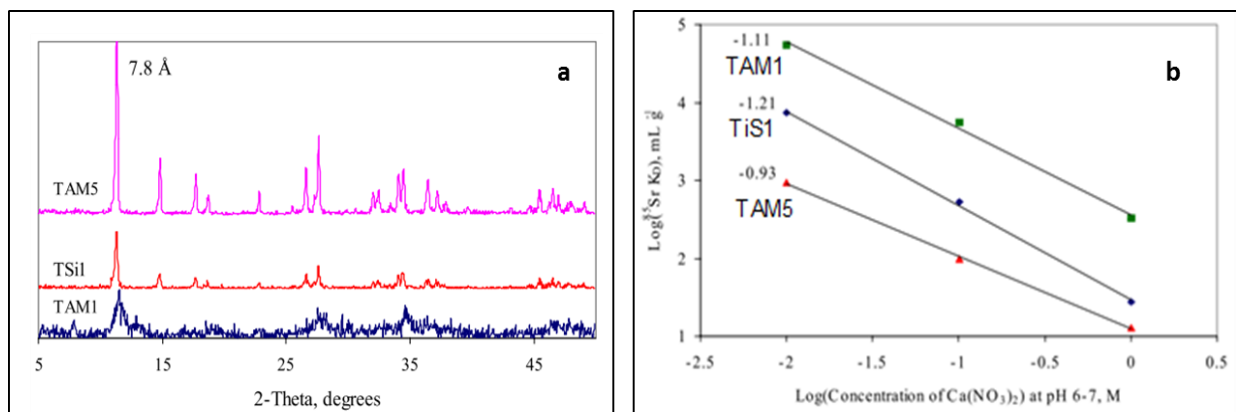


Figure 25 : (a) : DRX de silicotitanates obtenus avec différentes conditions de synthèse : TAM5 (ou CST) ( V = 48 mL ; [NaOH] = 4,75 M) ; TSi1 ( V = 61,5 mL ; [NaOH] = 4 M) ; TAM1 ( V = 61,5 mL ; [NaOH] = 4,5 M) [7]. (b) : Effet de la cristallinité sur la sélectivité des CST pour le Sr<sup>2+</sup> [142].

L'étude de la sélectivité d'extraction du <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup> à l'état de traces vis-à-vis de la concentration en Ca<sup>2+</sup> (sel Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) a été menée en fonction de la cristallinité des CST en réalisant des isothermes de sorption à pH 6-7. Dans ces conditions, l'affinité pour le Sr<sup>2+</sup> augmente lorsque la cristallinité des CST diminue. D'autre part, l'équilibre thermodynamique est atteint plus rapidement pour les matériaux semi-cristallins. [142]. Malgré les bonnes sélectivités obtenues avec les matériaux semi-cristallins et leurs cinétiques rapides, une diminution de leur sélectivité a été observée sur des temps longs (à partir de 90 jours) qui est liée à une moins bonne tenue chimique des sorbants en milieux aqueux [142].

Toujours dans une démarche de compréhension de l'effet de la morphologie des CST sur leurs propriétés de sorption, Perovskiy I.A. a mené une étude sur les capacités de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  pour trois CST de différentes microstructures. Des CST d'ordres structuraux variables sont obtenus en modifiant la température de synthèse hydrothermale (210, 230 et 250 °C), des cristallinités croissantes et des surfaces spécifiques décroissantes sont observées avec l'augmentation de la température de synthèse. Le CST le mieux cristallisé ( $S_{\text{BET}} = 79.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) présente les meilleures capacités de sorption (80 mg/g pour  $\text{Sr}^{2+}$ , 113 mg/g pour  $\text{Ba}^{2+}$  et 170 mg/g pour  $\text{Cs}^+$ ). Cependant, le second matériaux en terme de capacité est celui étant le moins bien cristallisé avec la plus grande surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 192.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [146], rendant les conclusions difficiles. Cette étude mériterait d'être approfondie par une étude sur les sélectivités de ces CST.

Une autre étude s'intéressant spécifiquement à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  a été réalisée par S. R. Gainey et al [147] sur des CST ayant subi un traitement thermique au préalable. Cette étude a été réalisée sur un sorbant constitué d'un mélange de phase sitinakite et de phase natisite (notées respectivement S et N sur la Figure 26).

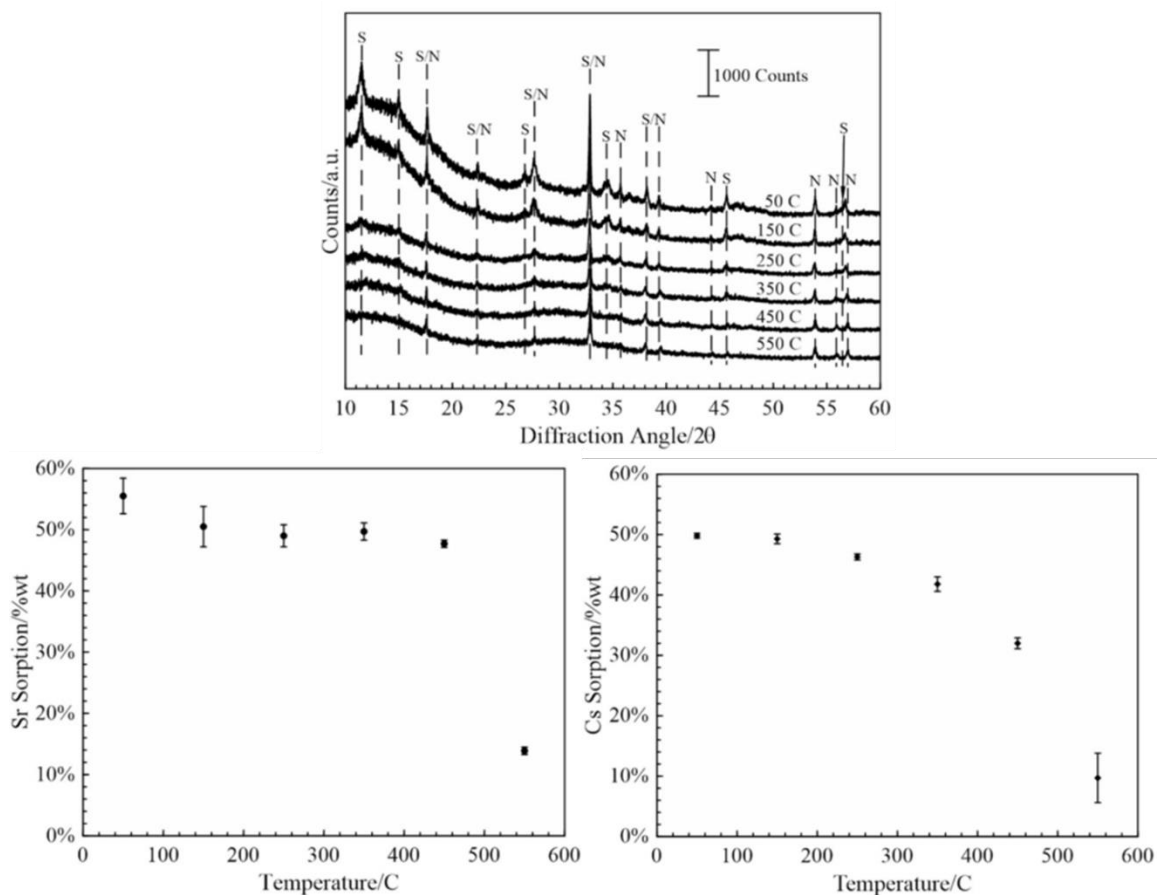


Figure 26 : Diffractogrammes des rayons X des CST après traitements thermiques (haut) ; Taux d'extraction du  $\text{Sr}^{2+}$  (gauche) et du  $\text{Cs}^+$  (droite) en fonction de la température du traitement thermique [147].

La phase nativite est ici considérée comme inerte vis-à-vis de l'échange ionique. La stabilité structurale des CST ainsi que leurs performances de sorption ont été étudiées après 2h de traitement thermique à 50, 150, 250, 350, 450 et 550 °C. La phase sitinakite s'amorphise (la cristallinité diminue) avec l'augmentation de la température du traitement thermique jusqu'à disparaître au-delà de 450 °C. Le taux d'extraction reste cependant stable jusqu'à 450 °C pour le Sr<sup>2+</sup> et 250 °C pour le Cs<sup>+</sup> (Figure 26). A partir de 250 °C, une partie de l'eau de structure du CST est éliminée. Cette déshydratation s'accompagne d'une distorsion des tunnels et une réorganisation des molécules d'eau restantes ce qui a pour effet de modifier l'environnement chimique des cations. Ce changement structural est visiblement plus défavorable à la sorption du Cs<sup>+</sup> que du Sr<sup>2+</sup> [137, 148-150].

*ii. Influence de la composition des CST à travers leur dopage*

La composition des CST joue également un rôle crucial dans l'échange ionique à différentes échelles. Différentes études se sont attachées à regarder l'effet de la substitution des CST [97, 127, 143, 151]. En effet, cette substitution ne change pas directement la structure cristalline des CST mais elle va avoir un effet sur les paramètres de maille et la distorsion du réseau [128] d'une part, et sur la charge électronique pouvant modifier le nombre de contre ions et de molécules d'eau de structure d'autre part [127, 145]. Les différences de sélectivité pour le Cs<sup>+</sup> et le Sr<sup>2+</sup> viennent notamment du nombre de coordination des ions Cs<sup>+</sup> qui sont plus élevés respectivement dans le Nb-CST-Na et des ions Sr<sup>2+</sup> dans le CST-Na bien que ce résultat ne soit pas systématiquement observé dans d'autres études.

En effet, plusieurs études ont permis de mesurer les capacités de sorption ainsi que les coefficients de distribution des CST en faisant varier leurs taux de niobium. Les travaux de S. Chitra et al. [97, 141] montrent notamment que le Nb25-CST-Na, avec 25% de Ti substitué (Nb-CST (Nb-4 mmol) Tableau 6), présente les meilleures propriétés de sorption pour le Cs et le Sr (1 gramme de sorbant mis en contact 24h avec 100 mL d'une solution à pH = 9 contenant 0,1 M de Sr et 0,1 M de Cs dopés par des traceurs de <sup>90</sup>Sr et <sup>137</sup>Cs respectivement) [97]. Au-delà de 4 mmol de Nb dans le CST, les K<sub>d</sub> chutent. Cette chute de K<sub>d</sub> coïncide avec l'apparition d'une seconde phase cristalline riche en Nb (morphologie en « tige ») probablement moins sélectives.

Tableau 6 : K<sub>d</sub> et facteurs de décontamination (DF) des CST dopé au Nb vis-à-vis du Cs et du Sr [97].

Samples	DF		K <sub>d</sub> (ml/g)	
	Sr <sup>90</sup>	Cs <sup>137</sup>	Sr <sup>90</sup>	Cs <sup>137</sup>
Nb-CST (Nb-2 mmol)	7.0	6.6	604.6	549.7
Nb-CST (Nb-4 mmol)	257.5	336.5	25,648	35,490
Nb-CST (Nb-8 mmol)	187	270	20,221	26,136
Nb-CST (Nb-12 mmol)	158	221.5	18,655	22,045
Nb-CST (Nb-24 mmol)	79	78.6	7808.9	7762.3

Les travaux de Luca V. et *al.* [126] montrent eux aussi des  $K_{dCs}$  (solution à 0,05 M de  $Cs^+$  et 1 M de  $HNO_3$ ) croissants avec le taux de Nb inséré dans la structure des CST jusqu'à 20% de Nb (Tableau 7) puis une diminution du  $K_d(Cs)$  est observée à partir de 30 % molaire en Nb avec l'apparition d'une phase cristalline d'oxyde riche en Nb, qui fausse le taux de Nb incorporé dans le CST et qui modifie les propriétés de sorption.

Tableau 7 :  $K_d(Cs)$  des CST en fonction du taux molaire de Nb [126].

Echantillon	$K_d(Cs)$ (mL/g)
CST 0% Nb	7690
CST 20 % Nb	17640
CST 30 % Nb	12850

N. Talaie et *al.* ont, quant à eux, étudié les propriétés de sorption du Cs et du Sr de CST dopés à 25% molaire avec du Nb, du Ge ou un mélange de Nb et Ge (le nom des échantillons donnent les proportions de Nb et Ge pour un dopage total de 25 %mol) [130]. Le CST avec un dopage constitué de 50% de Nb et 50% de Ge (soit 12,5 %mol de Nb et 12,5 %mol de Ge) présente la meilleure capacité de sorption du  $Sr^{2+}$  et  $Cs^+$  simultanément (Figure 27).

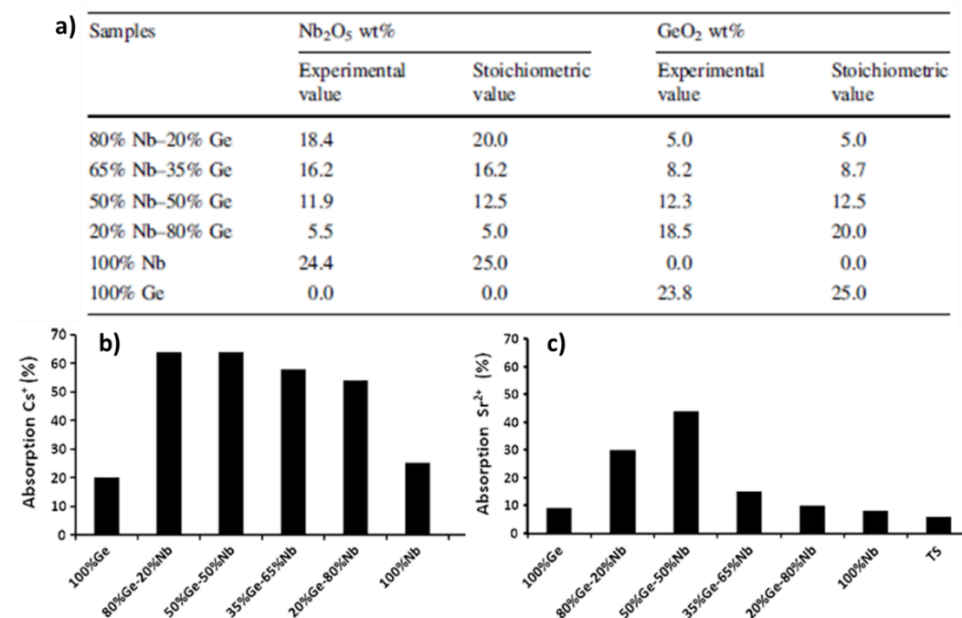


Figure 27 : (a) Compositions des Nb-Ge-CST étudiés et comparaison des taux de sorption pour le (b)  $Cs^+$  et (c) le  $Sr^{2+}$  obtenus avec ces différents CST dopés [130].

Ces résultats sont tout de même à prendre avec précaution, les capacités dépendant fortement des masses molaires du sorbant (valeur qui varie avec le dopage). De plus, les études s'intéressant aux effets du dopage sur les propriétés de sorption des CST, ne donnent que très peu d'informations quant à leurs caractéristiques microstructurales qui ont largement prouvé leurs importances dans le début de ce paragraphe.

### iii. Effet de la taille et de la charge du contre ion

D'après la structure et la formule brute du CST au Na (non dopé), la capacité d'échange cationique théorique ( $CEC_{théo}$ ) correspondant à la quantité totale de Na de la structure est de 6,29 meq/g. Zheng Z. confirment par titration avec du HCl que tous ces sodiums théoriquement disponibles sont échangeables par des protons, donnant ainsi le H-CST de formule théorique  $H_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot 2H_2O$ . Alors que l'échange du  $Cs^+$  est total avec les protons dans le cas du CST sous sa forme protonée, il a été démontré qu'il ne s'échange qu'avec la moitié des Na disponibles dans le CST au Na [135, 152].

Afin de comprendre l'influence de la taille de l'ion sorbé, l'étude de l'échange ionique entre des cations de tailles différentes ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$ ) et le proton ou le sodium du CST a notamment été réalisée avec respectivement un CST complètement protoné (H-CST) (Figure 28-a) et un CST au Na (Figure 28-b) [124]. 100% des sites d'échange d'ions du H-CST peuvent être occupés à pH 12,5 par des cations sodium et lithium, environ 75% par des cations potassium et rubidium et seulement 25% par des cations césium (Figure 28-c). Plus l'ion a un rayon atomique élevé, moins il aura accès aux différents sites d'échange. Par contre, qu'il soit sous sa forme protonée ou sodium, le CST présente de meilleures sélectivités pour les ions de plus gros rayons ioniques car la sélectivité dépend de la stabilité de l'ion dans le site de sorption et non de l'accessibilité du site.

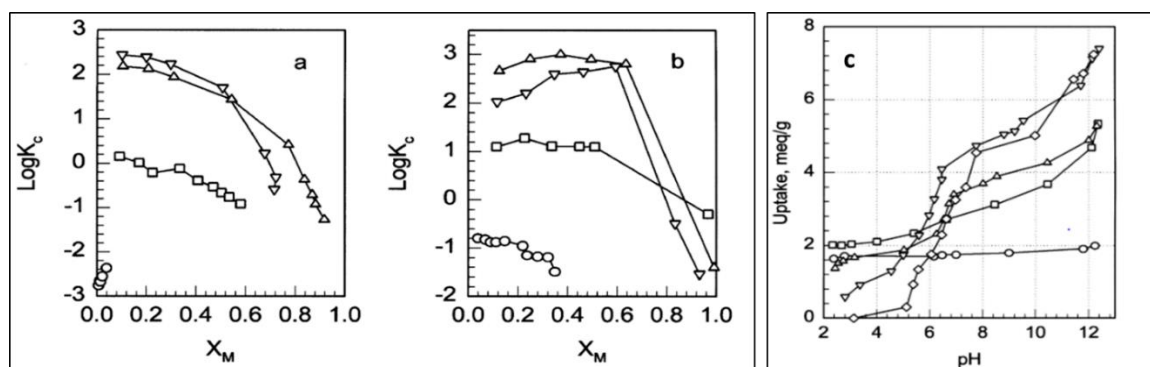


Figure 28 : Evolution de  $\text{Log}(K_c)$  en fonction de la fraction d'ions dans la solution à l'équilibre pour (a) H-CST et (b) Na-CST, avec  $M^+ = Li^+(o), K^+(\square), Rb^+(\Delta), Cs^+(v)$ , à 0.001 M dans la solution initiale [124]; et (c) de la quantité de  $Li^+$  ( $\diamond$ ),  $Na^+$  ( $v$ ),  $K^+$  ( $\Delta$ ),  $Rb^+$  ( $\square$ ) et  $Cs^+$  ( $o$ ) (en meq/g) extrait par le H-CST en fonction du pH [124].

Le  $K_c$  correspond au coefficient de sélectivité ( $K_s$ ) corrigé. Il prend en compte la molarité des ions mis en jeu dans l'échange. Ce  $K_c$  est directement proportionnel au coefficient de sélectivité défini dans le chapitre 1.2.d.

Lorsque le pH augmente, trois ruptures de pentes sont visibles pour la forme protonée du CST lors de l'échange ionique avec  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  (Figure 28-c). Ces trois pentes mettent en évidence la présence de trois sites de sorption différents. Ces résultats peuvent être corrélés aux études structurales montrant la présence potentielle de trois sites pour le sodium [68].

#### iv. Effet de la température

Zheng Z. et al. [152] ont montré que la température a une influence non négligeable sur les propriétés de sorption du CST vis-à-vis de différents ions et des conditions de travail. Dans un premier temps ils observent une augmentation de la capacité maximum de sorption du  $\text{Cs}^+$  lorsque la température passe de 25 °C à 44 °C (Figure 29-a) dans des conditions neutres de pH et à forte concentration en sodium ( $[\text{NaNO}_3] = 5,7 \text{ M}$ ). Puis, pour le  $\text{Rb}^+$ , une diminution de la capacité maximum de sorption du  $\text{Rb}^+$  est observée lorsque la température passe de 25 °C à 44 °C (Figure 29-b), mais cette fois dans des conditions de pH alcalin et à forte concentration en sodium ( $[\text{NaOH}] = 3,42 \text{ M}$  et  $[\text{NaNO}_3] = 3,42 \text{ M}$ ).

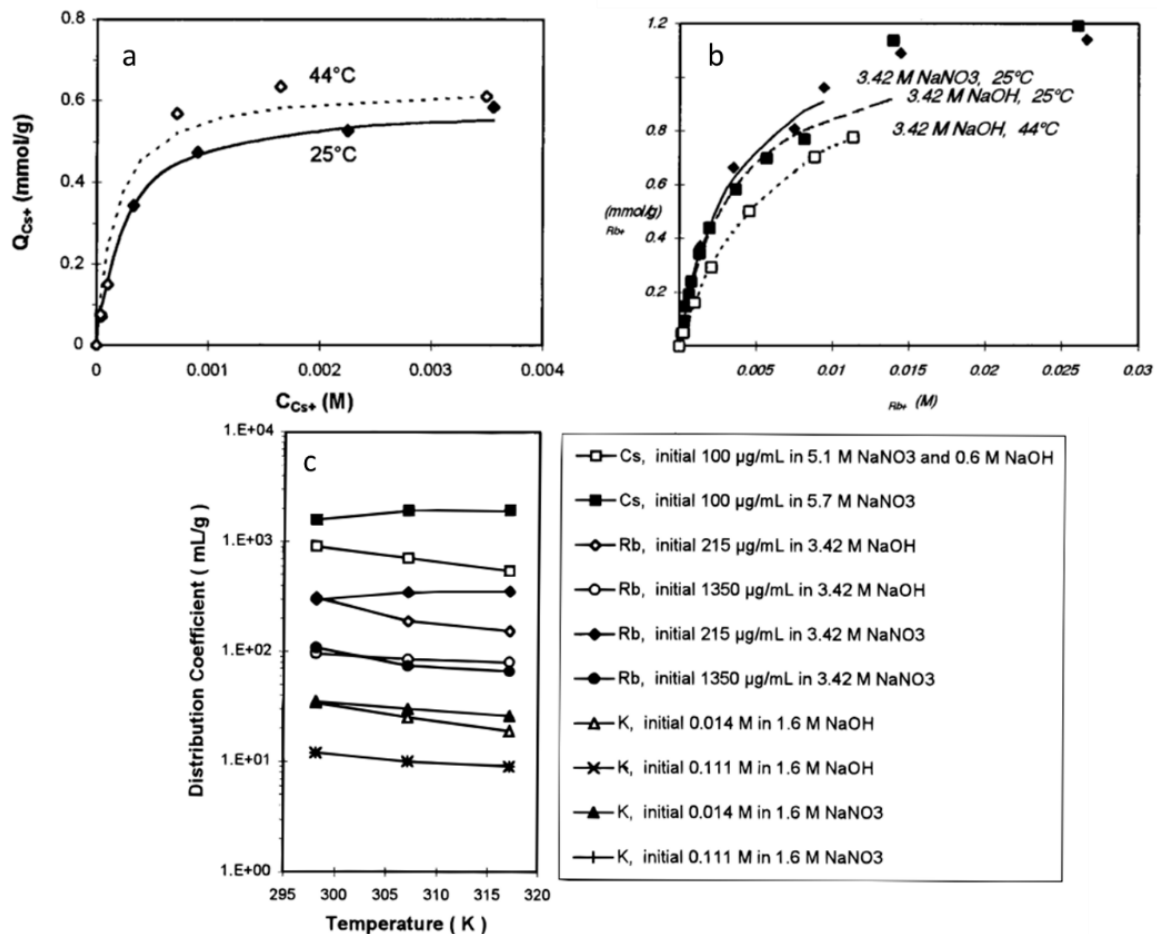


Figure 29 : Effet de la température sur (a) l'isotherme d'échange d'ions du  $\text{Cs}^+$  dans une solution à 5,7 M de  $\text{NaNO}_3$ , (b) l'isotherme d'échange d'ions du  $\text{Rb}^+$  dans une solution à 3,43 M de  $\text{NaOH}$  et (c) les coefficients de distribution) [152].

Ensuite, l'évolution des coefficients de distribution en fonction de la température (Figure 29-c) indique un phénomène endothermique (augmentation du  $K_d$  avec la température) pour la sorption du  $\text{Cs}^+$  à pH neutre et forte concentration en sodium ( $[\text{NaNO}_3] = 5,7 \text{ M}$ ) et un phénomène exothermique (diminution du  $K_d$  avec la température) pour la sorption du  $\text{Cs}^+$  à pH basique et forte concentration en sodium ( $[\text{NaOH}] = 0,6 \text{ M}$  et  $[\text{NaNO}_3] = 5,1 \text{ M}$ ). Pour le  $\text{Rb}^+$ , des observations similaires sont faites (phénomène endothermique à pH neutre et exothermique à pH basique). Ce comportement est expliqué par la présence d'un site endothermique et d'un site exothermique, l'un ou l'autre majoritaire en fonction des conditions. Bien que la sorption soit exothermique dans la majorité des cas (seuls deux cas présentent un site endothermique Figure 29-c), ces résultats mettent en évidence la présence de deux sites de sorption aux mécanismes distincts.

Une étude plus récente concernant la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  réalisée par I. A. Perovskiy et al. [153] a montré l'endothermie de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  au sein du CST. Les résultats montrent que l'augmentation de la température dans la gamme de 20 à 100 °C augmente la capacité de sorption de 27 à 44 mg/g à pH=6 et de 33 à 58 mg/g à pH=8. Il faut noter qu'à 100 °C la capacité de sorption n'est pas diminuée, ce qui confirme la stabilité thermique du silicotitanate. Le CST pouvant être considéré comme un électrolyte faible formé par une base forte et un acide titanosilicique insoluble très faible  $\text{H}_2(\text{x+y})\text{-zTi}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{-nH}_2\text{O}$ , l'augmentation de la température de la solution devrait augmenter le degré de dissociation des groupes fonctionnels et, par conséquent, la capacité d'échange d'ions du produit. Cette hypothèse convient pour la sorption du strontium à pH=8, où la concentration des cations sodium désorbés augmente dans la solution. Pour les solutions à pH=6, la concentration en sodium reste inchangée. Ainsi, un mécanisme de sorption mixte est proposé, impliquant à la fois un mécanisme d'échange de cations (Figure 30-a) et une sorption spécifique de type physisorption (Figure 30-b) due à des interactions électrostatiques à l'interface avec les ions du réseau ou à la présence de groupes fonctionnels Ti-OH actifs dans les canaux du silicotitanate [153].

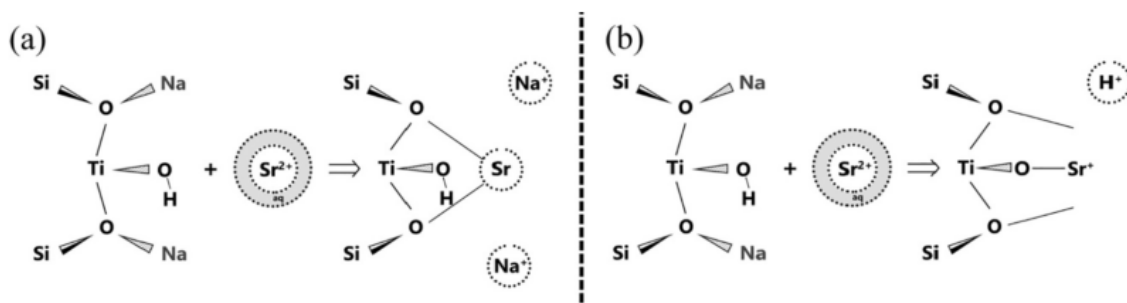


Figure 30 : Schéma d'un mécanisme hypothétique de sorption sur la sitinakite : a - mécanisme d'échange cationique, b - sorption spécifique [153].

v. Influence du pH sur les propriétés de sorption

Parmi les différents paramètres influençant les propriétés de sorption des CST, le pH de l'effluent a également un effet significatif (Figure 31a et b). Des conditions acides ( $2 < \text{pH} < 8$ ) favorisent notamment la sorption du  $\text{Cs}^+$  [124, 135, 151, 152, 154, 155] contrairement aux solutions basiques qui favorisent la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  [144, 155]. A pH neutre, les CST peuvent être utilisés favorablement pour la sorption simultanée du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$ .

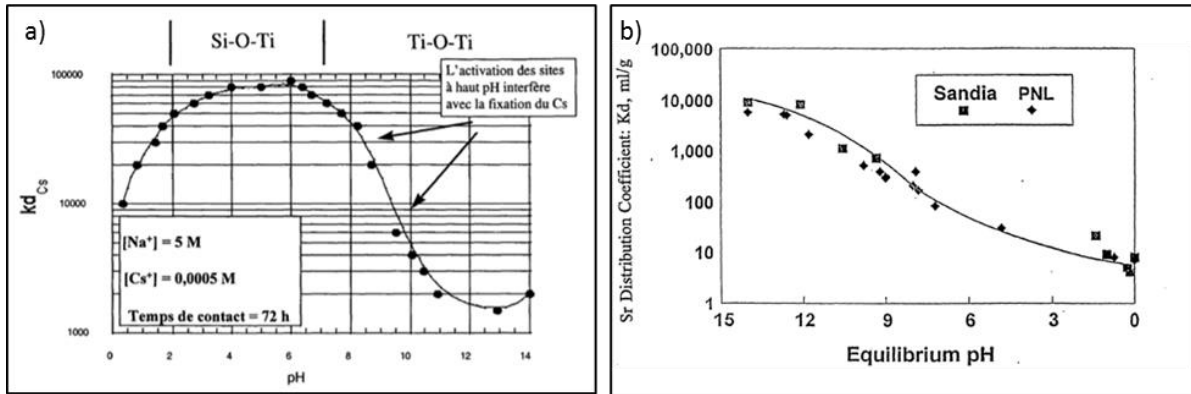


Figure 31 : Variation du (a)  $K_{d\text{Cs}}$  [144] et (b)  $K_{d\text{Sr}}$  [155] en fonction du pH d'un CST.

A pH acide ( $\text{pH} < 2$ ), une diminution du  $K_d$  est observée pour la sorption du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$ . Cette diminution de  $K_d$  peut être expliquée par la compétition avec le proton et la charge positive surfacique des silicotitanates (Figure 32) créant ainsi des forces répulsives entre l'ion et le sorbant [153].

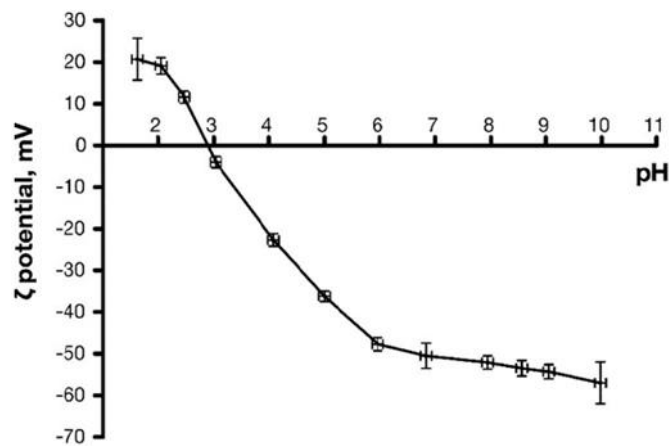


Figure 32 : Dépendance du potentiel zêta ( $\xi$ ) à la surface du CST en fonction du pH [153].

A  $\text{pH} > 3$ , la charge surfacique devient négative conduisant à une certaine augmentation des  $K_d(\text{Cs})$  et  $K_d(\text{Sr})$ . Le  $\text{Sr}^{2+}$  étant plus chargé positivement que le  $\text{Cs}^+$ , l'effet est plus prononcé pour le  $K_d(\text{Cs})$ . La faible capacité de sorption du silicotitanate dans un milieu faiblement acide avec une charge



superficielle négative peut être associée à la compétition entre les échanges ioniques  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+$ . En effet, dans la gamme de pH comprise entre 3 et 6, la concentration en protons est non négligeable.

Enfin, à  $\text{pH} > 7$ , l'augmentation du  $K_d(\text{Sr})$  serait liée à l'absence de compétition avec le proton. Cependant, la diminution du  $K_d(\text{Cs})$  en milieu alcalin n'est pas expliquée par ce raisonnement et reste à élucider.

Dans une étude récente de 2021, I.A. Perovskiy et al. [156] vont plus loin dans la compréhension de l'évolution du potentiel zêta et du pH lors de l'échange ionique sur le CST. La sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  sur des CST de différentes microstructures a été regardée, notamment à travers l'évolution du pH du milieu après mise en contact avec le CST. Un mécanisme en deux étapes a ainsi pu être proposé. Un premier saut de pH vers les pH alcalins ( $\text{pH } 4,5-5,5 \rightarrow \text{pH } 8-10$ ) est observé lors de la mise en solution du matériau, puis un deuxième saut de pH vers les pH plus acides ( $\rightarrow \text{pH } \approx 5,5-7$ ) est mesuré quand l'équilibre est atteint. Lors de la première étape, l'alcalinisation de la solution se produit en raison de l'hydrolyse partielle du CST (Figure 33-b), tandis que la surface acquiert une charge négative (Figure 33-a), ce qui est confirmé par mesure du potentiel zêta.

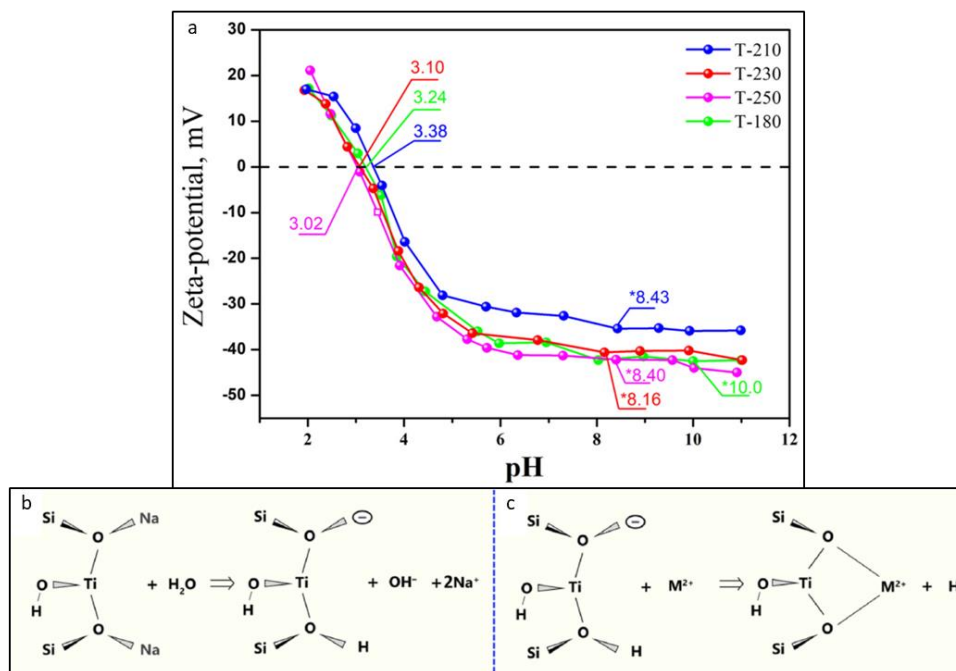


Figure 33 : a : Evolution du potentiel zêta ( $\xi$ ) de la surface de la sitinakite par rapport au pH (pH de la solution après immersion du sorbant) ; b : Hydrolyse partielle ; c : Sorption de cation ( $\text{M}^{2+}$  représente  $\text{Sr}^{2+}$  ;  $\text{Ba}^{2+}$ )[156].

Lors de la deuxième étape, la valeur du pH diminue jusqu'à l'équilibre ( $\text{pH } \approx 5,5-7$ ) en raison du processus de sorption dans lequel l'hydrogène est remplacé par des cations métalliques dans les

groupes ionogènes<sup>1</sup> (Figure 33-c). Ainsi, les cations doublement chargés peuvent transférer jusqu'à deux ions H<sup>+</sup> dans la solution, et les cations singulièrement chargés peuvent en transférer un seul. Il faut également noter que le groupe fonctionnel acide lié à Ti-OH est présent dans le réseau du silicotitanate, ce qui peut expliquer la sorption des cations dans un milieu acide (pH <1) [158].

### c. Bilan

En résumé, les CST (avec ou sans Nb), en plus de leurs grandes stabilités physico-chimiques, présentent des propriétés de sorption très intéressantes pour le Sr<sup>2+</sup> et le Cs<sup>+</sup>. Elles sont régies par des phénomènes physico-chimiques complexes amenant à différents mécanismes réactionnels en fonction des ions échangés, de leur milieu mais aussi des propriétés structurales, microstructurales et morphologiques du sorbant.

La structure des CST montre la présence de différents sites d'échange ioniques, des sites dit de structure (ou réseaux) et des sites tunnels. 100 % des sites d'échange ioniques peuvent être occupés par des protons (et ainsi donner le H-CST) mais aussi par les ions Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>. Une décroissance du taux d'occupation des sites avec l'augmentation du rayon ionique des ions échangés a ensuite été observée. L'accessibilité des sites « structures » dépend du diamètre ionique des ions. Pour des ions de rayons ioniques élevés (Cs notamment), seuls les sites « tunnels » sont disponibles. Le mécanisme reste cependant très complexe et dépend fortement de la structure du matériau. La sélectivité d'un ion pour un site accessible va alors dépendre de la stabilité de l'ion dans le réseau solide une fois échangé, et donc des énergies d'interaction (reliées au nombre de coordination (NC) et aux longueurs de liaison). La cristallinité a alors un impact sur les propriétés de sorption.

Un mécanisme de sorption du Cs<sup>+</sup> en deux étapes expliquerait la très bonne affinité des CST vis-à-vis du Cs<sup>+</sup> via la création d'un deuxième site, par distorsion de la maille cristalline au fur et à mesure de l'augmentation du taux de Cs<sup>+</sup> dans le CST. Dans ce mécanisme le Cs<sup>+</sup> a un NC de 10 et des longueurs de liaison quasi-idéales. L'insertion du niobium dans la structure des CST entraîne des distorsions de la maille et engendre un effet sur les propriétés de sorption du matériau. Le nombre de coordination du Sr<sup>2+</sup> diminue quand le taux de Nb augmente alors que le site de sorption reste le même. En revanche, il existe assez peu d'études détaillées sur l'effet du taux de Nb et les mécanismes de sorption associés.

Enfin le pH de la solution est un paramètre clé pour la mise en œuvre de ces sorbants. Les CST sont sélectifs du Cs<sup>+</sup> en milieu acide et sélectifs du Sr<sup>2+</sup> en milieu basique. La compétition avec la sorption

---

<sup>1</sup> D'après la nomenclature IUPAC, un groupe ionogène dans un échangeur d'ions correspond soit à un groupement ionisé, soit à un groupement capable de se dissocier en ion fixe et en contre-ion mobile [157]

du proton et les phénomènes d'hydrolyse/hydratation-déshydratation du réseau solide sont au cœur des phénomènes d'échange d'ions. Le potentiel zêta et les charges de surface des CST sont fortement influencés par le pH, autorisant ou non la diffusion du cation au sein du réseau cristallin et modifiant l'état des fonctions chimiques à l'interface, responsables de mécanismes de physisorption nouvellement mis en évidence.

## 5. Problématique et démarche expérimentale mise en place pour y répondre

L'état de l'art sur les CST donne de précieux renseignements concernant les mécanismes de sorption du Cs<sup>+</sup> au sein du CST. Les mécanismes relatifs à la sorption du Sr<sup>2+</sup> sont moins décrits, tout comme sa sélectivité en présence d'ions compétiteurs comme le Ca<sup>2+</sup> ou en présence de Cs<sup>+</sup>. De plus dans des études plus récentes, des mécanismes de physisorption intimement liés à la microstructure (qui jusque-là avaient été laissés de côté) ont été mis en évidence au sein de ces matériaux et restent à être affinés. Enfin, en ce qui concerne la substitution du Ti par le Nb, le champ d'étude est très vaste, les mécanismes à l'origine de l'augmentation de leur sélectivité vis-à-vis du Cs dans certaines conditions n'étant pas encore bien compris.

Ce sont ces problématiques qui seront traitées dans la suite de ce document de façon à approfondir et éclaircir ce qui existe déjà dans la littérature et de répondre aux objectifs initiaux de la thèse :

- Mettre en évidence des mécanismes d'échange d'ions spécifiques en lien avec la composition, la structure et la microstructure des sorbants.
- Proposer une méthodologie d'évaluation simplifiée de la sélectivité des sorbants dans une démarche comparative, rigoureuse et systématique.
- Définir des critères simples de sélection des sorbants ou prédire une structure/microstructure de sorbant optimale en fonction de l'effluent à traiter (composition, radionucléides, pH ...).

Pour répondre à ces différents objectifs, différents silicotitanates de type CST au sodium ont été synthétisés par voie hydrothermale en faisant varier les conditions opératoires de synthèse de manière à obtenir des sorbants avec la bonne structure cristalline (Sitinakite pure) mais de compositions (taux de Nb) et de morphologies/microstructures (taille des cristaux et surfaces spécifiques) variables.

Ce panel de matériaux a été caractérisé de manière approfondie afin d'obtenir le plus de données sur leurs compositions, leurs structures et leurs microstructures (DRX et affinement, MEB/MET et EDX, BET/BJH/t-plot, analyses élémentaires et ATG, granulométrie laser, etc...).

En parallèle, leurs propriétés de sorption (à travers la réalisation de cinétiques, d'isothermes en concentrations et en pH, de diagrammes d'échange d'ions, et de mesures de microcalorimétrie) vis-à-vis du Sr<sup>2+</sup> et du Cs<sup>+</sup> (et également du Ca<sup>2+</sup> en tant qu'ion compétiteur) ont été évaluées, interprétées, comparées et mises en relation avec les caractéristiques physico-chimiques des sorbants afin de proposer des mécanismes.

Afin de mettre en relief cette démarche et les résultats obtenus, la suite de ce mémoire de thèse est découpée en plusieurs parties de manière à présenter :

- Les méthodes et le matériel utilisés pour la synthèse des matériaux, leurs caractérisations physico-chimiques et l'évaluation des propriétés de sorption
- Les résultats de l'étude spécifique des échangeurs CST-Na et Nb-CST-Na, à travers leur caractérisations approfondies, l'acquisition de données sur les propriétés de sorption et de désorption des ions et la détermination de coefficients de sélectivité, ainsi que l'exploitation de ces résultats jusqu'à la proposition de mécanismes d'échange d'ions en lien avec les caractéristiques microstructurales.
- La méthodologie d'évaluation systématique et simplifiée des échangeurs minéraux proposée en conclusion de ce travail, appliquée à un autre sorbant (zéolithe LTA-Na) pour validation.
- La mise en place d'une étude exploratoire complémentaire par microcalorimétrie, sur certains CST afin d'approfondir plus spécifiquement la compréhension des interactions entre les cations extra-charpentes et le réseau solide des CST.

## Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

Dans cette partie, les méthodes de synthèse des échangeurs silicotitanates CST seront décrites ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation des solides obtenus. Enfin, les méthodes d'évaluation de leurs propriétés de sorption en solution seront détaillées.

### 1. Réactions chimiques : Synthèse hydrothermale des silicotitanates

La voie hydrothermale a été employée pour la synthèse des silicotitanates cristallins. La synthèse hydrothermale permet la cristallisation de substances en solutions aqueuses à des températures relativement faible ( $50\text{ °C} \leq T \leq 250\text{ °C}$ ) et à des pressions autogènes induites par l'augmentation de la température dans le réacteur clos ( $P \leq 25\text{ bar}$ ).

#### a. Produits chimiques utilisés

Les synthèses des CST ont été réalisées à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich, > 99,0 %), de tétraisopropoxyde de titane (IV) (TTIP, Acros Organics, >99,0 %), d'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Acros Organics, 99,99 %), d'éthoxyde de niobium (V) ( $\text{Nb}_2(\text{EtO})_5$ , Sigma Aldrich, 99,95 %) et d'hydroxyde de sodium (NaOH, VWR, 99,6 %).

#### b. Autoclaves mis en œuvre

Les autoclaves utilisés pour la synthèse hydrothermale des CST (Acid Digestion Vessels, N° 4748, 125 mL - Parr Instrument Company) sont des bombes de minéralisation en acier, équipées d'un réservoir en téflon de 125 mL. La température de travail maximale est de 250 °C et la pression ne doit pas dépasser 131 bar. Il est également recommandé de ne pas remplir l'autoclave à plus de 60 % de son volume [159].

#### c. Conditions opératoires évaluées

Les CST au sodium (CST-Na) et les CST au sodium dopés avec X % de Nb ( $\text{NbX-CST-Na}$ ), de structure cristalline de type sitinakite, ont été obtenus par voie hydrothermale selon un mode opératoire adapté de la méthode décrite par Poojary et *al.* [136].

Une masse  $m_{\text{TEOS}}$  de TEOS, une masse  $m_{\text{TTIP}}$  de TTIP et une masse  $m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ou  $m_{\text{Nb}_2(\text{EtO})_5}$  de  $\text{Nb}_2(\text{EtO})_5$ ) sont mélangées et agitées durant 10 min dans un erlenmeyer de 250 mL. Un volume  $V_{\text{NaOH}}$  d'une solution de soude de concentration  $C_{\text{NaOH}}$  est ensuite ajouté au mélange sous forte agitation. Le gel (précipité blanc) ainsi formé est laissé 1 heure sous forte agitation puis transféré dans l'autoclave avec revêtement en Teflon. Un volume  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  d'eau ultra-pure est ajouté dans l'autoclave avant de le fermer hermétiquement. L'autoclave est ensuite placé dans un four à une température T durant un temps t. L'ensemble des conditions opératoires mises en œuvre sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres opératoires mis en œuvre pour la synthèse hydrothermale de silicotitanates cristallins.

Echantillons	m <sub>TEOS</sub> (g)	m <sub>TTIP</sub> (g)	m <sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> (g)	V <sub>NaOH</sub> (mL)	C <sub>NaOH</sub> (mol/L)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL)	T (°C)	t (jours)
CST-Na.0	5,57	7,60	0	43,3	?	25	170	8
<b>CST-Na.1*</b>	<b>4,39</b>	<b>3,33</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>6,32</b>	<b>38</b>	<b>170</b>	<b>3</b>
<b>CST-Na.2</b>	<b>5,55</b>	<b>7,60</b>	<b>0</b>	<b>43,3</b>	<b>4,50</b>	<b>25</b>	<b>170</b>	<b>8</b>
<b>CST-Na.3</b>	<b>5,55</b>	<b>7,60</b>	<b>0</b>	<b>43,3</b>	<b>6,32</b>	<b>25</b>	<b>170</b>	<b>8</b>
CST-Na.4	5,55	7,62	0	43,5	6,32	0	170	8
CST-Na.5-1	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	200	2
CST-Na.5-2	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	200	3
CST-Na.5-3	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	200	5
CST-Na.6-1	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	170	8
CST-Na.6-2	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	170	8
CST-Na.6-3	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	170	8
CST-Na.6-4	5,55	7,60	0	43,5	6,32	0	170	8
CST-Na.7	5,55	7,60	0	43,5	3,33	25	170	8
CST-Na.8	5,55	7,60	0	43,5	4,5	25	170	8
CST-Na.9-1	5,55	7,60	0	43,5	6,32	25	170	8
CST-Na.9-2	5,55	10,10	0	43,5	6,32	25	170	8
CST-Na.9-3	5,55	12,85	0	43,5	6,32	25	170	8
CST-Na.10	5,55	7,60	0	43,5	4,5	25	170	8
<b>Nb10-CST-Na.1</b>	<b>6,92</b>	<b>6,80</b>	<b>0,353</b>	<b>43,3</b>	<b>4,5</b>	<b>25</b>	<b>170</b>	<b>4</b>
<b>Nb10-CST-Na.2</b>	<b>3,33</b>	<b>4,09</b>	<b>0,210</b>	<b>50</b>	<b>3,33</b>	<b>0</b>	<b>200</b>	<b>3</b>
<b>Nb10-CST-Na.3</b>	<b>3,33</b>	<b>4,09</b>	<b>0,210</b>	<b>50</b>	<b>3,33</b>	<b>0</b>	<b>200</b>	<b>3</b>
<b>Nb20-CST-Na.1</b>	<b>3,33</b>	<b>3,63</b>	<b>0,423</b>	<b>50</b>	<b>3,33</b>	<b>0</b>	<b>200</b>	<b>3</b>
<b>Nb25-CST-Na.1</b>	<b>9,25</b>	<b>5,69</b>	<b>0,884</b>	<b>43,3</b>	<b>4,50</b>	<b>25</b>	<b>170</b>	<b>3</b>
<b>Nb25-CST-Na.2</b>	<b>3,33</b>	<b>3,34</b>	<b>0,540</b>	<b>50</b>	<b>3,33</b>	<b>0</b>	<b>200</b>	<b>3</b>
Echantillons	m <sub>TEOS</sub> (g)	m <sub>TTIP</sub> (g)	m <sub>Nb<sub>2</sub>(EtO)<sub>5</sub></sub> (g)	V <sub>NaOH</sub> (mL)	C <sub>NaOH</sub> (mol/L)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL)	T (°C)	t (jours)
Nb25-CST-Na.P2	3,33	3,44	1,29	50	3,33	0	200	3
Nb30-CST-Na.P2	3,33	3,25	1,53	50	3,33	0	200	3

\* Les conditions opératoires notées en gras correspondent aux échantillons conservés pour l'étude approfondie des propriétés de sorption du Sr<sup>2+</sup> et du Cs<sup>+</sup>.

L'autoclave est ouvert après retour à température ambiante. Les produits obtenus sont filtrés sur Büchner (taille des pores du filtre 0,1 µm), puis lavés 2 à 4 fois avec 500 mL d'eau ultrapure (jusqu'à pH ≈ 8-9) et 300 mL d'éthanol à 96 % avant d'être séchés à l'étuve une nuit à 65 °C.

#### d. Purification des produits

Des coproduits indésirables peuvent être obtenus lors de la synthèse. Il est donc nécessaire de laver les CST synthétisés pour les purifier [97, 130, 160].

Un lavage acide permet de transformer les phases cristallines indésirables en phase amorphe. Le CST synthétisé est ajouté à une solution d'HCl à 1 M (V = 100 mL par gramme de CST) sous agitation pendant 3h à température ambiante. Le solide est ensuite filtré sur Büchner puis rincé 3 fois 500 mL d'eau ultrapure. Après séchage une nuit à l'étuve (T = 65 °C) la forme protonée du CST est obtenue [97, 130, 160].

Enfin un lavage basique va dissoudre la phase amorphe formée. Le CST protoné sec est ajouté à une solution de NaOH à 1 M (V = 100 mL par gramme de CST protoné sec) sous agitation pendant 3h à 40 °C. Le solide est ensuite filtré sur Büchner puis rincé 3 fois avec 500 mL d'eau ultrapure et 300 mL d'éthanol à 96 %. Après séchage une nuit à l'étuve (T = 65 °C) la forme sodium du CST est récupérée. La disparition de la phase secondaire natisite et le maintien de la phase sitinakite sans altération est vérifiée par diffraction des rayons X (Figure 34).

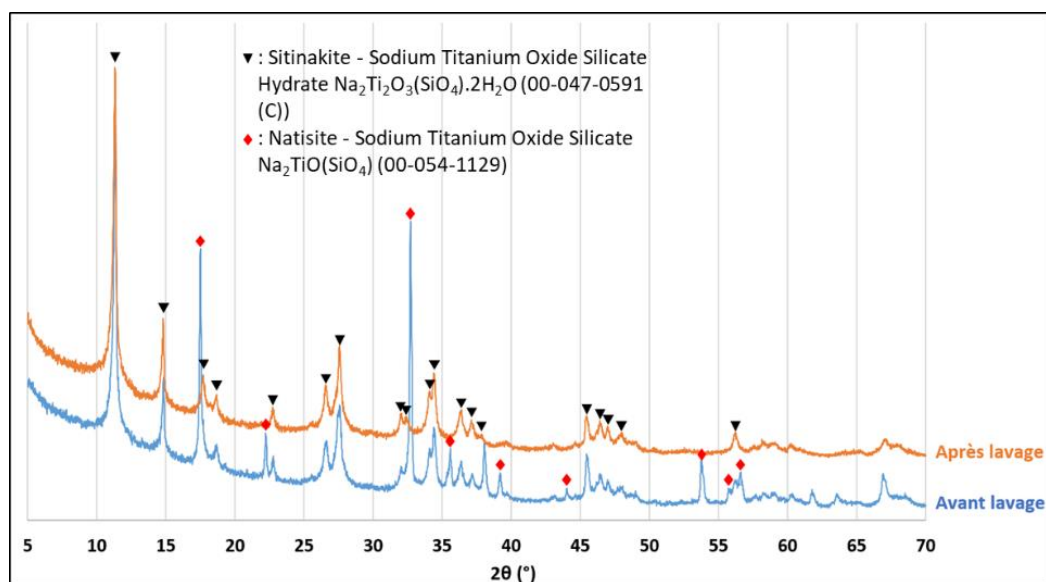


Figure 34 : Diffraction des rayons X sur poudres d'un CST-Na brut (bleu) et après un lavage acide et un lavage basique (orange)

## 2. Chimie du solide : Caractérisations des matériaux

### a. Structure et microstructure des poudres de silicotitanate

#### i. Diffraction des rayons X sur poudres et affinements

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur poudre ont permis d'identifier les différentes phases cristallines constituant les matériaux synthétisés (Tableau 9), afin de s'assurer de l'obtention de la phase sitinakite désirée et de suivre l'élimination des coproduits non souhaitables (natisite et paranatisite) lors des étapes de lavage des CST. Les diffractogrammes ont été réalisés à Marcoule au LCBC (Laboratoire des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement) sous la supervision



de Pascal Antonucci, sur un appareil Panalytical X'Pert MPD Pro entre 4 ° et 80 ° (2θ) avec un pas de 0.017 ° et un temps de comptage de 0,34 seconde. La source du rayonnement X est une anode au cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à 60 kV et 40 mA avec un détecteur X'Celerator en géométrie Bragg-Brentano.

Tableau 9 : Références cristallographiques et bases de données

Phase cristalline	Formule	nom	N° de fiche PDF
Sitinakite	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodium titanium oxide silicate hydrate	00-047-0591
Nb25-Sitinakite	$\text{H}_{0.5}\text{Na}(\text{Ti}_{1.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hydrogen Sodium Niobium titanium oxide silicate hydrate	01-072-7604
Natisite	$\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$	Sodium Titanium Oxide Silicate	00-054-1129
Oxyde de Niobium	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Niobium oxyde	00-037-1468

Des informations microstructurales ont pu être obtenues à l'aide de ces mêmes diffractogrammes, les tailles de cristallites étant déterminées dans les différentes directions du cristal à partir de la formule de Scherrer (Equation II-1). Une cristallite est définie comme le plus petit espace cohérent d'un cristal pour une direction donnée. Il faut donc bien faire la différence entre taille de cristallites et taille de particules, car une particule peut être constituée d'un nombre variable de cristallites, plus ou moins distinctes.

$$\langle T_{hkl} \rangle = \frac{0.89\lambda}{\text{FWHM} \times \cos \frac{2\theta}{2}} \quad \text{II-1}$$

Avec,  $\langle T_{hkl} \rangle$  la taille moyenne des cristallites calculée à partir du pic d'indice de Miller ( $h k l$ ) (en  $\text{\AA}$ ) ;  $\lambda$ , la longueur d'onde de la source (en  $\text{\AA}$ ) ; FWHM la largeur à mi-hauteur du pic d'indice de Miller ( $h k l$ ) (en rad) ;  $\theta$  l'angle de Bragg (en rad).

Ces tailles ont servi à calculer la surface spécifique externe des cristallites ( $S_{DRX}$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) suivant l'équation II-2, en considérant chaque cristallite comme parfaitement dispersée, cubique et de densité théorique  $\rho = 2,892 \text{ kg/L}$  (densité calculée à partir de l'arrangement atomique de la phase Sitinakite).

$$S_{DRX} = \frac{6}{\langle T \rangle \times \rho} \quad \text{II-2}$$

Avec,  $S_{DRX}$  la surface spécifique externe des cristallites (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\langle T \rangle$  la taille moyenne des cristallites (en m), et  $\rho$  la densité théorique ( $\rho = 2,892 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ ).

A l'aide de la Loi de Bragg (Equation III-1) et de la distance réticulaire d'un système cristallographique quadratique (Equation II-4) [161], il a également été possible de calculer les paramètres de mailles « a » et « c » des différents CST à partir des diffractogrammes obtenus, selon les équations suivantes :

$$2d_{hkl} \sin \theta = p\lambda \quad \text{II-3}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{II-4}$$

Où :  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller notés  $(hkl)$  ;  $a$  et  $c$  les paramètres de maille en Ångströms (Å) ;  $\theta$  la position angulaire en radians ;  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon incident en Ångströms ( Ici  $\lambda$  (Cu  $K\alpha 1$ ) = 1,54056 Å) ;  $p$  l'ordre du plan (exemple : le plan d'indice de Miller (420) devient le plan (210) d'ordre 2).

Dans le cas de l'indice de Miller (100) l'équation (II-4) devient :

$$a = d_{100} \quad \text{II-5}$$

Et dans le cas de l'indice de Miller (002) l'équation (II-4) devient :

$$c = \sqrt{4 \times d_{002}^2} \quad \text{II-6}$$

Enfin, de manière à approfondir les connaissances sur les structures de ces matériaux, avant et après échange ionique, des affinements Le Bail ont été réalisés à l'UCCS (l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) à Villeneuve d'Asq, sous la supervision du Dr. Catherine Renard et du Dr. Murielle Rivenet, via le logiciel d'affinement de paramètres de maille Jana2006, le logiciel d'identification Diffrac.Eva V5.0 et les bases de données de diffractogramme sur poudres : COD et PDF-4+ 2019. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un Diffractomètre Bruker D8 Advance avec tube à anode de cuivre et détecteur LinxEye. Le domaine angulaire  $2\theta$  est compris entre  $5^\circ$  et  $100^\circ$  avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  et un temps d'intégration de 192 s soit 2 s par pas.

#### ii. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.

La surface spécifique, la taille des pores et le volume des pores de chaque échangeur d'ions ont été mesurés par adsorption-désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un analyseur Micrometrics ASAP 2020, disponible au CEA Marcoule au LCBC sous la responsabilité d'Adrien Gérenton. Les échantillons ont été dégazés à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1000 min avant les mesures. Les surfaces spécifiques totales ( $S_{\text{BET}}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ont été calculées par la méthode Brunauer, Emmett, Teller (BET) et la distribution de taille des pores a été déterminée par la méthode Barrett, Joyner, Halenda (BJH). Les surfaces spécifiques externes ont été calculées par la méthode du t-plot aussi appelée méthode « t » de Bore ( $S_{\text{tplot}}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), afin de remonter aux surfaces spécifiques des micropores des CST. La théorie associée à l'adsorption/désorption de gaz et les différentes équations utilisées sont décrites en « Annexe 1 - Théorie de l'adsorption des gaz (BET, t-plot, BJH) ».

b. Composition des poudres de silicotitanates

Les formules théoriques idéales des différents CST-Na, avec les taux de Nb visés compris entre 0 %mol et 25 %mol, ainsi que leurs masses molaires et leurs capacités d'échange cationique (CEC) ont été regroupées dans le Tableau 10. Cependant, afin d'être rigoureux et précis lors de l'étude des propriétés de sorption de ces matériaux, il est nécessaire de déterminer les compositions, masses molaires et CEC réelles. Pour cela, une analyse élémentaire des CST a été nécessaire ainsi qu'une analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer les quantités de molécules d'eau physisorbées et d'eau de structure (dite zéolitique) dans les matériaux.

Tableau 10 : Formules brutes théoriques et capacité d'échange cationique (CEC) des silicotitanates cristallins.

Echantillons	[Nb]/[Nb+Ti] (mol%)	Formule brute théorique	M (g/mol)	CEC (meq/g)
CST-Na	0	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	317,83	6,29
Nb10-CST-Na	10	$\text{Na}_{1,8}(\text{Ti}_{1,8}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_3(\text{SiO}_4) \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	322,24	5,58
Nb20-CST-Na	20	$\text{Na}_{1,6}(\text{Ti}_{1,6}\text{Nb}_{0,4})\text{O}_3(\text{SiO}_4) \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	326,65	4,89
Nb25-CST-Na	25	$\text{Na}_{1,5}(\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3(\text{SiO}_4) \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	328,85	4,56

i. Analyses élémentaires.

Les concentrations molaires de chaque élément, par gramme d'échantillon, ont pu être obtenues par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectrometers*) au Laboratoire d'analyses chimiques et de caractérisation des MATériaux (LMAT) du CEA Marcoule, sous la supervision de Joël Faure. Une dissolution préalable des poudres est réalisée par deux attaques chimiques successives en réacteurs Téflon fermés sous micro-ondes. La première minéralisation est faite dans un mélange HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HF puis la seconde dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Chaque mesure ICP-AES est répétée deux fois par souci de reproductibilité.

Pour la détermination des formules chimiques des CST, les concentrations mesurées sont normalisées par rapport à l'élément silicium puis les charges ont été équilibrées en ajustant les quantités de O<sup>2-</sup> puis de H<sup>+</sup> (cation compensateur de charge en cas de défaut de Na<sup>+</sup>) afin de respecter l'électroneutralité du matériau.

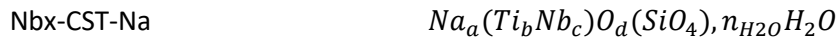
Dans le cas du CST-Na, les équations suivantes s'appliquent :

$$\text{CST-Na} \quad \text{Na}_a\text{H}_b\text{Ti}_c\text{O}_d(\text{SiO}_4), n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O}$$

$$a = \frac{n_{m,\text{Na}}}{n_{m,\text{Si}}}; c = \frac{n_{m,\text{Ti}}}{n_{m,\text{Si}}}; d = \frac{c \times 3}{2}; b = (d + 4) \times 2 - (a + c \times 4 + 4) \quad \text{II-7}$$

Avec,  $n_{m,i}$  la concentration massique de l'élément i en mol.g<sup>-1</sup> et  $d \geq 0$ .

Dans le cas du Nbx-CST-Na, les équations suivantes s'appliquent :



$$a = \frac{n_{m,Na}}{n_{m,Si}}; b = \frac{n_{m,Ti}}{n_{m,Si}}; c = \frac{n_{m,Nb}}{n_{m,Si}}; \quad \text{II-8}$$

$$d = \frac{(b+c) \times 3}{2} + (a + 4b + 5c + 4) - \left( \left( \frac{(b+c) \times 3}{2} + 4 \right) \times 2 \right) \quad \text{II-9}$$

ii. *Analyses thermogravimétriques.*

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil de marque Netzsch Instrument (STA 409 PC) des laboratoires LCPC/LPSD du CEA Marcoule sous la supervision de Pascal Antonucci et du Dr. Antoine Leydier. La mesure consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température (Figure 35). La température évolue entre 30 °C et 1000 °C avec une rampe 10 °C/min.

L'eau physisorbée (liée par des liaisons faiblement énergétiques) s'évapore en première lors de l'augmentation de la température (20 - 200 °C). L'eau de structure, définie comme l'eau liée au matériau par liaison ionique et faisant partie de la structure cristalline, s'évapore à des températures plus élevées (200 - 400 °C) et son élimination provoque une modification structurale du matériau.

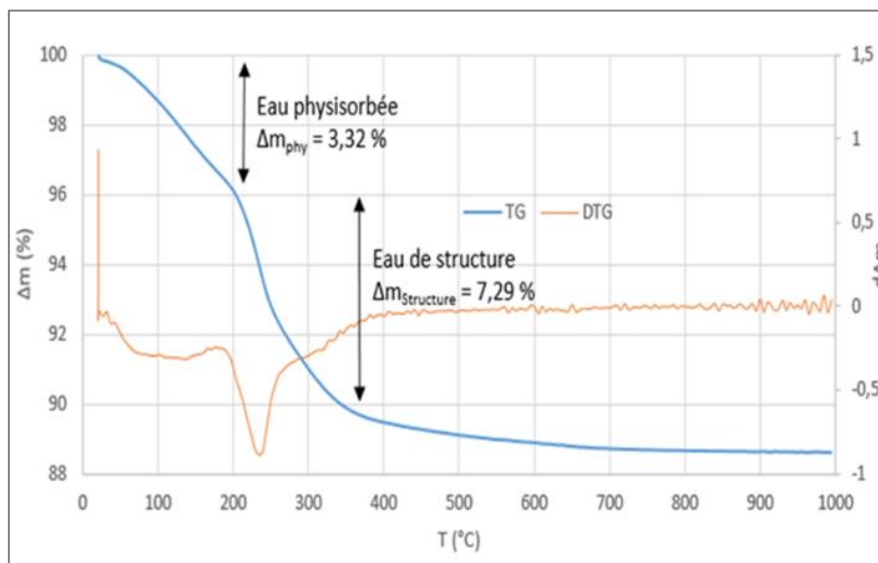


Figure 35 : Analyses thermogravimétrique typique d'un CST.

Le nombre de molécules d'eau dans la structure des échangeurs d'ions a été calculé à partir de la masse molaire du matériau déshydraté selon les équations suivantes :

$$M_{xH_2O} = M_{tot} - M_{dé} \quad \text{II-10}$$

$$M_{d\acute{e}} = M_{tot} - \Delta m_{structure} \times M_{tot} = M_{tot} \times (1 - \Delta m_{structure}) \quad \text{II-11}$$

$$M_{xH_2O} = \frac{M_{d\acute{e}}}{1 - \Delta m_{structure}} - M_{d\acute{e}} \quad \text{II-12}$$

$$n_{H_2O} = \frac{M_{xH_2O}}{M_{H_2O}} \quad \text{II-13}$$

Avec,  $M_{xH_2O}$  est la masse d'eau dans une mole de matériau (en g/mol),  $M_{tot}$  est la masse molaire du matériau (en g/mol),  $M_{d\acute{e}}$  est la masse molaire du matériau déshydraté (en g/mol),  $\Delta m_{structure}$  est la perte de masse due à l'évaporation de l'eau de structure mesurée par ATG,  $n_{H_2O}$  est le nombre de molécule d'eau dans la formule brute du matériau,  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau (18 g/mol).

### c. Morphologie des poudres de silicotitanates

#### i. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de déterminer la morphologie des CST synthétisés dans cette étude et estimer la taille des particules obtenues, de la microscopie électronique à balayage a été mise en œuvre. La méthode consiste à balayer une surface avec un faisceau d'électrons incidents à basse tension (1 à 30 KV), aussi appelés électrons primaires. La surface balayée va émettre des électrons secondaires (indicateurs de la topographie de l'échantillon) par excitation/désexcitation des atomes de l'échantillon, des électrons rétrodiffusés réémis après interaction avec l'échantillon (indicateur de la nature chimique de l'échantillon) et des rayons X (cartographie et analyse élémentaire EDS).

Les analyses ont été réalisées avec une tension du faisceau fixée entre 10 KV et 20 KV sur un microscope électronique à balayage Tungstène (FEI - INSPECT S50), disponible aux laboratoires LCBC/LPSD du CEA Marcoule sous la supervision de David Rudloff et du Dr. Audrey Hertz. Les échantillons, non conducteurs, sont placés sur un plot d'analyse recouvert d'une pastille en carbone autocollante. Ensuite, une fine couche de platine (quelques Å) est déposée par pulvérisation cathodique pour assurer la conduction des électrons et éviter les effets de charge.

#### ii. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission utilise un faisceau d'électron à haute tension (60 à 120 KV) sur des échantillons de très faible épaisseur ( $\leq 100$  nm). Les électrons passent à travers la matière puis sont captés et analysés pour obtenir des contrastes d'épaisseur, de diffraction, de phase, de masse (contraste en Z) et des contrastes chimiques. La contrainte de taille de l'échantillon fait de la préparation de l'échantillon (par polissage, amincissement ionique ou par faisceau d'ion focalisé couplé à un MEB) une étape cruciale de l'analyse. Bien que cette méthode permette une résolution (0,2 à 0,3 nm) bien supérieure à celle du MEB, c'est une méthode lourde à mettre en place qui permet uniquement la projection 2D d'un volume 3D.

Ces caractérisations ont été réalisées à l'UCCS (l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) à Villeneuve d'Asq. Les poudres ont été broyées et dispersées dans l'alcool, déposées sur une grille carbone puis séchées en conditions ambiantes. La diffraction électronique a été effectuée sur un microscope à transmission FEI Technai G2-20 twin, sous la responsabilité du Dr. Marielle Huve et du Dr. Murielle Rivenet. Les cartographies EDS et les images hautes résolutions ont été obtenues sur un microscope FEI TITAN Themis 300 équipé d'un correcteur de sonde pour une résolution en mode STEM de 0.7 Å.

### *iii. Granulométrie laser*

Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un certain angle, en fonction de sa taille.

L'appareil utilisé est un Malvern MASTERSIZER 3000, disponible au laboratoire LPSD, sous la supervision de Fabien Frances. Les poudres sont mises en suspension dans de l'eau distillée jusqu'à atteindre un taux d'obturation d'environ 3 %. Pour chaque mesure, 10 acquisitions sont faites toutes les 20 secondes sous forte agitation. L'agitation par ultrason est activée pour les 3 dernières acquisitions. Il est donc possible de voir l'évolution des tailles de particules en fonction du temps et du type d'agitation.

## 3. Physico-chimie en solution : Etude des propriétés d'extraction

### a. Sorption en réacteur agité de type batch

Le dispositif expérimental en réacteur agité de type batch ainsi que les protocoles mis en place pour l'étude des propriétés de sorption des poudres de CST sont détaillés dans ce paragraphe.

#### *i. Produits chimiques utilisés pour la préparation des effluents modèles simplifiés*

Le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ , Merck,  $\geq 99.0\%$ ), le nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , Merck,  $\geq 99.0\%$ ), le nitrate de calcium tétrahydraté ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ) et le nitrate de césium ( $\text{CsNO}_3$ , Aldrich, 99.0 %) ont été utilisés lors de cette étude. Les pH des différentes solutions ont été fixés avec de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , Sigma Aldrich, 70 % massique dans l'eau ultra pure) pour les solutions acides et de la soude ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich, 99,99 %) pour les solutions basiques.

#### *ii. Dispositif expérimental*

Pour caractériser les propriétés de sorption des matériaux, une méthode de type « batch » a été mise en œuvre. Des suspensions de poudres de CST dans les effluents synthétiques sont placées dans des flacons en polypropylène de 60 mL et agitées de manière continue, à température ambiante, pendant un temps donné grâce à un agitateur plaque, rotatif.

### *iii. Protocoles expérimentaux*

Un volume fixe d'effluent synthétique est mis en contact avec une masse de sorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration du sorbant, pH, température ...). Pour l'ensemble des tests de sorption réalisés, le rapport masse de sorbant sur volume de solution utilisé est de 1 g/L. Les suspensions sont ensuite filtrées à l'aide d'un filtre à seringue (diamètre des pores : 0,22 µm) puis les différents éléments présents en solution sont quantifiés par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, une iCAP 6000 de Thermo Scientific – Disponible au LPSD sous la supervision de Myriam Dunand et Virginie Frémy) à l'exception de l'élément césium qui est quantifié par spectroscopie d'adsorption atomique (SAA, une PinAAcle 900F de Perkin Elmer – Disponible au LPSD sous la supervision de Virginie Frémy).

**Pour les cinétiques de sorption à pH libre**, les concentrations des ions cibles (ions à extraire) sont fixées à  $[\text{Sr}^{2+}] = 250 \text{ mg/L}$  pour le strontium ou à  $[\text{Cs}^+] = 750 \text{ mg/L}$  pour le césium, dans une solution contenant un sel de fond  $[\text{NaNO}_3] = 850 \text{ mg/L}$ . Les temps de contact sont compris entre 5 min et 3 semaines.

**Pour les isothermes de sorption en concentration à pH libre**, le temps de contact est fixé à 48 heures, 16 solutions avec des concentrations en ion cible ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) allant de 1 mg/L à 1000 mg/L ont été préparées. Un sel de fond est également ajouté aux solutions (ici le  $\text{NaNO}_3$  à 850 mg/L).

**Pour les isothermes de désorption à pH libre**, les matériaux ont préalablement été saturés en ion cible ( $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$ ) dans des solutions à 600 mg/L (dégazé par barbotage d'argon) durant 48 h puis filtrés sur Büchner. La désorption a ensuite été étudiée en présence des ions compétiteurs  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec un temps de contact de 48 h. Pour cela 16 solutions d'ions compétiteurs avec des concentrations allant de 1 mg/L à 2300 mg/L ont été préparées.

**Pour les diagrammes d'échange d'ions à pH libre** réalisés pour les couples  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ , toutes les solutions ont une concentration en ions constante et égale à 0,001 eq/L, le taux de l'ion cible dans la solution initiale allant de 1% à 100%, le complément en charge ionique étant fixé par l'ajout de sodium. Le temps de contact est fixé à 3 semaines.

**Pour évaluer l'effet du pH sur les capacités maximales de sorption**, des solutions contenant 0,0075 eq/L de  $\text{Sr}^{2+}$  ou de  $\text{Cs}^+$  et 0,0025 eq/L de  $\text{Na}^+$  ont été préparées et leurs pH ont été ajustés à des valeurs comprises entre 2 et 11. Le temps de contact est fixé à 3 semaines. Le pH final a été mesuré après filtration de la solution.

**Pour évaluer l'effet du pH sur les Kd**, des solutions contenant 0,0005 eq/L de  $\text{Sr}^{2+}$  ou de  $\text{Cs}^+$  et 0,0095 eq/L de  $\text{Na}^+$  ont été préparées et leurs pH ont été ajustées à des valeurs comprises entre 2 et 11. Le temps de contact est fixé à 3 semaines. Le pH final a été mesuré après filtration de la solution.

b. Mesure du potentiel Zêta et des charges de surface

Le potentiel Zêta correspond au potentiel électrostatique mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique (ou plan de cisaillement) de particules en suspension au sein d'un milieu liquide. Il permet ainsi de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule, en fonction de son environnement. L'appareil mesure, par diffusion de lumière, la mobilité des particules soumises à l'application d'un champ électrique. La relation de Henry permet de déterminer le potentiel zêta des particules à partir de leur mobilité électrophorétique, connaissant la viscosité et la constante diélectrique du milieu de dispersion.

Les mesures de potentiel zêta en fonction de différents paramètres (pH, force ionique...) fournissent des informations sur les interactions entre les particules. Ces mesures peuvent notamment permettre de prévoir le comportement des émulsions et des dispersions colloïdales (stabilité, floculation, coalescence...), et donc de résoudre certains problèmes de formulation. Elles sont également d'une grande utilité pour déterminer le mode d'interaction entre des particules en suspension et des espèces chargées présentes en solution. Il est ainsi possible de caractériser le comportement de certains ions en contact avec une surface chargée : adsorption spécifique conduisant à la formation de complexes de surface, ou interaction purement électrostatique.

Le potentiel zêta a été mesuré après avoir mis en contact le CST pendant 48h sous agitation avec des solutions d'eau ultra-pure dont le pH a été fixé entre 2 et 11. Le pH est ajusté avec  $\text{HNO}_3$  (67.6 % massique, 15 M) pour les solutions acides et  $\text{NaOH}$  (10 M) pour les solutions basiques. L'appareil utilisé est un Zetasizer Nano series de MALVERN Instruments. La mesure est effectuée sur une suspension de poudre à 1 g/L soit 20 mg de sorbant dans 20 mL de solution. Le pH des solutions est mesuré avant la mise en contact du sorbant et juste après la mesure du potentiel zêta.





## Chapitre 3 : Etude des mécanismes d'échange d'ions des sorbants silicotitanates CST pour l'extraction sélective de $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{Cs}^+$ .

Suite aux mesures de coefficients de distribution du  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  de l'étude expérimentale préliminaire présentée dans le Chapitre 1, le silicotitanate de type sitinakite au sodium (CST-Na) a été choisi comme sorbant modèle pour cette étude qui a pour but de mieux comprendre ce matériau complexe, aussi bien dans sa structure et sa composition que dans ses mécanismes d'échange d'ions et ses interactions avec un milieu aqueux. Dans un premier temps, la synthèse hydrothermale, son optimisation ainsi que la caractérisation des CST obtenus seront décrites. L'étude classique des propriétés de sorption et désorption, ciblée sur certains CST, sera ensuite présentée afin d'orienter la démarche pour les mesures de sélectivité. L'étude plus poussée de la sélectivité des CST en fonction de leurs structure/composition/microstructure et du milieu à traiter (cations cibles, cations compétiteurs, pH) sera ensuite détaillée afin de proposer des mécanismes d'échange d'ions ainsi qu'une démarche d'évaluation systématique des sorbants. Enfin, le sujet sera approfondi par une étude par microcalorimétrie des interactions cations-réseau dans certains CST afin de conforter certaines hypothèses mécanistiques formulées.

### 1. Synthèses et caractérisations des silicotitanates cristallins au sodium (CST-Na)

Des CST au sodium de compositions variables ont été préparés en appliquant différentes conditions de synthèse hydrothermale. Les paramètres opératoires adaptés ont été sélectionnés de manière à obtenir la phase sitinakite recherchée avant de caractériser plus en détails les structures, microstructures et compositions des CST obtenus.

#### a. Etude des paramètres de synthèse

Lors des premières synthèses de CST-Na (échantillons #CST-Na-0), l'obtention d'une phase indésirable et un manque de reproductibilité des caractéristiques structurales des matériaux a été observé. En effet, la synthèse de la phase sitinakite est très délicate et la faible variation de certains paramètres peut empêcher la formation de cette phase ou entraîner sa transformation rapide en différentes phases non souhaitées (notamment la phase natisite qui ne présente pas de bonnes performances de sorption).

Une étude paramétrique (partielle) a donc été réalisée pour fixer les paramètres opératoires optimaux pour la synthèse du CST-Na (Tableau 8 - §2.1.c). Lors de cette étude, des synthèses de CST (sans dopage) ont été effectuées en faisant varier le temps et la température de synthèse, la concentration en soude, les ratios molaires des précurseurs et le taux de remplissage de l'autoclave (Tableau 11).

Tableau 11 - Récapitulatif des conditions expérimentales clés pour la synthèse des CST-Na et des principales phases cristallines obtenues

Echantillons	Composition molaire relative (vis-à-vis de Si) (Ti :Si :Na :H <sub>2</sub> O)	V (% V <sub>tot</sub> autoclave)	Phase cristalline (DRX)
CST-Na.0*	1 : 1 : ? : ≈142	≈ 60	Sitinakite
CST-Na.1*	1 : 1 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Sitinakite + Natisite
CST-Na.2*	1 : 1 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Sitinakite + Natisite
CST-Na.3*	1 : 1 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Sitinakite + Natisite
CST-Na.4	1 : 1 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Natisite
CST-Na.5-1	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 60	Natisite
CST-Na.5-2	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 60	Natisite
CST-Na.5-3	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 60	Natisite
CST-Na.6-1	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 48	Natisite
CST-Na.6-2	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 40	Natisite
CST-Na.6-3	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 32	Natisite
CST-Na.6-4	1 : 1 : ≈10 : ≈87	≈ 24	Natisite
CST-Na.7	1 : 1 : 6,35 : ≈142	≈ 60	Sitinakite
CST-Na.8	1 : 1 : 7,30 : ≈142	≈ 60	Sitinakite + Natisite
CST-Na.9-1	1 : 1 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Natisite
CST-Na.9-2	1 : 0,75 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Natisite
CST-Na.9-3	1 : 0,5 : ≈10 : ≈142	≈ 60	Natisite + Sitinakite
CST-Na.10	1 : 1 : 7,30 : ≈142	≈ 60	Sitinakite + Natisite

\*Synthèses réalisées avec un précurseur de Ti partiellement hydrolysé.

Cette étude a montré que le paramètre prépondérant pour contrôler la réaction est le ratio molaire Na/Si. A partir d'un ratio Na/Si = 7,30 (concentration en NaOH = 4,5 M) la phase natisite est présente dans le produit final et sa concentration augmente avec le ratio. Néanmoins, un rapide screening des  $K_{dSr}$  en milieu salin simplifié (Ca-PS, Tableau 4, §1.3.c, page 53) sur les échantillons CST-Na.7 ( $K_{dSr}$  = 5600 mL/g) et CST-Na.8 ( $K_{dSr}$  = 9400 mL/g), après lavages et élimination des traces de phase Natisite, montre que le matériau obtenu en utilisant une solution de soude à 4,5 M permet d'atteindre de meilleurs sélectivités. Les conditions opératoires de l'échantillons CST-Na-8 ont donc été conservées et reproduites pour vérification (essai CST-Na.10)

Ces conditions opératoires ont pu être modulées pour obtenir différentes microstructures de CST tout en maintenant la phase cristalline sitinakite majoritaire. Il a été notamment possible de faire varier les tailles des cristallites (qui est un indice de la cristallinité du matériau) de la phase sitinakite en faisant varier le ratio Ti/Si. En effet, des tailles de cristallite de  $\langle T \rangle \approx 40$  nm,  $\langle T \rangle \approx 30$  nm et  $\langle T \rangle \approx 10 - 20$  nm ont été obtenues respectivement pour des ratios Ti/Si = 1, Ti/Si = 0,8 et Ti/Si = 0,6 dans la solution de précurseurs lors de synthèse de Nb25-CST-Na.

Pour les CST contenant du Nb, les ratios molaires relatifs des précurseurs (et de Na en particulier), ainsi que les températures (200°C) et durées de synthèse (3 jours), ont été fixées suivant le protocole Chitra S. et al. [97]. Les premiers essais menés avec ces conditions ont permis d'obtenir la phase Sitinakite majoritaire avec différents taux de Nb (10, 20 et 25%mol) et n'ont été ensuite modulées que pour obtenir différentes microstructures. Il faut également noter une augmentation de la cristallinité (taille des cristallites) des CST au Nb comparés à leurs homologues non dopés, à conditions de synthèse équivalentes. De plus, les durées de synthèse sont généralement réduites dans le cas des CST au Nb pour éviter la formation de la phase natisite.

La reproductibilité des synthèses des CST (avec ou sans Nb) présentant une grande cristallinité pose notamment problème avec la formation quasi-systématique de phase natisite majoritaire même en maîtrisant tous les paramètres de synthèse. Par exemple seule une synthèse avec 10% de Nb a pu permettre l'obtention de Nb10-CST bien cristallisé avec une croissance importante des cristallites de phase sitinakite sans obtention de phase natisite majoritaire. Des concentrations plus importantes en Nb entraînent la formation de phase natisite lors des tentatives de synthèse de CST bien cristallisés, probablement par une augmentation trop importante des cinétiques de transformation. Les CST sans Nb et bien cristallisés sont également difficiles à obtenir, la cristallisation de la phase sitinakite étant plus lente dans ce cas ce qui donne l'occasion aux autres phases de se former préférentiellement avant de permettre la croissance des cristaux de CST sitinakite. Certaines microstructures n'ont donc pas pu être obtenues et certaines synthèses n'ont également pas pu être reproduites. La quantité de matériau obtenue pour une synthèse étant relativement faible (1-2 g par synthèse), toutes les caractérisations et tous les tests de sorption n'ont pas pu être réalisés sur certains des matériaux.

D'autre part, la littérature montre qu'il est difficile, voire impossible, de substituer plus de 25 % du Ti par du Nb [64, 126]. Cependant, ces résultats ont été démontrés pour des protocoles utilisant le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme précurseur. Un autre précurseur de Nb (Nb<sub>2</sub>(EtO)<sub>5</sub> noté P2 dans la suite du paragraphe) a donc été évalué pour essayer de dépasser cette limite de 25 % de Ti substitué. Les conditions expérimentales ainsi que les taux de Nb final dans le matériau sont reportés dans le Tableau 12.

*Tableau 12 - Récapitulatif des conditions expérimentales clés pour la synthèse des NbX-CST-Na et des phases cristallines obtenues*

Echantillons	Composition molaire relative (vis-à-vis de Si) (Nb : Ti :Si :Na :H <sub>2</sub> O)	V (% Vtot autoclave)	Nb/(Nb+Ti) théorique	Nb/(Nb+Ti) réel *	Phase cristalline (DRX)
Nb25-CST-Na.2	0,25 : 0,75 :1 : <b>10,4</b> : <b>≈173</b>	60	25 %	24,5 %	<b>Sitinakite + Natisite</b>
Nb25-CST-Na.P2	0,25 : 0,75 :1 : <b>10,4</b> : <b>≈173</b>	60	25 %	17,1 %	<b>Sitinakite + Natisite</b>
Nb30-CST-Na.P2	0,3 : 0,7 :1 : <b>10,4</b> : <b>≈173</b>	60	30 %	20,7 %	<b>Sitinakite + Natisite</b>

\* Valeurs déterminées par minéralisation et analyses ICP-AES (au LMAT).

Le précurseur Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a finalement été conservé comme précurseur de Nb lors des synthèses de NbX-CST-Na dans la suite de cette étude, son incorporation étant plus importante (la quasi-totalité du Nb introduit initialement se retrouve dans le matériau final) contrairement au précurseur Nb<sub>2</sub>(EtO)<sub>5</sub> (taux de Nb plus faible dans le matériau final).

#### b. Sélection des CST-Na et NbX-CST-Na

9 conditions opératoires ont été retenues pour la suite de l'étude et les 9 CST de type sitinakite associés ont été caractérisés plus en détails en termes de compositions, structures, microstructures et morphologies dans la suite du document. Il s'agit de 3 silicotitanates CST sans Nb (CST-Na.1 ; CST-Na.2 ; CST-Na.3), 3 silicotitanates CST avec 10% de substitution au Nb (Nb10-CST-Na.1 ; Nb10-CST-Na.2 ; Nb10-CST-Na.3) et 3 silicotitanates avec 20 à 25% de substitution au Nb (Nb20-CST-Na.1 ; Nb25-CST-Na.1 ; Nb25-CST-Na.2). Leurs formules brutes, masses molaires et CEC, calculées à partir des résultats d'analyses élémentaires et d'analyses thermogravimétriques, sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Récapitulatif des compositions ; masses molaires et capacités d'échange cationique (CEC) des CST

Echantillons	Formules brutes	[Nb]/[Nb+Ti] (mol%)	[Ti+Nb]/[Si] (mol%)	Quantité Na <sup>+</sup> échangeable (meq/g)	Masse molaire (g/mol)	CEC (avec H <sup>+</sup> ) (meq/g)
CST-Na.1	Na <sub>1,32</sub> H <sub>0,52</sub> Ti <sub>1,84</sub> O <sub>3,08</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •1,13H <sub>2</sub> O	0	1.8	4.71	280,93	6,57
CST-Na.2	Na <sub>1,48</sub> H <sub>0,58</sub> Ti <sub>2,06</sub> O <sub>2,97</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •2,1H <sub>2</sub> O	0	2.1	4.77	310,77	6,63
CST-Na.3	Na <sub>1,18</sub> H <sub>0,50</sub> Ti <sub>1,68</sub> O <sub>3,16</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •1,78H <sub>2</sub> O	0	1.7	4,17	282,74	5,94
Nb10-CST-Na.1	Na <sub>1,73</sub> H <sub>0,28</sub> (Ti <sub>2,01</sub> Nb <sub>0,26</sub> )O <sub>3,14</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •3.03H <sub>2</sub> O	11.6	2.3	4.89	352,92	5,69
Nb10-CST-Na.2	Na <sub>1,62</sub> H <sub>0,40</sub> (Ti <sub>2,02</sub> Nb <sub>0,23</sub> )O <sub>2,88</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •2.19H <sub>2</sub> O	10.2	2.2	4,86	333,22	6,06
Nb10-CST-Na.3	Na <sub>1,77</sub> H <sub>0,24</sub> (Ti <sub>2,01</sub> Nb <sub>0,22</sub> )O <sub>2,89</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •1.44H <sub>2</sub> O	9.9	2.2	5.50	321,84	6,24
Nb20-CST-Na.1	Na <sub>1,65</sub> H <sub>0,08</sub> (Ti <sub>1,74</sub> Nb <sub>0,46</sub> )O <sub>2,91</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •2.02H <sub>2</sub> O	20.8	2.2	4.88	338,50	5.13
Nb25-CST-Na.1	Na <sub>1,79</sub> H <sub>0,08</sub> (Ti <sub>1,87</sub> Nb <sub>0,68</sub> )O <sub>2,73</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •2.78H <sub>2</sub> O	26.6	2.6	4,71	379,43	4,93
Nb25-CST-Na.2	Na <sub>1,67</sub> H <sub>0,21</sub> (Ti <sub>1,88</sub> Nb <sub>0,59</sub> )O <sub>3,38</sub> (SiO <sub>4</sub> ) •2.11H <sub>2</sub> O	23.9	2.5	4,67	357,73	5,26

Des variations de composition par rapport aux compositions idéales théoriques attendues sont observées. Les ratios molaires [Nb]/[Nb + Ti] sont du bon ordre de grandeur, les ratios [Ti]/[Si] sont compris entre 1,8 et 2,1 pour les CST sans Nb (un ratio idéal de 2 est attendu) avec a priori une tendance à observer un léger défaut de Ti dans la structure. L'incorporation de Nb dans le matériau conduit à une augmentation des ratios [Ti+Nb]/[Si] vers des valeurs comprises entre 2,2 et 2,5 pouvant laisser penser à un défaut de Si dans la structure ou à la présence de Nb mal incorporé (précurseurs résiduels ou Nb inséré et non substitué). Ce point sera discuté par la suite. Enfin, la quantité de Na présente dans la structure est généralement plus faible qu'attendue pour compenser les charges négatives apportées par les atomes de Ti. Des atomes d'H (échangeables) ont été ajoutés pour atteindre l'électroneutralité. Ceci s'explique par les phases de lavages des CST mises en place pour éliminer la phase natisite minoritaire. Les lavages acides entraînent la formation de phases CST-H

protonées, les phases sodium CST-Na sont obtenues par le lavage basique final mais l'échange peut ne pas être total. Les protons résiduels doivent donc être intégrés dans le calcul des CEC pour définir le nombre de sites possibles pour les échanges d'ions. Les quantités de Na<sup>+</sup> disponibles pour l'échange sont également précisées dans le Tableau 13 afin de pouvoir s'y référer lors des études de sorption et vérifier que les quantités de Na relarguées en solution sont cohérentes avec les quantités de Na disponibles initialement dans les matériaux. Enfin, les caractéristiques principales des matériaux sélectionnés sont regroupées dans le Tableau 14 et seront discutées dans la suite de ce chapitre.

Tableau 14: Compilation des caractéristiques structurales et microstructurales des CST

Echantillons	Moyenne des paramètres de maille (DRX)		Tailles des cristallites (hkl=100)	Estimation des tailles de particules (MEB)	Surfaces spécifiques (m <sup>2</sup> /g)				S <sub>tplot</sub> /S <sub>BET</sub>	Volume de pore BJH
	a (Å)	c (Å)	(nm)	(µm)	S <sub>BET</sub>	S <sub>tplot</sub>	S <sub>micro</sub>	S <sub>DRX</sub>	(%)	(cm <sup>3</sup> /g)
CST-Na.1 (S)			17	< 0,3	170	133	36	122	78,2	0,495
CST-Na.2 (S)	7,823	11,979	36	< 0,3	120	93	27	58	77,5	0,326
CST-Na.3 (S+M)			59	< 0,3 et 0,5–3	20	14	6	35	70,0	0,052
Nb10-CST-Na.1 (S)			41	< 0,3	123	90	33	50	73,1	0,410
Nb10-CST-Na.2 (S+M)	7,839	12,010	77	0,5–3	5	3	2	25	60,0	0,008
Nb10-CST-Na.3 (M)			85	1–5	7	5	2	25	71,4	0,019
Nb20-CST-Na.1 (S+M)	7,857	12,028	75	0,5–1	12	8	4	27	66,6	0,029
Nb25-CST-Na.1 (S)	7,855	12,058	25	< 0,3	112	90	22	84	80,3	0,279
Nb25-CST-Na.2 (S+M)			80	0,5–3	4	2	2	26	50,0	0,007

### c. Caractérisation morphologique par microscopie électronique et granulométrie laser

Les 9 CST de l'étude ont été sélectionnés pour leurs compositions (taux de Nb compris entre 0 et 25%mol) mais également pour leurs microstructures et morphologies variables tout en conservant la structure sitinakite souhaitée. La caractérisation des différents CST par imagerie MEB (Figure 36) a permis de distinguer trois types de morphologies : une morphologie « micronique » composée de particules cubiques bien définies de tailles estimées entre 1 µm et 5 µm ; une morphologie « submicronique » voire « nanométrique » composée de particules fines de formes non définies, de tailles estimées < à 100 nm (la résolution du MEB tungstène utilisé ne permet pas d'être très précis) et formant des agglomérats, et une morphologie « hybride » composée d'un mélange de particules microniques cubiques de tailles relativement faibles (autour de 1µm) agglomérées avec des particules fines submicroniques. Des suffixes (S), (M) et (S+M) basés sur ces trois morphologies ont été ajoutés à la fin des notations des échantillons pour faciliter les discussions, selon que les particules des CST soient sub-microniques et agglomérées (S) ; microniques et dispersées (M) ou un mélange hybride de particules microniques plus ou moins agglomérées par des particules submicroniques (S+M). Ces distributions de tailles des particules ont également été évaluées par granulométrie laser en solution (dans l'eau distillée) sous ultra-son afin de limiter les effets d'agrégation.

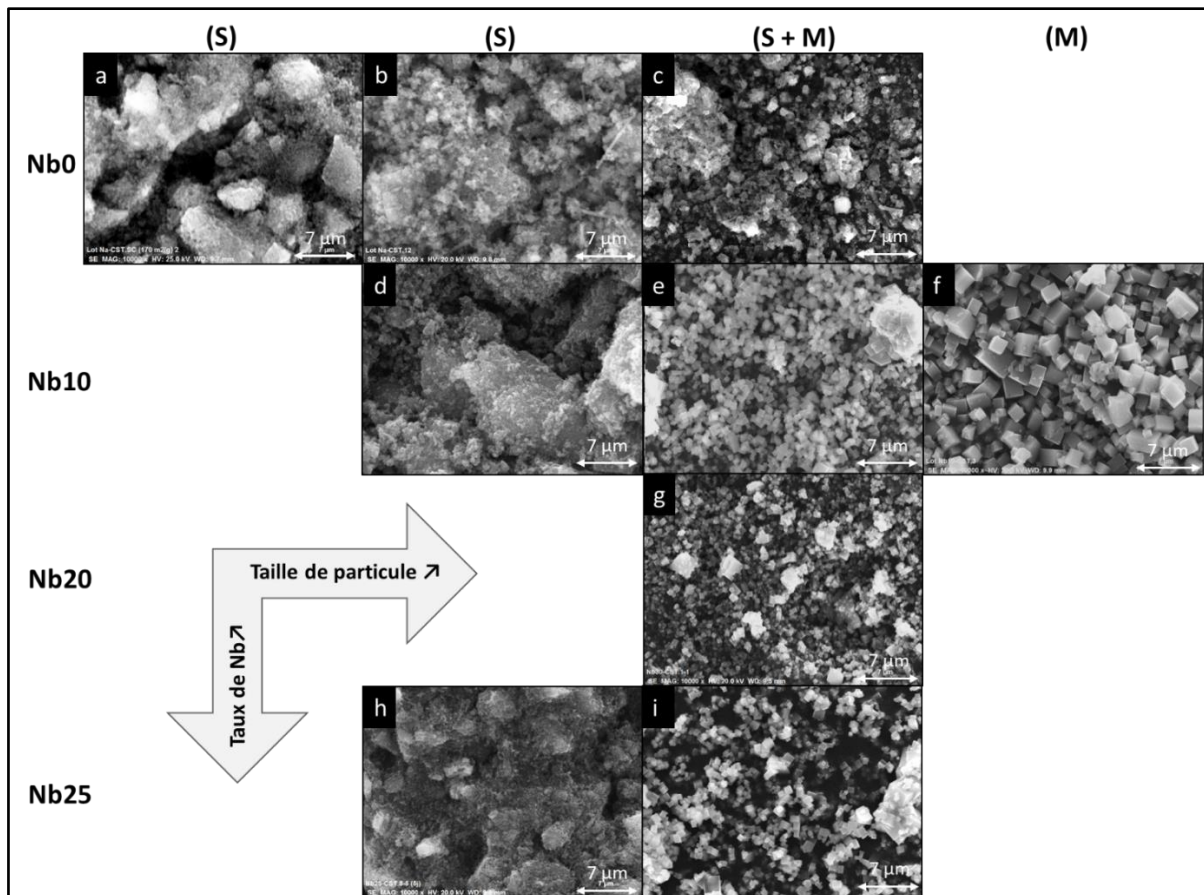


Figure 36 : Clichés obtenus par microscopie à balayage électronique des différents CST. Les CST sont classé de la gauche vers la droite en terme de taille de particules croissante et du haut vers le bas en terme de taux de Nb croissant : (a) CST-Na.1 (S), (b) CST-Na.2 (S), (c) CST-Na.3 (S + M), (d) Nb10-CST-Na.1 (S), (e) Nb10-CST-Na.2 (S + M), (f) Nb10-CST-Na.3 (M), (g) Nb20-CST-Na.1 (S + M), (h) Nb25-CST-Na.1 (S), (i) Nb25-CST-Na.2 (S + M).

#### i. Comparaison des Nb10-CST-Na (S), (S+M) et (M)

La Figure 37 compare les distributions volumiques de tailles des trois Nb10-CST-Na en fonction de leurs microstructures. Le Nb10-CST-Na.3 (M) est constitué de cristaux cubiques de tailles relativement homogènes (de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ). La répartition volumique des tailles de particules déterminées par granulométrie laser montre une distribution mono-disperse centrée sur 5  $\mu\text{m}$  et une dispersion de taille allant de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  traduisant la présence d'agrégats de particules ou plutôt la présence de grosses particules formées par quelques cristaux cubiques imbriqués entre eux (inter-croissance des particules les unes sur les autres). Le Nb10-CST-Na.2 (S+M) est lui aussi constitué, à première vue, de cristaux cubiques homogènes (de 1 à 3  $\mu\text{m}$ ). Cependant la répartition volumique des tailles de particules montre une distribution polydispersée. Une première gamme de particules submicroniques est observée avec des diamètres compris entre 10 et 500 nm et centrés sur 80 nm. Une seconde gamme de particules microniques est observée, elle est constituée de particules de diamètre compris entre 0,9 et 10  $\mu\text{m}$  et centré sur 3  $\mu\text{m}$ . Enfin une dernière gamme de particules (accolée à la seconde)

présente des diamètres compris entre 5 et 80  $\mu\text{m}$ , centrés sur 20  $\mu\text{m}$ , ce qui témoigne de la présence d'agrégats de particules (comme visible sur l'image MEB en plus claire). Le Nb10-CST-Na.1 (S) est formé de gros agrégats de particules submicroniques. En effet, la répartition volumique des tailles de particules montre une large gamme de tailles de particules (entre 10 et 500 nm) centrées sur 90 nm qui correspond aux plus petites particules dispersées et/ou aux agrégats de quelques particules qui seront mises en évidence dans la suite de ce paragraphe. Deux autres gammes de particules sont visibles, une gamme avec des tailles de particules comprises entre 1 et  $\approx 10$   $\mu\text{m}$  (centrées sur 5  $\mu\text{m}$ ) et une gamme avec des tailles de particules comprises entre 5 et 90  $\mu\text{m}$  (centrées sur 30  $\mu\text{m}$ ). Ces deux gammes correspondent aux gros agrégats (visible sur l'image MEB).

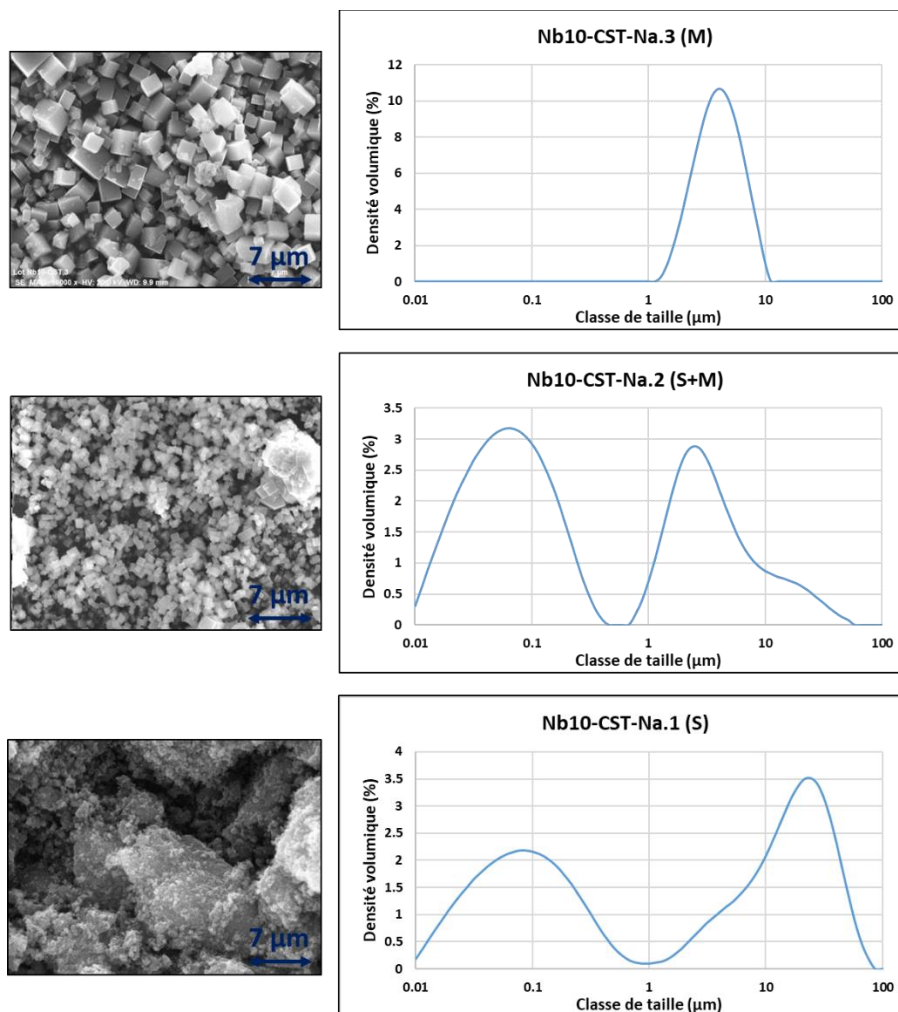


Figure 37 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser des Nb10-CST-Na.



ii. *Comparaison des CST-Na et Nb-CST-Na (S+M)*

D'après le MEB, tous les CST hybrides (S+M) sont composés de particules cubiques de tailles homogènes microniques (1-2 $\mu\text{m}$ ) formant plus ou moins des agrégats de tailles variables (Figure 38 et Figure 39). La répartition volumique en granulométrie laser montre également la présence de particules submicroniques avec une distribution de tailles entre 10 et 500 nm (centré sur 80 nm). Cette gamme de tailles correspond aux particules dispersées de l'ordre de la dizaine de nm et aux plus petits agrégats de quelques particules. Les répartitions volumiques en granulométrie laser montrent ensuite, pour chaque matériau hybride (S+M), deux distributions qui s'épaulent, une distribution centrée sur 3 $\mu\text{m}$  avec une dispersion majoritairement comprise entre 1 et 10 $\mu\text{m}$  assez similaire au Nb10-CST (M) qui correspond aux microparticules et une distribution centrée sur 20  $\mu\text{m}$  avec une dispersion des tailles majoritairement comprise entre 5 et 90  $\mu\text{m}$  qui correspond aux agrégats.

Le CST-Na.3 (S+M) montre un plus grand volume d'agrégats que de microparticules dispersées, ce qui n'est pas le cas des autres CST hybrides dopés au Nb. De façon général, le CST-Na.3 (S+M) et le Nb20-CST-Na.1 (S+M) ont des particules microniques dispersées plus petites que le Nb10-CST-Na.2 (S+M) et le Nb25-CST-Na.2 (S+M) ce qui se traduit par une légère translation vers la gauche de la distribution centrée sur 3  $\mu\text{m}$ .

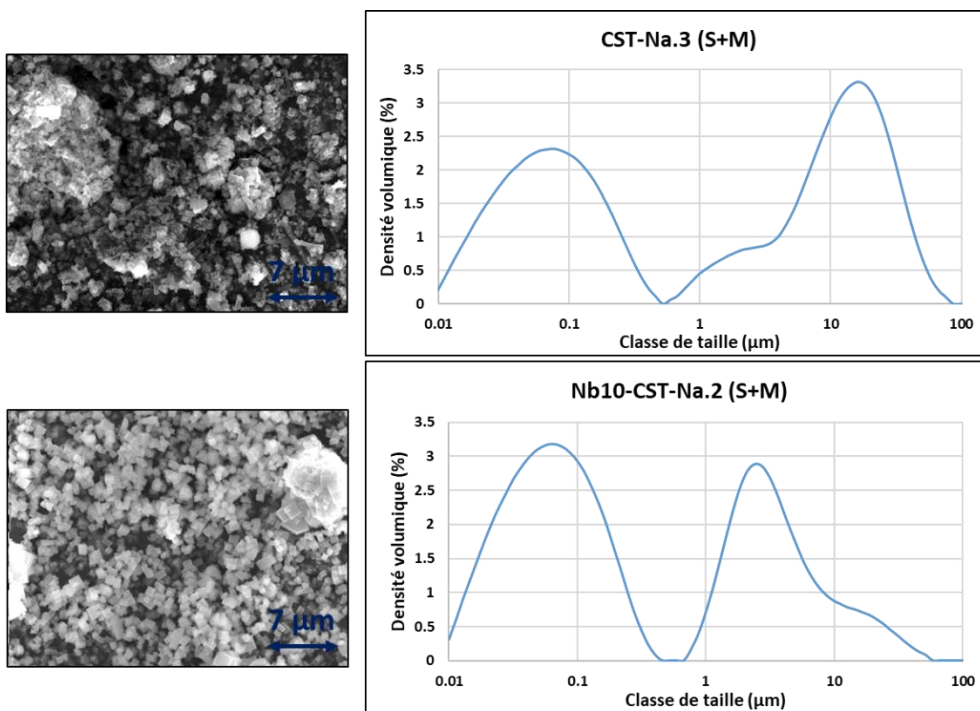


Figure 38 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.3 (S+M) et du Nb10-CST-Na.2 (S+M).

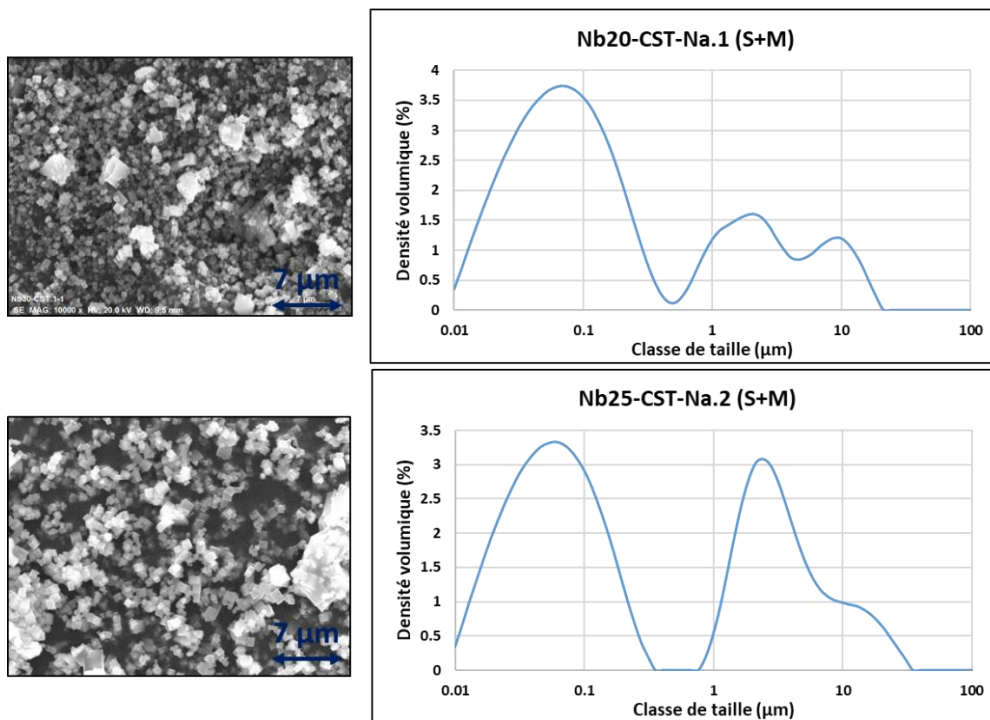


Figure 39 : Images MEB et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du Nb20-CST-Na.1 (S+M) et du Nb25-CST-Na.2 (S+M).

### iii. Comparaison des CST-Na (S) en fonction du taux de Nb

Les clichés MEB des CST-Na (S) montrent principalement des particules nanométriques significativement agglomérées (Figure 40 et Figure 41). Les CST (S) sont constitués de particules nanométriques mal définies et présente une distribution polydispersée en granulométrie laser avec une première gamme de tailles centrée sur 100nm et comprise entre 10nm et 800 nm qui correspond aux particules primaires dispersées ou faiblement agglomérés. Une seconde distribution micronique centrée sur 30μm et dispersée entre 1 μm et 70 μm est également fortement représentée et doit correspondre à des agrégats difficilement dispersables malgré les ultra-sons. La microscopie MET permet de mettre en évidence des différences de morphologie entre les particules nanométriques de CST-Na sans Nb (peu de cristaux cubiques, présence de nanotubes) et avec Nb (petits cristaux cubiques dont les plus petits font quelques nanomètres), qui peut expliquer la plus forte proportion de particules dispersées dans les matériaux sans Nb et la plus forte proportion de gros agglomérats pour les matériaux avec Nb.

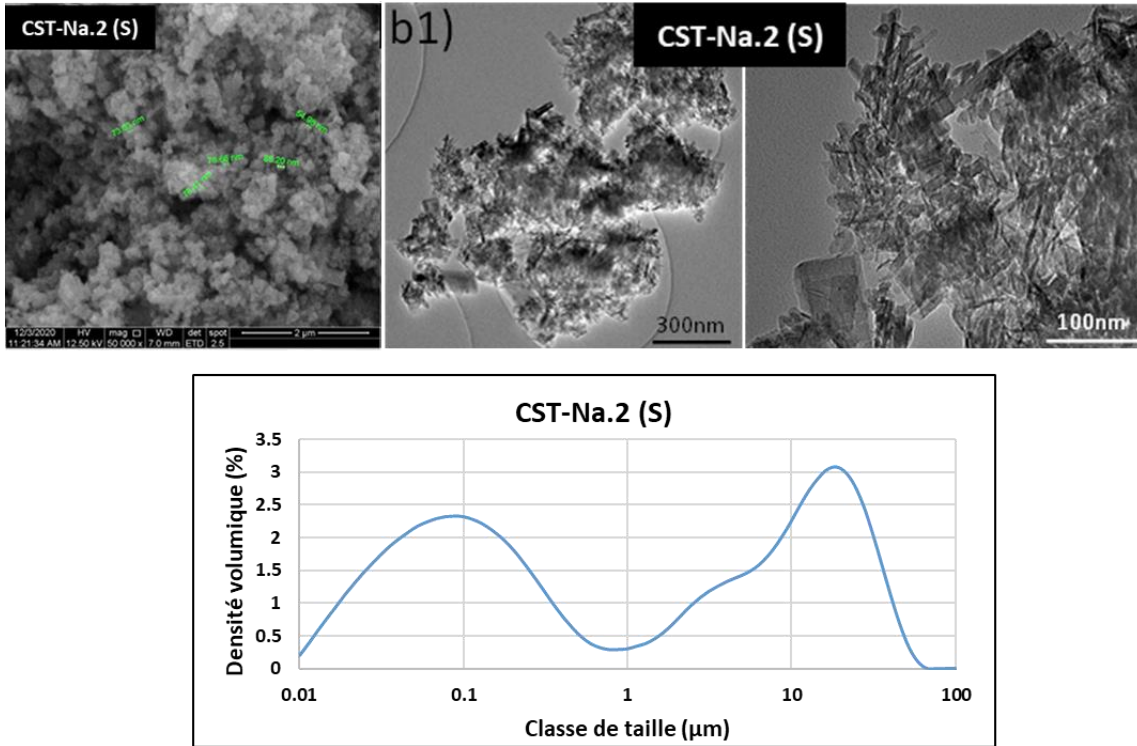


Figure 40 : Image MEB, MET et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.2 (S) et du Nb25-CST-Na.1 (S).

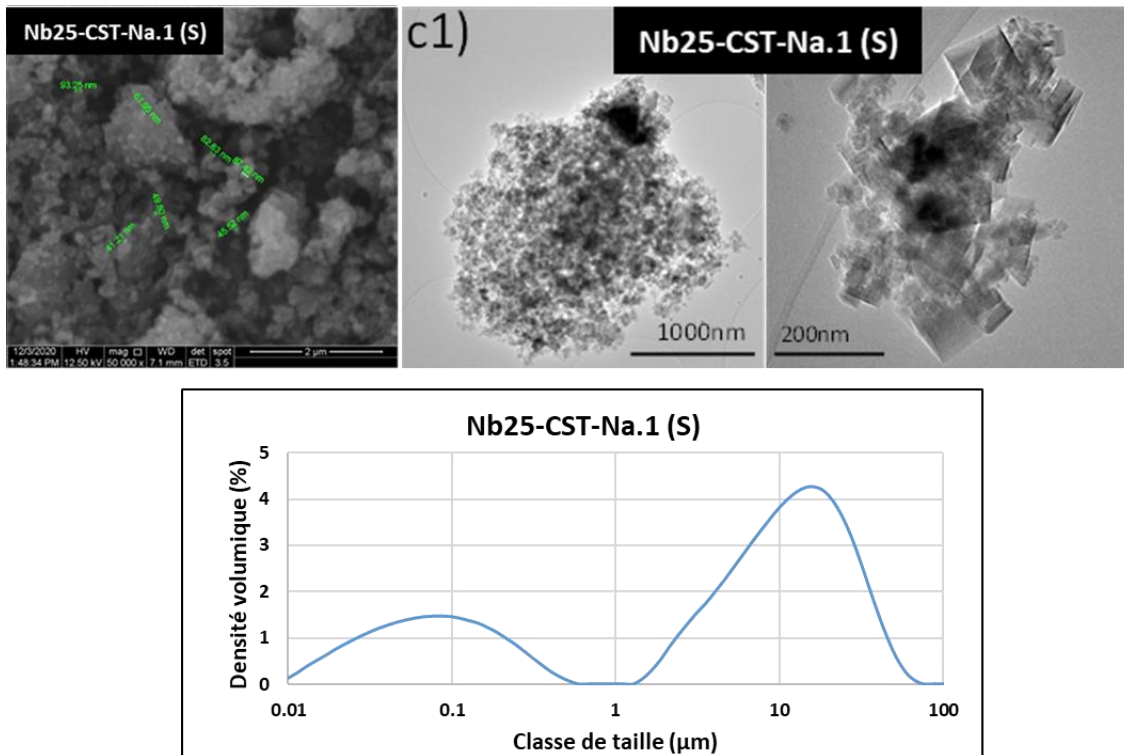


Figure 41 : Image MEB, MET et répartition volumique des tailles de particules par granulométrie laser du CST-Na.2 (S) et du Nb25-CST-Na.1 (S).

#### d. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux étudiés sont reportés ci-après pour les CST-Na (Figure 42), pour les Nb10-CST-Na (Figure 43) et pour les Nb20-CST-Na et Nb25-CST-Na (Figure 44). Ces diffractogrammes montrent tous une même figure de diffraction correspondant à la structure cristalline de type sitinakite avec un réseau tétragonal (groupe d'espace P42/mcm) [136]. Cependant, de faibles pics de diffraction correspondant à de l'oxyde de niobium résiduel (précurseur de synthèse) sont visibles sur les diffractogrammes des CST contenant des ratios molaires Nb/(Nb + Ti) supérieurs à 20%, Nb25-CST-Na.1 (S + M) et Nb25-CST-Na.2 (S) (Figure 44 a et c). Cela indique que le niobium n'est pas complètement inséré dans ces matériaux et donc que le taux de Nb quantifié par analyses élémentaires (Tableau 13- §3.1.b, page 89) est légèrement surestimé pour ces deux CST.

Les CST ayant des morphologies (M) ou (S + M) ont des pics de diffraction plus fins et plus intenses que ceux avec des morphologies (S), associés à des différences d'ordre structural [146]. Les matériaux plus ordonnés (avec des domaines cristallins de plus grandes tailles), produisent des diffractogrammes mieux définis. Les tailles de cristallites, calculées via la formule de Scherrer et représentant donc les plus petits domaines cristallins sans défauts, sont alors un bon indicateur de l'ordre structural de ces matériaux. Comme la croissance des particules est liée à leur cristallisation, les CST dont la cristallisation se produit avec un ordre structural moins important doivent subir des limitations de croissance de leurs particules ou une moins bonne cohésion des cristallites entre elles dues à la présence de défauts cristallins plus nombreux. Ceci sera discuté par la suite, à l'aide des caractérisations microstructurales par adsorption/désorption d'azote.

Les tailles des cristallites, d'indice de Miller (100), sont comprises entre 17 à 85 nm (Tableau 14 - §3.1.b, page 93) pour les CST synthétisés. Comme discuté précédemment, les valeurs de tailles de cristallites les plus grandes sont obtenues pour les CST au Nb (notamment avec 10%mol de substitution), ce qui confirme que la présence de Nb favorise la cristallisation de la phase sitinakite. Il semble donc que le Nb s'incorpore correctement dans le CST (mis à part les traces de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> résiduelles dans les Nb25-CST-Na).

La détermination des paramètres de mailles a et c, de la maille quadratique des CST, va alors permettre de vérifier si l'incorporation du Nb se fait bien par substitution d'atomes de Ti dans la maille cristalline. Les valeurs obtenues pour les paramètres de mailles des CST sans Nb ( $a = b = 7,823 \text{ \AA}$  et  $c = 11,979 \text{ \AA}$ ), sont légèrement supérieures à celles du cristal idéal ( $a = b = 7,80820 \text{ \AA}$  et  $c = 11,97350 \text{ \AA}$ ) avec un écart plus important selon les axes a et b (présence de protons dans la structure à la place de certains Na).

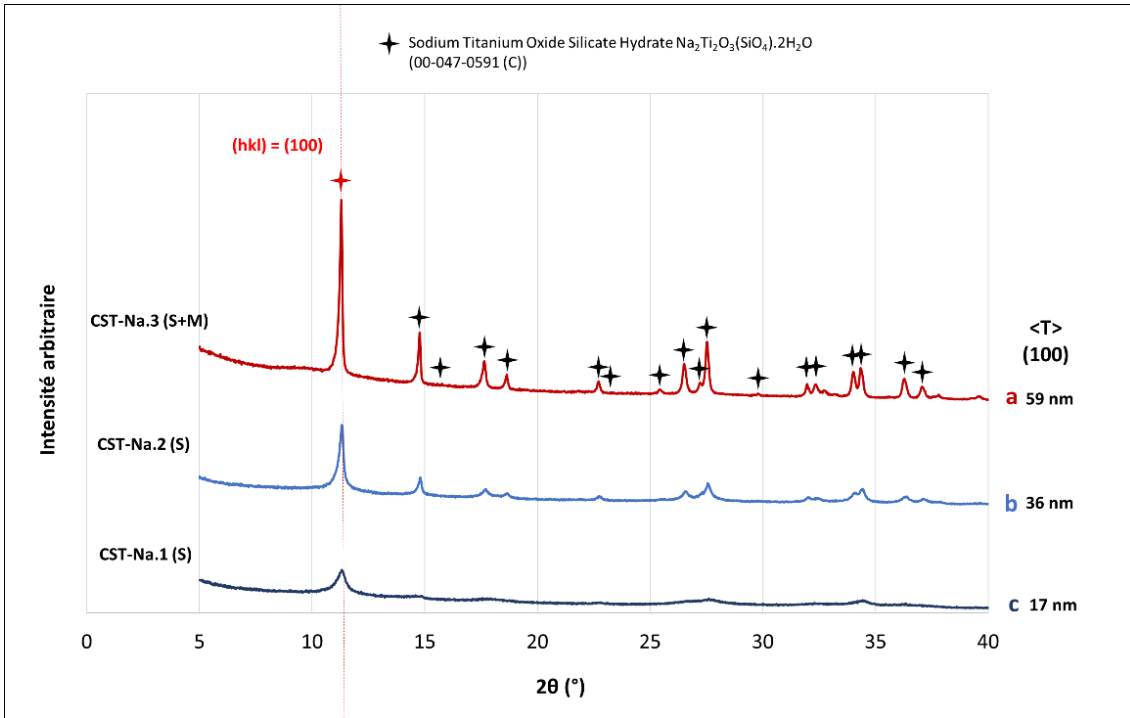


Figure 42 : Diffractogrammes des CST-Na ;  $\langle T \rangle (100)$  est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller  $hkl=100$ .

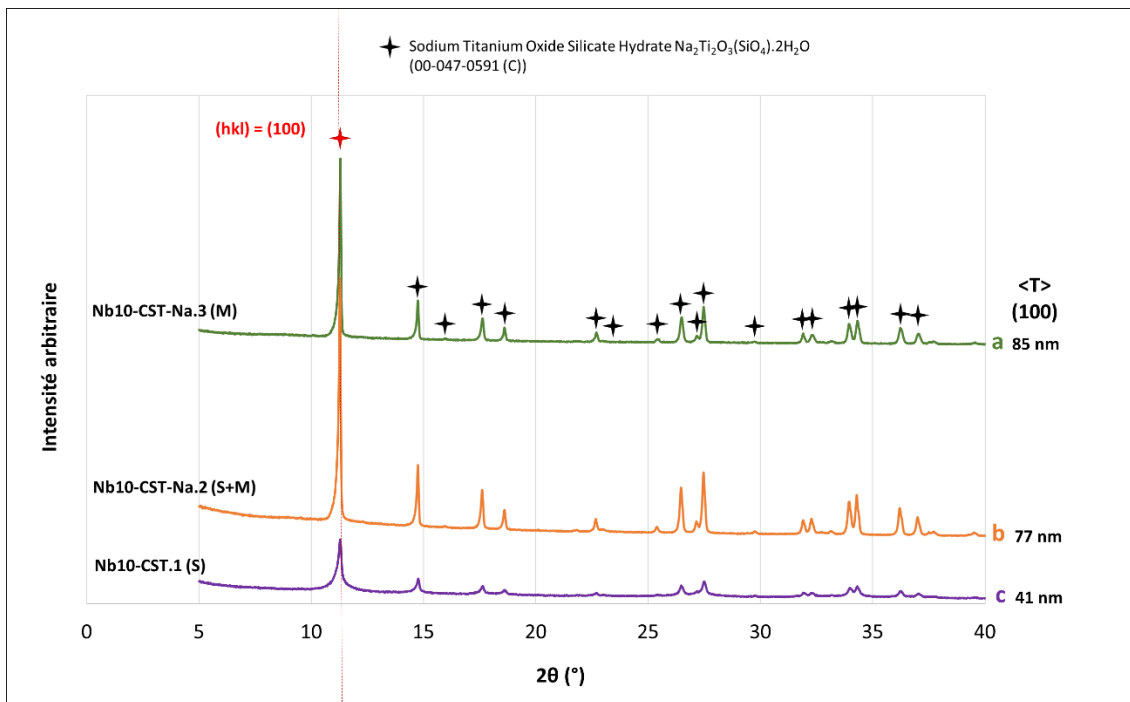


Figure 43: Diffractogrammes des Nb10-CST-Na ;  $\langle T \rangle (100)$  est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller  $hkl=100$

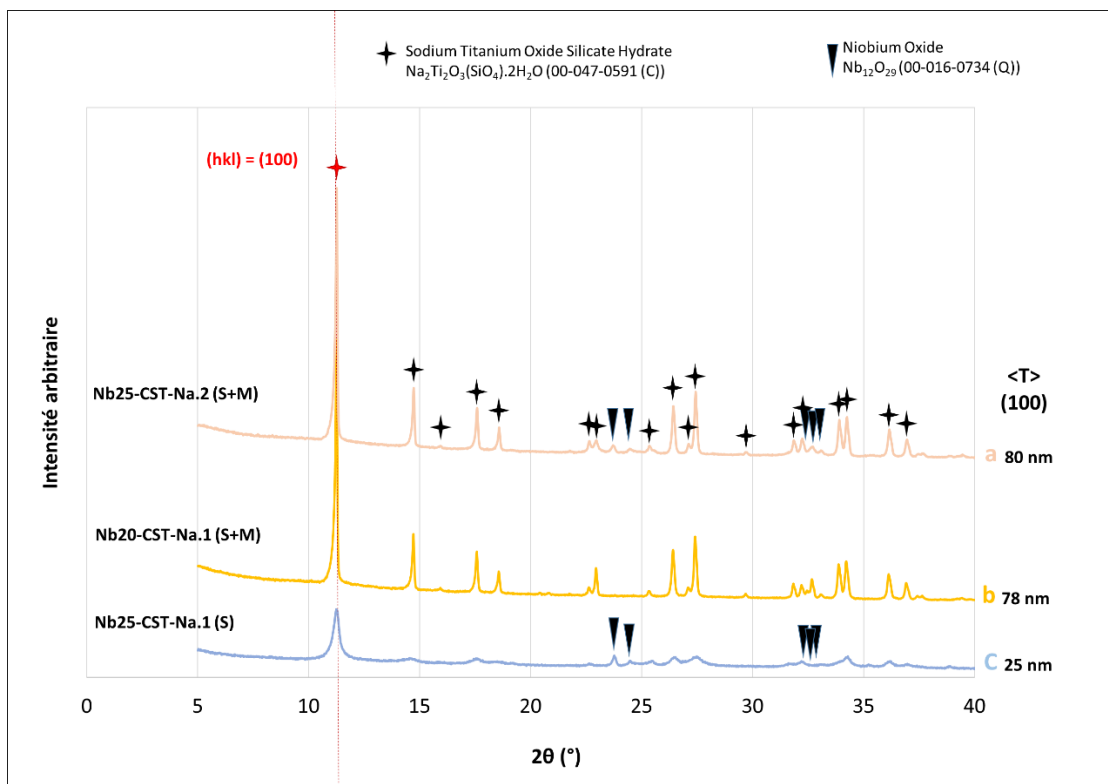


Figure 44 : Diffractogrammes du Nb20-CST-Na et des Nb25-CST-Na ;  $\langle T \rangle (100)$  est la taille de cristallites calculée à partir des pics correspondants aux plans d'indice de Miller  $hkl=100$ .

La Figure 45 (à gauche) montre l'évolution du paramètre de maille « a » en fonction du ratio molaire  $[\text{Nb}]/[\text{Nb}+\text{Ti}]$  pour l'ensemble des CST sitinakite. Malgré la légère dispersion des points, une tendance est clairement visible et démontre l'évolution linéaire du paramètre de maille avec le taux de Nb. Pour clarifier le graphique, les paramètres de maille « a » et « c » moyens (calculés en faisant la moyenne des différentes synthèses à taux de Nb équivalent) ont été tracés sur la Figure 45 (à droite) en fonction du ratio molaire  $\text{Nb}/(\text{Nb} + \text{Ti})$  théoriquement attendu (calculé à partir des concentrations initiales en précurseurs), les analyses élémentaires ayant démontré que ces valeurs sont proches de celles des taux de Nb réels dans le matériau final. Une augmentation linéaire des paramètres est observée avec le pourcentage molaire de Nb, conformément à la loi de Vegard [133]. Le Nb est donc incorporé par substitution du Ti et non inséré dans les sites interstitiels de la structure cristalline. Le fait que le paramètre de maille « c » augmente deux fois plus vite que le paramètre « a », est en accord avec la structure tétragonale du CST.

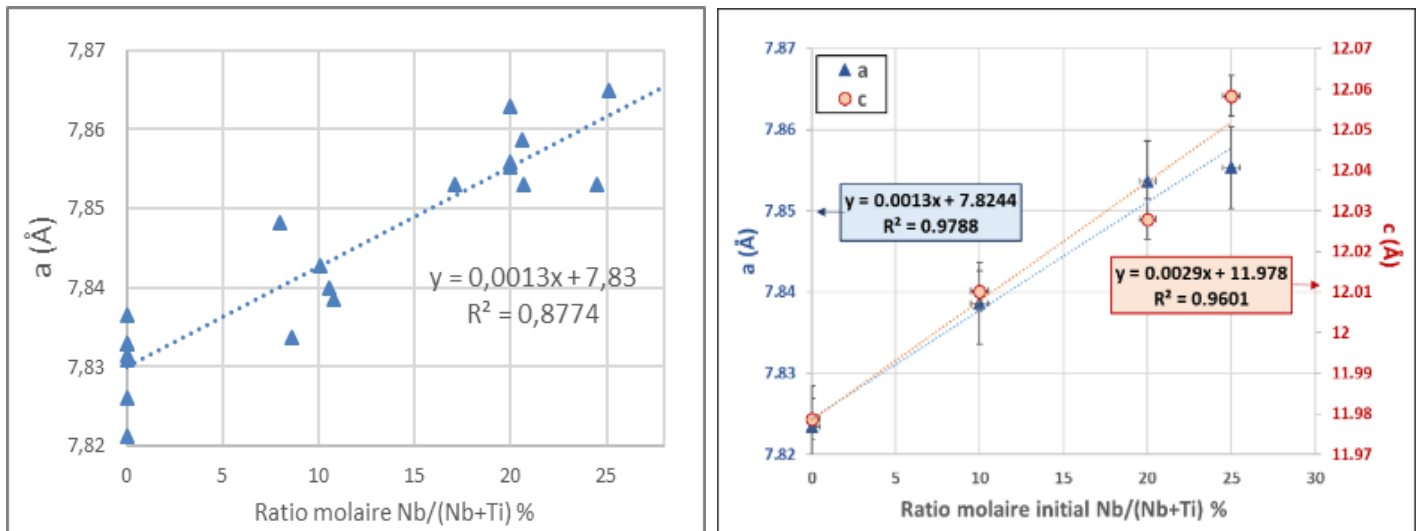


Figure 45: Evolution (à gauche) du paramètre de maille  $a$  en fonction du ratio molaire  $[Nb]/[Nb+Ti]$  pour l'ensemble des CST-Na synthétisés et (à droite) des paramètres de maille  $a$  et  $c$  moyens en fonction du rapport molaire  $[Nb]/[Nb + Ti]$  théorique attendu pour les CST.

e. Caractérisation microstructurale par adsorption/désorption d'azote

La caractérisation par isotherme d'adsorption/désorption d'azote a permis dans un premier temps de mesurer les surfaces spécifiques des CST (méthode BET), leurs volumes poreux ainsi que d'estimer leurs diamètres de pores (méthode BJH). Dans un second temps, la méthode « t » De Boer a été appliquée afin de différencier surface externe et surface microporeuse. Enfin, ces différentes surfaces spécifiques peuvent être comparées avec celles estimées via les tailles de cristallites.

i. Analyse des profils des isothermes d'adsorption

D'après la classification de l'IUPAC (Figure 46), les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour les CST étudiés (Figure 47 et Figure 48) sont une combinaison d'isothermes de **type I** et de **type II** avec pour la plupart une **boucle d'hystérésis de type H3** [156].

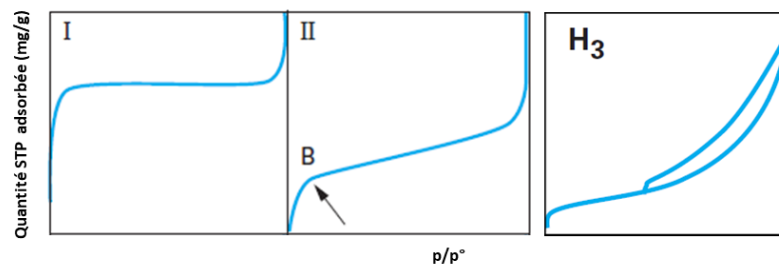


Figure 46 : Classification des isothermes d'adsorption physique de type I et II (à gauche) et de la boucle d'hystérésis H3 (à droite) donnée par l'IUPAC.

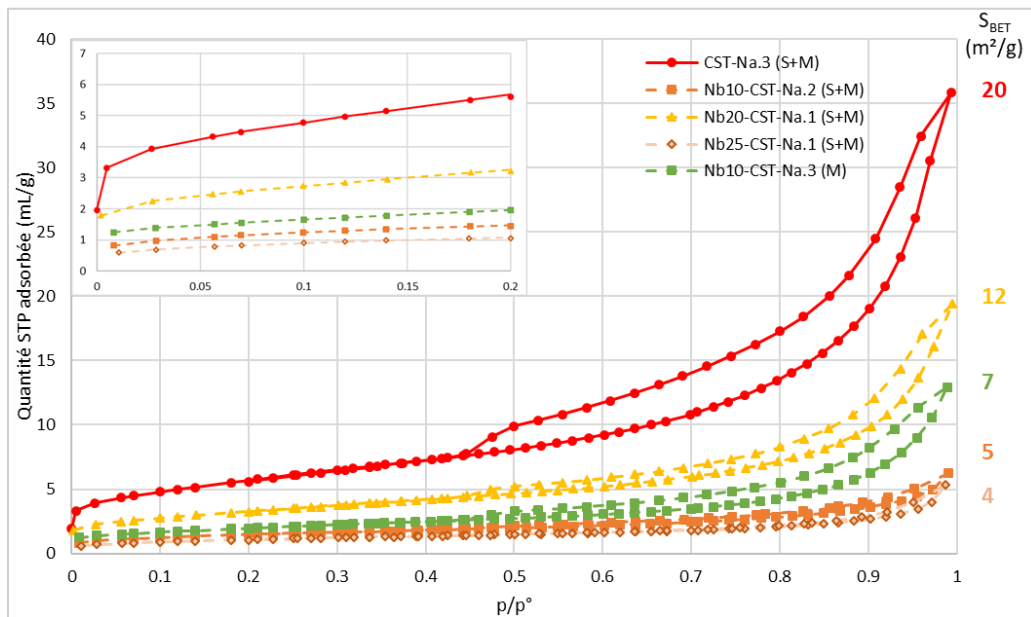


Figure 47 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des CST (S+M) et (M)

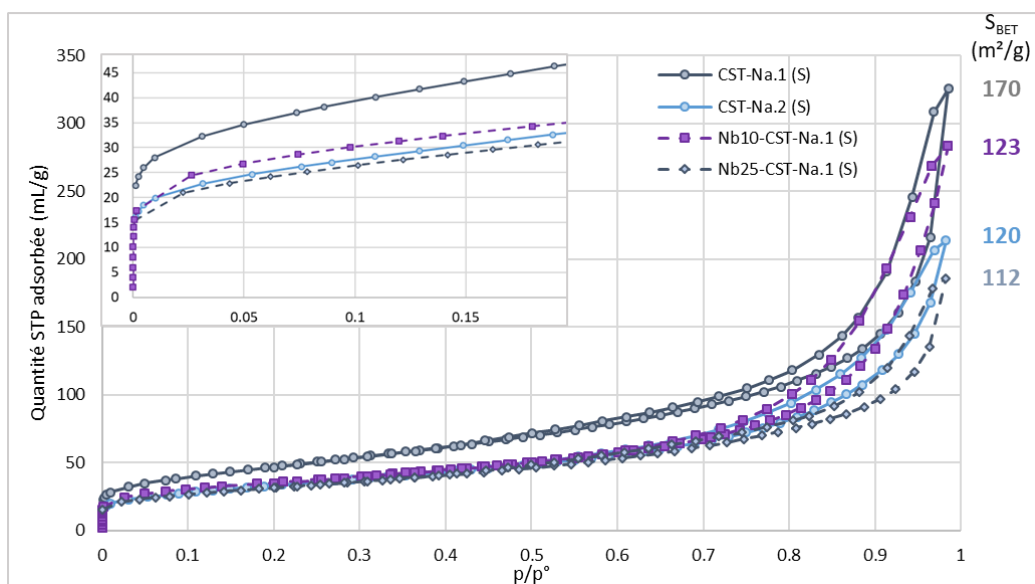


Figure 48 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des CST (S)

**L'isotherme d'adsorption du type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des matériaux ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.



Ce profil de type I, caractérisé par un saut de la quantité d'azote adsorbé aux faibles pressions relatives, est visible principalement sur les isothermes des CST submicroniques et plus faiblement sur les CST hybrides et microniques. Il confirme la présence de microporosité mais en quantités très variables dans les différents échantillons. La microporosité semble même quasiment absente pour certains CST hybrides et microniques, ce qui est étonnant. Ce point sera discuté plus en détails dans la suite de ce chapitre à travers la détermination des surfaces microporeuses selon la méthodologie décrite en annexe ( $S_{micro} = S_{BET} - S_{tplot}$ ).

**L'isotherme d'adsorption du type II** est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des matériaux non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

Ce profil de type II, caractérisé par une zone de profil linéaire présentant une légère pente aux pressions relatives intermédiaires, est également identifiable sur toutes les isothermes des CST. En considérant les morphologies des CST mises en évidence précédemment (principalement sous formes de particules cubiques), l'hypothèse du matériau « non poreux » semble plus proche de la réalité que celle d'un matériau macroporeux. Cette forme d'isotherme met, a priori, en évidence l'adsorption des molécules d'azote sur la surface externe des particules de CST. Les valeurs de surfaces spécifiques externes ont été déterminées par la méthode t-plot décrite en annexe, et seront discutées dans la suite du document.

**La boucle d'hystérésis de type H3** est observée dans les cas où l'adsorbant forme des agrégats, et peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide (mésoporosité inter-particulaire). Ce profil est différent de celui de matériaux dits mésoporeux présentant une mésoporosité bien définie (mésoporosité intra-particulaire).

La présence de cette boucle d'hystérésis H3 sur l'ensemble des isothermes confirme la présence des agrégats méso-poreux de particules observés par microscopie et granulométrie laser, même dans les matériaux les mieux cristallisés et présentant des particules cubiques bien définies de plusieurs microns de large. Le volume mésoporeux associé à ces agrégats est évalué par la méthode BJH décrite en annexe et les données recueillies sont discutés dans le paragraphe suivant.

#### *ii. Distribution volumique du diamètre des tailles pores BJH*

La méthode BJH a été appliquée dans un premier temps pour mesurer les volumes de pore des différents CST reportés dans le Tableau 14 (§3.1.c, page 94). Le volume mésoporeux BJH est significativement plus important dans les CST submicroniques (0.2 à 0.5 cm<sup>3</sup>/g) que dans les CST

hybrides ou microniques ( $0.007$  à  $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), reflétant la tendance à une plus forte agrégation pour les particules les plus fines.

Cette méthode a permis également de tracer la distribution volumique de la taille des mésopores (Figure 49) pour les trois types de CST (submicronique (S), micronique (M) et hybride (S+M)). Un pic est observé sur les distributions volumiques de pores entre 3 nm et 4 nm. Ce diamètre de pore étant trop gros pour être attribué aux canaux des CST et ne pouvant pas être considéré comme mésopores d'agrégats (car présents également sur les CST considérés comme ne formant pas d'agrégats), ce pic est considéré comme un artéfact de mesure. En effet, il a été prouvé que pour les pores présentant une entrée étroite (constriction), il se produit un phénomène dû à l'effet de la résistance à la traction (tensile strength effect (TSE) en anglais). Cet effet est associé à des phénomènes de cavitation dans les pores resserrés et se produit à une pression relative  $\approx 0,42$  pour  $\text{N}_2$  à 77 K. Un tel phénomène conduit à un pic artificiel à environ 3,8 nm dans la distribution volumique de diamètres de pores [162, 163]. Cet artéfact ne sera donc pas considéré dans l'interprétation des distributions des tailles de pores.

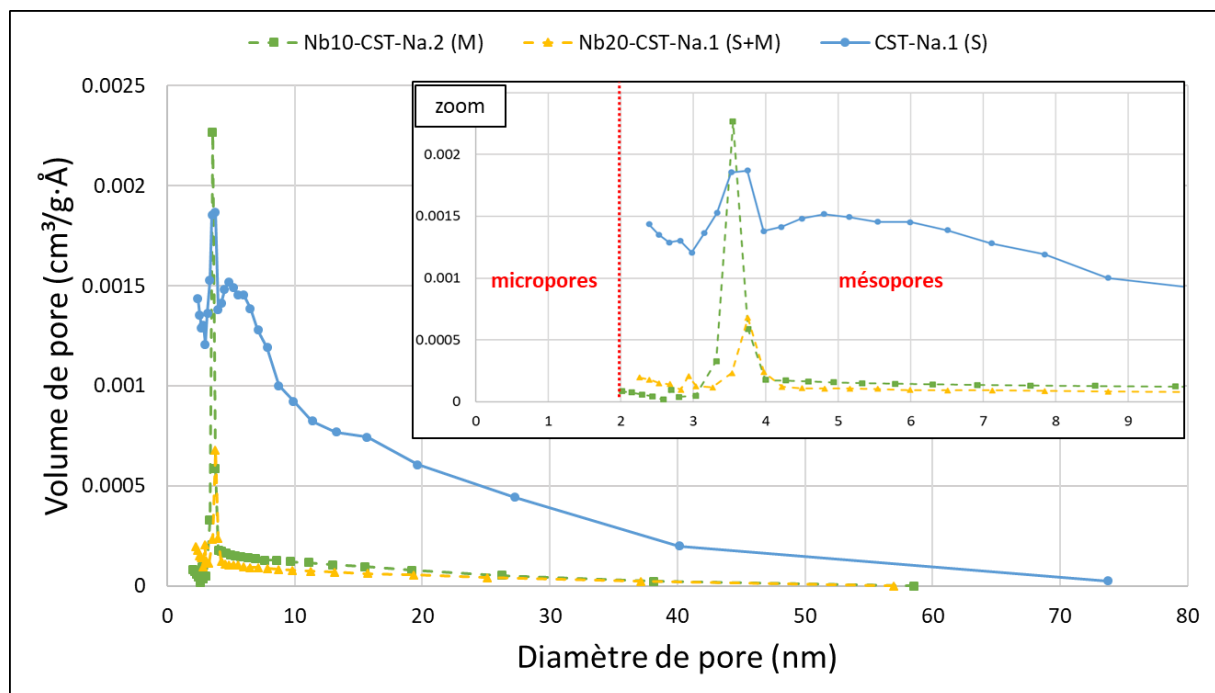


Figure 49 : Distribution volumiques des tailles de pores des CST

La présence d'un volume plus important de mésopores est donc observée dans les CST submicroniques, avec une distribution s'étalant sur toute la gamme des mésopores de 2nm à 50nm avec un maximum autour des 5nm. Cette distribution du volume mésoporeux, due à l'agrégation des nanoparticules, est très limitée (voir quasiment absente) dans le cas des CST microniques et hybrides.

Il faut néanmoins noter une légère augmentation du volume poreux vers les faibles tailles de pores (< 3nm) en se rapprochant du domaine des micropores. Bien que l'appareil de mesure utilisé pour cette étude ne permette pas d'accéder à ces gammes de diamètre des micropores, Il est tout de même possible, en regardant les tendances des courbes sur l'intervalle de diamètres de pore de 2 nm à 3 nm, de considérer le volume de micropore non nul, le volume des micropores étant a priori plus important dans le cas des CST submicroniques que dans ceux des CST microniques et hybrides. Ces deux observations appuient l'hypothèse des matériaux principalement microporeux (sans mésoporosité) émise précédemment grâce aux types d'isothermes de la classification de l'IUPAC (type I + II avec hystérésis H3).

iii. Surfaces spécifiques totales (BET), externes (« t » de Boer et DRX) et microporeuses

La méthode « t » de Boer ou t-plot (qui est expliquée en détail en annexe) est une méthode qui permet de déterminer la surface spécifique externe des matériaux. En parallèle, une surface spécifique externe théorique a été définie et calculée pour chaque CST à partir des tailles de cristallite ( $\langle T \rangle_{100}$ ), de la densité du CST et en considérant chaque particule comme étant une mono-cristallite en forme de cube d'arrête  $\langle T \rangle_{100}$  (Cf. équation II-2). Il a également été possible, par soustraction de la surface spécifique externe t-plot à la surface spécifique totale obtenue par la méthode BET, de calculer la surface spécifique des micropores. Ainsi la distinction de quatre surfaces spécifiques a été faite, la surface spécifique totale ( $S_{BET}$ ), les surfaces spécifiques externes ( $S_{tplot}$ ), les surfaces spécifiques des micropores ( $S_{micro}$ ) et la surface spécifique externe théorique ( $S_{DRX}$ ) qui sont reportées dans le Tableau 14 (§3.1.c, page 94) et sur la Figure 50 en fonction de la taille des cristallites obtenues par DRX ( $\langle T \rangle_{100}$ ).

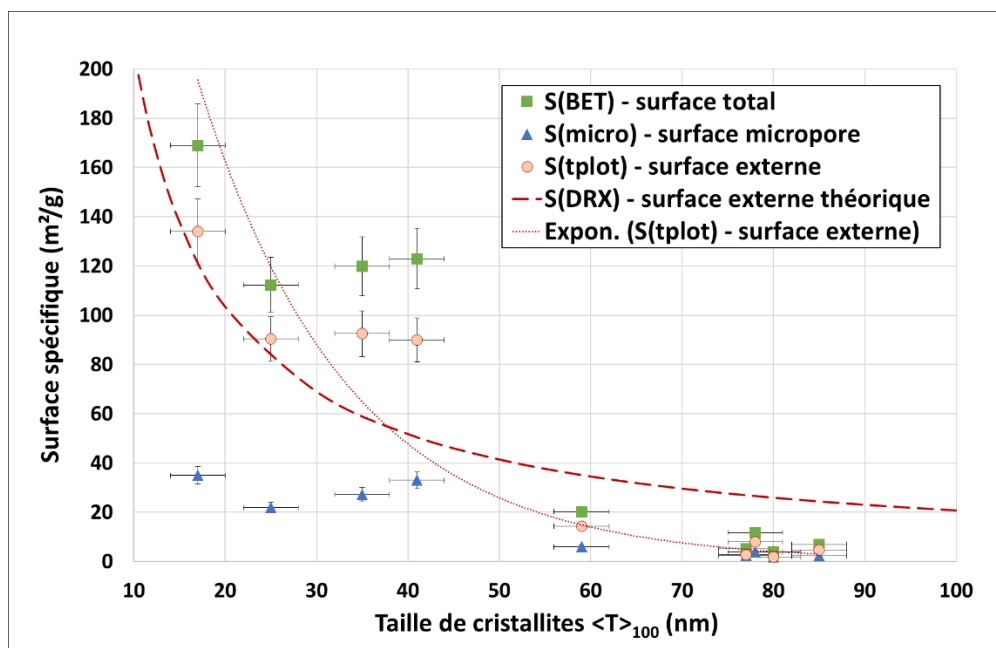


Figure 50 : Évolution des surfaces spécifiques microporeuses ( $S_{micro}$ ), externes ( $S_{tplot}$ ), totales ( $S_{BET}$ ) et théorique ( $S_{DRX}$ ) en fonction de la taille des cristallites

Il est ainsi mis en évidence que la surface spécifique des CST diminue de manière exponentielle quand la taille des cristallites augmente. De même la surface externe t-plot suit une tendance similaire. Les valeurs de surface externe t-plot se rapprochent des valeurs théoriques  $S_{DRX}$  pour les faibles valeurs de taille des cristallites (CST (S)) mais sont significativement plus faibles pour les tailles des cristallites supérieures à 50nm (CST (S+M) et (M)).

Une comparaison plus approfondie des différentes surfaces spécifiques met en évidence plusieurs tendances (Figure 51). L'augmentation de la surface spécifique totale ( $S_{BET}$ ) s'accompagne, de manière non proportionnelle, d'une augmentation à la fois de la surface spécifique des micropores ( $S_{micro}$ ) et de la surface spécifique externe ( $S_{tplot}$ ) comme le montre l'évolution du ratio  $S_{tplot}/S_{BET}$ . En effet, ce ratio est plus élevé pour les CST submicroniques aux grandes surfaces spécifiques, cela met en évidence une surface spécifique majoritairement d'origine externe (70 à 80 %). A l'inverse, les CST microniques et hybrides présentent une part plus faible de leur surface spécifique d'origine externe (50 à 70 %), donc une part plus importante de micropores.

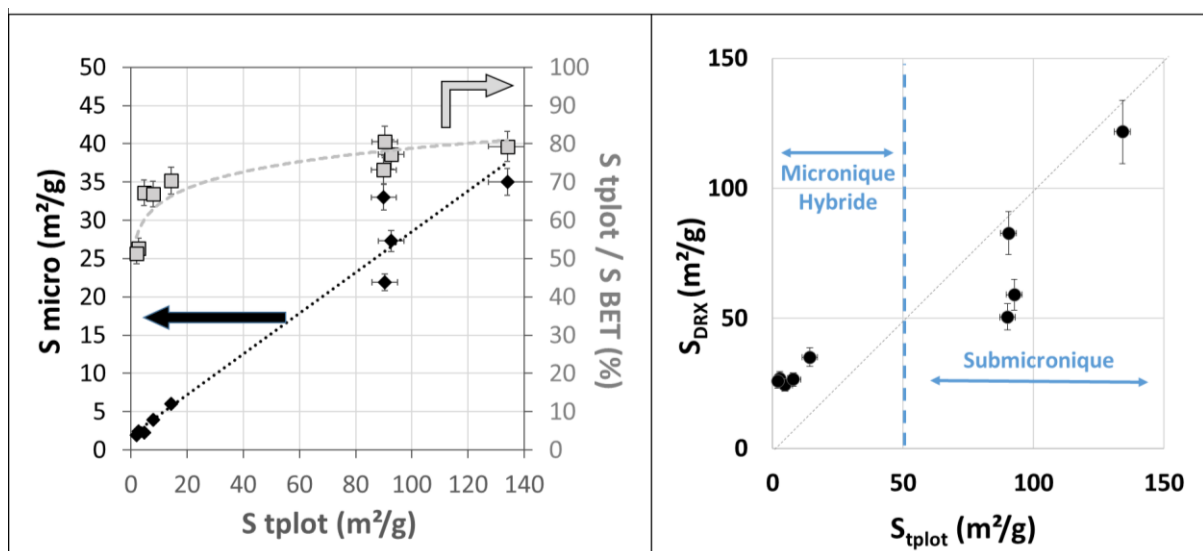


Figure 51 : Évolution (a) de la surface spécifique microporeuse et du rapport de la surface externe sur la surface spécifique en fonction de la surface spécifique externe ; (b) de la surface spécifique externe théorique déterminée par diffraction des rayons X ( $S_{DRX}$ ) en fonction de celle déterminée par la méthode t-plot.

Des informations intéressantes sont accessibles en comparant directement les surfaces spécifiques externes théoriques ( $S_{DRX}$ ) et les surfaces externes obtenues par la méthode « t » De Boer ( $S_{tplot}$ ). De manière idéale, les valeurs théoriques et les valeurs t-plot devraient être similaires, ce qui est le cas pour les matériaux présentant les surfaces externes les plus importantes (CST (S)). Néanmoins, pour les CST microniques et hybrides la valeur t-plot est inférieure à la valeur théorique.

Compte-tenu des résultats précédents sur la structuration et la morphologie des CST (DRX, MEB, MET), il est possible de considérer les CST submicroniques comme étant des particules mono-cristallites, ou du moins composées de seulement quelques cristallites, avec une bonne accessibilité à l'ensemble de leur surface externe. Le volume de micropore mesuré laisse à penser que, de par la plus faible distance à parcourir dans les micropores tunnels pour diffuser au cœur des particules, une part plus importante de la microporosité est sondée.

A contrario, les particules des CST microniques et hybrides peuvent être considérées comme des ensembles de cristallites non dissociées, ne permettant pas que chaque cristallite contribue à la surface externe (ce qui est cohérent avec les tailles de cristallites de 50 à 85 nm et les tailles de particules de 1 à 7 μm). Les faibles surfaces spécifiques des micropores mesurées sur les CST microniques et hybrides, laissent à penser que les micropores des tunnels des CST ne sont pas accessibles aux cœurs des particules lors de la réalisation des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Cette inaccessibilité est peut-être due à la présence des molécules d'eau de structure dans les tunnels ou aux cations sodium empêchant la diffusion des molécules d'azote. Néanmoins, la valeur  $S_{\text{tplot}}/S_{\text{BET}}$  est plus faible pour les matériaux hybrides et microniques. Le volume (ou la surface) microporeux sondé est probablement équivalent pour tous les CST (même vitesse de diffusion des molécules d'azote), la différence étant visible lorsque les valeurs sont ramenées par gramme de CST car la proportion non sondée est plus importante dans les matériaux hybrides et microniques. La surface externe étant plus faible dans les matériaux hybrides et microniques que dans les CST submicroniques, la proportion de surface microporeuse par rapport à la surface totale devient plus importante.

#### f. Bilan

Après une optimisation des synthèses hydrothermales des CST (notamment par la maîtrise des concentrations en soude et donc de la quantité de Na dans la solution de précurseurs), des CST de structure sitinakite aux compositions variables (avec des taux de Ti substitué par du Nb allant de 0 % à 25 %) ont été obtenus. De façon analogue à la littérature, une phase minoritaire, riche en oxyde de niobium, a été observée pour les ratios molaire  $\text{Nb}/(\text{Ti}+\text{Nb}) \geq 0,25$ .

En parallèle, grâce aux conditions de synthèse (principalement le ratio molaire  $(\text{Nb}+\text{Ti})/\text{Si}$  du gel précurseur), il a été possible de faire varier la cristallinité des CST entraînant des variations microstructurales. C'est ainsi que 9 CST ont été sélectionnés et leurs caractérisations physico-chimiques ont été réalisées par analyses élémentaires, thermogravimétrie, DRX, MEB, MET, granulométrie laser et adsorption/désorption d'azote. Ainsi 3 morphologies de CST ont pu être distinguées :

- **Les CST submicroniques** (notés (S)) présentent des tailles de particules comprises entre 10 nm et 100 nm. Ces CST ont des surfaces spécifiques élevées (allant de 110 à 170 m<sup>2</sup>/g). Leurs particules sont considérées comme mono-cristallites et leurs micropores semblent en grande partie accessibles aux molécules de diazote. Quatre CST de cette morphologie ont été obtenus (deux avec 0 % de Nb, un avec 10 % de Nb et un avec 25 % de Nb).
- **Les CST microniques** (notés (M)) présentent des tailles de particules (cubiques) comprises entre 1 µm à 7 µm. Ces CST ont des surfaces spécifiques faibles (< 10 m<sup>2</sup>/g). Leurs grosses particules sont considérées comme un ensemble de cristallites compactes avec en leurs cœurs des micropores non accessibles aux molécules de diazote. Un seul CST de cette morphologie a été obtenu (avec 10 % de Nb).
- **Les CST « hybrides »** (notés (S+M)) sont constitués d'un mélange variable de particules submicroniques et de petites particules microniques (entre 100 nm et 2µm). Ces CST semblent majoritairement se comporter comme des CST microniques, particulièrement au niveau de leurs faibles surfaces spécifiques (allant de 4 à 20 m<sup>2</sup>/g). Quatre CST de cette morphologie ont été obtenus (un avec 0 % de Nb, un avec 10 %, un avec 20 % de Nb et un avec 25 % de Nb).

Une description détaillée de la composition, de la structure et de la microstructure des neuf CST sélectionnés a été établie pour cette étude. Dans la suite de ce chapitre, leurs propriétés de sorption vis-à-vis du Sr<sup>2+</sup> et du Cs<sup>+</sup> ainsi que de leurs ions compétiteurs principaux (respectivement Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>) seront étudiées et reliées à leurs composition et microstructure.

## 2. Etude des propriétés de sorption et désorption des CST-Na vis-à-vis du $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{Cs}^+$

L'étude préliminaire des propriétés de sorption et de désorption des CST vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  est présentée dans ce paragraphe. Dans un premier temps, les cinétiques de sorption ont été évaluées pour un CST submicronique sans Nb et un CST submicronique dopé avec 25 %mol de Nb afin de déterminer les temps d'équilibre. Puis, les isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ont été réalisées en fonction de la concentration en ion cible et du pH sur ces deux matériaux. Enfin, la désorption du strontium et du césium a été regardée à partir des CST préalablement saturés afin d'évaluer la réversibilité de l'échange d'ions.

Afin de déterminer les conditions expérimentales idéales pour l'évaluation des sélectivités dans la suite de l'étude, des tests préliminaires ont également été réalisés sur un CST micronique par comparaison avec les CST submicroniques. En particulier les cinétiques d'échange d'ions ont été établies pour déterminer les temps d'équilibre. Enfin, seuls quelques tests de sorption ont été réalisés sur ce CST micronique, compte-tenu des temps d'équilibres relativement longs et de la faible quantité de matériau disponible. L'effet du pH sur la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  a notamment été mis en évidence.

### a. Effet du taux de Nb sur les propriétés de sorption des CST submicroniques

#### i. Détermination du temps d'équilibre

Les cinétiques de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ont tout d'abord été étudiées pour deux CST submicroniques, un sans Nb (CST-Na.2 (s)) et un dopé avec 25 % molaire de Nb (Nb25-CST-Na.1 (S)) (Figure 52). Ces deux matériaux ont également été choisis pour leurs surfaces spécifiques identiques ( $S_{\text{BET}} \approx 110 \text{ m}^2/\text{g}$ ), afin de s'affranchir des différences liées à la diffusion dans les cristallites/particules.

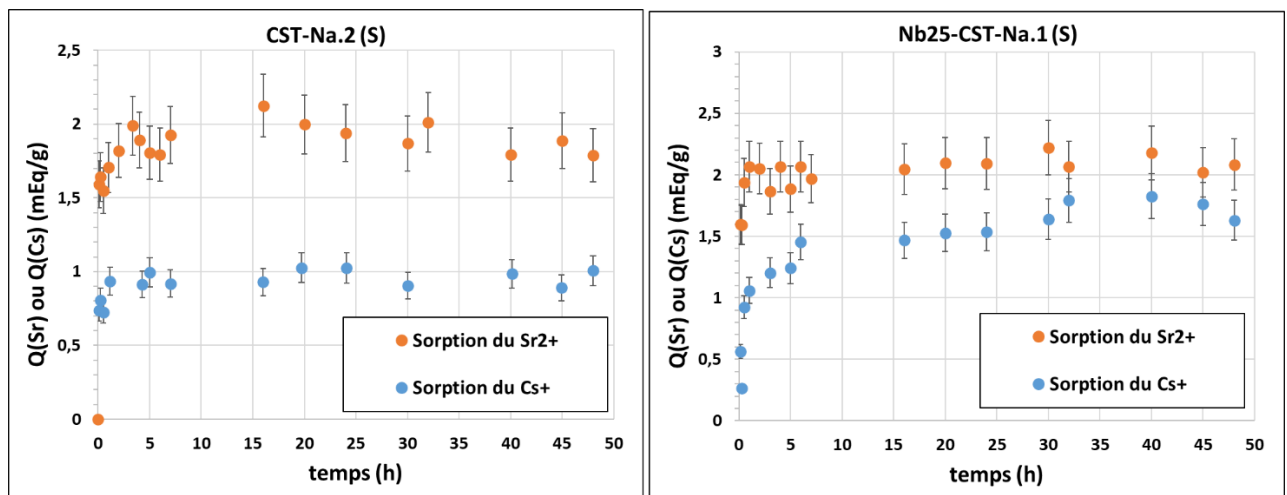


Figure 52 : Cinétique d'adsorption du  $\text{Sr}^{2+}$  (250 mg/L ou 5,7 meq/g) et du  $\text{Cs}^+$  (750 mg/L ou 5,7 meq/g) sur des CST submicroniques, le CST-Na.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite.

Le CST sans Nb montre des temps d'équilibre relativement faibles, avec une cinétique légèrement plus rapide pour le  $\text{Cs}^+$  ( $t_{\text{eq}}(\text{Sr}^{2+}) \approx 4 \text{ h}$  et  $t_{\text{eq}}(\text{Cs}^+) \approx 1 \text{ h}$ ). Pour le CST dopé au Nb la cinétique est plus rapide vis-

à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  ( $t_{\text{eq}}(\text{Sr}^{2+}) \approx 1\text{h}$ ) que pour le  $\text{Cs}^+$  ( $t_{\text{eq}}(\text{Cs}^+) \approx 5\text{h}$ ). Un second palier semble apparaître avec le  $\text{Cs}^+$ , après 30h de sorption, pour ce CST. Bien qu'il existe des légères différences entre ces deux matériaux, le dopage au Nb ne semble pas avoir d'effet significatif sur les cinétiques de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  sur les CST. Un temps de contact minimum de 5h semble suffisant pour la sorption des ions en solution.

Les deux matériaux montrent des capacités de sorption à l'équilibre plus élevées pour le  $\text{Sr}^{2+}$  que pour le  $\text{Cs}^+$ , et la capacité de sorption du  $\text{Cs}^+$  semble plus élevée avec le CST dopé au Nb. Cependant ces valeurs dépendent de la concentration initiale en ion dans la solution, et ne sont pas forcément représentatives des capacités de sorption maximales des matériaux. Cet aspect est approfondi dans la suite du paragraphe à travers l'étude des isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$ , afin de déterminer les capacités maximales de sorption et les coefficients de distributions ( $K_d$ ) pour ces deux CST.

#### *ii. Etude des isothermes de sorption du $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{Cs}^+$*

Les Figure 53 et Figure 54 comparent les isothermes de sorption pour le CST sans Nb à gauche et le CST dopé avec 25 %mol de Nb à droite, en termes de capacités et de coefficients de distribution respectivement. Il est rappelé que le pH est laissé libre pendant la réalisation de ces isothermes. Le pH à l'équilibre a tout de même été mesuré, il est compris entre  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 10$ .

Pour la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ , la capacité maximale est similaire, comprise entre 3,5 et 4 meq/g, avec ou sans dopage au Nb. En revanche, le CST dopé au Nb présente une capacité de sorption maximale du  $\text{Cs}^+$  plus deux fois plus importante ( $Q_{\text{max}}(\text{Cs}^+) = 2 \text{ meq/g}$ ) que son homologue non dopé ( $Q_{\text{max}}(\text{Cs}^+) = 1 \text{ meq/g}$ ). Ceci est en accord avec les données de la littérature qui indique que le dopage au Nb améliore la sorption du  $\text{Cs}^+$  en milieu basique.

Concernant les coefficients de distribution, les plateaux de  $K_d(\text{Sr}^{2+})$  ont pu être mesurés et bien qu'ils soient proches pour les deux CST ( $K_d \approx 1 \times 10^6 \text{ mL/g}$ ), le CST sans Nb montre des valeurs sensiblement supérieures. Le plateau de  $K_d(\text{Cs}^+)$  n'a pas pu être atteint pour le CST sans Nb, les deux CST ne peuvent donc pas être comparés correctement ici. Par contre, pour le CST dopé au Nb les  $K_d$  sont similaires pour le  $\text{Cs}^+$  et le  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces.



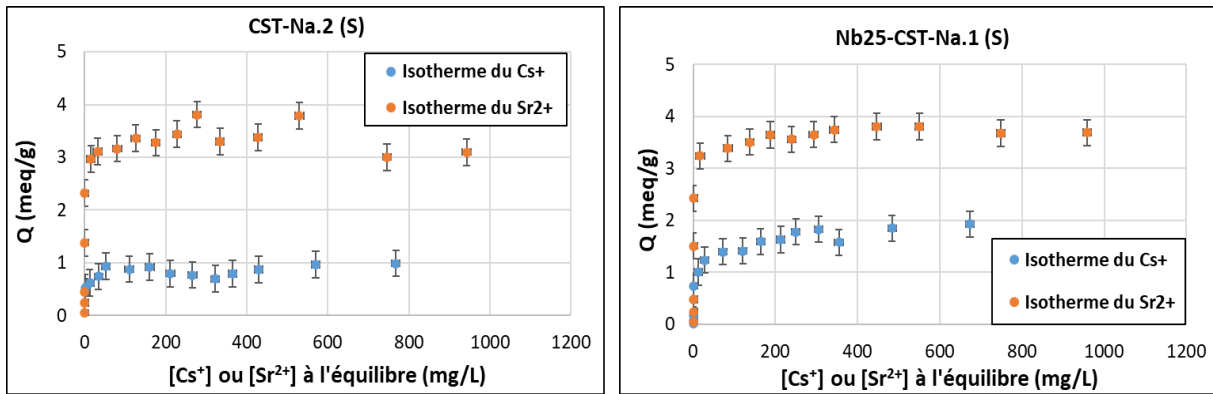


Figure 53 : Comparaison des isothermes de sorption  $Sr^{2+}$  et  $Cs^+$  (en capacité  $Q$ ) pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite.

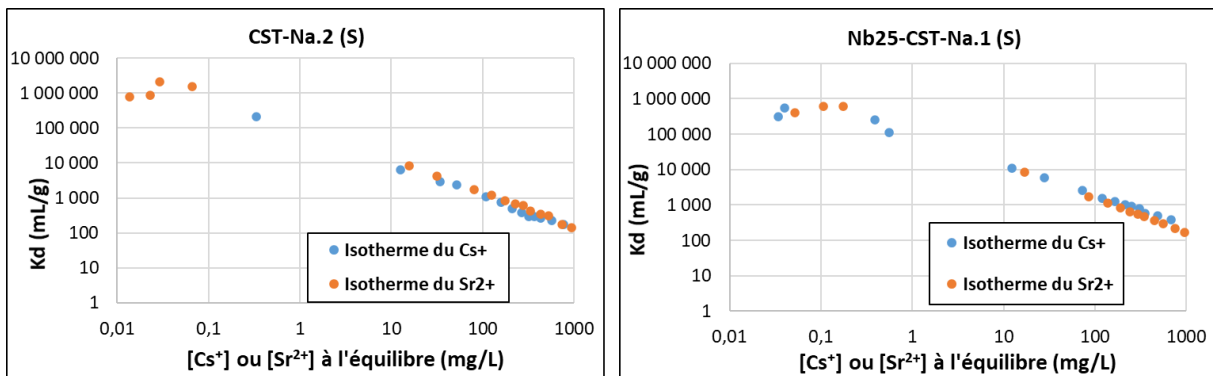


Figure 54 : Comparaison des isothermes de sorption  $Sr^{2+}$  et  $Cs^+$  (en coefficient de distribution  $K_d$ ); pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite.

### iii. Mise en évidence de l'hydrolyse et de la dissolution des CST

Dans le cas d'une réaction d'échange d'ions, les quantités de  $Na^+$  relargué doivent être égales aux quantités de  $Sr^{2+}$  ou  $Cs^+$  adsorbé. Si cet échange d'ions n'est pas respecté, d'autres phénomènes sont probablement à l'œuvre. Les isothermes décrites précédemment ont donc été exploitées plus en détails afin de mettre en évidence différents phénomènes physico-chimiques en lien avec l'hydrolyse du CST, la sorption/désorption de protons, ou la possible dissolution du sorbant dans le milieu aqueux. Pour cela, la quantité de  $Na^+$  relarguée dans le milieu a été déterminée (Figure 55), l'évolution du pH ainsi que la dissolution de Si et Ti dans le milieu ont également été suivis (Figure 56) lors de l'évaluation des isothermes de sorption sur ces deux CST submicroniques.

Pour l'isotherme de sorption du  $Sr^{2+}$  avec le CST sans Nb, la quantité de  $Na^+$  relarguée est similaire à la quantité de  $Sr^{2+}$  sorbé (en meq/g). Une quantité légèrement supérieure de  $Sr^{2+}$  est sorbée par rapport

à celle du  $\text{Na}^+$  relargué pour le CST au Nb, mais cette différence est assez peu significative compte-tenues des incertitudes de mesures.

Pour les isothermes de sorption du  $\text{Cs}^+$ , environ 1 meq/g de  $\text{Na}^+$  est relargué en plus par rapport au  $\text{Cs}^+$  sorbé pour le CST sans Nb et 0,3 à 0,5 meq/g pour le CST dopé au Nb. Cet écart peut être relié, soit à un échange entre les  $\text{Na}^+$  et les  $\text{H}^+$  du milieu, soit à une solubilisation par l'eau et une hydrolyse (dû au caractère amphotère de l'eau) ce qui libère des  $\text{Na}^+$  supplémentaires dans le milieu.

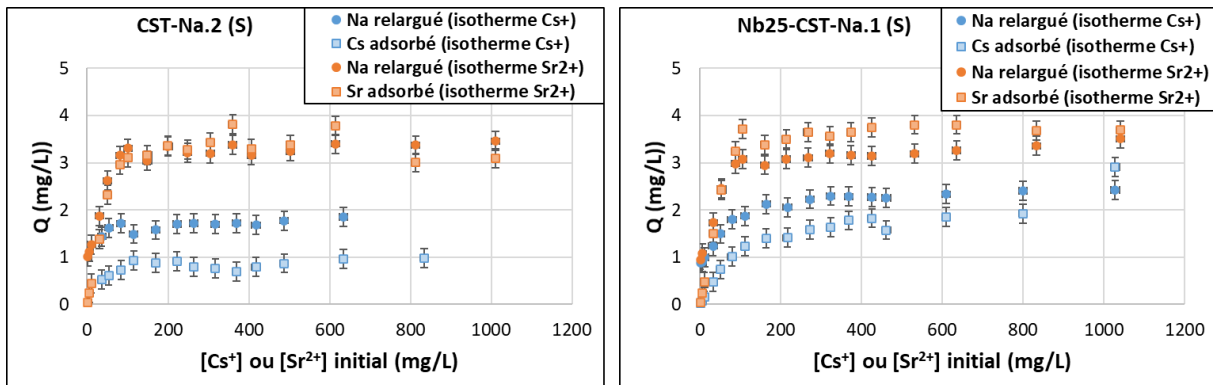


Figure 55 : Comparaison des quantités de  $\text{Na}^+$  relarguées avec les quantités de  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$  sorbées pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite.

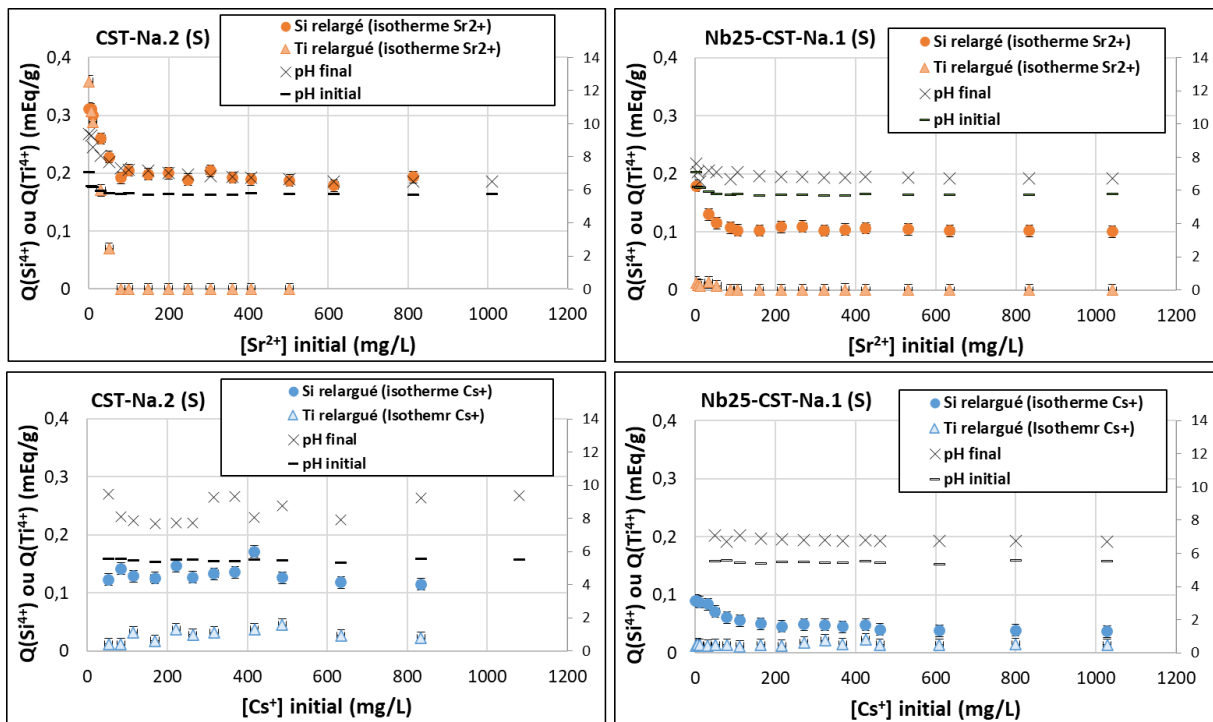


Figure 56 : Quantités de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dissoutes en solutions et variation du pH du milieu durant les isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  pour le CST-Na.2 (S) à gauche et pour le Nb25-CST-Na.1 (S) à droite, pour l'échange  $\text{Sr}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  en haut et l'échange  $\text{Cs}^+$ - $\text{Na}^+$  en bas.

Sur la Figure 56, les pH finaux et initiaux des solutions ont été tracés en fonction des concentrations initial de  $\text{Sr}^{2+}$  ou de  $\text{Cs}^+$ . Une augmentation du pH est observée (d'acide modéré/neutre à basique

modéré) et donc une consommation de  $H^+$  est mise en évidence. Cette augmentation est plus importante pour des concentrations en  $Sr^{2+}$  faibles ( $< 50$  ppm) et pour le CST sans Nb. Ces observations confirment des interactions entre les CST et  $H^+$ , notamment pour les solutions faiblement chargées.

Des quantités non négligeables de  $Si^{4+}$  sont également mesurées dans les solutions lors des isothermes de sorption, en particulier pour l'échange  $Sr^{2+}/Na^+$  dans les solutions faiblement chargées. Lors de l'échange  $Sr^{2+}/Na^+$  les quantités de Si relarguées sont environ 2 fois supérieures à celles observées pour l'échange  $Cs^+/Na^+$ . De plus le CST non dopé au Nb libère également environ deux fois plus de  $Si^{4+}$  que le CST dopé au Nb. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse que le CST subit une hydrolyse et une solubilisation par l'eau. Le fait que moins de Si soient relargués par le CST dopé au Nb pourrait être dû à un effet stabilisant de l'insertion de Nb dans la structure cristalline du CST. Par contre, le Ti n'est quasiment pas détecté dans les solutions analysées, excepté pour le CST sans Nb lors de l'échange  $Sr^{2+}/Na^+$  dans les solutions faiblement chargées. Le contre ion  $Na^+$  étant présent dans les CST pour compenser les charges dues aux atomes de Ti dans la structure du CST, l'hypothèse d'un relargage de  $Na^+$  par effet de dissolution est peu probable pour expliquer les différences observées lors de l'échange avec le  $Cs^+$ , l'hypothèse du rôle de la sorption du proton est à privilégier. Une étude complémentaire de l'impact du pH (et du proton) sur les coefficients de distribution a donc été menée.

#### iv. Variation des coefficients de distribution en fonction du pH

Les coefficients de distribution du  $Sr^{2+}$  et du  $Cs^+$  entre un CST submicronique sans dopage au Nb et un CST submicronique dopé avec 25 % molaire de Nb ont été déterminés pour des solutions à différents pH, pour des concentrations traces en  $Sr^{2+}$  ou  $Cs^+$  en solution (palier de  $K_d$ ) (Figure 57).

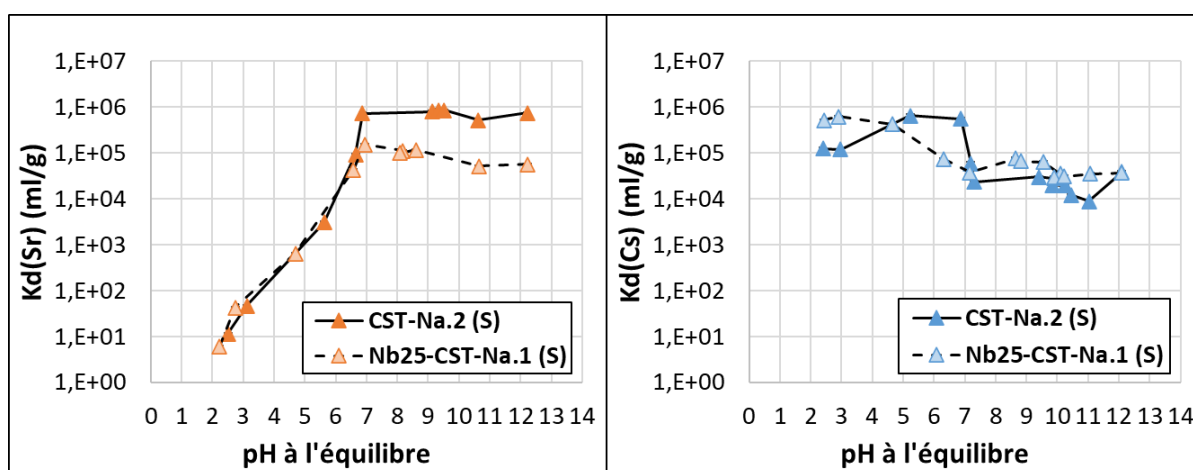


Figure 57 : Effet du pH sur les  $K_d(Sr)$  (à gauche) et  $K_d(Cs)$  (à droite) pour le CST-Na.2 (S) et le Nb25-CST-Na.1 (S).

Le comportement des deux CST est similaire vis-à-vis de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ . Pour un pH à l'équilibre compris entre 2 et 7, une croissance du  $K_d(\text{Sr})$  est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un maximum à pH 7. En revanche, le  $K_d(\text{Sr})$  du CST sans Nb est dix fois plus élevé que celui de son homologue dopé au Nb. Ces deux matériaux ayant des microstructures très proches, cette différence de  $K_d(\text{Sr})$  peut directement être reliée au dopage du CST avec le Nb, qui induit une diminution de l'affinité pour  $\text{Sr}^{2+}$  en milieu basique.

Concernant la sorption du  $\text{Cs}^+$ , les coefficients de distribution les plus élevés sont mesurés pour des pH acides, à pH basique le  $K_d(\text{Cs})$  est divisé par dix. L'effet du dopage au Nb n'est pas significatif sur le  $K_d(\text{Cs})$  en milieu acide. En revanche, une inversion de la tendance mise en évidence pour  $\text{Sr}^{2+}$  est observée en milieu basique. Le CST dopé au Nb montre une affinité pour le  $\text{Cs}^+$  légèrement supérieure à celle de son homologue sans Nb.

Ces résultats semblent confirmer les données de la littérature, le dopage au Nb permet d'atténuer la baisse d'affinité pour le  $\text{Cs}^+$  en milieu basique, mais induit en contrepartie une diminution significative de la sélectivité pour le  $\text{Sr}^{2+}$  dans le milieu.

En résumé, les propriétés de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ont donc été rapidement évaluées dans ce sous-chapitre, pour deux CST de microstructure proche (submicronique) mais à la composition chimique différente : un CST avec un dopage au Nb maximal (25 % molaire) et un CST sans dopage au Nb. Le dopage au niobium semble être favorable du point de vue de la sélectivité et de la capacité de sorption pour l'échange d'ions avec le  $\text{Cs}^+$  et défavorable pour le  $\text{Sr}^{2+}$  en milieu basique. D'autre part, le proton semble jouer un rôle important dans l'échange d'ions avec le  $\text{Cs}^+$  et le dopage au Nb stabilise le CST vis-à-vis de son hydrolyse et de sa dissolution en phase aqueuse.

#### b. Impact de l'échange d'ions sur la composition et la structure cristalline des CST

##### i. Préparation des CST saturés en $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{Cs}^+$

Afin d'assurer la saturation de ces CST en  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ , les conditions opératoires de l'échange d'ions ont été choisies à partir des isothermes de sorption présentées précédemment (Figure 53- §3.2.b, page 113). Pour cela, 2 g de chaque CST a été mis en contact avec 2L d'une solution de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ou de  $\text{CsNO}_3$  à 600 mg/L durant 48 h. Afin d'éviter la précipitation du  $\text{Sr}^{2+}$  en carbonate de strontium, un barbotage d'argon de 3h a été appliqué à la solution de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  pour éliminer le  $\text{CO}_2$  gazeux de la solution. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner, rincé avec 100 mL d'éthanol absolu puis séché une nuit à 70 °C. Ainsi 4 CST saturés en  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  ont été obtenus : Le CST-Sr.2 (S), le CST-Cs.2 (S), le Nb25-CST-Sr.1 (S) et le Nb25-CST-Cs.1 (S). Des clichés et des cartographies élémentaires ont été obtenus par MET pour les CST étudiés après échanges au  $\text{Sr}^{2+}$  et au  $\text{Cs}^+$  (Figure 58 et Figure 59).

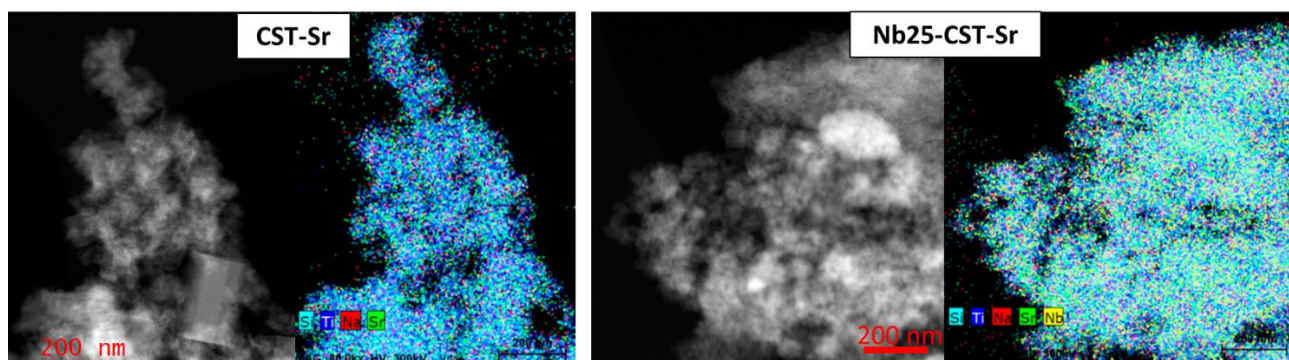


Figure 58 : Clichés TEM (détecteur HAADS) grandissement x 8000 et cartographies élémentaires EDS du CST-Sr.2 (S) à gauche et du Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite.

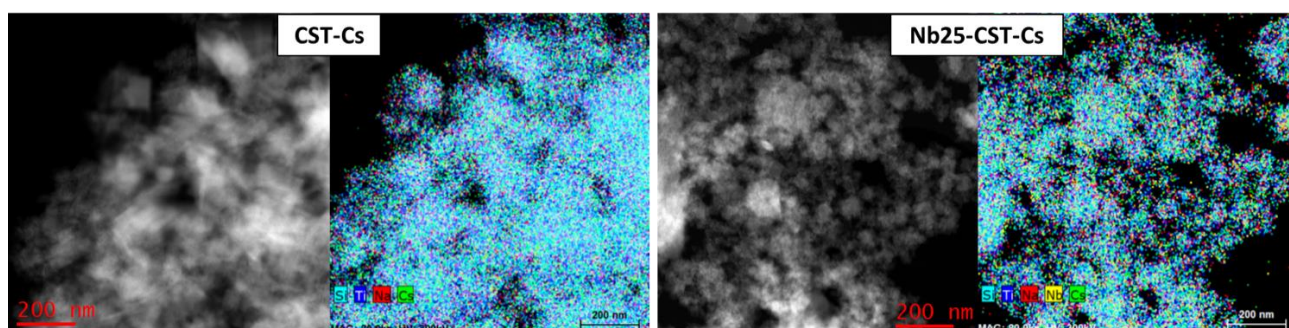


Figure 59 : Clichés TEM (détecteur HAADS) grandissement x 8000 et cartographies élémentaires EDS du CST-Cs.2 (S) à gauche et du Nb25-CST-Cs.1 (S) à droite.

Sur ces clichés, les particules nanométriques sont bien visibles. Le Nb25-CST est composé de particules homogènes de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Le CST sans Nb est, quant à lui, constitué de particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres avec la présence de plus grosses particules de l'ordre de la centaine de nanomètres (à la morphologie parallélépipédique). Aucun changement de morphologie n'est visible par microscopie après échange avec  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$ . Enfin les cartographies élémentaires montrent une répartition homogène de l'ensemble des éléments dans les CST.

La faible quantité de CST échangé au  $\text{Sr}^{2+}$  et au  $\text{Cs}^+$  disponible n'a pas permis de réaliser les analyses élémentaires et thermogravimétriques complètes et déterminer les formules brutes et les masses molaires des matériaux saturés. Une méthode par MET-EDS a été évaluée, les compositions obtenues sont reportés dans le Tableau 15 et comparées aux formules brutes des CST-Na déterminées par analyses élémentaires (minéralisation et ICP-AES).

Tableau 15 : Récapitulatif de compositions des CST échangés au Sr et au Cs obtenues par MET-EDS et analyses élémentaires par ICP-AES.

Echantillons <b>* Analyses élémentaires ICP-AES / ATG</b>	Composition élémentaire (rapportée au Si) - MET-EDS	Nb (% mol.) Nb/(Nb+Ti)	(Ti+Nb)/Si	(Cations)/Si
CST-Na.2 (S) <b>Na<sub>1.48</sub>H<sub>0.58</sub>Ti<sub>2.06</sub>O<sub>3.06</sub>(SiO<sub>4</sub>)•2,1H<sub>2</sub>O *</b>	Na : Ti : Si 0,86 : 1,43 : 1	0 % <b>0 %*</b>	1,43 <b>2.06 *</b>	0.86
CST-Sr.2 (S)	Na : Sr : Ti : Si 0,3 : 0,65 : 2 : 1	0 %	2	1.6
CST-Cs.2 (S)	Na : Cs : Ti : Si 0,56 : 0,37 : 1,55 : 1	0 %	1,55	0.93
Nb25-CST-Na.1 (S) <b>Na<sub>1.79</sub>H<sub>0.08</sub>(Ti<sub>1.87</sub>Nb<sub>0.68</sub>)O<sub>3.43</sub>(SiO<sub>4</sub>)•2.78H<sub>2</sub>O *</b>	Na : Ti : Nb : Si 0,85 : 1,23 : 0,30 : 1	19,6 % <b>26.6 % *</b>	1,53 <b>2.55 *</b>	0.85
Nb25-CST-Sr.1 (S)	Na : Sr : Ti : Nb : Si 0,22 : 0,66 : 1,77 : 0,44 : 1	19,9 %	2,21	1.44
Nb25-CST-Cs.1 (S)	Na : Cs : Ti : Nb : Si 0,46 : 0,67 : 1,53 : 0,36 : 1	19,0 %	1,89	1.13

Des différences significatives sont observées en fonction de la méthode de détermination des compositions, lors de la comparaison des ratios molaires pour les CST initiaux au Na. La méthode par MET-EDS n'est pas suffisamment précise pour déterminer les compositions exactes, elle donne tout de même quelques informations pour la comparaison des matériaux entre eux. La quantité (molaire) de Sr<sup>2+</sup> incorporée dans le CST-Na (S) est deux fois plus importante que la quantité de Cs<sup>+</sup>. L'incorporation du Sr est équivalente dans les deux CST, mais la quantité de Cs est doublée dans le CST au Nb par rapport au CST sans Nb. Bien que l'analyse du Na au MET soit complexe (déplacement des atomes de Na sous le faisceau d'électron → quantité de Na sous-estimée), du sodium résiduel est observé dans l'ensemble des matériaux saturés, ce qui confirme que l'ensemble des sites de sorption des CST n'est pas accessible aux ions Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup>.

Le taux de Nb est sous-estimé par rapport à l'analyse élémentaire pour le CST au Nb (probablement relié à la présence d'oxyde de Nb résiduel dans le matériau qui est intégré à la quantité de Nb total déterminée par l'analyse élémentaire), ce dernier ne varie pas après l'échange d'ions. Bien que la méthode MET-EDS sous-estime également le ratio (Ti+Nb)/Si par rapport aux analyses élémentaires, des tendances sont observables sur l'effet de l'échange d'ions. En effet que ce soit pour le CST-Na.2 (S) ou le Nb25-CST-Na.1 (S), une augmentation du ratio (Ti+Nb)/Si est observée après l'échange avec le Sr<sup>2+</sup> et le Cs<sup>+</sup>. Cette augmentation du ratio (Ti+Nb)/Si résulte probablement de la dissolution du Si dans le milieu au cours de l'échange d'ions. Cette augmentation du ratio (Ti+Nb)/Si est particulièrement visible lors de l'échange avec le Sr<sup>2+</sup>. Cette observation semble cohérente avec l'évolution des quantités de contre-ions. En effet, si l'on compare les ratios Na/Si avec les ratios après échange (Na+2Sr)/Si (2 Sr car le Sr est bivalent) et (Na+Cs)/Si, les ratios (Na+Cs)/Si des CST échangés

au Cs<sup>+</sup>, sont équivalents aux ratios Na/Si ( $\approx 0,9$  à  $1$ ) des CST avant l'échange et les ratios (Na+2Sr)/Si des CST échangé au Sr<sup>2+</sup> sont supérieurs aux ratios Na/Si ( $\approx 1,5$  à  $1,6$ ). Il se peut que cet excès de Sr<sup>2+</sup> dans le matériau soit dû à la dissolution de la silice et à la présence de lacunes de Si induisant la création de nouveaux sites en surface des CST submicroniques et permettant la sorption des ions Sr<sup>2+</sup> par physisorption. Ces phénomènes seront regardés plus en détails dans la suite de l'étude.

ii. *Caractérisations structurales et microstructurales des CST saturés*

En parallèle de la microscopie MET, de l'affinement Le Bail a été effectué sur les diffractogrammes des rayons X de ces deux CST, avant et après échange. Les paramètres de maille de ces matériaux ainsi déterminés, sont regroupés dans le Tableau 16 et peuvent être comparés. Les diffractogrammes expérimentaux ainsi que ceux modélisés sont reportés en Annexes 3.

Tableau 16 : Récapitulatif des affinements Le Bail effectués sur le CST-Na.2 (S) et le Nb25-CST-Na.1 (S) et leurs variant échangé au Sr<sup>2+</sup> et au Cs<sup>+</sup>.

Echantillon	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Facteurs d'accord
CST-Na.2 (S)	P4 <sub>2</sub> /mcm	a = 7,80922(34) c = 11,96274(51)	GOF = 1,66 Rp = 4,91 % wRp = 6,32 %
CST-Sr.2 (S)	P4 <sub>2</sub> /mbc	a = 11,01642(60) c = 11,88780(53)	GOF = 1,58 Rp = 3,67 % wRp = 5,06 %
CST-Cs.2 (S)	P4 <sub>2</sub> /mbc	a = 11,04637(34) c = 11,96645(51)	GOF = 1,62 Rp = 2,70 % wRp = 3,59 %
Nb25-CST-Na.1 (S) + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (trace)	P4 <sub>2</sub> /m c m	CST-Nb a = 7,82864(41) c = 11,98747(88)	GOF = 1,51 Rp = 3,65 % wRp = 5,11 %
	P2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a = 21,0922(17) b = 3,8328(15) c = 19,3105(13) $\beta$ = 119,8062(44)	
Nb25-CST-Sr.1 (S) + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (trace)	P4 <sub>2</sub> /mcm	CST-Nb a = 7,80911(39) c = 11,96093(78)	GOF = 1,17 Rp = 2,66 % wRp = 3,48 %
	P2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a = 21,1511(27) b = 3,82424(25) c = 19,3251(17) $\beta$ = 119,8156(66)	
Nb25-CST-Cs.1 (S) + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (trace)	P4 <sub>2</sub> /mcm	CST-Nb a = 7,823966(311) c = 12,0057(67)	GOF = 1,23 Rp = 1,94 % wRp = 2,56 %
	P2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a = 21,03837(121) b = 3,834194(130) c = 19,25798(88) $\beta$ = 119,4957(31)	

Contrairement à ce qu'il est possible de voir en microscopie, des changements s'opèrent à l'échelle de l'arrangement atomique lors de l'échange d'ions. En effet, le groupe d'espace permettant l'affinement pour le CST-Na.2 (S) ( $P4_2/mcm$ ) n'est pas le même que celui utilisé pour ce même CST saturé au  $Sr^{2+}$  et au  $Cs^+$  ( $P4_2/mbc$ ). Bien que ces deux groupes correspondent tous deux à des mailles quadratiques ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), l'écart entre  $a$  et  $c$  se fait plus petit pour le second groupe d'espace  $P4_2/mbc$ . Ce changement de groupe d'espace n'a pas été nécessaire lors de l'affinement Le Bail du Nb25-CST-Na.1 (S). La présence d'oxyde de Nb ( $Nb_2O_5$ ) résiduelle est observée mais n'est pas impactée par l'échange d'ions.

Le CST-Na.2 (S) est le matériau qui subit donc le plus de modifications structurales lors de l'échange d'ions. Que ce soit lors de la saturation en  $Sr^{2+}$  ou en  $Cs^+$ , le paramètre de maille «  $a$  » a considérablement augmenté, passant de 7,80922 Å à 11,01642 Å pour le  $Sr^{2+}$  et à 11,04637 Å pour le  $Cs^+$ . Le paramètre de maille «  $c$  » quant à lui subit une légère contraction lors de l'échange avec le  $Sr^{2+}$  (passant de 11,96274 Å à 11,88780 Å) et une légère détente lors de l'échange avec le  $Cs^+$  (passant de  $c = 11,96274$  Å à  $c = 11,96645$  Å).

Le Nb25-CST-Na.1 (S) subit moins de changement dans sa maille cristalline que son homologue non dopé. Les paramètres de maille «  $a$  » et «  $c$  » subissent tous deux une contraction lors de l'échange avec le  $Sr^{2+}$  (passant de  $a = 7,82864$  Å et  $c = 11,98747$  Å à  $a = 7,80911$  Å et  $c = 11,96093$  Å). Lors de l'échange avec le  $Cs^+$  le paramètre de maille «  $a$  » subit une légère contraction et le paramètre de maille «  $c$  » une détente (passant de  $a = 7,82864$  Å et  $c = 11,98747$  Å à  $a = 7,823966$  Å et  $c = 12,0057$  Å).

Ces résultats sont difficiles à interpréter du point de vue des propriétés de sorption des CST et il est impossible de dire si les distorsions mesurées au sein des mailles cristallines sont bénéfiques ou non à l'échange d'ions avec le  $Sr^{2+}$  et le  $Cs^+$ . En revanche, il est clairement visible que le CST au Nb subit moins de distorsions que son homologue non dopé. Soit le Nb renforce la structure ce qui aurait pour effet de la verrouiller et donc d'empêcher le changement de groupe d'espace. Soit la distorsion induite par l'insertion du Nb (et l'augmentation même légère des paramètres de maille associée) permet l'échange d'ions Na/Sr et Na/Cs sans engendrer de fortes distorsions. Le fait que le Nb25-CST-Na.1 (S) subit une contraction de «  $a$  » et de «  $c$  » lors de l'échange avec le  $Sr^{2+}$ , penche en faveur de la première hypothèse. Bien que ces résultats soient très intéressants, des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour approfondir ces analyses comme de l'affinement Rietveld. Cependant du fait de la morphologie de ces matériaux, les effets de taille (pics non symétriques sur les diffractogrammes) rendent l'affinement difficile. Une solution serait de faire ces mêmes affinements sur des matériaux aux particules bien cristallisées.



c. Effet du taux de Nb sur les propriétés de désorption (réversibilité de l'échange d'ions)

Pour compléter cette étude, la réversibilité de l'échange d'ions a été succinctement regardée de manière à évaluer la stabilité des CST échangés avec  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ , en présence d'ions compétiteurs ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ). L'étude de la désorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  a été menée sur les deux mêmes CST submicroniques que pour l'étude des propriétés de sorption du paragraphe précédent, après saturation avec Sr ou Cs.

i. Cinétiques de désorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  en présence d'ions compétiteurs

Les cinétiques de désorption du  $\text{Sr}^{2+}$  ont été déterminées en présence d'une forte concentration en ions  $\text{Na}^+$  ou en  $\text{Ca}^{2+}$  (2300 mg/L – Sorbant à 0,5 g/L) (Figure 60).

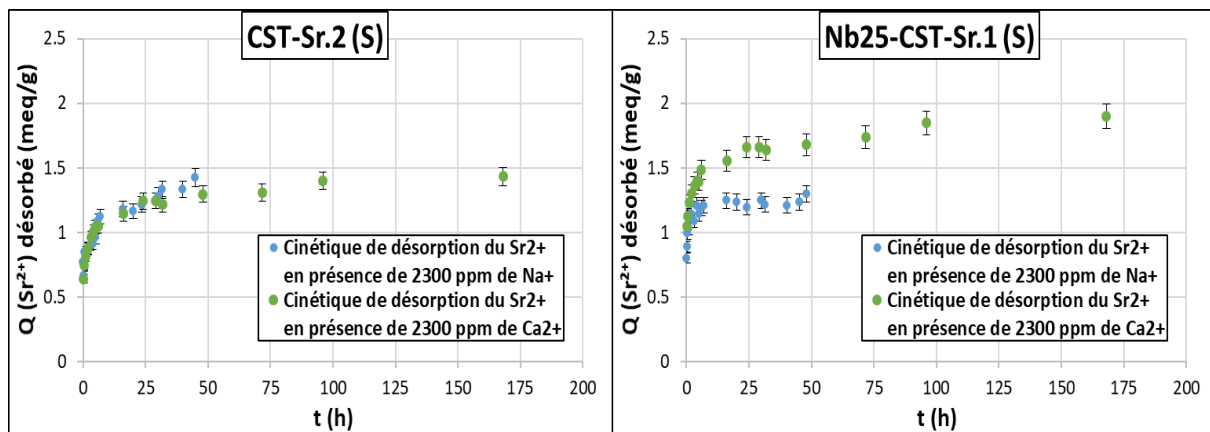


Figure 60 : Cinétiques de désorption du  $\text{Sr}^{2+}$  en présence de  $\text{Na}^+$  (2300 mg/L, en bleu) et de  $\text{Ca}^{2+}$  (2300 mg/L en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite.

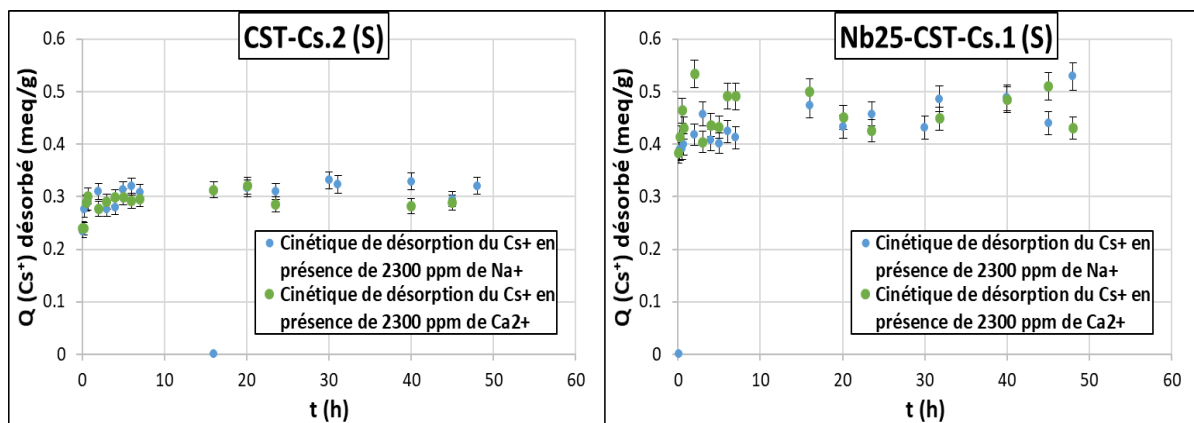


Figure 61 : Cinétiques de désorption du  $\text{Cs}^+$  en présence de  $\text{Na}^+$  (2300 mg/L, en bleu) et de  $\text{Ca}^{2+}$  (2300 mg/L en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite.

Les cinétiques de désorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sont sensiblement plus lentes que celles de sorption. Le CST sans Nb atteint son équilibre de désorption pour un temps  $t_{\text{eq}}(\text{Sr}^{2+}, \text{désorption}) \approx 50$  h alors que le temps

d'équilibre en sorption est  $t_{eq}(Sr^{2+}, sorption) \approx 4h$ . Le CST au Nb, pour lequel la cinétique de sorption du  $Sr^{2+}$  était plus rapide ( $t_{eq}(Sr^{2+}, sorption) \approx 1h$ ) montre aussi une cinétique de désorption plus lente ( $t_{eq}(Sr^{2+}, désorption) \approx 10h$  en présence de  $Na^+$  et  $t_{eq}(Sr^{2+}, désorption) \approx 100h$  en présence de  $Ca^{2+}$ ). La désorption du Sr semble moins sensible à la présence de  $Na^+$  que de  $Ca^{2+}$  pour le CST au Nb.

Les cinétiques de désorption du  $Cs^+$  sont, quant à elles, très rapides (Figure 61) que ce soit en présence de  $Na^+$  ou de  $Ca^{2+}$  et atteignent globalement l'équilibre en moins de 1h, dénotant une moins bonne affinité entre le CST et le  $Cs^+$ . Les différences de cinétique de désorption montrent là encore une différence significative de mécanisme entre le  $Sr^{2+}$  et le  $Cs^+$ , en lien soit avec l'interaction entre ces deux cations et le réseau solide du CST, soit avec la diffusion des cations dans les tunnels des CST.

### ii. Isothermes de désorption du $Sr^{2+}$ et du $Cs^+$ en présence d'ions compétiteurs

Les isothermes de désorption du  $Sr^{2+}$  ont été réalisées sur les deux CST submicroniques de référence (Figure 62), en présence de  $Ca^{2+}$  (courbes vertes) et en présence de  $Na^+$  (courbes bleues).

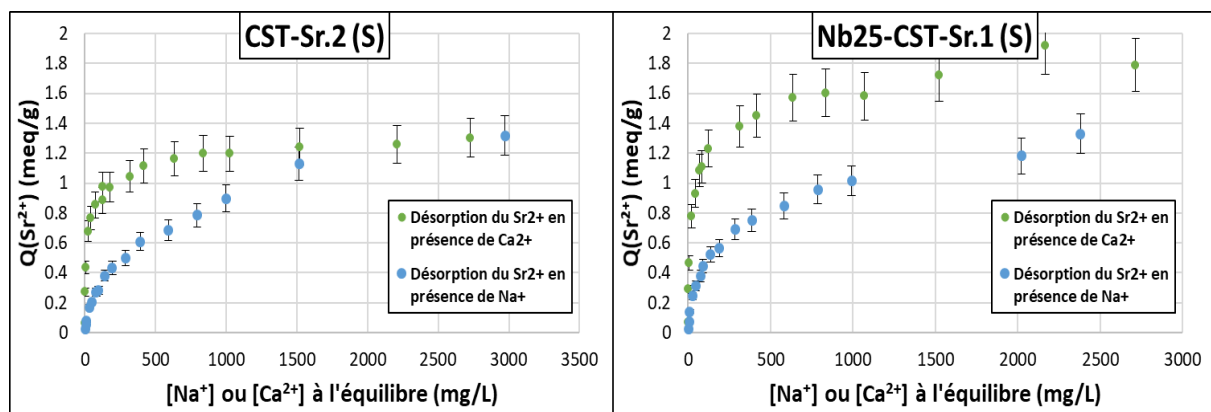


Figure 62 : Isothermes de désorption du  $Sr^{2+}$  en présence de  $Na^+$  (en bleu) et de  $Ca^{2+}$  (en vert) sur le CST-Sr.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Sr.1 (S) à droite.

Pour les deux CST, la désorption se fait plus facilement en présence de  $Ca^{2+}$  que de  $Na^+$ . En effet, le plateau de capacité est atteint pour une concentration plus faible en  $Ca^{2+}$  (environ 500 mg/L) qu'en  $Na^+$  (plutôt vers 3000 mg/L). Cet écart est dû à la plus forte compétition pour la sorption dans les CST entre les ions  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  qu'entre les ions  $Sr^{2+}$  et  $Na^+$ . Les pentes initiales des courbes n'étant pas très élevées, l'échange avec le  $Na^+$  n'est pas très sélectif, ce qui dénote une bonne affinité des CST pour le  $Sr^{2+}$ . Cependant, la quantité finalement désorbée en présence de 3000 mg/L en  $Na^+$  ou en  $Ca^{2+}$  est assez similaire : 1,3 meq/g pour le CST sans Nb et 1.8 meq/g pour le CST au Nb.

Les isothermes de désorption du  $Cs^+$  (Figure 63) ont également été effectuées sur les deux CST submicroniques de référence, en présence de  $Ca^{2+}$  (courbes vertes) et en présence de  $Na^+$  (courbes bleues). La désorption du  $Cs^+$  semble moins sensible à la nature de l'ion compétiteur que le  $Sr^{2+}$ . Les

quantités désorbées en présence de  $\text{Na}^+$  sont similaires à celles désorbées en présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et restent faibles (0.3 meq/g pour le CST sans Nb et 0.4 meq/g pour le CST au Nb). Les plateaux sont tout de même atteints pour des concentrations légèrement plus faibles en présence de  $\text{Ca}^{2+}$  que de  $\text{Na}^+$ , mais l'écart est bien moins marqué que pour la désorption du  $\text{Sr}^{2+}$ . Les concentrations nécessaires pour atteindre le plateau sont également plus faibles que pour le  $\text{Sr}^{2+}$  et la pente initiale plus raide, indiquant un échange plus sélectif (affinité pour  $\text{Ca}^{2+}$  et pour  $\text{Na}^+$  meilleure que pour  $\text{Cs}^+$ ). De façon générale, dans les conditions de pH basique modéré testées ici, les CST montrent un ordre d'affinité du type  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+ \sim \text{Na}^+$ , avec des interactions préférentielles pour les cations bivalents.

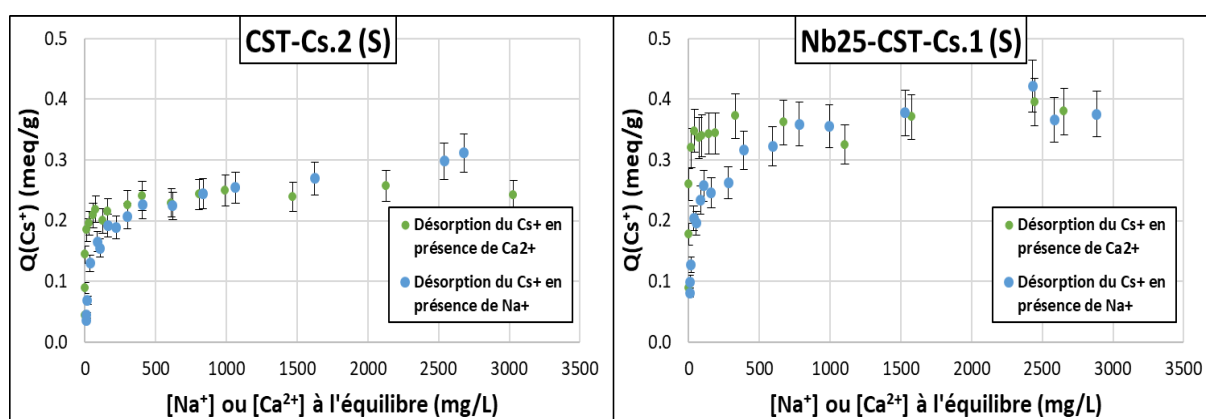


Figure 63 : Isothermes de désorption du  $\text{Cs}^+$  en présence de  $\text{Na}^+$  (en bleu) et de  $\text{Ca}^{2+}$  (en vert) sur le CST-Cs.2 (S) à gauche et le Nb25-CST-Cs.1 (S) à droite.

Afin de vérifier la réversibilité de ces échanges d'ions, il aurait fallu comparer les coefficients de distribution de sorption et de désorption pour un échange donné. Dans le cas où les  $K_d$  de sorption et de désorption sont identiques, il est possible de dire que les énergies mises en jeu sont les mêmes et que l'échange d'ions est réversible. Malheureusement, les quantités exactes de  $\text{Sr}^{2+}$  et de  $\text{Cs}^+$  dans les matériaux saturés n'ont pas pu être obtenues et ces valeurs sont indispensables au calcul du coefficient de distribution de désorption [164].

#### d. Effet de la microstructure sur les propriétés de sorption

Finalement, une étude préliminaire de l'effet de la microstructure sur les propriétés de sorption des CST a été amorcée. Tous les CST n'ayant pas pu être évalués ici, le CST micronique Nb10-CST-Na.3 (M) a été comparé au CST-Na.2 (S) largement décrit dans la première partie de ce sous-chapitre.

##### i. Détermination du temps d'équilibre

Seule la cinétique de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  a été regardée dans ce paragraphe (Figure 64), en se basant sur les résultats précédents, les temps pour l'équilibre seront considérés comme équivalents pour la sorption de  $\text{Sr}^{2+}$  et de  $\text{Cs}^+$ .

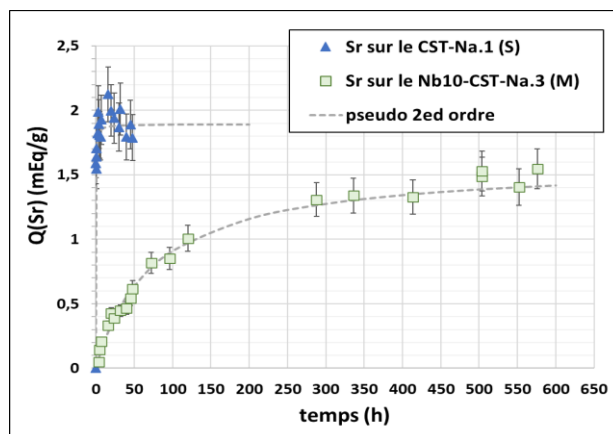


Figure 64: Comparaison des cinétiques de sorption du  $Sr^{2+}$  entre le CST-Na.2 (S) et le Nb10-CST-Na.3 (M).

Sans grande surprise, le CST micronique (Nb10-CST-Na.3 (M)) présente une cinétique lente de sorption du  $Sr^{2+}$  ( $t_{eq}(Sr) \approx 500 \text{ h} \approx 3 \text{ semaines}$ ), comparé aux CST submicroniques ( $t_{eq}(Sr) < 5 \text{ h}$ ). En effet, ces cinétiques de sorption sont cohérentes avec les morphologies observées, et les limites diffusionnelles qu'elles engendrent. Il semble logique que les nanoparticules constituant le CST submicroniques aient leurs sites d'échange d'ions plus facilement accessibles tout le long des tunnels (surface d'échange plus importante) et donc que l'échange d'ions se fasse plus rapidement en limitant les problèmes de diffusion. Sur la base de ce résultat, un temps de contact de 3 semaines a été jugé suffisant pour atteindre l'équilibre avec tous les CST, et a donc été appliqué pour l'étude des sélectivités.

ii. *Variation des coefficients de distribution en fonction du pH*

L'évolution des coefficients de distribution du  $Sr^{2+}$  et du  $Cs^+$  et des quantités de  $Na^+$  relargué ont finalement été évalués en fonction du pH final du milieu (Figure 65) pour le CST micronique dopé avec 10 %mol de Nb (Nb10-CST-Na.3 (M)), en comparaison avec le CST-Na.2 (s) de référence.

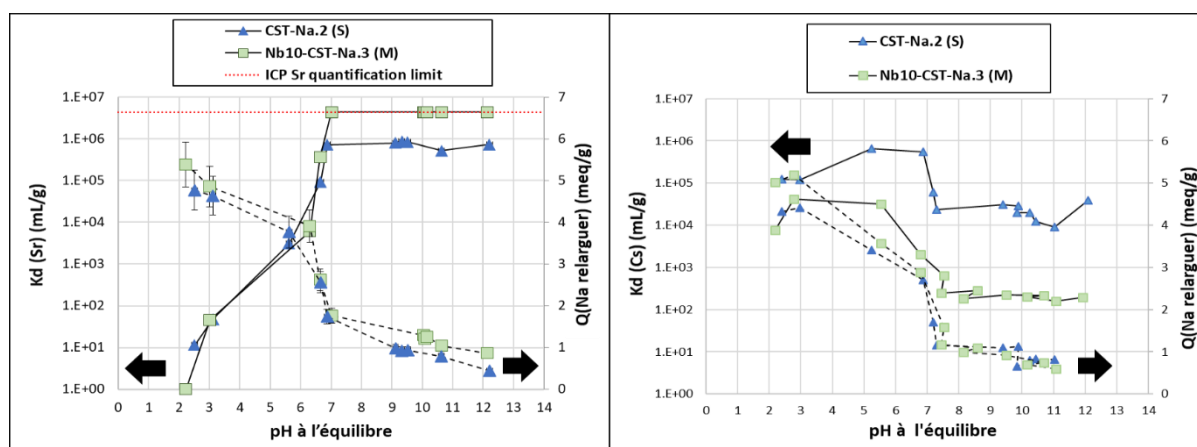


Figure 65 :  $K_d(Sr)$  et quantité de  $Na^+$  relargué en fonction du pH à l'équilibre (à gauche) et  $K_d(Cs)$  et quantité de  $Na^+$  relargué en fonction du pH à l'équilibre (à droite).

Le pH joue ici aussi un rôle important vis-à-vis de la sélectivité des CST. De façon analogue à la littérature, des  $K_d(\text{Sr})$  plus élevés sont obtenus en milieu alcalin et des  $K_d(\text{Cs})$  plus élevés en milieu acide. D'autre part, le CST micronique présente des  $K_d(\text{Sr})$  ( $\geq 10^7$  mL/g) en milieu alcalin nettement supérieurs au CST submicronique ( $\approx 10^6$  mL/g). A pH acide, les deux CST semblent se comporter de façon identique avec une chute de  $K_d(\text{Sr})$  très franche. A contrario, lors de l'échange d'ions avec le  $\text{Cs}^+$ , le CST submicronique présente des  $K_d(\text{Cs})$  plus élevés ( $10^5$  à  $10^6$  mL/g à pH acide et  $10^4$  mL/g à pH basique) que le CST micronique ( $< 10^5$  mL/g à pH acide et  $K_d(\text{Cs}) = 10^2$  mL/g à pH basique). Ces différences de sélectivité dues à la microstructure des CST seront étudiées plus en détails et discutées dans le sous-chapitre suivant.

#### e. Bilan

Dans ce paragraphe, les cinétiques de sorption, les isothermes d'adsorption et l'évolution des coefficients de distribution en fonction du pH ont été étudiés pour l'échange  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ . Dans un premier temps, le comportement de deux CST ayant une microstructure identique et deux compositions (taux de Nb) différentes ont été comparés. Les principales observations sur l'effet du dopage des CST au Nb sont :

- Le dopage au Nb n'a pas d'effet significatif sur la cinétique des échanges d'ions avec  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ .
- Une augmentation de la capacité de sorption du  $\text{Cs}^+$  (passant de  $Q \approx 1$  meq/g à  $Q \approx 2$  meq/g) a été observée (à pH basique modéré) avec le dopage du CST. En revanche aucune différence de capacité de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  n'a été observée dans cette gamme de pH.
- A pH acide, Les deux CST semblent se comporter de façon identique et montrent un coefficient de distribution élevé pour le  $\text{Cs}^+$ . Ce coefficient de distribution diminue légèrement en milieu basique, et le CST dopé au Nb semble avoir une affinité légèrement supérieure pour le  $\text{Cs}^+$ . Le dopage au Nb semble donc augmenté la sélectivité des CST vis-à-vis du  $\text{Cs}^+$  en milieux basique. Ceci est en accord avec les données et les mécanismes discutés dans la littérature.
- A pH acide, les CST ne sont pas sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  avec ou sans dopage au Nb. En milieu basique, le CST sans Nb présente des coefficients de distributions  $K_d(\text{Sr})$  supérieurs au CST dopé. Le dopage au Nb semble être défavorable du point de vue de l'affinité des CST vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$ .  
Hypothèses: Cette diminution de la sélectivité peut être due à la déformation de la maille cristalline lors de la substitution du  $\text{Ti}^{4+}$  par le  $\text{Nb}^{5+}$  et/ou à un effet électrostatique dû à l'excès de charge apporté par le  $\text{Nb}^{5+}$  peu compatible avec le caractère bivalent de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$ .

L'étude de l'évolution chimique et structurale des CST après sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ainsi que le suivi de la désorption de ses cations pour les CST saturés a montré que :

- Le CST sans Nb subit des distorsions importantes de sa maille cristalline lorsque ce dernier est saturé en  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$ . L'incorporation du Nb stabilise la structure cristalline.

Hypothèses : La distorsion initiale de la maille lors du dopage au Nb (avec une légère augmentation du paramètre de maille) facilite l'insertion du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ou les interactions (liaisons) avec le Nb dans le réseau solide renforcent la structure cristalline et empêche les fortes distorsions par verrouillage.

- La désorption des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  se fait plus difficilement (cinétique plus lentes et quantité désorbé faible) en présence de  $\text{Na}^+$  ou de  $\text{Ca}^{2+}$  ce qui indique une forte interaction avec le réseau solide. Le dopage au Nb semble défavorable au processus de désorption et donc favorable à l'immobilisation des cations.

Une façon de vérifier le caractère irréversible (ou partiellement réversible) de l'échange ionique serait de comparer les coefficients de distribution de sorption et de désorption. Dans le cas d'un échange complètement réversible les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions de désorption devraient suivre ceux de sorption et les  $K_d$  en sorption et en désorption devraient également être identiques.

Finalement, le comportement de deux CST de différentes microstructures (submicroniques / microniques) a été brièvement comparé pour montrer le rôle de cette microstructure sur les cinétiques de sorption et la sélectivité des CST :

- Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'échange d'ions est considérablement plus long pour un CST micronique ( $t_{eq} > 500$  h) que pour un CST submicronique ( $t_{eq} \approx 1$  à 5 h).

Hypothèses : Les grandes tailles de particules et les faibles surfaces spécifiques des CST microniques induisent des limitations diffusionnelles rendant l'accès aux sites, situés au cœur des particules, difficile voire impossible.

- A pH acide, les CST sont peu sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  quel que soit leurs microstructures (une compétition avec le proton défavorable pour le  $\text{Sr}^{2+}$  est soupçonnée). A pH basique, le CST micronique montre une meilleure affinité pour le  $\text{Sr}^{2+}$  que les CST submicroniques.

Hypothèses : La meilleure cristallinité des CST microniques (limitant ainsi les défauts de structures) permet probablement une meilleure sélectivité par tamisage moléculaire.

- La tendance s'inverse pour l'échange avec le  $\text{Cs}^+$ . Le CST submicronique présente une meilleure affinité pour le  $\text{Cs}^+$  quel que soit le pH (bien que l'écart soit plus important à pH basique).

Hypothèses : A pH acide, un mécanisme en deux étapes est envisagé (échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  puis échange  $\text{H}^+/\text{Cs}^+$ ) et pourrait être plus sensible à l'encombrement stérique et donc défavorable dans les longs tunnels sans défauts du CST micronique. A pH basique, le mécanisme reste à approfondir.

Ces études ont permis de se faire une première idée du comportement des CST vis-à-vis de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  ainsi que d'appréhender le rôle de la microstructure et de la composition envers ces échanges d'ions. Les résultats discutés dans ce sous-chapitre montrent, qu'en plus de l'effet de la composition des CST, la microstructure a un effet significatif sur la sélectivité et la cinétique de sorption, qu'il ne faut pas négliger lors de l'évaluation des propriétés des matériaux. Néanmoins, cette étude est longue et fastidieuse, elle demande la réalisation de nombreuses expérimentations nécessitant des quantités importantes de matériaux, difficiles à corrélérer entre elles et ne donnant qu'une vision partielle du comportement des sorbants étudiés en fonction du milieu dans lesquels ils sont testés. Dans la suite de ce chapitre, une méthodologie basée sur l'analyse poussée des diagrammes d'échange d'ions a donc été mise en place pour affiner la compréhension des mécanismes d'échange d'ions sélectifs au sein des CST, en fonction de leurs microstructures et de leurs compositions, à partir d'un minimum d'expérimentations.

### 3. Etude de la sélectivité des CST via les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions

Dans cette partie, les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions ( $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ) seront étudiés et comparés en fonction de la composition des matériaux, de leurs microstructures et de l'ion à extraire de la solution. Les coefficients de sélectivité (formalisme de Gaines-Thomas) seront également évalués en fonction du taux d'échange de l'ion cible dans le solide dans le but de proposer des mécanismes d'échange d'ions et de comprendre le rôle des propriétés physico-chimiques des CST lors de l'échange d'ions.

Il faut noter ici que les profils des diagrammes d'échange d'ions sont sensibles aux valeurs des CEC des matériaux utilisés dans le calcul des taux de charge dans le solide. Bien que l'étude se concentre sur les échanges d'ions avec le  $\text{Na}^+$ , les CEC ont été calculées en tenant compte des quantités de cations potentiellement échangeables ( $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$ ), correspondant à la totalité des sites d'échange possibles dans les CST, bien que ces derniers ne soient pas tous accessibles. Le taux de charge maximal dans le solide ne sera donc pas forcément de 1, mais définira ainsi le taux de sites accessibles par l'ion à extraire dans le CST.

#### a. Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$

Les ions  $\text{Na}^+$  dans les CST s'échangent avec les ions  $\text{Sr}^{2+}$  en solution selon l'équation suivante :



Où, la barre au-dessus des ions représente le fait qu'ils soient en phase solide.

i. Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $Sr^{2+}/Na^+$  à force ionique constante

Les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $Sr^{2+}/Na^+$  déterminés pour les 9 CST initialement sélectionnés (Figure 66) montrent que tous les CST sont des matériaux sélectifs du  $Sr^{2+}$  en présence de  $Na^+$ , puisque le  $\bar{X}_{Sr}$  dans le solide augmente fortement (passant au-dessus de la médiane) avant de se stabiliser. Les taux d'échange maximaux sont compris entre 60 % et 70 % de leurs CEC pour les CST submicroniques (S), 30 % pour le CST micronique (M) et 40 % à 50 % pour les CST hybrides (S+M).

Cette première observation met en évidence le rôle majeur de la microstructure des CST vis-à-vis de la capacité de sorption maximale des CST vis-à-vis du  $Sr^{2+}$ . Le comportement des CST contenant des particules microniques (morphologies M et S+M) est en accord avec l'hypothèse que seuls les ions des sites tunnels (c'est à dire 50% des sites) sont échangeables avec le  $Sr^{2+}$ . Il semble alors que plus les tailles des particules sont élevées, mieux les CST sont cristallisés, et plus la part de sites tunnels accessibles pour l'échange d'ions avec le  $Sr^{2+}$  diminue. Comme évoqué précédemment, la diffusion des ions  $Sr^{2+}$  est limitée dans les longs tunnels sans défauts des CST microniques. Pour les CST submicroniques, le taux d'échange dans le solide atteint rapidement 50% de leur CEC, ce qui correspond à un échange complet des ions  $Na^+$  des sites tunnels. Ensuite, le taux d'échange augmente plus graduellement (de 10 à 20 % supplémentaire) et suggère la présence d'un second site (réseau ou de surface), moins sélectif pour le  $Sr^{2+}$ .

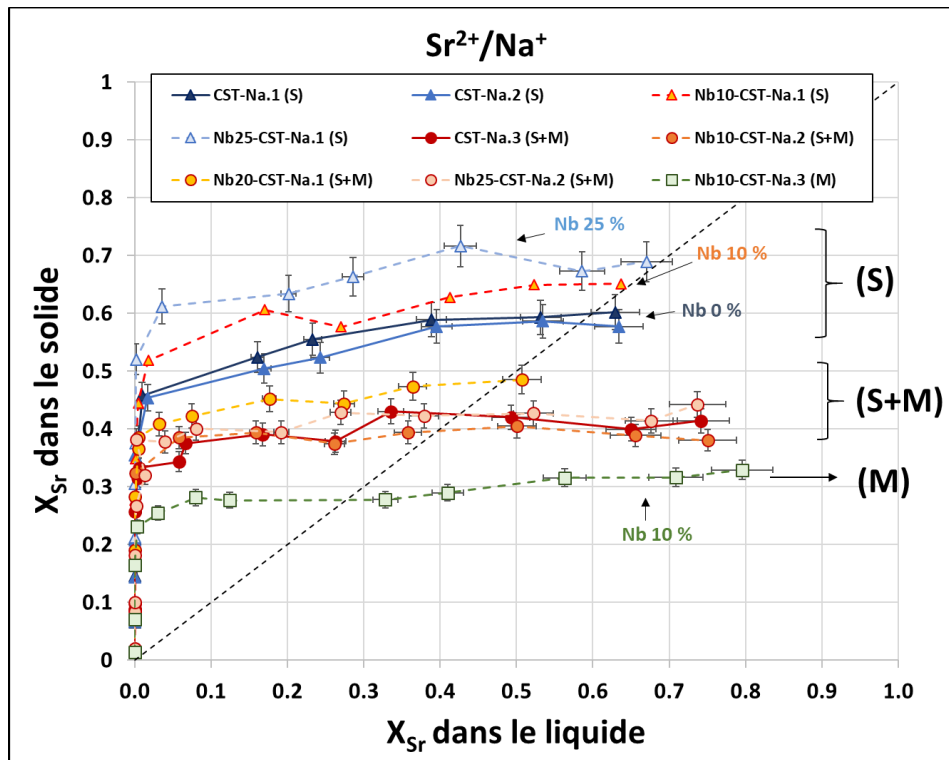


Figure 66 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $Sr^{2+}/Na^+$  dans les CST.



D'autre part, une légère diminution de la capacité maximale d'adsorption du  $\text{Sr}^{2+}$  est observée pour les CST submicroniques (S) avec la diminution du taux de Nb. Les difficultés de détermination des formules exactes des CST induisant des erreurs probables dans le calcul des masses molaire et donc des CEC, il est difficile de dire si cette tendance est significative ou liée à des incertitudes de mesures. Néanmoins, les taux  $(\text{Ti} + \text{Nb})/\text{Si}$  plus élevés dans les CST au Nb par rapport au CST sans Nb (mis en évidence précédemment) et donc probablement de défauts de  $\text{Si}^{4+}$  plus importants, semblent cohérent avec une sorption de surface plus importante dans les CST au Nb et une diffusion légèrement facilitée dans les tunnels. Pour les CST hybrides (S+M), l'effet du Nb n'est pas clairement visible. La proportion de particules submicroniques par rapport aux particules microniques n'étant pas forcément similaire dans chaque échantillon, l'effet du Nb est écranté par l'effet prépondérant de la microstructure.

ii. *Comparaison des coefficients de sélectivité  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$*

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'échange d'ions dans les différents sites de sorption et leurs sélectivités respectives, les coefficients de sélectivité  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  ( $K_s(\text{Sr}/\text{Na})$ ) ont été calculés et tracés en fonction du taux de  $\text{Sr}^{2+}$  dans les CST (Figure 67).

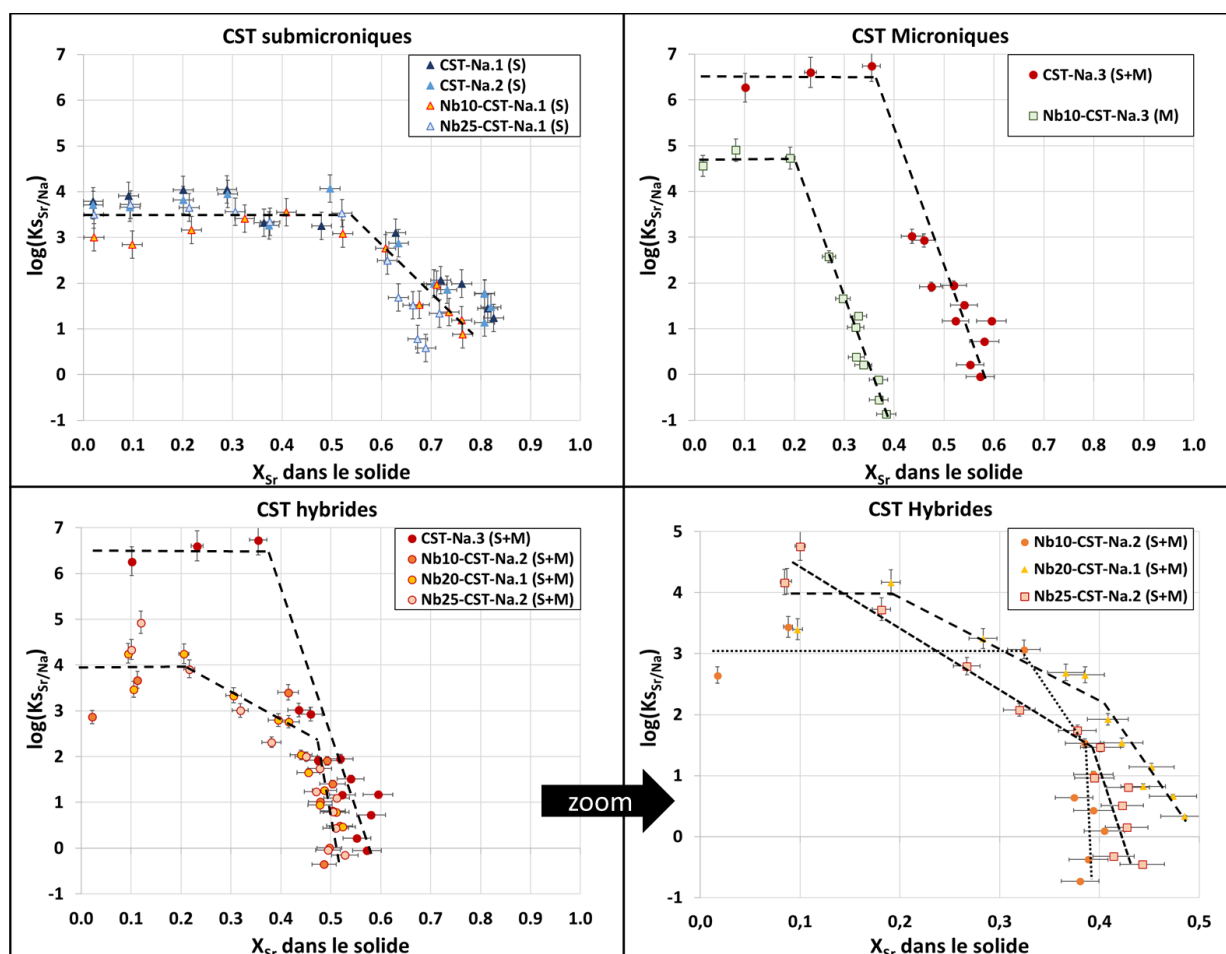


Figure 67 : Evolution du coefficient de sélectivité en fonction du taux de  $\text{Sr}^{2+}$  dans les CST submicroniques (en haut à gauche), microniques (en haut à droite) et hybrides (en bas).

Deux régimes d'évolution des coefficients de sélectivité sont visibles pour les CST submicroniques et microniques. Aux plus faibles taux d'échange dans le solide, le  $K_s$  est constant, jusqu'à des taux d'échange de 40 - 50 % pour les CST submicroniques et 20 % pour le CST micronique. Une fois ces taux d'échange dépassés, le coefficient de sélectivité décroît alors avec l'insertion de nouveaux ions  $Sr^{2+}$  dans le solide. Cette décroissance de  $K_s$  correspond à environ 20 à 30 % de la sorption du  $Sr^{2+}$  pour les CST submicroniques et environ 10 % de la sorption pour le CST micronique.

A l'exception du CST hybride non dopé au Nb (le CST-Na.3 (S+M)) qui présente un comportement singulier se rapprochant du CST micronique, les CST hybrides présentent des évolutions de  $K_s$  sur trois régimes. En effet, un plateau de  $K_s$  est visible aux faibles taux de  $Sr^{2+}$  dans le solide (jusqu'à un  $X_{Sr}$  dans le solide  $\approx 20\%$ ) puis une première pente de  $K_s$  apparaît assez similaire à celle des CST submicroniques (atteignant un  $X_{Sr}$  dans le solide  $\approx 40$  à  $50\%$ ), suivie d'une seconde pente plus franche où presque aucune sorption du  $Sr^{2+}$  ne s'effectue (assez similaire au comportement des CST microniques). Le régime de  $K_s$  particulier des matériaux hybrides correspondrait donc à la superposition des deux modes d'évolution des  $K_s$  des CST submicroniques et microniques, ce qui peut paraître intuitif étant donné que les CST hybrides sont composés de particules microniques et submicroniques.

**Domaine de  $K_s$  constant :** Les valeurs de  $\log(K_s)$  les plus élevées sont donc mesurées pour les taux d'échange dans le solide les plus faibles ( $X_{Sr}$  dans le solide), indiquant que les sites sont les plus sélectifs du  $Sr^{2+}$  à ces taux d'échange (correspondant à des solutions faiblement chargées en  $Sr^{2+}$  et fortement chargées en  $Na^+$ ). Les taux d'échange présentant cette sélectivité maximum ne dépassent pas les 50 % d'échange dans le solide et correspondent donc à l'échange dans les sites tunnels. Le CST le plus sélectif du  $Sr^{2+}$  ( $\log(K_s) \approx 6$ ) est le CST sans Nb à la morphologie hybride (le CST-Na-3 (S+M)), viennent ensuite les autres CST cristallins (le Nb10-CST-Na.3 (M), Nb20-CST-Na.1 (S+M) et Nb25-CST-Na.1 (S+M)) qui présentent également des  $\log(K_s)$  élevés, compris entre 4 et 5. Les CST les moins sélectifs ( $\log(K_s)$  entre 3 et 4) sont les CST submicroniques (CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S), Nb10-CST-Na.1 (S) et Nb25-CST-Na.1 (S)) et le CST hybrides dopés avec 10 % Nb (Nb10-CST-Na.2 (S+M)).

Un lien est donc observé entre sélectivité et morphologie (et microstructure) des CST. Globalement, les valeurs de  $\log(K_s)$  semblent augmenter avec la taille des particules (et donc la cristallinité des CST) ce qui confirme les hypothèses précédentes sur le rôle de l'accessibilité des sites tunnels et des défauts de structures sur la sélectivité. En effet, plus le CST est constitué de grosses particules bien cristallisées, plus ses sites tunnels sont sélectifs du  $Sr^{2+}$  mais moins ses sites sont accessibles, favorisant néanmoins la stabilité du  $Sr^{2+}$  dans le tunnel une fois échangé avec le  $Na^+$ .

La sélectivité des sites tunnels ne semble pas ou peu affectée par le dopage au Nb lors de l'échange d'ions au sein des CST submicroniques. En effet, bien que les valeurs de plateau de  $K_s$  des CST

submicroniques dopés au Nb soient très légèrement inférieures à ceux sans Nb, ces variations ne sont pas significatives compte tenu des incertitudes de mesures. En revanche, le Nb semble faire diminuer la sélectivité des matériaux plus cristallins. Si la microstructure était le seul paramètre d'influence, le Nb10-CST-Na.3 (M) ( $\log(K_s \approx 5)$ ) devrait montrer une sélectivité supérieure (ou du moins égale) à celle du CST-Na.3 (S+M) ( $\log(K_s \approx 6)$ ), or ce n'est pas le cas. Ici la présence de Nb semble défavoriser significativement la sélectivité, peut-être par la légère augmentation du paramètre de maille des CST et la distorsion de la maille cristalline associée à l'insertion du Nb. Cette observation peut également être liée à des effets électrostatiques du Nb(V), apportant une charge positive en plus par rapport au Ti(IV). La difficulté d'obtention de CST cristallins de mêmes microstructures avec des taux de Nb différents, empêche de pouvoir conclure définitivement sur ce mécanisme. Ces résultats semblent tout de même aller dans le sens des travaux de Tripathi A. et *al.* montrant que le dopage au Nb diminue le nombre de coordination des ions  $\text{Sr}^{2+}$  une fois échangés dans le CST [145].

**Domaines de  $K_s$  décroissants :** Lorsque les sites tunnels sont saturés (sorption correspondant aux plateaux de  $K_s$ ), la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  se fait alors sur un second site de sorption dont la sélectivité décroît lorsque le taux de remplissage augmente. Cette sorption représente entre 15 à 35 % du taux d'échange des CST. La sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  se fait dans des proportions plus importantes pour les CST submicroniques que pour les CST microniques et hybrides.

Compte-tenu des différences de surfaces spécifiques externes ( $S_{\text{tplot}}$ ) entre les matériaux submicroniques (qui sont les matériaux majoritairement concernés par ce processus) et microniques, ce site de sorption moins sélectif est probablement un site de surface, le nombre de sites étant proportionnel à la surface accessible. La décroissance de la sélectivité avec le remplissage de ce site semble également cohérente avec un mécanisme de type physisorption pour lequel l'affinité pour le  $\text{Sr}^{2+}$  des sites non occupés décroît avec l'augmentation du taux d'occupation. Les sites surfaces étant plus nombreux dans les CST submicroniques, leurs sélectivités décroissent plus lentement.

L'hypothèse du site de surface est cohérente avec les explications de Perovskiy et al. [153] (Figure 30, p76), proposant un mécanisme de physisorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur les groupes fonctionnels Ti-OH de surface (avec deux sites Ti-O<sup>-</sup> voisins, activés à pH alcalin, impliqués pour chaque cation  $\text{Sr}^{2+}$ ). L'intervention de groupements fonctionnels Nb-OH dont la charge de surface est moins négative (Annexe 2 - Potentiel Zeta  $\sim -40$  mV et  $-50$  mV pour Nb10-CST-Na.1 (S) et Nb25-CST-Na.1 (S) ;  $\sim -60$  mV pour CST-Na.2 (S)), entrainerait des interactions électrostatiques moins fortes avec  $\text{Sr}^{2+}$ . Néanmoins, les incertitudes de mesures et les différences de microstructures mêmes minimales d'un CST à l'autre ne permettent pas de mettre clairement en évidence cet effet.

### iii. Impact du pH et rôle du proton dans l'échange $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes liés à l'échange d'ions dans les tunnels et ceux liés à la physisorption, des isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  complémentaires, à pH variables, ont été réalisées sur les différents CST. Deux cas extrêmes ont été évalués. Dans un premier cas, le  $\text{Sr}^{2+}$  est à l'état de traces et donc l'échange d'ions se produit dans les tunnels. Pour le second cas, le strontium est en excès (sur le plateau de  $Q_{\text{max}}$ ) et la physisorption en surface des CST intervient en plus des sites tunnels.

Dans un premier temps, l'évolution du pH de la solution après sorption (pH final), par rapport à la valeur initiale de pH de la solution a été regardée pour le cas du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces (5 % de  $\text{Sr}^{2+}$  et 95 % de  $\text{Na}^+$  dans la solution initiale) et pour le cas de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  en excès (75 % de  $\text{Sr}^{2+}$  et 25 % de  $\text{Na}^+$  dans la solution initiale). En parallèle, le bilan matière entre les ions sorbés ( $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{H}^+$ ) et relargués ( $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ ) est réalisé et discuté dans la suite du paragraphe, pour les deux cas de figure.

#### Sorption de traces de $\text{Sr}^{2+}$ (5 % de $\text{Sr}^{2+}$ et 95 % de $\text{Na}^+$ dans la solution initiale) : Sites tunnels

Lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces (Figure 68), l'évolution du pH de la solution n'est pas significativement impactée par la nature du CST (microstructure et composition). A pH initial acide ( $2 \leq \text{pH}_{\text{initial}} \leq 3$ ), une augmentation importante du pH est mise en évidence après sorption. Une basification de la solution se produit lors de la mise en contact du CST avec la solution et de l'échange ionique pour atteindre un pH à l'équilibre quasiment neutre ( $\text{pH}_{\text{final}} = 6 - 7$ ) qui traduit une consommation de protons dans le milieu. Le  $\text{pH}_{\text{final}}$  continu d'augmenter légèrement pour se stabiliser lorsque le  $\text{pH}_{\text{initial}}$  est compris entre 7 et 10. La valeur du plateau de pH est comprise entre  $\text{pH}_{\text{final}} = 8$  et  $\text{pH}_{\text{final}} = 10$  et semble dépendre de la nature des CST. Au-delà de  $\text{pH} = 10$ , la valeur du pH initial est similaire à celle du pH final, le proton n'intervient plus dans l'échange d'ions.

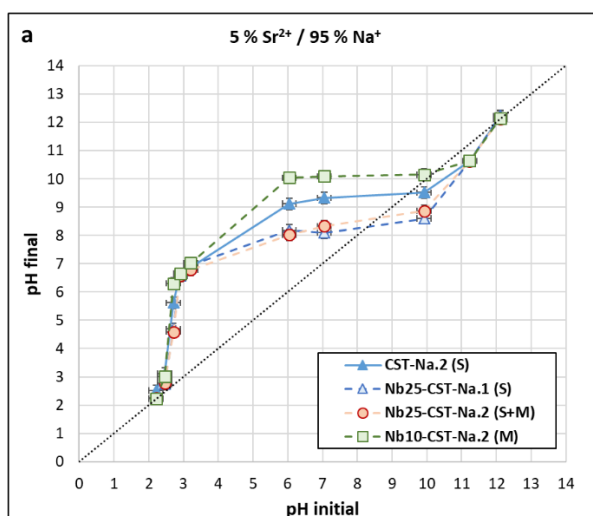


Figure 68 : Evolution du pH lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur les CST pour une sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de trace.

Le suivi des concentrations des ions sorbés et/ou relargués en solution, en fonction du  $\text{pH}_{\text{final}}$  de la solution (Figure 69) montre qu'une quantité importante de  $\text{Na}^+$  est relarguée (la quasi-totalité du  $\text{Na}$  initialement disponible dans le matériau, à  $\text{pH} = 2-3$  lorsque le  $\text{pH}$  final est acide (inférieur à 7) alors que la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé reste faible ( $Q(\text{Sr}^{2+}) < 0,5 \text{ meq/g}$  (le  $\text{Sr}^{2+}$  en solution n'est pas capté en totalité par le CST). Le calcul des quantités de  $\text{H}^+$  sorbé par les CST (réalisé à partir de la différence entre le  $\text{pH}$  initial et le  $\text{pH}$  final de la solution) montre une sorption significative du proton ( $Q(\text{H}^+)$  comprise entre 1 et 3  $\text{meq/g}$ ) dans ce domaine de  $\text{pH}$ . En comparant la quantité de  $\text{Na}^+$  relargué avec les quantités de  $\text{H}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  sorbés pour cette gamme de  $\text{pH}$ , un excès de  $\text{Na}^+$  relargué est tout de même observé, avec un écart décroissant avec l'augmentation du  $\text{pH}_{\text{final}}$  jusqu'à quasiment atteindre un équilibre à  $\text{pH}$  neutre. Au-delà de  $\text{pH}_{\text{final}} = 7$ , la quantité de  $\text{Na}^+$  relargué est stable, la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé est maximale alors que la quantité de  $\text{H}^+$  sorbé est négligeable.

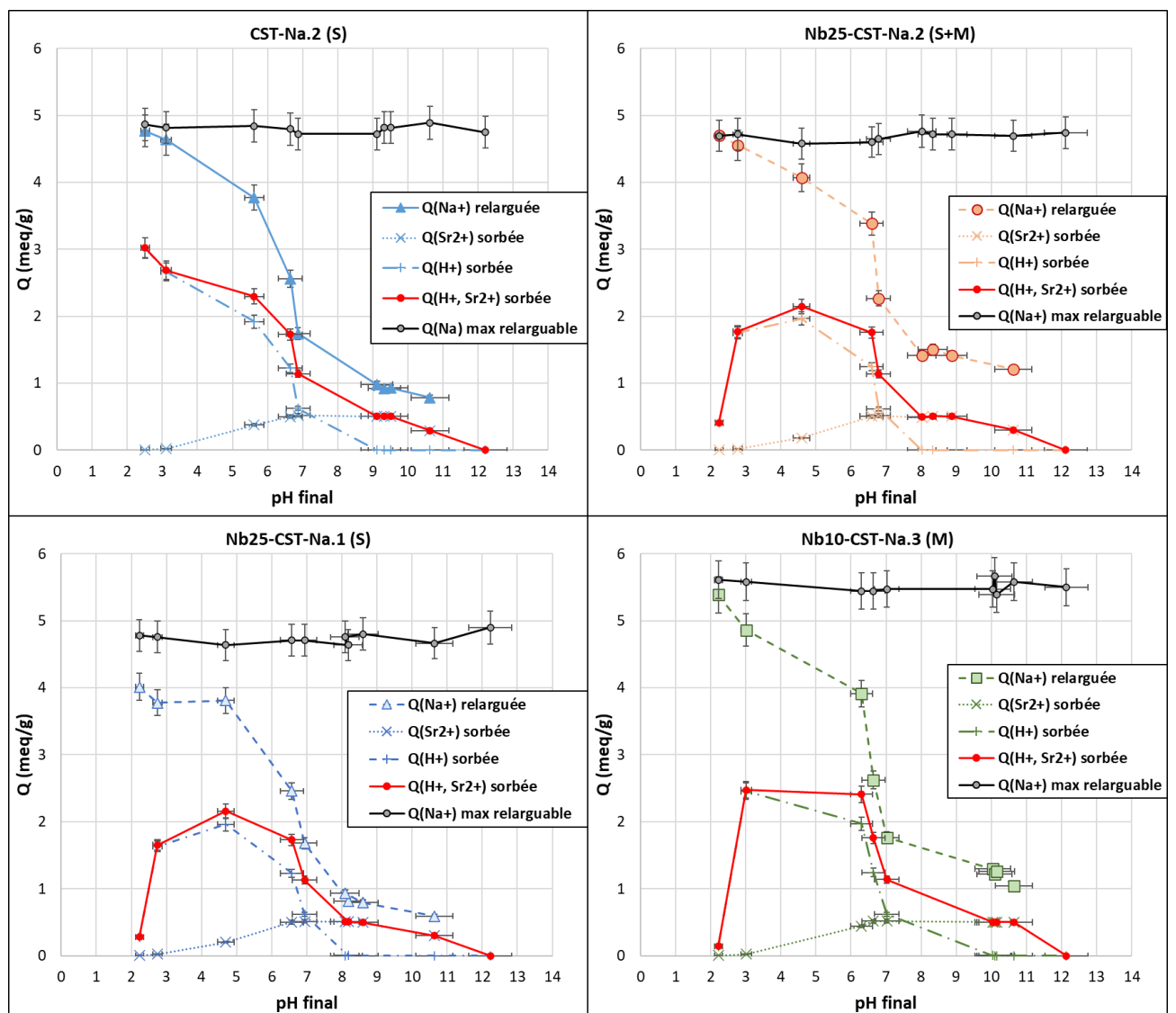


Figure 69 : Bilan des quantités de  $\text{Na}^+$  relargué,  $\text{H}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé (en capacité) pour les 4 CST étudiés dans le cas de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de trace.

Ce comportement peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. Le premier correspond à l'hydrolyse du CST par les protons à  $\text{pH}_{\text{final}}$  compris entre 2 et 3. Lorsque le pH augmente, le phénomène d'hydrolyse diminue ( $\searrow Q(\text{Na}^+)$  relargué) et l'échange ionique entre  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$  intervient ( $\nearrow Q(\text{H}^+)$  sorbée). Cet échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  peut se faire sur les sites tunnels mais aussi sur les sites structures comme l'a montré Clearfield A. et al. [124].

En parallèle, pour un pH à l'équilibre supérieur ou égal à 3, l'échange ionique sélectif entre le  $\text{Sr}^{2+}$  et le  $\text{Na}^+$  commence sur les sites tunnels ( $\nearrow Q(\text{Sr}^{2+})$  sorbée). A  $\text{pH}_{\text{final}} = 7$ , la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbée est égale à la quantité de  $\text{H}^+$  sorbée et la quantité de  $\text{Na}^+$  relarguée est proche de la somme des quantités de  $\text{H}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  sorbées. Il est donc possible de dire qu'à partir du  $\text{pH}_{\text{final}} = 7$ , l'hydrolyse par les protons n'intervient plus de manière significative.

Pour un  $\text{pH}_{\text{final}} > 7$ , l'écart entre la quantité d'ion  $\text{Na}^+$  relargué et la quantité d'ion  $\text{Sr}^{2+}$  sorbée est constante et ne dépend que du matériau considéré (les CST hybrides et micronique montrent un écart plus important que les CST submicroniques). L'hypothèse la plus plausible pour expliquer l'excès de  $\text{Na}^+$  relargué est une dissolution du matériau dans l'eau. Cette hypothèse est confirmée par la mesure de  $\text{Si}^{4+}$  lors des isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  (qui ont été faites dans ces gammes de pH et de salinité). De plus, ces diagrammes d'équilibre d'échange d'ions ont été réalisés sur des temps plus longs (3 semaines) que les isothermes de sorption (48 heures) ce qui favorise la dissolution des CST.

En résumé, pour une sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces, les quatre CST étudiés montrent des comportements similaires. Le mécanisme impliqué dans l'échange d'ions est le même quel que soit la microstructure ou la composition du CST. A pH initial basique, le mécanisme impliqué dans les sites tunnels correspond bien à un échange d'ions entre 2 ions  $\text{Na}^+$  et 1 ion  $\text{Sr}^{2+}$  (Figure 70). Ces résultats ont également montré que l'ion compétiteur principal au  $\text{Sr}^{2+}$  à pH acide est le proton  $\text{H}^+$ . Le proton a également la capacité d'hydrolyser (partiellement) le CST.

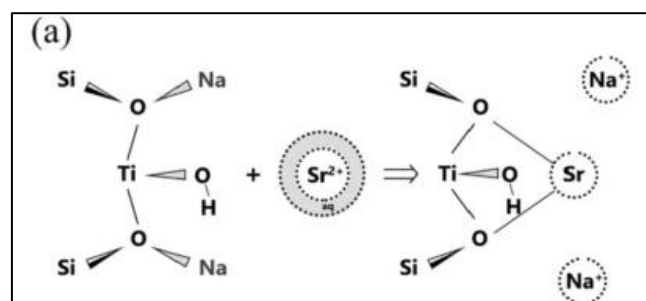


Figure 70 : Mécanisme d'échange d'ions du  $\text{Sr}^{2+}$  avec deux  $\text{Na}^+$  sur les sites tunnels du CST [153].

### Sorption de $\text{Sr}^{2+}$ concentré (75 % de $\text{Sr}^{2+}$ et 25 % de $\text{Na}^+$ dans la solution initiale) : Sites de surface

Lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à plus forte concentration (Figure 71), le pH de la solution augmente également jusqu'à une valeur quasiment neutre ( $\text{pH}_{\text{final}} = 6 - 7$ ) pour tous les CST, pour des pH initiaux acides, compris entre  $\text{pH}_{\text{initial}} = 2$  et  $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$ . Au-delà de pH initial égal à 3, le comportement du CST micronique (M) se distingue des autres CST contenant des particules submicroniques (S et S+M). En effet, pour des pH initiaux compris entre 3 et 7, la basification du milieu (consommation de  $\text{H}^+$ ) se poursuit pour le CST micronique avec un comportement similaire à celui observé en présence de traces de  $\text{Sr}^{2+}$ . Pour les CST submicroniques et hybrides, un plateau de pH est atteint dès  $\text{pH}_{\text{initial}} = 3$  (effet tampon sur le milieu). Pour des pH initiaux compris entre 3 et 10, le pH à l'équilibre se stabilise à une valeur de 6-7. Au-delà de  $\text{pH}_{\text{initial}} = 6-7$ , le  $\text{pH}_{\text{final}}$  devient plus faible que le  $\text{pH}_{\text{initial}}$  démontrant un relargage de protons dans la solution (activation des sites de physisorption en surface des CST). Finalement, au-delà de  $\text{pH}_{\text{initial}} = 8$ , le  $\text{pH}_{\text{final}}$  tend à rejoindre la médiane pour devenir similaire au  $\text{pH}_{\text{initial}}$  autour de  $\text{pH} = 12$ .

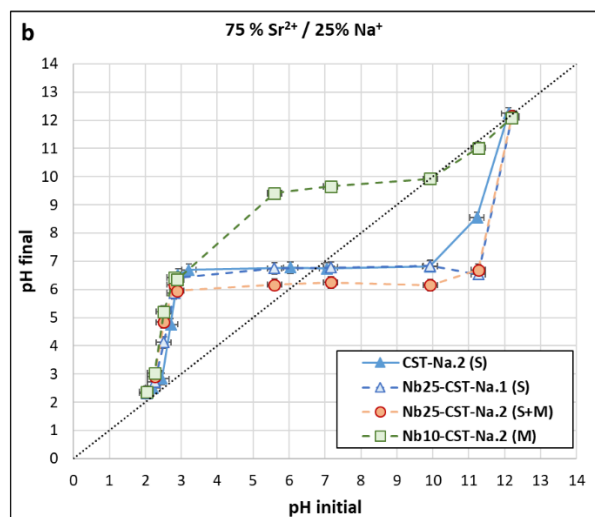


Figure 71 : Evolution du pH lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur les CST pour une forte concentration en  $\text{Sr}^{2+}$ .

Pour des gammes de pH acide à l'équilibre ( $\text{pH}_{\text{final}} \leq 7$ ), un écart entre quantité de  $\text{Na}^+$  relarguée et quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  sorbée moins important est mesuré par rapport à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces. Cette réduction d'écart est due à l'augmentation de la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  et de  $\text{H}^+$  sorbée et non d'une diminution de  $\text{Na}^+$  relargué (identique à celle de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces). L'excès de  $\text{Na}^+$  relargué est probablement dû aux mêmes raisons (hydrolyse par le proton et/ou solubilisation du CST par l'eau), mais moins marqué. Il se peut que la présence du  $\text{Sr}^{2+}$  en plus grande quantité dans le matériau, stabilise le CST et le rende moins sensible à l'hydrolyse par le proton favorisant l'échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$ .

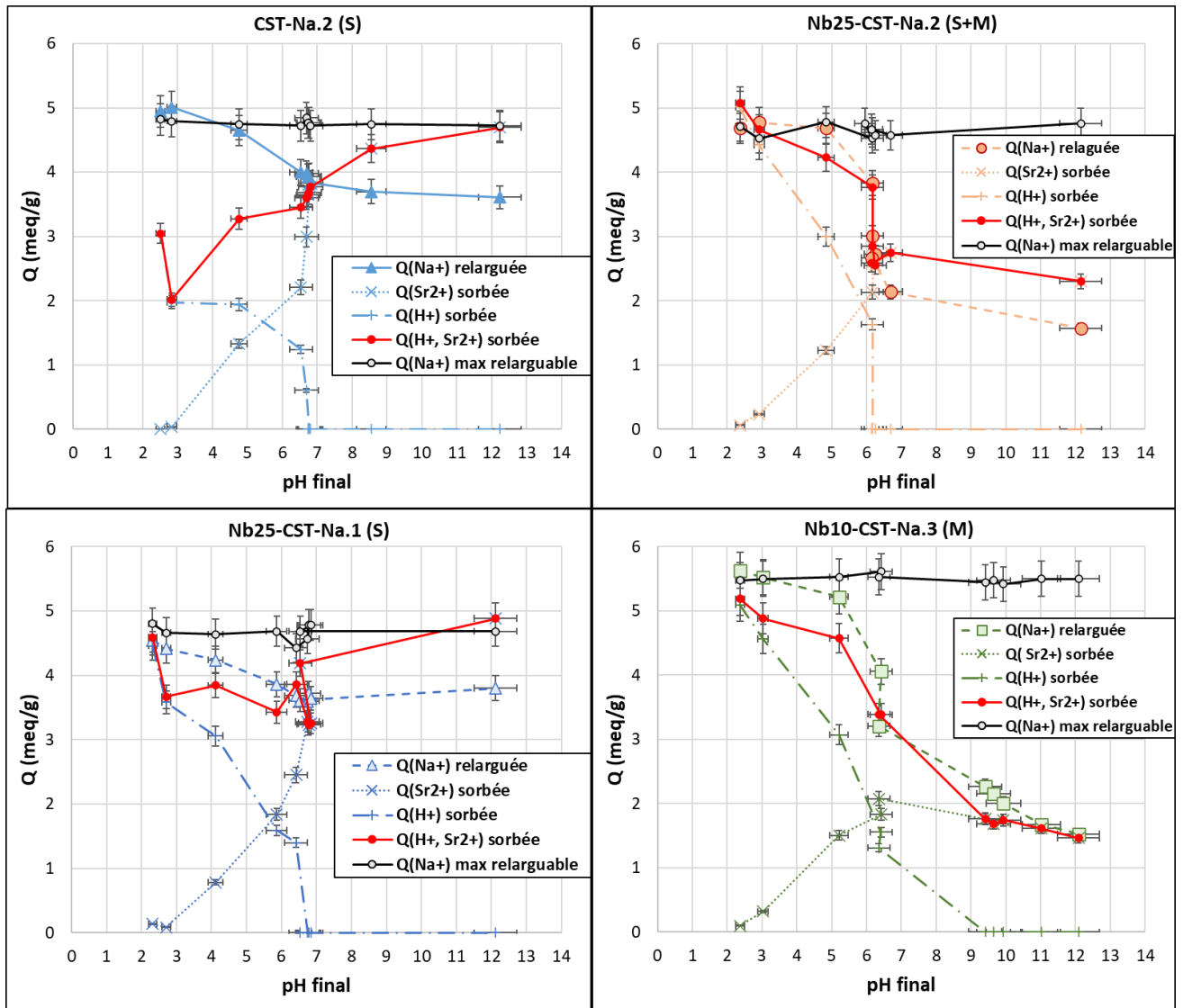


Figure 72 : Bilan des quantités de  $\text{Na}^+$  relargué,  $\text{H}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  sorbés (en capacité) pour les 4 CST étudiés dans le cas de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  en forte concentration.

Perovskiy et al. propose un mécanisme d'hydrolyse partiel combiné à la sorption d'un cation métallique (Figure 73), cohérent avec les observations faites à pH acide. Dans un premier temps, à pH acide ( $\text{pH}_{\text{final}}$  entre 2 et 4), l'hydrolyse (Figure 73-a) induit l'alcalinisation du milieu et libère des ions  $\text{Na}^+$  en excès, la sorption sur le site hydrolysé (Figure 73-b) est minoritaire car la compétition avec le  $\text{H}^+$  est trop importante. Dans le cas où l'échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  se produit, le CST relargue des  $\text{Na}^+$  et déplace le pH vers une solution encore plus alcaline. A pH acide modéré ( $\text{pH}_{\text{final}}$  entre 4 et 6), en présence de quantités moins importantes de proton, le mécanisme Figure 73-b va pouvoir se produire, augmentant ainsi la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbée et réduisant ainsi l'alcalinisation de la solution.



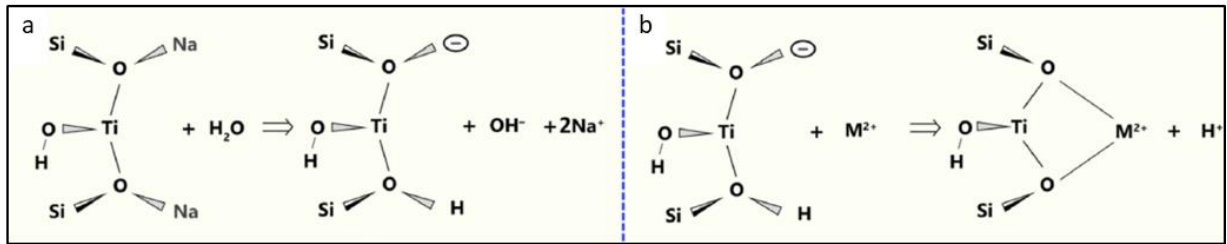


Figure 73 : a : Hydrolyse partielle du CST en milieu acide ; b : Sorption du cation sur le site hydrolysé [156].

A pH neutre, les quantités d'ions relargués/sorbés s'équilibrent. A  $\text{pH}_{\text{final}} = 6$ , une quantité équivalente de  $\text{H}^+$  et de  $\text{Sr}^{2+}$  est sorbé et leur somme est équivalente à la quantité de  $\text{Na}^+$  relargué. Plusieurs phénomènes se produisent donc dans cette gamme de pH, l'hydrolyse/dissolution du CST, l'échange d'ions  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  (qui s'échange facilement) et l'échange  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  (qui s'échange moins facilement) suivant le mécanisme décrit sur la Figure 70.

A  $\text{pH}_{\text{final}}$  supérieur à 7, les quantités de  $\text{Na}^+$  relargué sont équivalentes aux quantités de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé pour le CST micronique (Nb10-CST-Na.3 (M)). Comparé à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de traces, la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé est d'environ 1,5 à 2 meq/g (28 % à 37 % de sa CEC), ce qui correspond à la saturation des sites tunnels. A l'inverse, pour les CST submicroniques, un excès de  $\text{Sr}^{2+}$  adsorbé est mesuré par rapport au  $\text{Na}^+$  relargué (environ 1 meq/g de  $\text{Sr}^{2+}$  en plus, soit 20 à 25 % de leur CEC). Ce surplus de  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé a été identifié comme étant dû à de la physisorption en surface (sur les CST submicroniques avec des surfaces spécifiques élevées → Sorption peu sélective avec un  $K_s$  décroissant au fur et à mesure de la sorption). Perovskyi *et al.* propose un mécanisme de physisorption (Figure 74) sur des groupements fonctionnels Ti-OH pouvant correspondre aux phénomènes observés et à l'acidification du milieu.

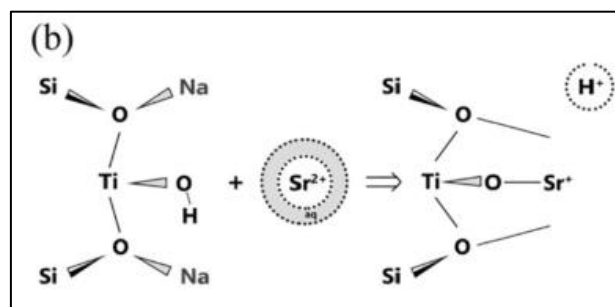
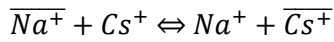


Figure 74 : Physisorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur un groupement fonctionnel Ti-OH en milieu basique [153].

#### b. Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$

Les ions  $\text{Na}^+$  dans les CST s'échangent avec les ions  $\text{Cs}^+$  en solution selon l'équation suivante :



Où, la barre au-dessus des ions représente le fait qu'ils soient en phase solide.

*i. Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> à force ionique constante*

L'étude de la sélectivité des CST vis-à-vis du Cs<sup>+</sup> a été réalisée ici en suivant une démarche similaire à celle mise en place pour étudier l'échange avec le Sr<sup>2+</sup>. Les diagrammes d'échange ionique Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> (Figure 75-a), montrent qu'à pH modérément basique ≈ 7-9, les CST microniques et hybrides ne captent que très peu le Cs<sup>+</sup> et que les CST submicroniques ont une certaine affinité pour le Cs<sup>+</sup> mais dans de moindres proportions que pour le Sr<sup>2+</sup>. Le taux d'échange (X<sub>Cs</sub> dans le solide) augmente lentement avec la concentration en Cs<sup>+</sup> et ne dépasse jamais 5-10 % pour les CST microniques et hybrides et entre 20 et 40 % pour les CST submicroniques. Ces résultats suggèrent néanmoins que l'efficacité de l'échange est affectée par la microstructure des matériaux.

La comparaison des CST sans Nb montre une corrélation entre la capacité de sorption maximale et la surface spécifique externe (S<sub>XRD</sub>), suggérant une sorption sur les sites de surface (Figure 75). Dans le cas des CST submicroniques, CST-Na.2 (S), Nb10-CST-Na.1 (S) et Nb25-CST-Na.1 (S) qui ont des surfaces spécifiques équivalentes, respectivement 120, 123 et 112 m<sup>2</sup>/g, la capacité maximale augmente avec le taux de Nb (résultat inverse de l'échange Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>). Ce résultat semble cohérent avec le mécanisme de physisorption décrit précédemment sur les groupements fonctionnels Ti-O<sup>-</sup> (Figure 74).

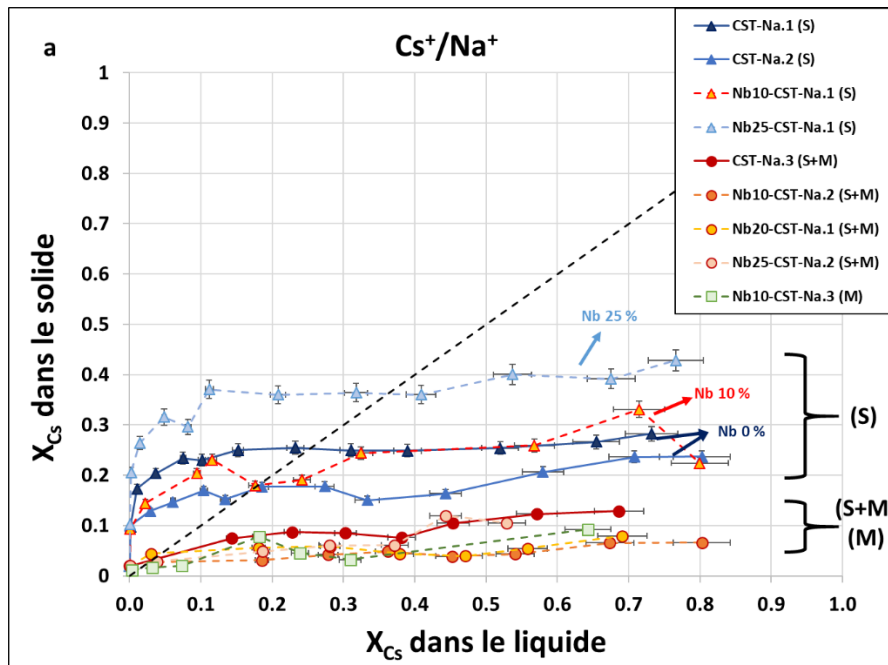


Figure 75 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>.

i. Comparaison des coefficients de sélectivité  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et mécanique

L'évolution des coefficients de sélectivité pour l'échange  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  est inversée par rapport à l'échange  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ . En effet, les matériaux les plus sélectifs sont les CST submicroniques à faible cristallinité qui montrent des coefficients de sélectivité ( $\text{Log}(K_s) \approx 3$ ) à faible taux d'échange dans le solide (seulement jusqu'à 10 % de leurs CEC), ce qui n'est pas le cas des CST microniques et hybrides.

Cette sélectivité pourrait correspondre à un échange  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  dans les sites tunnels en faible proportion. Le fait que les CST microniques bien cristallisés ne soient pas sélectifs montre que la maille cristalline du CST n'est pas adaptée à l'échange d'ions avec le  $\text{Cs}^+$  et qu'une faible cristallinité favorise l'échange du  $\text{Cs}^+$  dans les sites tunnels via des mailles cristallines plus adaptées au  $\text{Cs}^+$ . Des mesures à plus faibles concentrations en  $\text{Cs}^+$  (dopage des solutions avec du Cs radioactif) seraient intéressantes pour déterminer les valeurs maximales de  $K_s$  pour les CST microniques.

En résumé, à pH modérément basique  $\approx 7-9$ , la sorption du  $\text{Cs}^+$  se fait principalement sur les sites de surface qui sont peu sélectifs, alors que les sites tunnels ne semblent pas accessibles aux  $\text{Cs}^+$  dans le CST micronique et bien cristallisé.

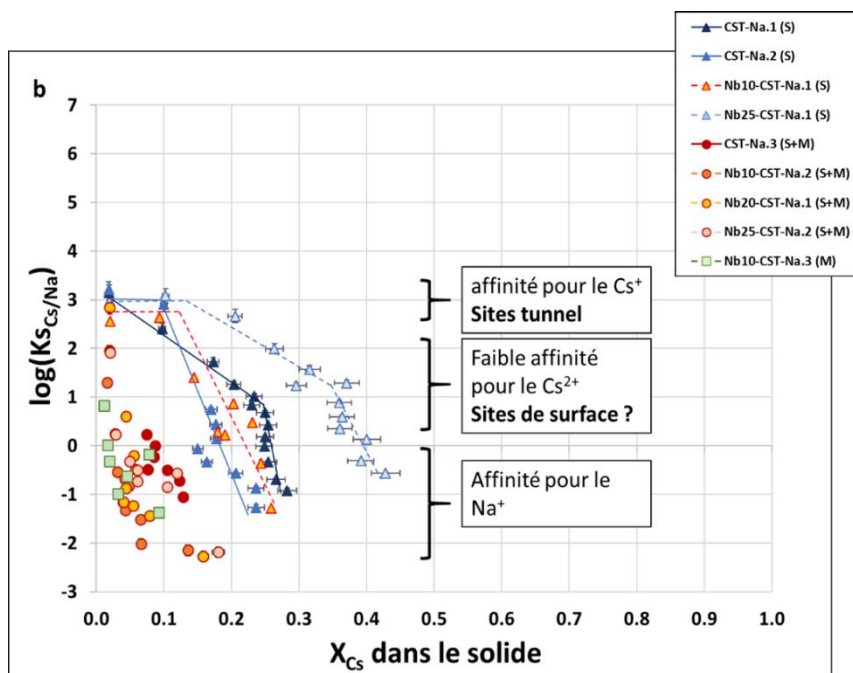


Figure 76 : a : Evolution des coefficients de sélectivité ( $K_s(\text{Cs}/\text{Na})$ ) en fonction du taux de charge dans le solide.

La réponse se trouve peut-être au niveau des rayons ioniques avec et sans leur sphère d'hydratation. Les rayons des ions sans leur sphère d'hydratation peuvent être classés dans l'ordre décroissant suivant :  $\text{Cs}^+$  (170 pm) >  $\text{Sr}^{2+}$  (113 pm) >  $\text{Na}^+$  (102 pm)  $\approx$   $\text{Ca}^{2+}$  (100 pm). En revanche, en considérant leur sphère d'hydratation, l'ordre change :  $\text{Ca}^{2+}$  (271 pm,  $n = 7,2$ ) >  $\text{Sr}^{2+}$  (263 pm,  $n = 6,4$ ) >  $\text{Cs}^+$  (219 pm,  $n =$

2,1)  $\approx \text{Na}^+$  (218 pm,  $n=3,5$ ) - Avec  $n$  le nombre de molécules d'eau [165]. Pour un échange d'ions au sein du matériau (sur les sites tunnels dont le rayon du tunnel est d'environ 300 pm [139]), l'hypothèse est que l'ion migre jusqu'aux sites d'échange d'ions, sans sa sphère d'hydratation (qu'il perd à l'entrée des tunnels). Le  $\text{Cs}^+$  serait donc trop gros pour migrer dans les tunnels déjà remplis par les  $\text{Na}^+$ , ce qui serait cohérent avec le fait que plus les matériaux sont cristallins (qui ont des tunnels plus longs), moins l'échange d'ions sur le site tunnel se produit.

ii. *Impact du pH et rôle du proton dans l'échange  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$*

Les CST présentent des coefficients de distribution plus élevés pour le  $\text{Cs}^+$  à pH acide qu'à pH basique (Cf. chapitre 3.2.a p112). Afin de mieux interpréter ces résultats, la sorption du  $\text{Cs}^+$  à l'état de traces (5 % de  $\text{Cs}^+$  et 95 % de  $\text{Na}^+$  dans la solution initiale) a été évaluée sur une gamme de pH allant de 2 à 12 pour certains des CST (Figure 77 et Figure 78).

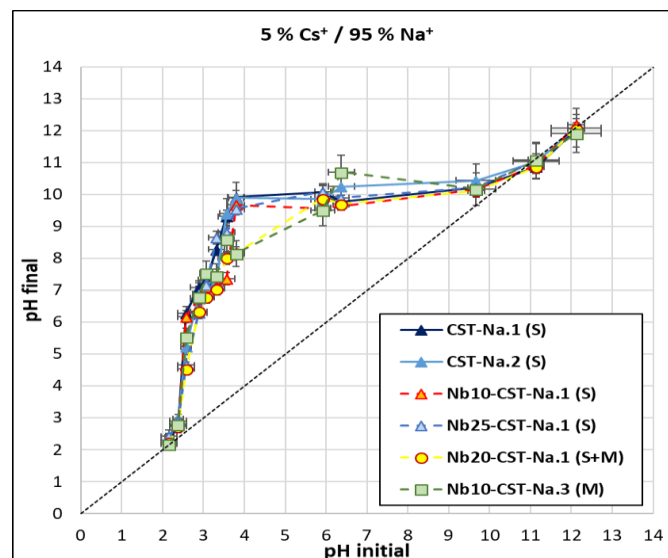


Figure 77 : Evolution du pH lors de la sorption du  $\text{Cs}^+$  sur les CST pour une sorption du  $\text{Cs}^+$  à l'état de trace.

Lors de la sorption du  $\text{Cs}^+$  à l'état de traces, une variation de pH de la solution, similaire à celle mise en évidence avec le  $\text{Sr}^{2+}$ , est observée (Figure 77). L'évolution du pH est identique pour tous les CST. Pour des pH initiaux compris entre 2 et 4, une forte basification du milieu est mesurée, ce qui traduit une consommation de protons dans le milieu. Le pH final ( $\text{pH}_{\text{final}} = 10$ ) ne varie plus pour un pH initial compris entre 4 et 10. A partir du pH = 10, le pH final est similaire au pH initial.

Pour tous les CST (Figure 78), pour des pH finaux compris entre 2 et 7, un excès de  $\text{Na}^+$  est relargué par rapport à la quantité de  $\text{Cs}^+$  et de  $\text{H}^+$  sorbés. De façon analogue à l'échange d'ions avec le  $\text{Sr}^{2+}$ , cet excès de  $\text{Na}^+$  relargué peut être associé à l'hydrolyse partielle du CST par le proton et/ou à sa dissolution ce qui entraîne un relargage de  $\text{Na}^+$  et une consommation de  $\text{H}^+$ .

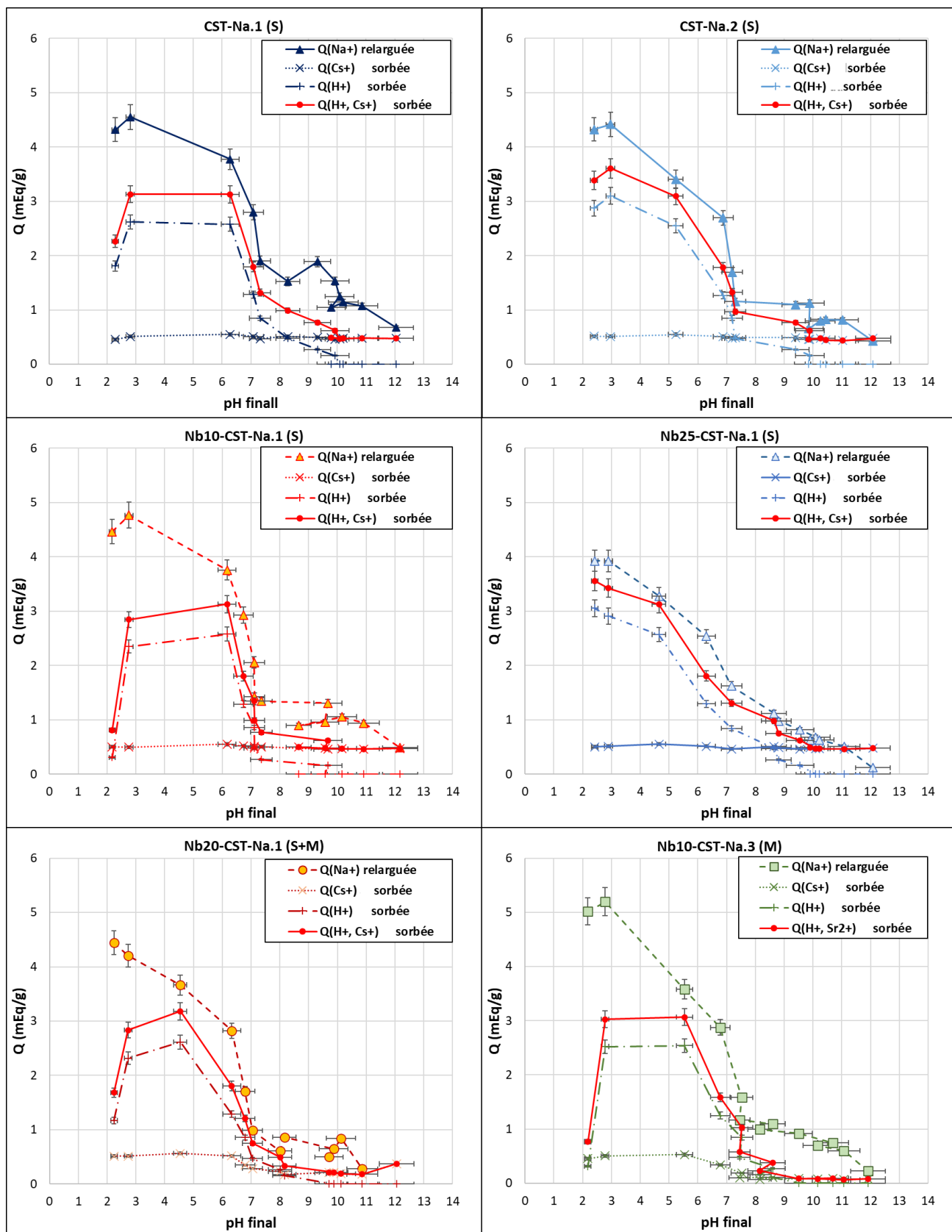


Figure 78 : Bilan des quantités de matière  $\text{Na}^+$  relargué,  $\text{H}^+$  sorbé et  $\text{Cs}^+$  sorbé (en capacité) ; pour une sorption du  $\text{Cs}^+$  à l'état de trace.

Lorsque les quantités de Cs<sup>+</sup> sorbé sont comparées, une différence entre les CST submicroniques et les CST hybrides/microniques est observée. En effet, la totalité du Cs<sup>+</sup> présent initialement dans la solution est sorbée par les CST submicroniques pour toute la gamme de pH (de pH 2 à 12). Les CST hybrides et micronique sorbent entièrement le Cs<sup>+</sup> à pH acide puis voient leurs quantités de Cs<sup>+</sup> sorbé diminuer à partir du pH<sub>final</sub> = 7, jusqu'à ne plus sorber de Cs<sup>+</sup> à partir du pH<sub>final</sub> = 8 – 9.

L'hypothèse la plus probable est que le Cs<sup>+</sup> est échangé dans les sites tunnels (sélectifs) à pH acide par un mécanisme en deux étapes. La première étape est l'échange des ions Na<sup>+</sup> avec les ions H<sup>+</sup> puis, dans une seconde étape, l'échange d'ions se produit entre les ions H<sup>+</sup> et les ions Cs<sup>+</sup> lorsque les tunnels des CST ne sont plus encombrés par les ions Na<sup>+</sup>. Ce mécanisme en deux étapes se produit en même temps que l'hydrolyse partielle, ce qui explique la basification du milieu. A pH basique, le proton n'étant plus présent dans le milieu, l'échange des ions Cs<sup>+</sup> avec les ions Na<sup>+</sup> n'est pas possible à cause de l'encombrement stérique dans les tunnels des CST. Seule la physisorption sur les groupements fonctionnels Ti-O<sup>-</sup> (et éventuellement Nb-O<sup>-</sup>) subsiste, ce qui explique que la quantité de Cs<sup>+</sup> sorbé reste maximale pour les CST submicroniques et devient nulle pour les CST hybrides et microniques. A pH basique, un excès de Na<sup>+</sup> relargué est également mesuré par rapport à la quantité de Cs<sup>+</sup> sorbé, probablement à cause de la dissolution du CST.

Ces mêmes essais en présence d'un excès de Cs<sup>+</sup> dans le milieu n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de cette thèse. De façon similaire aux essais réalisés pour l'échange Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>, ces données auraient pu permettre d'affiner compréhension des mécanismes de sorption du Cs<sup>+</sup> dans les CST, en particulier en lien avec la physisorption.

### c. Etude de la sélectivité des CST pour l'échange d'ions Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>

Les ions Na<sup>+</sup> dans les CST s'échangent avec les ions Ca<sup>2+</sup> en solution selon l'équation suivante :



Où, la barre au-dessus des ions représente le fait qu'ils soient en phase solide.

#### i. Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> à force ionique constante

Les diagrammes d'équilibres d'échange d'ions Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> ainsi que l'évolution des K<sub>s</sub>(Ca/Na) en fonction du taux de charge dans le solide sont discutés dans la suite de ce paragraphe. Par manque de quantités d'échantillons, les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> des matériaux CST-Na.3 (S+M), Nb10-CST-Na.2 (S+M) et Nb25-CST-Na.2 (S+M) n'ont pas pu être réalisés.

Les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions (Figure 79) montrent que tous les CST présentent la même affinité pour le Ca<sup>2+</sup>. Il ne semble pas y avoir de différences significatives de comportement en fonction de la microstructure ou de la composition des CST, les capacités de sorption sont similaires.

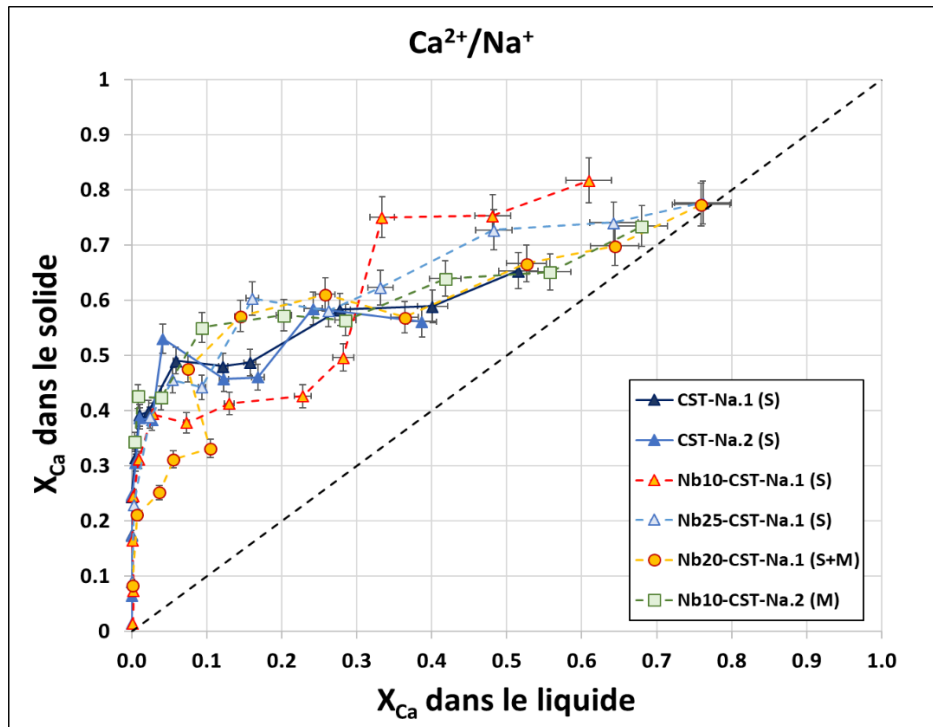


Figure 79 : Diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ .

Les CST sont relativement sélectifs de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  puisque le  $X_{\text{Ca}}$  dans le solide augmente fortement (supérieur à la médiane) dès les faibles concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution, jusqu'à un taux d'échange dans le solide de 30-40% de leur CEC. La sorption du  $\text{Ca}^{2+}$  dans le CST augmente alors plus lentement jusqu'à atteindre des taux d'échange compris entre 70 et 80 %.

### ii. Comparaison des coefficients de sélectivité $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ et mécanistique

Concernant l'évolution des coefficients de sélectivité en fonction des taux de charge (Figure 80), aucun plateau correspondant à l'échange d'ions dans les sites tunnels n'a pu être mesuré (dû à la faible sensibilité de l'ICP-AES pour la quantification du  $\text{Ca}^{2+}$ ), toutes les valeurs de  $K_s(\text{Ca}/\text{Na})$  semblent avoir été mesurées pour des sites de sorption « peu sélectifs » définis plus tôt comme sites de surface. Cependant ce type de site de surface n'a pas été identifié pour les deux matériaux constitués de particules microniques et bien cristallisées (Nb20-CST-Na.1 (S+M) et Nb10-CST-Na.3 (M)) qui plus est avec des capacités de sorption aussi élevées.

Si, lors de l'échange d'ions dans les tunnels du CST, les ions impliqués perdent leurs sphères d'hydratation à l'entrée des tunnels, alors le rayon ionique du  $\text{Ca}^{2+}$  (100 pm) est très proche de celui du  $\text{Na}^+$  (102 pm) [165]. Le  $\text{Ca}^{2+}$  ne rencontre alors pas de problème de diffusion même dans les particules microniques bien cristallisées (Nb10-CST-Na.3 (M)). Il se peut même que l'échange d'ions se produise avec les  $\text{Na}^+$  des sites structures (au sommet des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ ), expliquant les taux

d'échange élevés mesurés avec le  $\text{Ca}^{2+}$ . En effet, Clearfield et *al.* [124] ont mis en évidence l'augmentation de la capacité de sorption des CST (sous leurs formes protonées) avec la diminution des rayons ioniques des ions cibles. Cet échange avec les  $\text{Na}^+$  des sites structures ne serait donc pas possible pour le  $\text{Sr}^{2+}$  (113 pm) et le  $\text{Cs}^+$  (170 pm).

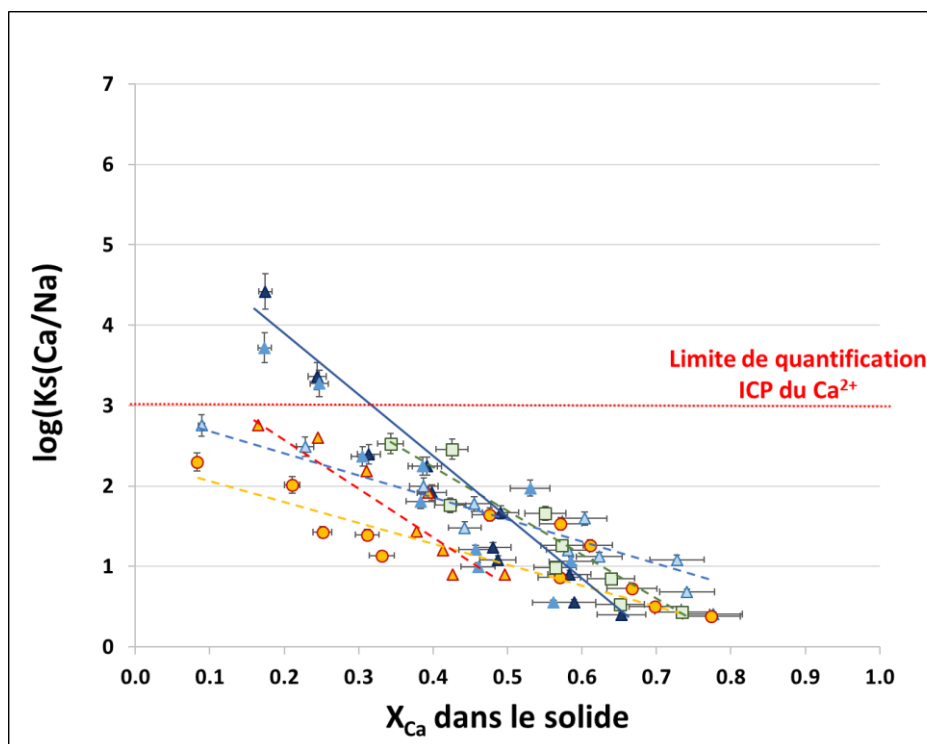


Figure 80 : Coefficient de sélectivité ( $K_s(\text{Ca}/\text{Na})$ ) en fonction du taux de charge dans le solide.

Afin de terminer cette étude, il aurait fallu évaluer les coefficients de sélectivité  $K_s(\text{Ca}/\text{Na})$  pour des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  à l'état de traces (via une méthode de quantification du  $\text{Ca}^{2+}$  plus sensible). De manière similaire à l'étude des échanges  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ , étudier les variations de pH et les quantités d'ions sorbées et relarguées en fonction des concentrations initiales en  $\text{Ca}^{2+}$  et du pH auraient été intéressants. Ces essais n'ont pas pu être effectués d'une part, à cause de la moins bonne précision des mesures des concentrations traces en  $\text{Ca}^{2+}$  et également par manque de matériaux pour réaliser la mise au point de ces mesures.

#### d. Bilan

Dans ce paragraphe les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions et les coefficients de sélectivité, pour les couples  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ , ont été étudiés dans des conditions de pH basique modéré ( $\text{pH} = 7 - 9$ ). Tous les CST ont montré une très bonne sélectivité vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\log(K_s(\text{Sr}/\text{Na})) \approx 3,5 -$



6,5), une sélectivité moindre pour le  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\log(K_s(\text{Ca}/\text{Na})) \approx 2 - 4,5$ ) ainsi que pour  $\text{Cs}^+$  ( $\log(K_s(\text{Cs}/\text{Na})) \approx 1 - 3$ ). En termes de capacité, bien que ces dernières dépendent de la microstructure et de la composition, elles suivent l'ordre décroissant suivant :  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+$ . Les quantités d'ions sorbés ( $\text{H}^+$  ;  $\text{Sr}^{2+}$  ;  $\text{Cs}^+$ ) et relargués ( $\text{Na}^+$ ) ont également été mesurées en fonction du pH et de la concentration initiale en  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$ .

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle crucial de la microstructure des CST sur les mécanismes de sorption. Le rôle du dopage au niobium a également été mis en évidence dans une moindre mesure. Ces caractéristiques n'interviennent pas de la même manière selon la nature de l'ion cible à extraire.

#### *i. Sorption du $\text{Sr}^{2+}$ :*

Les CST sont des échangeurs d'ions sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  à pH compris entre 7 et 12. En effet, le proton est le principal ion compétiteur, ce qui diminue son efficacité (capacité et sélectivité) à pH acide.

A pH acide modéré un mécanisme de sorption en deux étapes a pu être mis en évidence permettant une sorption peu sélective du  $\text{Sr}^{2+}$ . Ce mécanisme se fait selon une étape d'hydrolyse suivie d'un échange d'ions avec un proton.

A pH basique deux sites de sorption ont été identifiés pour le  $\text{Sr}^{2+}$  :

- Un site sélectif, le site tunnel, où l'échange d'ions  $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$  se produit de manière très sélective. Ces sites sont d'autant plus sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  que les matériaux sont bien cristallisés (avec des tailles de cristallites élevées (60 à 80 nm)) et composés de particules microniques. En parallèle, l'accessibilité de ces sites décroît avec ces mêmes caractéristiques, ce qui a pour effet de diminuer la capacité de sorption sur les sites tunnel. L'effet du dopage au Nb est encore mal compris vis-à-vis de la sorption dans les sites tunnel et les différences observées sont de l'ordre de l'incertitude de mesure.
- Un site peu sélectif, le site surface, où une physisorption du  $\text{Sr}^{2+}$  a lieu sur deux groupements fonctionnels  $\text{Ti-O}^-$  voisins. Ce mécanisme est d'autant plus prépondérant que le CST a une grande surface spécifique externe (CST submicronique). Ce second site augmente significativement la capacité de sorption des CST submicroniques au détriment de leur sélectivité qui décroît rapidement avec la quantité de  $\text{Sr}^{2+}$  physisorbée. Une légère augmentation de la physisorption a été observée avec le dopage au Nb.

#### *ii. Sorption du $\text{Cs}^+$ :*

Les CST sont des échangeurs d'ions sélectifs du  $\text{Cs}^+$  à pH acide, compris entre 2 et 7. En effet un mécanisme d'échange d'ions en deux étapes a été mis en évidence, où, dans un premier temps, les  $\text{H}^+$

en solution s'échangent avec les  $\text{Na}^+$  de la maille cristalline, puis, dans un second temps, l'échange entre les  $\text{Cs}^+$  et les  $\text{H}^+$  intervient. L'échange d'ions entre le  $\text{Cs}^+$  et le  $\text{Na}^+$  ne semble pas possible à cause de la taille importante de l'ion  $\text{Cs}^+$  et à l'encombrement des tunnels en présence de  $\text{Na}^+$ . L'absence de protons en milieu basique rend donc les CST peu sélectifs de l'ion  $\text{Cs}^+$ .

Une sorption peu sélective du  $\text{Cs}^+$  est tout de même observée à pH basique avec les CST submicroniques. Ce phénomène a été attribué à la physisorption du  $\text{Cs}^+$  sur des sites  $\text{Ti-O}^-$  surfaciques de façon analogue à la physisorption du  $\text{Sr}^{2+}$ .

### *iii. Sorption du $\text{Ca}^{2+}$ :*

La sorption du  $\text{Ca}^{2+}$  a seulement été étudié à pH libre ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 6-7$  ;  $\text{pH}_{\text{final}} = 8-9$ ), les comportements à pH acide et basique n'ont donc pas été comparés. Les différents types de CST montrent des diagrammes d'échange d'ions  $\text{Ca}/\text{Na}$  similaires, contrairement à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$ . Tous les CST ont des capacités de sorption élevées (environ 70 à 80 % de leurs CEC) et des coefficients de sélectivité relativement faibles (qui décroissent lentement avec l'augmentation du taux de charge dans le solide). Le fait que ni la microstructure ni la composition des CST ne semble intervenir sur leurs propriétés de sorption du  $\text{Ca}^{2+}$  peut être lié aux diamètres des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  qui sont quasiment identiques. La taille de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  lui permet de s'échanger facilement avec le  $\text{Na}^+$  de la maille cristalline sans limitation diffusionnelle au sein des CST. La valeur élevée de capacité de sorption du  $\text{Ca}^{2+}$  montre que le  $\text{Ca}^{2+}$  peut s'échanger avec les  $\text{Na}^+$  des sites structures (au-dessus des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ ).

Ces différentes études ont permis d'affiner la compréhension des mécanismes complexes s'opérant dans les CST. Néanmoins des caractérisations complémentaires seraient nécessaires pour aller plus loin. L'étude des diagrammes d'équilibre  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+/\text{Ca}^{2+}$  à partir d'adsorbants saturés en  $\text{Ca}^{2+}$  permettrait notamment de mieux déterminer les coefficients de sélectivité de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  vis-à-vis du  $\text{Ca}^{2+}$ . Enfin, les phénomènes d'hydrolyse et de dissolution des CST en milieu aqueux, et de stabilisation du réseau solide en présence de taux de charge élevés en Sr, sont très complexes et mériteraient une étude spécifique.

### *iv. Comparaison des sélectivités dans le cas du traitement d'un effluent modèle*

Les diagrammes d'échange d'ions des différents couples d'ions ainsi que l'évolution de leurs  $K_s$  ont été reportés sur un même graphique pour un CST-Na de morphologie submicronique, et de manière similaire pour le Nb10-CST de morphologie micronique (Figure 81).

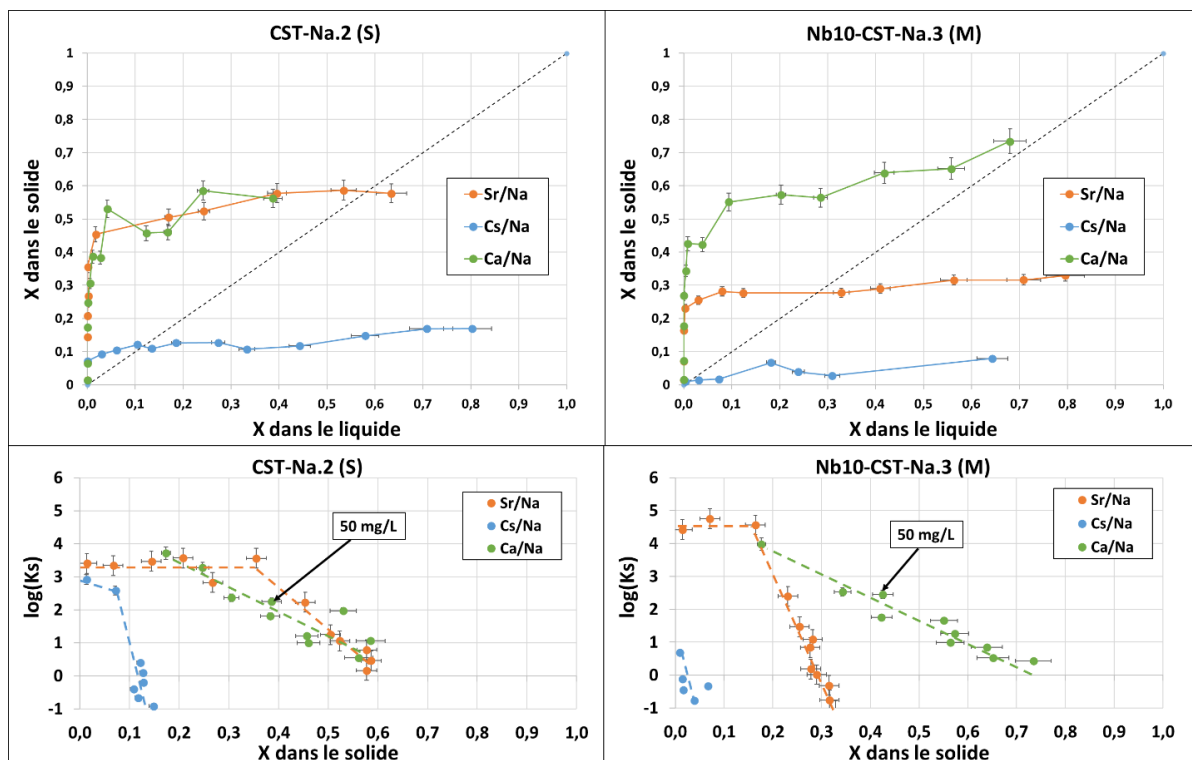


Figure 81 : Comparaison des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $Sr^{2+}/Na^+$ ,  $Cs^+/Na^+$  et  $Ca^{2+}/Na^+$  (en haut) et de l'évolution de leurs  $K_s$  (en bas), pour CST-Na.2 (S) (à gauche) et Nb10-CST-Na.3 (M) (à droite).

Pour le CST-Na.2 (S), les diagrammes d'échange d'ions des couples  $Sr^{2+}/Na^+$  et  $Ca^{2+}/Na^+$  sont très similaires en termes de capacités de sorption. Pour les diagrammes réalisés avec le couple  $Cs^+/Na^+$ , le  $Cs^+$  s'échange dans des proportions moins importantes que le  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . Concernant les coefficients de sélectivité, les plateaux de  $K_s$  sont assez similaires pour les trois ions extractibles ( $\log(K_s) \sim 3$  pour le césium et  $\sim 3,5$  pour le strontium,  $> 3,5$  pour le calcium), même si le plateau pour le  $Ca^{2+}$  n'a pas pu être clairement déterminé (sensibilité de l'analyse trop faible). Dans le cas d'un effluent modèle représentatif, les ions cibles à extraire ( $Sr^{2+}$  et  $Cs^+$ ) sont à l'état de traces ce qui correspond à des taux d'échange dans le solide proche de zéro. La valeur de  $K_s$  du plateau doit être appliquée pour prendre en compte la sélectivité des échanges  $Sr/Na$  et  $Cs/Na$ . Pour l'ion  $Ca^{2+}$ , en considérant une concentration dans les effluents de l'ordre de 50 mg/L, le taux de charge correspondant, dans le solide, à l'équilibre est d'environ 0,4. Le coefficient de sélectivité associé pour l'échange  $Ca/Na$  est alors de  $\log(K_s) \sim 2$ .

Pour ce CST, mis en œuvre dans un effluent modèle, une forte compétition serait envisagée entre la sorption de  $Cs^+$  et celle du  $Sr^{2+}$  ( $\frac{\log(K_s \frac{Sr}{Na})}{\log(K_s \frac{Cs}{Na})} \sim 1,2$ ), mais la sorption du Sr ou du Cs serait tout de même

favorisée par rapport à celle du Ca ( $\frac{\log(K_s \frac{Sr}{Na})}{\log(K_s \frac{Ca}{Na})} \sim 1,75$  ;  $\frac{\log(K_s \frac{Cs}{Na})}{\log(K_s \frac{Ca}{Na})} \sim 1,5$ ).

Pour les diagrammes d'échange d'ions des couples  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  déterminés avec le Nb10-CST-Na.3 (M), trois comportements très différents sont observés en fonction de l'ion échangé avec  $\text{Na}^+$ . L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  s'échange en plus grandes proportions que  $\text{Sr}^{2+}$ . L'ion  $\text{Cs}^+$  ne s'échange quasiment pas. Concernant les coefficients de sélectivité, les plateaux de  $K_s$  sont assez similaires pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\log(K_s) \sim 4,5$ ), même si le plateau pour le  $\text{Ca}^{2+}$  n'a, là aussi, pas pu être clairement déterminé. Les faibles  $K_s$  mesurés pour le couple  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  ne permettent pas de mettre en évidence le plateau (des mesures complémentaires en actif, sur des solutions dopées en  $^{137}\text{Cs}$ , seraient nécessaire pour confirmer le  $K_s$  à l'état de traces). La discussion se focalisera donc sur les couples  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  dans le cas d'un effluent contenant du calcium à 50 mg/L. Dans ce cas, le taux d'échange en Ca, dans le solide, à l'équilibre est également d'environ 0,4. Le coefficient de sélectivité associé pour l'échange Ca/Na est également de  $\log(K_s) \sim 2$ . Pour ce CST, mis en œuvre dans cet effluent modèle, la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  est clairement favorisée par rapport à celle du Ca ( $\frac{\log(K_s \frac{\text{Sr}}{\text{Na}})}{\log(K_s \frac{\text{Ca}}{\text{Na}})} \sim 2,25$ ).

En parallèle, des premiers essais de modélisation des isothermes en  $K_d$  ont été tentés à partir des valeurs de  $K_s$  ainsi déterminées. Cependant, la base de données JCHESS habituellement utilisée au laboratoire LPSD pour prendre en compte les équilibres de phases n'est pas adaptée ici, compte-tenu des fortes variations des  $K_s$  en fonction des taux de charge dans le solide. Des modèles plus complexes devront donc être mis en œuvre pour envisager la modélisation des échanges ioniques en solutions, pour les silicotitanates de type CST.

## 4. Etude systématique des sorbants dans une démarche comparative

### a. Proposition d'une démarche expérimentale simplifiée

Cette étude poussée sur les CST a permis de mettre en place une méthode systématique d'évaluation des propriétés de sorption d'un échangeur ionique cristallin. Une connaissance de la composition, de la structure et de la microstructure du matériau étudié (à travers la littérature et quelques caractérisations ciblées) est un préalable pour bien interpréter les comportements des sorbants.

- Caractérisations physico-chimiques par **analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique** (indispensables) : Formule brute, masse molaire et CEC.
- Caractérisations structurales par DRX et affinement (utiles) : Paramètre de maille, taille des cristallites, taille des cages/tunnels.
- Caractérisations microstructurales par MEB/TEM, Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (utiles) : Taille des particules, état d'agglomération, surfaces spécifiques, tailles des micropores.

Pour paramétrer l'étude spécifique de la sélectivité, **une première étape d'étude globale est nécessaire** pour définir le temps d'équilibre, la capacité maximale et la gamme de pH à étudier. La réalisation d'au moins une cinétique de sorption, des isothermes de sorption en concentration et des mesures de  $K_d$  (ions cibles en concentration trace) en fonction du pH pour les principaux ions cibles, est un passage obligé. **Les diagrammes d'équilibres d'échange d'ions doivent ensuite être déterminés** pour chacun des ions cibles et de leurs ions compétiteurs, afin de calculer et comparer les coefficients de sélectivité.

En cas de comportements singuliers (hydrolyse, dissolution, sorption du  $H^+$ ), et afin d'affiner les mécanismes, il peut être intéressant de réaliser un suivi minutieux du pH et des concentrations des ions en solution (ions sorbés et relargués et dissous), lors de la réalisation des isothermes de sorption en concentration et en pH. Ces analyses demandent un peu plus de temps, elles ne sont pas indispensables mais peuvent apporter des informations intéressantes sans essais supplémentaires.

Dans la suite de ce sous-chapitre, cette méthodologie sera appliquée à un sorbant de référence, la zéolithe LTA-Na (ou 4A), afin de la valider. Ce sorbant présente une structure bien connue (largement décrite dans la littérature) et une relativement bonne sélectivité vis-à-vis du  $Sr^{2+}$  en milieu faiblement salin. Le comportement de cette zéolithe sera comparé à celui des CST-Na largement décrit dans les sous-chapitres précédents, notamment les potentialités de sorption sélective dans le cas d'un effluent modèle seront discutées.

b. Validation de la démarche : Application à un sorbant de référence, la zéolithe LTA

i. Description du matériau

La zéolithe LTA-Na a pour formule théorique  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . Des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  sont liés entre eux par les atomes d'oxygène pour former des cages sodalites (cages  $\beta$ ), qui s'organisent pour former une structure tridimensionnelle cubique. Au centre de cette structure se trouve une cavité appelée cage  $\alpha$  (ou supercage) dans laquelle se positionnent les cations extra-charpentes échangeables, ici composés de sodium (Figure 82). Les cations compensateurs  $\text{Na}^+$  peuvent occuper différents sites au sein de la cage  $\alpha$ . Parmi les 12 ions  $\text{Na}^+$  présents dans la maille cristalline de la zéolithe 4A, 3  $\text{Na}^+$  (en rouge) occupent les sites I dans le plan de la fenêtre octogonale de la supercage, 1  $\text{Na}^+$  (en noir) occupe le site III de la supercage et 8  $\text{Na}^+$  (en jaune) sont situés dans les sites II au centre des fenêtres hexagonales des 8 cages sodalites. Selon la nature de l'ion échangeable (taille et sites occupés), la taille des pores peut varier : de 0,38 nm pour la forme au Na, elle passe à 0,32 nm si le potassium remplace le sodium ou à 0,46 nm dans le cas du calcium.

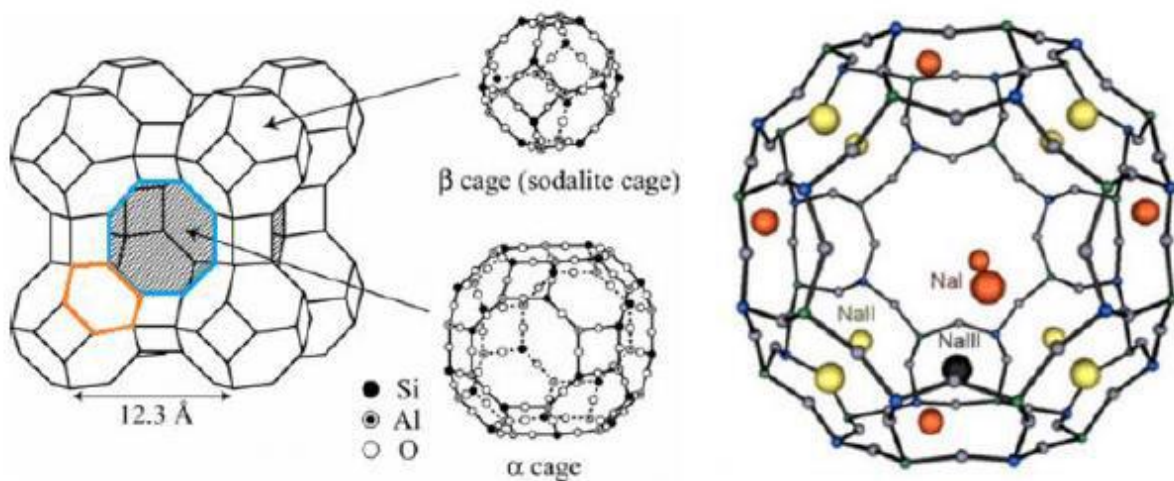


Figure 82 : Schéma de la structure d'une zéolithe LTA-Na et localisation des ions Na dans la supercage.

ii. Analyses préliminaires rapides : Composition, cinétiques et isothermes

Les quelques caractérisations du solide réalisées sur la zéolithe LTA-Na utilisée comme référence, montre que la poudre est constituée de particules cubiques microniques (taille de particules comprises entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ ). Elle présente une surface spécifique faible, d'environ 2  $\text{m}^2/\text{g}$  (la présence des ions  $\text{Na}^+$  dans les cages ne permet pas l'accès à la microporosité par les molécules sondes d'azote). Une CEC de 5,89 meq/g a été calculée d'après la formule brute obtenue par analyses élémentaires et thermogravimétriques ( $\text{Na}_{1.05}\text{H}_{0.08}\text{Al}_{1.13}\text{O}_{2.26}\text{SiO}_2\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ ).

Des études, réalisées précédemment au LPSD sur différentes sources de zéolithe LTA-Na (particules microniques et submicroniques à la morphologie parallélépipédique), ont montré des cinétiques de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  relativement rapides ( $t_{\text{eq}} < 5 \text{ h}$ ), ce qui permet de réaliser les essais de sorption avec des temps de contact court de 24h. Les microstructures ont également peu d'impact sur les propriétés de sorption, le mécanisme principal correspond alors purement à de l'échange d'ions sans contribution de physisorption.

En complément, afin de mieux connaître le comportement de ce sorbant, les isothermes de sorption des ions  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 83, à gauche) ont été réalisées à pH libre ( $\text{pH}_{\text{final}} \approx 6 - 7$ ) dans l'eau déionisée. Des capacités maximales de sorption élevées sont mesurées pour les ions bivalents ( $Q_{\text{max}} \approx 5,4 \text{ meq/g}$ ). La zéolithe LTA-Na présente une capacité maximum de sorption plus faible pour le  $\text{Cs}^+$  ( $Q_{\text{max}}(\text{Cs}) \approx 1,8 \text{ meq/g}$ ). Ces premières observations montrent que, dans cette gamme de pH, la quasi-totalité des contre ions présents initialement de la LTA-Na (majoritairement des ions  $\text{Na}^+$  et une plus petite portion de  $\text{H}^+$ ) sont échangeables avec le  $\text{Sr}^{2+}$  et le  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui n'est pas le cas pour le  $\text{Cs}^+$ .

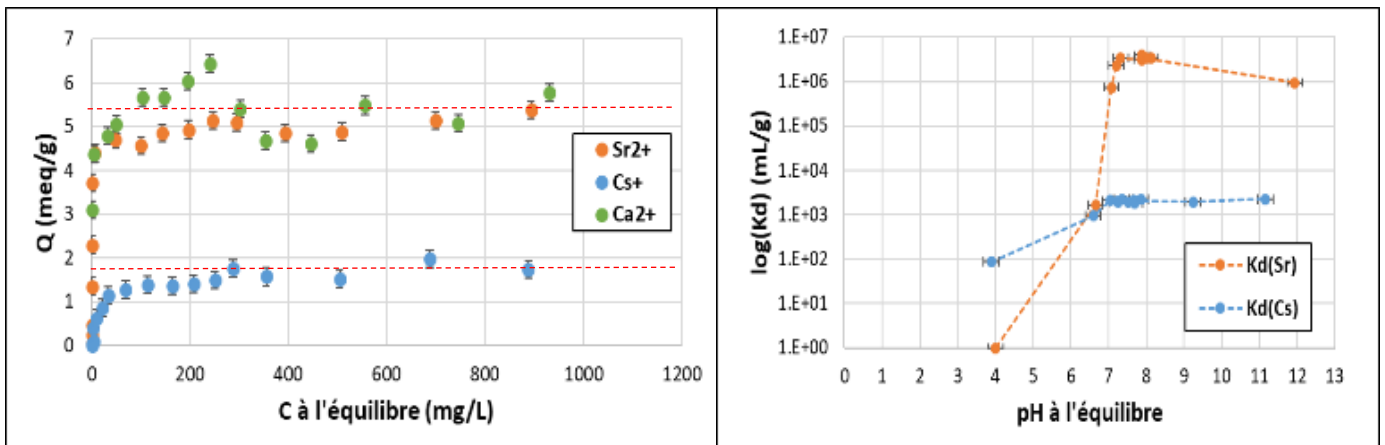


Figure 83 : Isothermes de sorption des ions  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (à gauche) et évolution du coefficient de distribution vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  en fonction du pH à l'équilibre (à droite), pour une zéolithe LTA-Na.

L'évolution du coefficient de distribution en fonction du pH à l'équilibre (Figure 83, à droite) a été regardée pour l'échange  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et pour l'échange  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ . Pour un pH acide, la sorption de  $\text{Sr}^{2+}$  est négligeable. Le  $\text{Cs}^+$  est tout de même extraite par la zéolithe LTA-Na mais le  $\text{Kd}(\text{Cs}) = 10^2 \text{ mL/g}$  est faible, et la sélectivité de l'échange est limitée. Pour un pH neutre (compris entre 6 et 7), la sélectivité de la LTA-Na vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  augmente significativement jusqu'à atteindre un  $\text{Kd}(\text{Sr}) = 5 \cdot 10^6 \text{ mL/g}$  élevé. La sélectivité vis-à-vis du  $\text{Cs}$  augmente également mais dans une moindre mesure avec une valeur qui atteint  $\text{Kd}(\text{Cs}) = 2 \cdot 10^3 \text{ mL/g}$ . Pour des pH basiques, supérieurs à  $\text{pH} = 7$ , la zéolithe LTA-Na reste relativement peu sélective du  $\text{Cs}^+$  mais présente une très bonne affinité pour  $\text{Sr}^{2+}$ . La structure

crystalline de la LTA-Na est donc bien plus adaptée à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  que du  $\text{Cs}^+$ , mais l'échange d'ions  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  est beaucoup plus sensible à la présence de protons dans le milieu.

### iii. Diagrammes d'équilibres d'échange d'ions et coefficients de sélectivité

L'étude spécifique de la sélectivité des échanges d'ions, proposée dans la démarche systématique d'étude des sorbants, a été mise en place ici avec la zéolithe LTA-Na à travers l'étude des diagrammes d'équilibre d'échanges ioniques et les calculs des coefficients de sélectivité  $K_s$ .

Concernant les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions des couples  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  sur la zéolithe LTA-Na (Figure 84, à gauche), deux comportements sont observés. Les ions bivalents ( $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) s'échangent de manière sélective, jusqu'à un taux d'échange dans le solide d'environ 70 % de la CEC (pouvant correspondre à l'occupation des 8 sites  $\text{Na}_{\text{II}}$ , les plus difficilement accessibles à cause des effets d'encombrement stérique mais du coup les plus sélectifs). La sorption se poursuit ensuite légèrement avec une moins bonne sélectivité, jusqu'à des taux d'échange d'ions compris entre 80 % et 90 % (pouvant correspondre à une occupation partielle des 4 sites  $\text{Na}_{\text{I}}$  et  $\text{Na}_{\text{III}}$ ). L'échange de l'ion  $\text{Cs}^+$  se fait quant à lui de manière peu sélective. Le taux d'échange dans le solide en fonction du taux d'échange dans le liquide passe rapidement sous la médiane, avec un premier palier à 20 % de taux d'échange dans le solide (remplissage partiel des 3 sites  $\text{Na}_{\text{III}}$ ) un second palier à 30-33 % de la CEC (correspondant à l'échange sur le site  $\text{Na}_{\text{I}}$  au centre de la cage, le plus facilement accessible donc le moins sélectif).

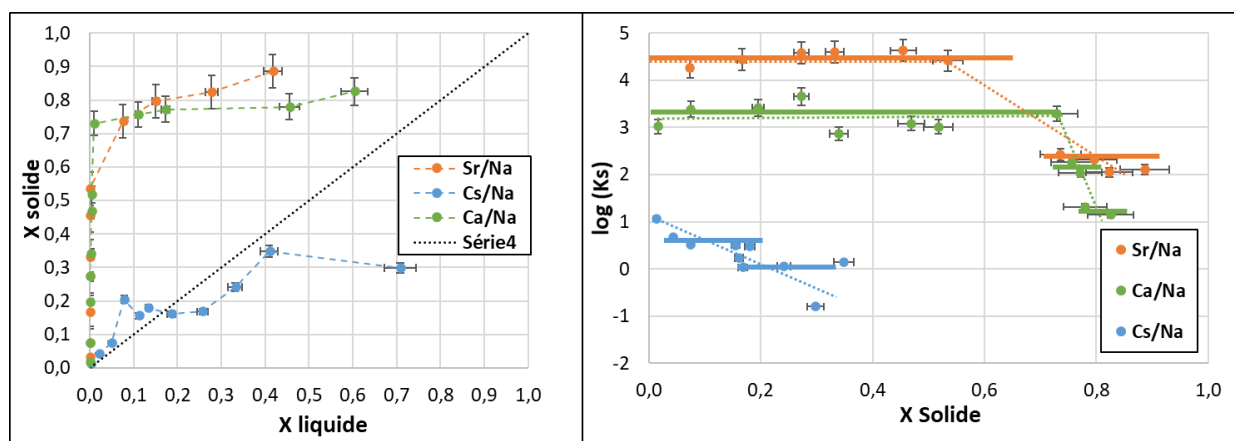


Figure 84 : Diagramme d'équilibre d'échange d'ions (à gauche) et évolution des coefficients de sélectivité ( $K_s$ ) en fonction du taux de l'ion cible dans le solide (à droite) pour les couples de cations  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  avec une zéolithe LTA-Na

Concernant l'évolution des coefficients de sélectivité ( $K_s$ ) en fonction du taux de l'ion cible dans le solide (Figure 84, à droite), une sélectivité très faible ( $\log(K_s) = 0,7$ ), puis nulle, est observée pour le  $\text{Cs}^+$ . Par contre, la zéolithe LTA-Na montre de bonnes sélectivités pour le  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\log(K_s) = 4,5$ ) jusqu'à des



taux d'échange élevés dans le solide. Une sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  se produit de manière moins sélective ( $\log(K_s) = 2,4$ ) pour des taux d'échange supérieurs à 70 %. Concernant la sorption du  $\text{Ca}^{2+}$ , la sélectivité est plus faible que pour le  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\log(K_s) = 3,5$ ), mais elle est également conservée pour un taux de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le solide allant jusqu'à 75 %. Cette sélectivité chute ensuite drastiquement ( $\log(K_s) = 1$ ) pour les taux d'échange supérieurs à 80 % dans le solide.

Dans le cas d'un effluent modèle contenant du calcium à 50 mg/L, du césium et du strontium à l'état de traces, la sorption de  $\text{Sr}^{2+}$  est largement favorisée par rapport à celle de  $\text{Cs}^+$  ( $\frac{\log(K_s \frac{\text{Sr}}{\text{Na}})}{\log(K_s \frac{\text{Cs}}{\text{Na}})} \sim 6,4$ ), ce qui est cohérent avec la littérature. En effet, la zéolithe LTA-Na est largement utilisée dans les procédés de traitement des effluents pour la décontamination du  $\text{Sr}^{2+}$  et non pour celle du  $\text{Cs}^+$ . La sorption de  $\text{Ca}^{2+}$  est également favorisée par rapport à la sorption de  $\text{Cs}^+$  avec un ratio de  $K_s$  inférieur à 1 ( $\frac{\log(K_s \frac{\text{Cs}}{\text{Na}})}{\log(K_s \frac{\text{Ca}}{\text{Na}})} \sim 0.2$ ).

L'affinité pour  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport à  $\text{Ca}^{2+}$  est quant à elle caractérisée par le ratio  $\frac{\log(K_s \frac{\text{Sr}}{\text{Na}})}{\log(K_s \frac{\text{Ca}}{\text{Na}})} \sim 1,3$ . Cette valeur est assez faible (proche de 1) et reflète bien la forte compétition de la sorption du strontium avec le calcium pour ce sorbant. De plus, cette valeur est nettement inférieure à celle déterminée pour CST-Na.2 (S) (ratio de  $K_s = 1,75$ ) et pour Nb10-CST-Na.3 (M) (ratio de  $K_s = 2,25$ ), dénotant une meilleure sélectivité vis-à-vis de  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport au  $\text{Ca}^{2+}$  pour les silicotitanates CST-Na que pour la zéolithe LTA-Na. Ce résultat est en accord avec les premières mesures de  $K_{d,\text{Sr}}$  en milieux modèles salins et peu salins décrites précédemment. Cette méthodologie d'étude des sélectivités par la détermination des  $K_s$  via la réalisation des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions à force ionique constante est ainsi validée. Il est ainsi possible de déterminer, avec un nombre limité de mesures, la sélectivité relative d'un sorbant par rapport à un autre sorbant, et ainsi apporter une aide à la sélection du sorbant le mieux adapté en fonction du milieu à traiter.

Les mécanismes d'échange d'ions étant plus simples avec la zéolithe LTA-Na qu'avec les CST-Na et les valeurs de  $K_s$  étant moins sensibles au taux de charge dans le solide, des premiers essais de modélisation des isothermes en  $K_d$  ont été réalisés par Yves Barré à partir de ces résultats. Les valeurs de  $K_s$  définies et réajustées en fonction des coefficients d'activité en solution ont été implémentées dans la base de donnée CHESS en considérant un  $Q_{\text{max}}$  de 5,4 meq/g et en se plaçant à un pH compris entre  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 11$  pour considérer que le proton n'intervient pas dans l'échange. Les isothermes de sorption pour  $\text{Sr}^{2+}$  d'une part et pour  $\text{Ca}^{2+}$  d'autre part ont ainsi pu être déterminés (Figure 85), validant encore une fois la démarche proposée. Les chutes de  $K_d$  (valeurs expérimentales) à faibles

concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  ne sont pas bien modélisées ici, l'hydrolyse/solvatation de la zéolithe LTA-Na dans ces conditions n'étant pas prise en compte.

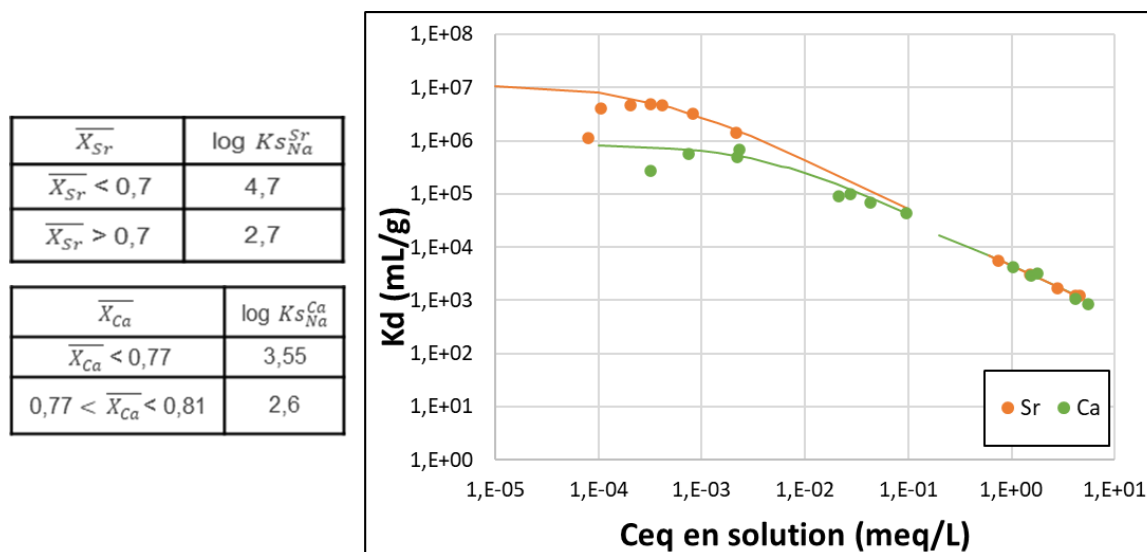


Figure 85 : Premier essai de modélisation des isothermes de sorption de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec la zéolithe LTA-Na.

La méthodologie de modélisation devra être poursuivie et affinée pour pouvoir modéliser les isothermes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  en présence de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  dans le milieu. Les coefficients de sélectivité pour l'échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  devront également être déterminés pour prendre en compte le rôle du proton en milieu acide.

#### iv. Impact du pH et rôle du proton sur l'échange d'ions

Une étude plus poussée, suivant la démarche mise en place avec les CST, a été amorcée pour évaluer le rôle du proton sur l'échange d'ions dans la zéolithe LTA-Na, de manière à approfondir la compréhension des mécanismes de sorption et aller plus loin dans la modélisation.

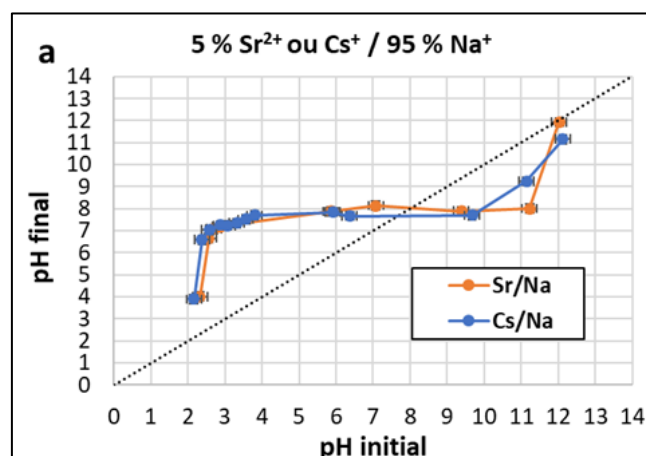


Figure 86 : Evolution du pH lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Cs}^+$  à l'état de trace, sur la zéolithe LTA-Na.

L'évolution du pH de la solution lors de la sorption (Figure 86), ainsi que le bilan matière entre ions sorbés et relargués en fonction du pH à l'équilibre (Figure 87) ont été déterminés et discutés pour l'échange d'ions  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  à des concentrations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  à l'état de traces (5 % de  $\text{Sr}^{2+}$  ou de  $\text{Cs}^+$  et 95 % de  $\text{Na}^+$  dans la solution initiale).

Pour des pH initiaux compris entre 2 et 4, le pH de la solution augmente fortement jusqu'à une valeur allant jusqu'à  $\text{pH} = 8$  à l'équilibre (augmentation de 4 unités de pH) ce qui traduit une forte consommation des ions  $\text{H}^+$ . Pour des pH initiaux compris entre 4 et 11, un effet tampon sur le milieu est observé, le pH à l'équilibre est le même quel que soit le pH initial, le pH se stabilise à une valeur de 8. Ces variations de pH montrent que pour des pH initiaux inférieurs à  $\text{pH} = 8$ , une consommation de  $\text{H}^+$  se produit et pour des pH initiaux supérieurs à  $\text{pH} = 8$ , une consommation de  $\text{OH}^-$  ou un relargage de  $\text{H}^+$  est en jeu. Ce comportement est sensiblement différent de celui des CST, pour lesquels le pH tampon a été compris entre  $\text{pH} = 8$  et  $\text{pH} = 10$  pour  $\text{Sr}^{2+}$  (en fonction de la microstructure) et  $\text{pH} = 10$  pour  $\text{Cs}^+$ , dans les mêmes conditions de mesures. De plus, pour les CST, seule la phase de sorption de  $\text{H}^+$  a été observée (pH final au-dessus de la médiane), la phase de consommation de  $\text{OH}^-$  ou de relargage de  $\text{H}^+$  n'étant que peu (ou pas) mise en évidence pour la sorption de ces ions à l'état de trace.

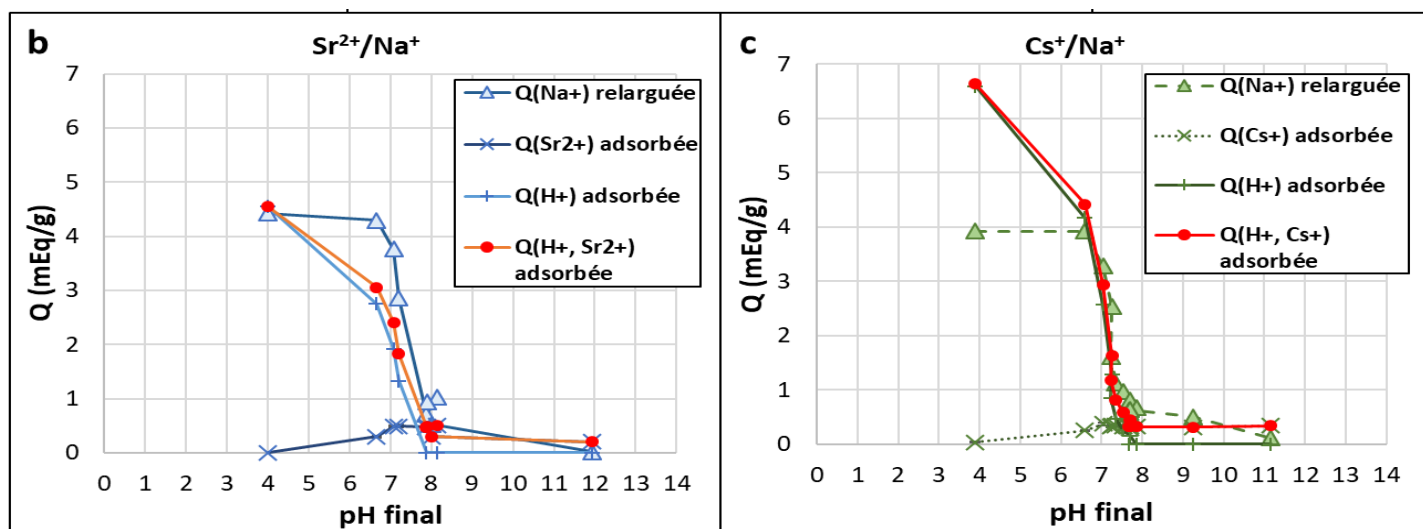


Figure 87 : Bilan des quantités de matières (en capacités) :  $\text{Na}^+$  relargué,  $\text{H}^+$  sorbé et  $\text{Sr}^{2+}$  sorbé; pour la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  à l'état de trace (à gauche) ou  $\text{Cs}^+$  sorbé pour la sorption du  $\text{Cs}^+$  à l'état de trace (à droite).

Concernant le bilan matière, à  $\text{pH}_{\text{final}} = 4$ , pour les solutions contenant  $\text{Sr}^{2+}$ , la quantité de  $\text{Na}^+$  relargué est égale à la quantité de  $\text{H}^+$  sorbé et aucun  $\text{Sr}^{2+}$  n'est adsorbé. Pour les solutions contenant  $\text{Cs}^+$ , la valeur de  $\text{H}^+$  sorbé (7,5 meq/g) ainsi définie est suspecte, car bien supérieure à la valeur de  $\text{Na}^+$  relargué

(4 meq/g). La physisorption du proton sur la zéolithe pourrait être envisagée comme explication mais elle serait probablement aussi observée pour le  $\text{Sr}^{2+}$ . Des erreurs de mesures du pH sont suspectées et cet essai devrait être reproduit pour confirmation.

À  $\text{pH}_{\text{final}}$  compris entre 6 et 8, l'échange avec le  $\text{Sr}^{2+}$  commence et la quantité de proton adsorbé diminue, cependant la quantité de  $\text{Na}^+$  relargué est supérieure à la quantité d'ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  sorbés. Cela traduit probablement une dissolution de la zéolithe LTA-Na par hydrolyse et/ou solvatation qui va avoir pour effet de figer le pH et de relarguer un excès de  $\text{Na}^+$  ainsi que des ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans la solution. Le suivi des quantités de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  relargués en solution permettrait de vérifier cette hypothèse. Dans cette même gamme de pH, le  $\text{Cs}^+$  est également capté par la zéolithe LTA-Na. Cependant, contrairement à la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$ , tout le  $\text{Cs}^+$  disponible en solution n'est pas capté (30 meq/g sur les 50 meq/L initiaux) et aucun écart n'est observé entre la quantité d'ions sorbés ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{H}^+$ ) et les ions  $\text{Na}^+$  relargués, La zéolithe LTA-Na serait moins sensible à l'hydrolyse et/ou solvatation en présence de  $\text{Cs}^+$  qu'en présence de  $\text{Sr}^{2+}$ .

Au-delà de  $\text{pH}_{\text{final}} = 8$ , le proton n'est plus sorbé et la quantité d'ion  $\text{Na}^+$  relargué est équivalent à la quantité d'ions  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$  sorbés, confirmant l'absence d'implication du proton dans l'échange d'ions en milieu basique pour la zéolithe LTA-Na.

#### *v. Bilan sur la zéolithe LTA-Na et comparaison avec les silicotitanates CST-Na*

Des cinétiques de sorption rapides (<5h) ont été mesurées avec des zéolithes LTA-Na de différentes microstructures. Pour les CST, des cinétiques similaires sont obtenues seulement pour les matériaux submicroniques présentant des surfaces spécifiques supérieures à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . La diffusion des cations dans les micropores de la zéolithe LTA-Na (taille des cages  $\sim 3,8 \text{ \AA}$ ) est facilitée comparée à leur diffusion dans les tunnels des CST-Na ( $\sim 3$  à  $3,5 \text{ \AA}$ ). La zéolithe LTA-Na montre également une capacité maximale de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  et du  $\text{Ca}^{2+}$  de  $5,4 \text{ meq/g}$  supérieure à celle des CST-Na ( $3$  à  $4 \text{ meq/g}$ ). Pour  $\text{Cs}^+$ , la capacité maximale de sorption est de  $1,5$  à  $2 \text{ meq/g}$  pour les deux sorbants.

La zéolithe LTA-Na montre une bonne affinité pour  $\text{Sr}^{2+}$  en conditions de pH basique, le coefficient de sélectivité vis-à-vis du  $\text{Sr}^{2+}$  est supérieur à celui des CST submicroniques et équivalent à celui du CST micronique, et ce coefficient est maintenu pour des taux d'échange élevés. La zéolithe LTA-Na est donc, a priori, moins impactée par la présence de sodium dans le milieu que les CST. Cependant, quel que soit le taux d'échange dans le solide, la zéolithe LTA-Na présente de meilleurs coefficients de sélectivité vis-à-vis du  $\text{Ca}^{2+}$  que les CST (quel que soit leurs morphologie). Le  $\text{Ca}^{2+}$  étant le cation compétiteur principal du  $\text{Sr}^{2+}$ , la présence de calcium dans un effluent réel sera plus pénalisante pour la zéolithe LTA-Na que pour les CST-Na.

La zéolithe LTA-Na présente une faible affinité pour le  $\text{Cs}^+$  quel que soit le pH. Les coefficients de sélectivités sont faibles, équivalents à ceux du CST-Na micronique mais nettement inférieurs à ceux des CST-Na submicroniques. Dans le cas de la zéolithe LTA-Na et des CST microniques, la sorption de l'ion  $\text{Cs}^+$  n'entre pas en compétition avec la sorption de  $\text{Sr}^{2+}$ . Dans le cas des CST submicroniques, les coefficients de sélectivité pour  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  sont proches, leur sorption est potentiellement compétitive. Cependant, les faibles concentrations de ces ions dans les effluents contaminés et la sorption du  $\text{Cs}^+$  et du  $\text{Sr}^{2+}$  sur des sites de sorption différents, devrait permettre l'extraction simultanée de ces deux radionucléides.

Cette démarche d'étude systématique permet donc de comprendre le fonctionnement de l'échange d'ions dans son ensemble pour un matériau et pour des ions cibles donnés. Il est ainsi possible de comparer objectivement des sorbants de différentes familles entre eux, en fonction du milieu considéré. En allant plus loin sur l'analyse poussée des solutions (pH et ions relargués), il est également possible de proposer des mécanismes d'échange d'ions assez fins.

Dans la suite de ce chapitre, une méthode complémentaire par microcalorimétrie, permettant l'étude des interactions de surface entre les cations en solution et le réseau solide, sera évaluée pour affiner la compréhension des mécanismes de sorption dans les CST et la zéolithe LTA-Na.

## 5. Evaluation d'une méthode complémentaire par microcalorimétrie, pour l'étude des interactions entre cations en phase aqueuse et réseau solide du sorbant

Dans le paragraphe précédent, les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions ainsi que les isothermes d'échange d'ions à pH variable ont permis d'émettre des hypothèses quant aux sites de sorption (tunnels et de surface) et aux mécanismes de sorption (échange d'ions sélectif, physisorption en surface ou sur des défauts de surface, rôle du proton). Ce paragraphe exploratoire a pour objectif d'évaluer une nouvelle technique de caractérisation directement en solution, afin de mettre en évidence les interactions entre les cations et le réseau solide des sorbants, afin de confirmer/appuyer ces hypothèses.

Ainsi, le suivi des flux de chaleur mis en jeu lors de l'échange ionique au sein de sorbants minéraux, et la détermination des chaleurs de sorption associées, a été réalisé par titrage calorimétrique isotherme (ITC). L'enthalpie cumulée de déplacement ( $\Delta_{dpl}H_{cum}$ ) ainsi déterminée correspond à l'énergie globale absorbée ou dégagée lors de la réaction de sorption (échange d'ions et/ou physisorption) et regroupe 4 contributions : l'énergie de déshydratation du cation initialement en solution ainsi que son énergie de sorption d'une part, et l'énergie de désorption du cation initialement dans le solide et son énergie d'hydratation.

Cette technique a été appliquée à la zéolithe LTA-Na, au CST-Na.2 (S) et au Nb25-CST-Na.1 (S) pour les échanges ioniques  $Sr^{2+}/Na^+$ ,  $Cs^+/Na^+$  et  $Ca^{2+}/Na^+$ . Les données de sorption nécessaires à la mise en place de ces essais (cinétiques et isothermes de sorption) ont été acquises au LPSD pendant le stage de Bao Trang VIEN NGOC. Les mesures de microcalorimétrie et l'exploitation des données pour le calcul des données thermodynamiques ont été mises au point et réalisées à l'ICGM (Institut Charles Gerhardt à Montpellier) par le Dr. Bénédicte PRELOT et Amine GENESTE. L'évolution de  $\Delta_{dpl}H_{cum}$  en fonction de la quantité de cations sorbée à l'équilibre a alors pu être comparée à l'évolution des coefficients de sélectivité mesurés précédemment afin de mettre en relief les différents phénomènes mis en jeu.

Afin de bien appréhender cette technique et ses apports pour la compréhension des mécanismes de sorption dans les échangeurs minéraux microporeux, cette sous-partie sera découpée en trois paragraphes. Le premier paragraphe sera consacré à présenter différents travaux de la littérature mettant en œuvre de la calorimétrie pour caractériser les interactions ions/solide. Puis l'appareillage et la méthodologie mis en œuvre ici seront présentés. Enfin, la méthode sera évaluée dans le cas d'étude de la thèse, les résultats obtenus seront décrits puis discutés.

### a. La (micro)calorimétrie appliquée à l'adsorption et l'échange d'ions dans la littérature.

La calorimétrie est une technique qui permet d'établir les fonctions d'état d'un système et par la suite, de déterminer la nature des différents types d'interactions dans ce système. En effet, l'évolution d'un

système est accompagnée d'une modification de son état énergétique. Ainsi, les effets thermiques résultants, qui sont proportionnels à l'énergie de réaction et au nombre d'éléments qui réagissent, peuvent être mesurés par calorimétrie.

Dans la littérature, des techniques de microcalorimétrie ont déjà été mises en œuvre dans différents travaux menés notamment à l'ICGM [166-169] afin d'étudier les interactions entre des ions en solution et différents supports solides. Les techniques et appareillages de (micro)calorimétrie utilisés peuvent varier d'une étude à l'autre, mais les informations contenues (données obtenues et hypothèses proposées) dans ces articles sont précieuses pour la compréhension des systèmes présentés dans la suite de cette sous-partie.

L'étude des interactions des ions  $\text{Cd}^{2+}$  avec la surface d'une silice mésoporeuse, par calorimétrie à écoulement liquide, dans une solution de  $\text{NaNO}_3$  [166] met en évidence les phénomènes de physisorption entre les fonctions silanol de surface et les ions ou  $\text{Na}^+$ . Plusieurs contributions à l'effet thermique global sont observées. Elles sont principalement liées à l'interaction directe entre le silicate et le cation  $\text{Cd}^{2+}$  et à sa déshydratation lorsqu'il s'approche de la surface (principalement du côté proche du plan chargé). Le premier terme d'enthalpie incluant le transfert et l'immobilisation de l'ion est généralement négatif (contribution exothermique à  $\Delta_{dpl}h$ ). Le second terme, associé à l'évolution de la sphère d'hydratation du cation est souvent positif (contribution endothermique à  $\Delta_{dpl}h$ ) puisque les enthalpies d'hydratation sont généralement négatives. L'énergie d'hydratation du cation, le rayon du cation et le nombre de dipôles d'eau (initial et final) dans la sphère d'hydratation vont être importants dans ce terme. L'équilibre d'hydratation du cation dépend notamment de ses modes de liaison à la surface de la silice et de son emplacement spécifique au sein de la double couche électrique.

D'autre part, en raison de la surface d'adsorption limitée et également pour assurer la neutralité électrique de l'interface dans son ensemble, la présence de  $\text{Na}^+$  dans le sel de fond (électrolyte) peut également intervenir dans les mécanismes à travers des échanges entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à l'interface solide-liquide. La charge de surface négative est initialement neutralisée par les cations sodium en présence du sel de fond, puis les ions  $\text{Na}^+$  sont échangés avec  $\text{Cd}^{2+}$ . Deux contributions supplémentaires, liées à la désorption des ions  $\text{Na}^+$  désorbés suivie de leur réhydratation en solution, interviennent alors. La variation d'enthalpie molaire peut donc être représentée simplement par l'équation suivante :

$$\Delta_{dpl}h = \Delta h_{\text{Na} > \text{Cd}} = (\Delta_{ads}h_{\text{Cd}} - r\Delta_{ads}h_{\text{Na}}) + (\Delta_{hyd}H_{\text{Na}} - \Delta_{hyd}H_{\text{Cd}}) \quad \text{III-5}$$

Avec,  $\Delta_{ads}h_{\text{Cat}}$  l'enthalpie molaire d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  ou du  $\text{Na}^+$ ,  $r$  le rapport molaire de déplacement (nombre de  $\text{Na}^+$  libéré par  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbé),  $\Delta_{hyd}H_{\text{Cat}}$  la variation d'enthalpie totale lors du changement d'hydratation de  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$ .

Dans cette étude, le processus global étant endothermique et entropique dans toute la gamme de concentrations étudiées (pour un pH et une force ionique fixés), il est postulé que l'adsorption d'un ion  $\text{Cd}^{2+}$  est accompagnée par la libération dans la solution principale d'une quantité appropriée de co-ions  $\text{Na}^+$  (pré-adsorbés à l'interface solide-liquide) ainsi que par la modification des sphères d'hydratation des ions adsorbés et désorbés. Les valeurs positives de  $\Delta_{\text{dpl}}h$  mesurées pour tous les systèmes étudiés indiquent que l'adsorption dépend dans une large mesure des effets de déshydratation/réhydratation des ions.

Cette même technique de calorimétrie à écoulement liquide a été appliquée pour approfondir cette étude et déterminer les principales contributions à l'enthalpie molaire de déplacement lors de la sorption de différents ions multivalents ( $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , et  $\text{Eu(III)}$ ) sur une surface de silice [167], en lien avec les enthalpies molaires de déshydratation complètes (élimination de la totalité des molécules d'eau de la sphère d'hydratation) de ces cations (Figure 88).

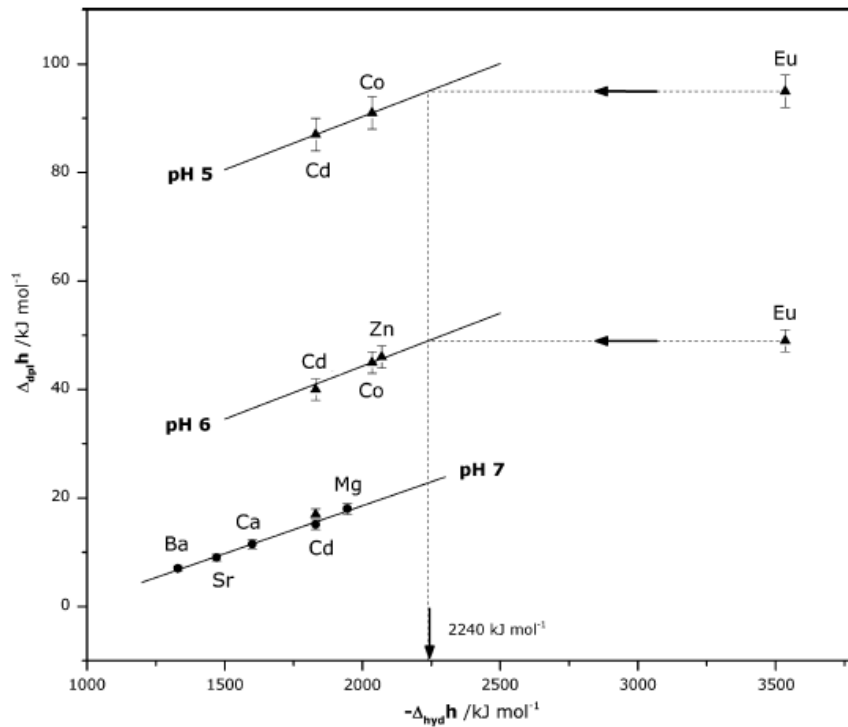


Figure 88 : Variations de l'enthalpie molaire intégrale de déplacement ( $\Delta_{\text{dpl}}h$ ) en fonction de l'enthalpie molaire de déshydratation complète ( $\Delta_{\text{hyd}}h$ ) des cations [167].

Toutes les valeurs de  $\Delta_{\text{dpl}}h$  sont positives, ce qui signifie que le déplacement accompagnant l'adsorption du cation est un processus endothermique et entropique. Le caractère endothermique prononcé du processus de déplacement dans les systèmes étudiés ici suggère que la déshydratation des cations peut être l'une des principales contributions enthalpiques à l'effet de déplacement total.



À l'exception de l'Eu(III) à pH 5 et 6, une corrélation linéaire entre les deux valeurs est clairement observée. Les trois droites résultantes sont parallèles les unes aux autres, pour un pH et un taux donné de couverture de la surface par le cation. La principale différence dans l'enthalpie de déplacement entre deux cations divalents provient alors probablement de la différence dans l'enthalpie de déshydratation du cation et la composante enthalpique due à l'interaction surface-cation semble indépendante de la spécificité chimique des cations divalents.

Dans le cas de l'étude par microcalorimétrie de la sorption du Cs<sup>+</sup> et du Sr<sup>2+</sup> sur deux résines échangeuses d'ions organique (Amberlite® IRN77 et Amberlite™ IRN9652) [168], les enthalpies molaires d'hydratation des cations pour Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup> diffèrent d'un ordre de grandeur (-280 et -1470 kJ/mol respectivement).

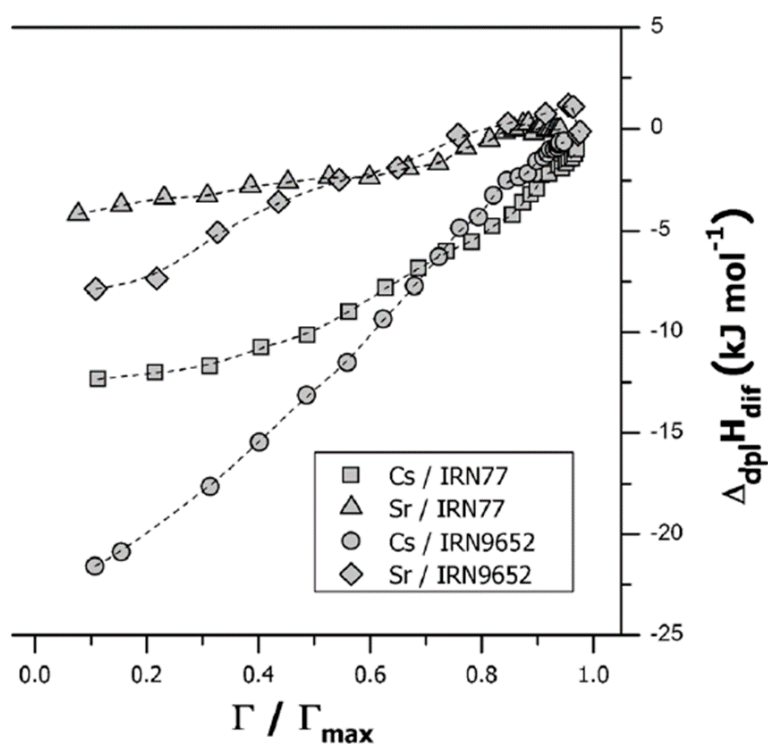


Figure 89: Enthalpie différentielle molaire de déplacement en fonction du taux de couverture de l'ion cible sur la surface [168].

Les enthalpies différentielles de déplacement prennent des valeurs négatives dans toute la gamme de taux d'échange dans le matériau (Figure 89). La sorption de Cs(I) et Sr(II) sur l'Amberlite® IRN77 et l'Amberlite™ IRN9652 est donc un phénomène exothermique, contrairement au caractère endothermique marqué de la sorption des métaux lourds sur diverses surfaces de silice [166, 167] ou de résines échangeuses de cations. Cela signifie que le processus de sorption est probablement dominé par de fortes interactions métal-résine.

Dans le cas plus spécifique de l'échange d'ions dans un sorbant minéral microporeux, une zéolithe au sodium, la zéolithes LTA-Na, a été étudiée par microcalorimétrie vis-à-vis de la sorption du  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  [169]. Les profils thermiques de dilution et d'adsorption sont établis pour chacun de ces ions et pour des systèmes à deux ions ( $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ). Bien que les variations de chaleur de dilution soient négligeables par rapport aux variations de chaleur des phénomènes de sorption, l'étude montre que la dilution est exothermique pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  contrairement à l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  pour lequel la dilution est endothermique (Figure 90-a). La sorption du  $\text{Cd}^{2+}$  et du  $\text{Ca}^{2+}$  sur la zéolithe LTA-Na se fait de façon endothermique, avec deux minimums de flux de chaleur pour  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 90-d) et un seul pour  $\text{Cd}^{2+}$  (Figure 90-c).

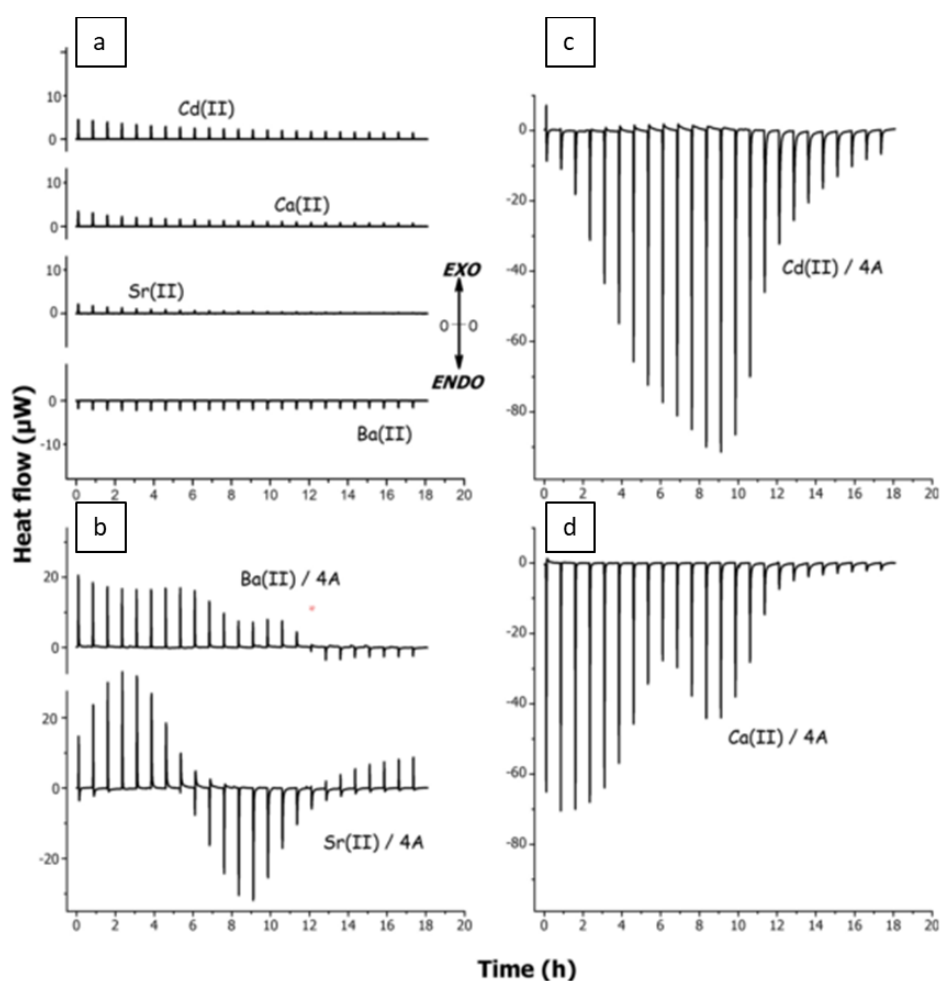


Figure 90 : a : Profils thermiques pour la dilution de solutions aqueuses de nitrate contenant Sr(II), Ca(II), Ba(II) ou Cd(II) et b,c,d : la sorption du cation sur une zéolithe LTA-Na à 298 K [169].

Lors de la sorption du  $\text{Ba}^{2+}$  sur la zéolithe LTA, le flux de chaleur montre que le phénomène est d'abord exothermique, puis faiblement endothermique. Lors de la sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  deux changements de signe du flux de chaleur sont observés (Figure 90-b). Toutes ces variations de flux de chaleur sont le résultat

de phénomène tel que l'hydratation/déshydratation complète ou partielle des ions s'échangeant et la sorption/désorption des ions sur les différents sites d'échange ioniques.

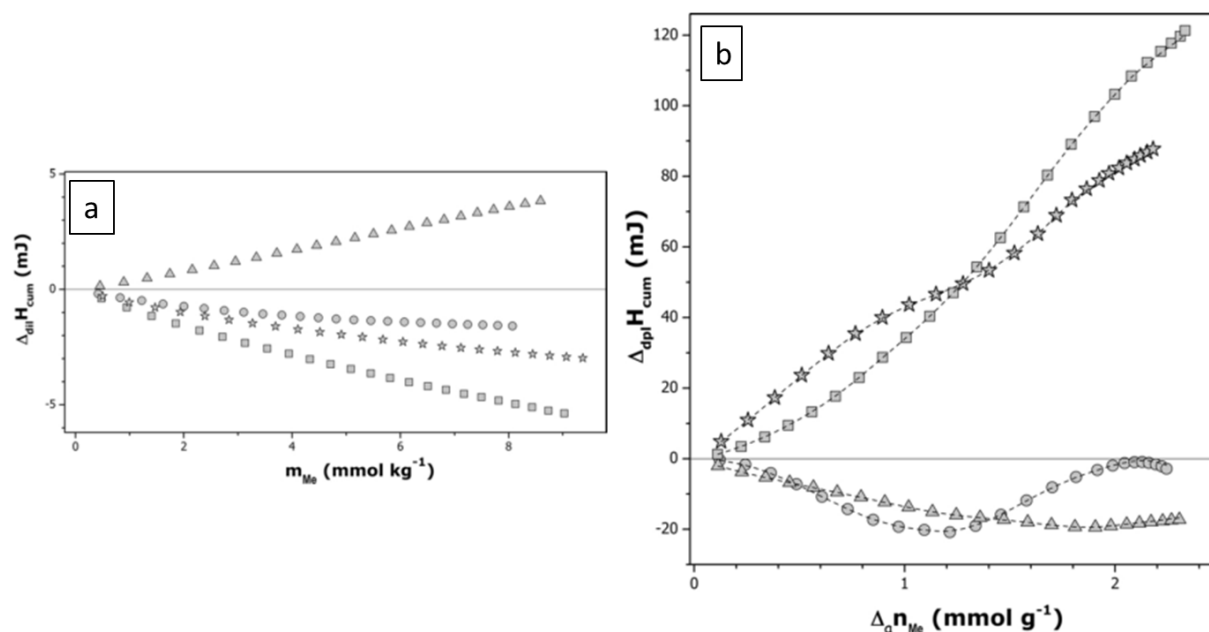


Figure 91 : a : Variations de l'enthalpie cumulée de dilution à 298 K pour des solutions aqueuses mono-cations Sr<sup>2+</sup> (cercles gris), Cd<sup>2+</sup> (carrés gris), Ba<sup>2+</sup> (triangles gris) et Ca<sup>2+</sup> (étoiles grises) ; b : Variations de l'enthalpie cumulée de déplacement de sorption du Sr<sup>2+</sup> (cercles), du Cd<sup>2+</sup> (carrés), du Ba<sup>2+</sup> (triangles) et du Ca<sup>2+</sup> (étoiles) sur la zéolithe LTA-Na à partir de solutions de nitrates mono-éléments dans l'eau à 298 K. Les lignes pointillées représentent les courbes d'enthalpie non corrigées obtenues sans soustraire l'effet de dilution [169].

Les flux thermiques et les données de sorption (Figure 90) ont été traités pour déterminer les enthalpies cumulées de déplacement ( $\Delta_{dpl}H_{cum}$ ), en fonction de la quantité sorbée à l'équilibre ( $\Delta_a n_{Me}$ ) (Figure 91-b). L'analyse des courbes de déplacement révèle des différences fondamentales des énergies de déplacement entre les systèmes étudiés. Le phénomène de déplacement est systématiquement endothermique et donc entropique avec le cadmium, comme cela a été observé précédemment avec la silice [166, 167]. Le calcium suit presque le même chemin de déplacement, bien que sa sorption donne une contribution endothermique plus importante jusqu'à environ 1,2 mmol/g. La sorption du baryum conduit à un schéma de déplacement exothermique jusqu'à 1,5 mmol/g avec un tracé de ( $\Delta_{dpl}H_{cum} = f(\Delta_a n_{Me})$ ) presque linéaire correspondant à un effet constant de l'enthalpie molaire. Un très faible effet endothermique ( $\Delta_{dpl}H_{cum} > 0$ ) est ensuite observé. Ce comportement ambivalent exothermique/endothermique est renforcé dans le cas du strontium. En effet, un minimum d'enthalpie d'environ -20 mJ est observé autour de  $\Delta_a n_{Sr} = 1.2$  mmol/g. Ces divergences dans le schéma enthalpique pour le processus de déplacement entre les quatre systèmes indiquent probablement que les cations divalents s'échangent avec les contre-ions sodium sur des sites différents de la zéolithe LTA-Na.

En résumé, les phénomènes thermiques accompagnant la sorption d'un ion sur un solide dépend de nombreux facteurs. Le caractère endothermique et/ou exothermique de la sorption va dépendre de la nature du sorbant, de la taille de l'ion sorbé, de la taille de sa sphère d'hydratation et du nombre de molécules d'eau qui la compose, du type de phénomène de sorption (physisorption, échange d'ions), de l'environnement proche du site de sorption (avancement de la sorption, recouvrement surfacique) mais aussi de paramètres tels que le pH et la force ionique. Pour des phénomènes de physisorption, les enthalpies molaires cumulées sont principalement positives. Ce phénomène endothermique est associé aux énergies de déshydratation des ions significatives, plutôt qu'aux énergies d'interaction ion/solide qui sont plus faibles et exothermiques. Les phénomènes d'échange d'ions sont quant à eux plus complexes avec des changements de signe d'enthalpie de déplacement cumulée. De plus fortes énergies d'interaction ion/solide sont suspectées et les contributions de la désorption et l'hydratation du contre-ion relargué doivent être prises en compte.

b. Principe du titrage calorimétrique et procédure expérimentale mise en place à l'ICGM

Le dispositif calorimétrique utilisé a été mis au point à l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier), il s'agit d'un microcalorimètre de type thermostat TAM III (TA WATERS) équipé de 3 nano-calorimètres et d'un calorimètre de solution dit SOLCAL (TA WATERS) permettant de suivre le flux de chaleur induit pendant l'étude des différents systèmes en fonction du temps (Figure 92). Les nano-calorimètres permettent d'effectuer des mesures de titration en mode isotherme (ITC), par incrément (pas à pas ou en continu) d'une substance dans une autre, avec enregistrement du flux de chaleur. Le bain thermostaté (huile) est maintenu à température constante durant toute l'expérience.

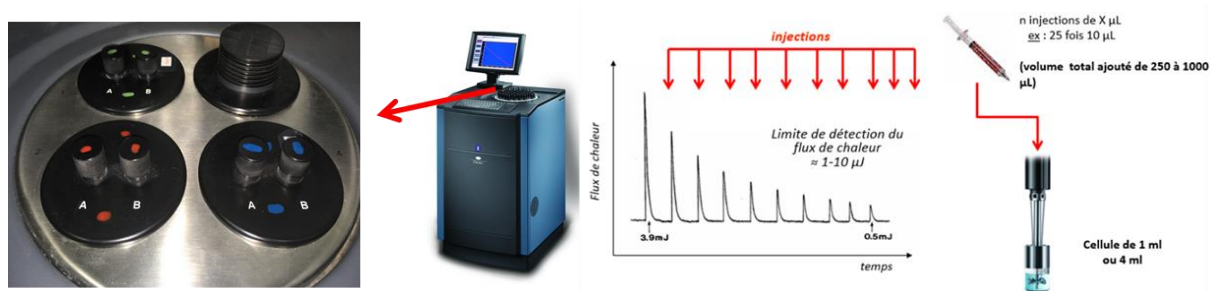


Figure 92 : Microcalorimètre de type thermostat TAM III, avec les 3 nano-calorimètres et un calorimètre de solution dit SolCal ; schéma d'un enregistrement du flux de chaleur en fonction du temps et du nombre d'injection de solution de travail.

Les 3 nano-calorimètres sont de type « jumeaux », ils comprennent :

- Une canne de référence contenant une ampoule remplie avec le milieu chimique de référence du système étudié.

- Une canne de titration contenant une ampoule de titration amovible de 1 ou 4 ml remplie du système étudié. La canne de titration est équipée d'un système d'agitation à moteur rotatif entraînant une hélice en or dans l'ampoule, d'une pompe seringue de précision pour une distribution optimale du réactif titrant, d'une seringue de titration (tailles de seringues allant de 250  $\mu$ l à 1 ml, avec des incréments allant de 10 à 30  $\mu$ l).

L'effet mesuré est la différence de flux de chaleur détectée entre les deux cannes (mode heat flow). Ce flux de chaleur obtenu par microcalorimétrie est ensuite converti en grandeurs thermodynamiques tel que  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$  (Cf. Annexe 4 pour le détail des calculs).

En calorimétrie isotherme de titration (ITC), le flux de chaleur généré ou absorbé par l'échantillon durant le processus chimique ou physique est mesuré en continu et en direct. Les mesures permettent d'évaluer la quantité de chaleur mise en jeu après calibration. En effet, afin d'éliminer la contribution au flux de chaleur de la dilution de la solution de travail dans le solvant (eau ultra-pure), une première mesure est enregistrée sans sorbant dans la solution. Le flux de chaleur ainsi obtenu est systématiquement soustrait au flux de chaleur enregistré lors des essais de titration avec échange ionique. Chaque essai est réalisé 3 fois par souci de répétabilité.

#### c. Evaluation de la méthode de titrage sur le cas d'étude

La méthode de titrage ITC a donc été appliquée aux sorbants étudiés dans cette thèse pour les échanges d'ions  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ . Dans un premier temps, les limites cinétiques de cette méthode face aux réactions chimiques ayant des cinétiques lentes ont dues être prises en compte pour ajuster les injections incrémentales de solution. Les enthalpies de déplacement cumulées des systèmes étudiées ont pu alors être déterminées, les résultats sont présentés et commentés dans la suite de ce paragraphe afin d'appuyer les théories émises dans les paragraphes précédents.

##### i. Optimisation des temps de mesure et cinétique d'échange d'ions

Un des facteurs limitant de la technique de titrage ITC est la cinétique du phénomène d'échange d'ions. En effet, après chaque injection de solution mère, il faut attendre le retour à la ligne de base (qui correspond à un flux de chaleur nul et à l'équilibre thermodynamique). Sachant que pour chaque mesure, plusieurs dizaines d'injections sont nécessaires pour atteindre la saturation du matériau, si le temps de retour à la ligne de base est trop long la méthode devient très chronophage et couteuse en temps d'analyse. La Figure 93 représente deux thermogrammes de sorption du  $\text{Sr}^{2+}$  sur le Nb25-CST-Na.1 (S), un avec un intervalle d'injection de solution mère de 45 min (en vert) et un avec un intervalle de 90 min (en violet). L'échelle des abscisses est normalisée pour faire coïncider les injections. Le flux de chaleur mesuré avec un temps d'injection de 45 min n'a pas le temps de revenir à la ligne de base jusqu'à stabilisation contrairement à celui mesuré avec un intervalle d'injection de 90 min.

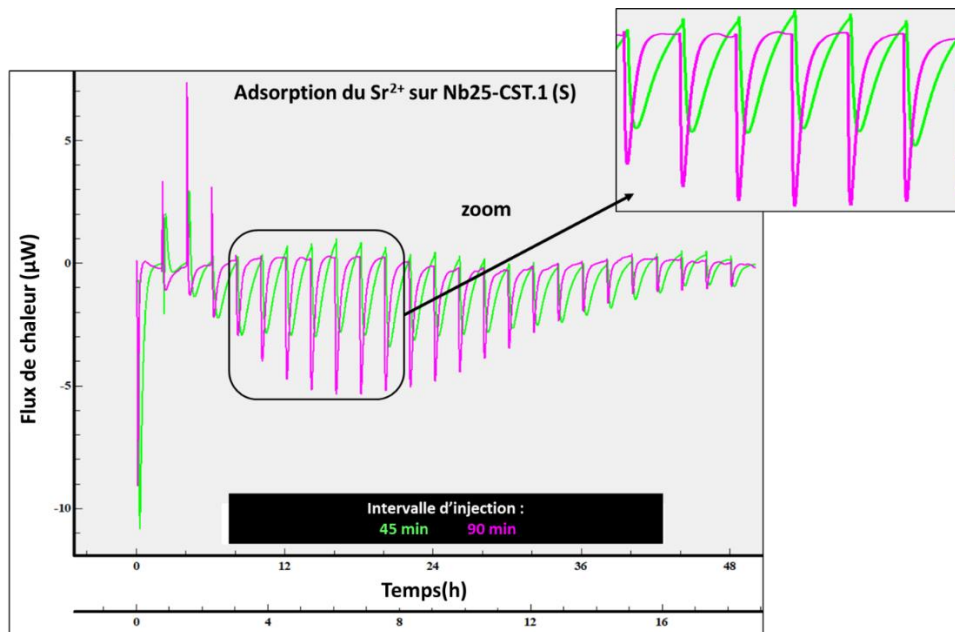


Figure 93 : Thermogrammes de sorption du  $Sr^{2+}$  sur Nb25-CST-Na.1 (S) avec un intervalle d'injection de 45 min (en vert) et de 90 min (en violet).

Seuls les sorbants dont les cinétiques d'échange d'ions sont rapides (zéolithe LTA-Na, CST-Na.2 (S) et Nb25-CST-Na.1 (S)) ont pu être caractérisés, cela exclu donc les CST microniques et hybrides. Le pas d'injection de la solution de travail a été fixé à 90 min pour l'échange  $Sr^{2+}/Na^+$  et 120 min pour l'échange  $Ca^{2+}/Na^+$ . Pour l'échange avec le  $Cs^+$ , l'intervalle a été fixé à 120 min pour la LTA-Na, 150 min pour le CST-Na.2 (S) et 180 min pour le Nb25-CST-Na.1 (S).

ii. *Evolution des enthalpies de chaleur en fonction des taux de charge dans le solide.*

La Figure 94 montre l'évolution des enthalpies et des coefficients de sélectivité pour l'échange d'ions  $Sr^{2+}/Na^+$  (en orange),  $Cs^+/Na^+$  (en bleu) et  $Ca^{2+}/Na^+$  (en vert) pour les trois sorbants étudiés. Indépendamment du sorbant caractérisé, les enthalpies de chaleur ont la même allure pour un échange d'ions donné. L'échange avec le  $Cs^+$  est exclusivement exothermique tandis que l'échange avec le  $Ca^{2+}$  est endothermique.

L'échange avec le  $Sr^{2+}$  est faiblement exothermique pour un faible taux de charge dans le solide ( $X_{\text{solide}} < 0,3$  pour la LTA-Na,  $X_{\text{solide}} < 0,1$  pour le CST-Na.2 (S) et  $X_{\text{solide}} < 0,2$  pour le Nb25-CST-Na.1 (S)), puis endothermique pour des  $X_{\text{solide}}$  plus élevés. De plus, un changement de pente s'opère pour un même taux de charge dans le solide correspondant à la chute de  $K_s(Sr/Na)$  traduisant un changement de mécanisme de sorption. Une augmentation des enthalpies est également observée avec la diminution des coefficients de sélectivité, en fonction du sorbant étudié. En effet, plus l'énergie nécessaire à l'échange ionique est élevée, plus l'échange est difficile et défavorable à la sorption.

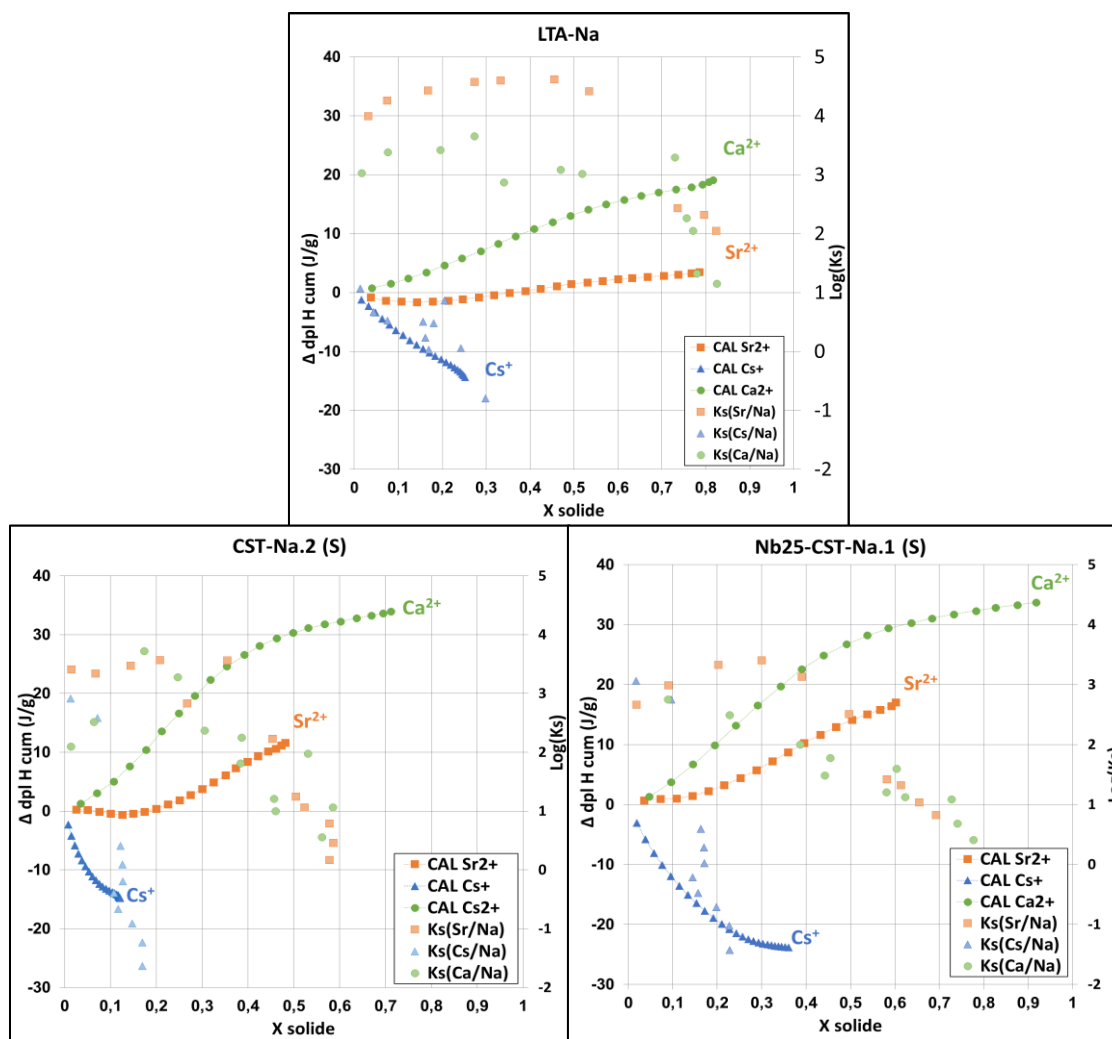


Figure 94 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées et des coefficients de sélectivité en fonction du taux de charge dans le solide pour l'échange d'ions Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (en orange), Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> (en bleu) et Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (en vert) sur la zéolithe LTA-Na (en haut), le CST-Na.2 (S) (à gauche) et le Nb25-CST-Na.1 (S) (à droite).

Pour comprendre la suite du raisonnement, il faut prendre compte les énergies d'hydratation molaires des ions de nos systèmes. Elles se classe selon l'ordre Ca<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> >> Na<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> [165].

### Cas de l'échange Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> :

Le caractère binaire (exothermique puis endothermique) observé lors de l'échange Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> traduit une compétition entre les phénomènes d'échange d'ions et de physisorption sur les sites de surface. L'échange ionique qui a principalement lieu pour des taux de charge dans le solide faibles (sorption sélective à  $X_{\text{solide}} < 0,3$  pour la LTA-Na,  $X_{\text{solide}} < 0,1$  pour le CST-Na.2 (S) et  $X_{\text{solide}} < 0,2$  pour le Nb25-CST-Na.1 (S)) va être accompagné de la déshydratation du Sr<sup>2+</sup> (endothermique) et de l'hydratation de deux Na<sup>+</sup> (exothermique). L'énergie d'hydratation molaire du Sr<sup>2+</sup> ( $\Delta_{\text{hyd}}H_{\text{Sr}} = 1470$  KJ/mol) étant plus de trois fois supérieure à celle du Na<sup>+</sup> ( $\Delta_{\text{hyd}}H_{\text{Na}} = 415$  KJ/mol), si la déshydratation de Sr<sup>2+</sup> est totale pour

rentrer dans les micropores des sorbants, les énergies d'interaction ion/solide exothermiques doivent être significatives pour engendrer une enthalpie globale nulle/négative.

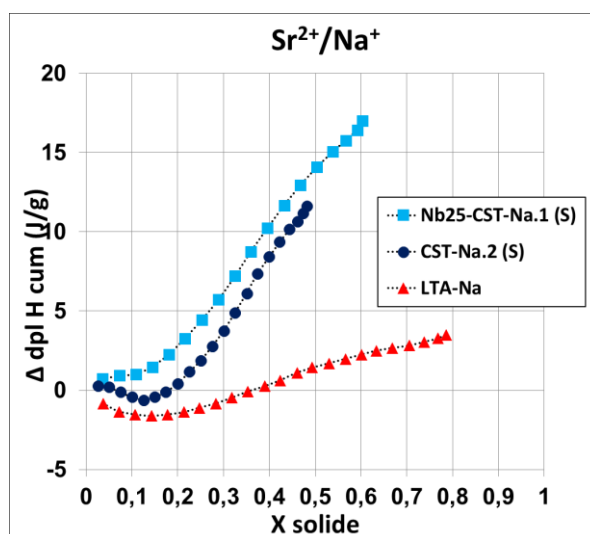


Figure 95 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique  $Sr^{2+}/Na^+$ .

Le changement de régime thermique pour des taux de charge dans le solide coïncidant avec la chute des coefficients de sélectivité confirme que la réaction passe d'une sorption sur des sites sélectifs à une sorption moins sélective sur des sites plus accessibles. Le caractère endothermique dans cette seconde phase est alors expliqué par une déshydratation du  $Sr^{2+}$  majoritaire, moins compensée par l'hydratation des ions  $Na^+$  et par des énergies interactions de physisorption plus faibles du  $Sr^{2+}$  sur les sites de surface des CST. Pour la zéolithe LTA-Na, le remplissage d'un site d'échange d'ions moins sélectif (mais plus sélectif qu'un site de physisorption) est à l'origine de ce changement de régime thermique moins marqué.

### Cas de l'échange $Cs^+/Na^+$

Les enthalpies de déplacement pour l'échange d'ions  $Cs^+/Na^+$  sont exclusivement exothermiques. Cela peut être expliqué par la faible énergie de déshydratation du  $Cs^+$  qui est relativement proche de celle du  $Na^+$ , leurs énergies d'hydratation/déshydratation se compense donc (un  $Cs^+$  sorbé pour un  $Na^+$  relargué). Le régime thermique semble donc être guidé par des énergies d'interaction ion/solide non négligeables (a priori plutôt sur des sites de physisorption). Les enthalpies plus exothermiques pour le Nb25-CST correspondent alors à des interactions plus fortes du  $Cs^+$  avec les atomes de Nb de son réseau solide que sur les atomes de Ti ou de Al, expliquant l'augmentation des capacités de sorption dans les sorbants avec l'augmentation du taux de Nb.



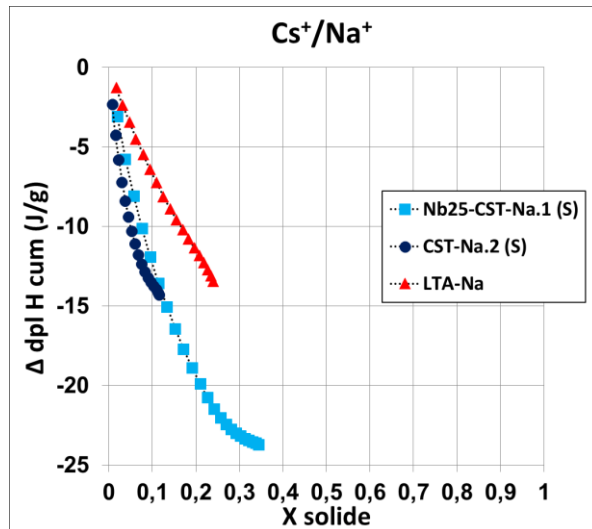


Figure 96 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>.

### Cas de l'échange Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>

Les enthalpies de déplacement pour l'échange d'ions Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> sont exclusivement endothermiques. Le régime thermique est probablement guidé par la forte déshydratation du Ca<sup>2+</sup> (endothermique) et peu compensée par l'hydratation du Na<sup>+</sup> (exothermique). Lors de l'étude des diagrammes d'échange d'ion Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>, les Ks mesurés sont relativement faibles (comparés à ceux du Sr sur les sites sélectifs) induisant des interactions ion/solide plus faibles peu coûteuses en énergie et donc une enthalpie de déplacement gouvernée par la déshydratation de Ca<sup>2+</sup>.

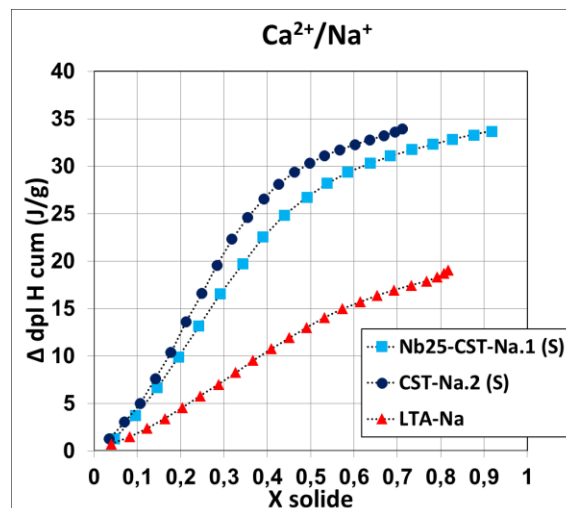


Figure 97 : Evolution des enthalpies de déplacement cumulées sur Nb25-CST-Na.1 (S), CST-Na.2 (S) et LTA-Na pour l'échange ionique Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>.

Les enthalpies supérieures pour les CST ( $K_s$  plus faibles) que pour la zéolithe LTA correspondraient alors à une plus forte déshydratation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les micropores de plus petites tailles dans les CST que dans la zéolithe et/ou à une interaction ion/solide plus forte dans la zéolithe.

#### d. Bilan

Cette nouvelle méthode, qui demande une bonne compréhension de la thermodynamique, semble prometteuse en tant que méthode complémentaire d'évaluation des sorbants minéraux microporeux. En effet, elle a pu apporter de nouvelles preuves pour appuyer les hypothèses émises via l'étude des diagrammes d'échange d'ions. Ainsi, associée aux études de coefficients de sélectivité, cette méthode peut permettre de mieux comprendre les mécanismes d'échange d'ions au sein des matériaux.

L'hydratation (complète et/ou partielle) est un phénomène exothermique dont les énergies sont classées selon l'ordre  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$  [165]. La déshydratation suit le même ordre selon une réaction endothermique. Les interactions ion/solide ont été identifiées comme des phénomènes exothermiques plus ou moins négligeables par rapport à l'hydratation/déshydratation des ions. Il a ainsi été possible de distinguer différents phénomènes thermiques et changements de régime thermique coïncidant avec le changement de coefficient de sélectivité.

Des petits décalages de taux de charge dans le solide entre les changements de régime de  $K_s$  et d'enthalpies sont liés aux conditions différentes de réalisation des diagrammes d'équilibre (force ionique fixe) et des mesures de microcalorimétrie (force ionique croissante). Un moyen d'aller plus loin dans la démarche serait également de compléter cette étude dans différentes conditions de pH, pour affiner le rôle du proton dans les mécanismes de sorption. De plus, des caractérisations plus poussées des matériaux pour localiser les cations sur leurs sites de sorption seraient nécessaires pour conclure définitivement sur les mécanismes. Enfin, la méthode de titrage devra être adaptée pour caractériser les matériaux présentant des cinétiques lentes comme les CST microporeuses pour dissocier les phénomènes d'échange d'ions de ceux liés à la physisorption de surface.



## Conclusion générale et perspectives

Il est essentiel, pour garantir une gestion durable des déchets liquides issus de l'industrie électronucléaire, de mettre au point des procédés de décontamination toujours plus efficaces. Le procédé par évaporation ainsi que le traitement chimique sont les procédés les plus répandus pour concentrer les radionucléides dans une phase solide. Cependant, l'évaporation est très énergivore et très sensible à la composition chimique de l'effluent alors que le traitement chimique est robuste mais produit une grande quantité de boues dont le conditionnement est complexe. La sorption des radionucléides sur colonnes garnies est un procédé également utilisé à l'échelle industrielle qui ne présente pas ce type d'inconvénients. En plus d'être compacts, ces procédés présentent une grande adaptabilité/sélectivité dues à la variété de sorbants disponibles.

Cette thèse s'inscrit donc dans le cadre du développement de sorbants minéraux, appliqués au traitement d'effluents aqueux radioactifs contaminés en  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{137}\text{Cs}$  (principaux cations radiotoxiques présents dans ce type d'effluents). L'objectif de cette thèse a été de mettre au point une méthode d'évaluation comparative des propriétés de sorption d'échangeurs ioniques minéraux, rapide et systématique, qui permet à la fois d'évaluer leur efficacité / leur sélectivité et d'appréhender les mécanismes de sorption associés. Les silicotitanates cristallins (CST) de structure sitinakite ont été choisis comme matériaux modèles. En effet, la littérature a montré que les CST (avec ou sans Nb dans leur structure), en plus de leurs grandes stabilités physico-chimiques, présentent des propriétés de sorption très intéressantes pour le  $\text{Sr}^{2+}$  et le  $\text{Cs}^+$ . Elles sont régies par des phénomènes physico-chimiques complexes amenant à différents mécanismes réactionnels en fonction des ions échangés, du milieu mais aussi des propriétés structurales, microstructurales et morphologiques du sorbant.

Après une optimisation des synthèses hydrothermales des CST (notamment par la maîtrise des concentrations en soude et donc de la quantité de Na dans la solution de précurseurs), des CST de structure sitinakite aux compositions variables (avec des taux de Ti substitué par du Nb allant de 0 % à 25 %) ont été obtenus. En parallèle, grâce aux conditions de synthèse (principalement le ratio molaire  $(\text{Nb}+\text{Ti})/\text{Si}$  du gel précurseur), il a été possible de faire varier la cristallinité/microstructure des CST.

### **9 CST ont été sélectionnés et leurs caractérisations physico-chimiques ont permis de distinguer 3 morphologies différentes :**

- **Les CST submicroniques** (notés (S)) présentent des tailles de particules comprises entre 10 nm et 100 nm. Ces CST ont des surfaces spécifiques élevées (allant de 110 à 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Leurs particules sont considérées comme mono-cristallites et leurs micropores semblent, en grande

partie, accessibles aux molécules de diazote. Quatre CST de cette morphologie ont été obtenus (deux avec 0 % de Nb, un avec 10 % de Nb et un avec 25 % de Nb).

- **Les CST microniques** (notés (M)) présentent des tailles de particules (cubiques) comprises entre 1  $\mu\text{m}$  à 7  $\mu\text{m}$ . Ces CST ont des surfaces spécifiques faibles ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Leurs grosses particules sont considérées comme un ensemble de cristallites interdépendantes avec en leur cœur des micropores non accessibles aux molécules de diazote. Un seul CST de cette morphologie a été obtenu (avec 10 % de Nb).
- **Les CST « hybrides »** (notés (S+M)) sont constitués d'un mélange variable de particules submicroniques et de petites particules microniques (entre 100 nm et 2  $\mu\text{m}$ ). Ces CST semblent majoritairement se comporter comme des CST microniques, particulièrement au niveau de leurs surfaces spécifiques faibles (allant de 4 à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Quatre CST de cette morphologie ont été obtenus (un avec 0 % de Nb, un avec 10 %, un avec 20 % de Nb et un avec 25 % de Nb).

**Les cinétiques, les isothermes de sorption et l'évolution des coefficients de distribution en fonction du pH ont été étudiés pour l'échange  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  :**

- Le dopage au Nb n'a pas d'effet significatif sur la cinétique des échanges d'ions avec  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$ . Par contre, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange d'ions est considérablement plus long pour un CST micronique ( $t_{\text{eq}} > 500 \text{ h}$ ) que pour un CST submicronique ( $t_{\text{eq}} \approx 1 \text{ à } 5 \text{ h}$ ). Les grandes tailles de particules et les faibles surfaces spécifiques des CST microniques rendent l'accès aux sites tunnels situés au cœur des particules, difficile voire impossible par **limitation diffusionnelle**.
- **En milieu acide**, les CST présentent un coefficient de distribution élevé pour le Cs avec une meilleure affinité pour les CST submicroniques. Un mécanisme en deux étapes, sensible à l'encombrement stérique, est envisagé (échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  puis échange  $\text{H}^+/\text{Cs}^+$ ) et pourrait être défavorable dans les longs tunnels sans défauts du CST micronique. Dans ces conditions, les CST ne sont pas sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  (compétition entre la sorption de  $\text{H}^+$  et de  $\text{Sr}^{2+}$ ).
- **A pH basique**, le coefficient de distribution vis-à-vis du  $\text{Cs}^+$  diminue légèrement et le CST dopé au Nb semble avoir une affinité légèrement supérieure pour le  $\text{Cs}^+$ . Les CST deviennent alors sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$ . Dans ces conditions, le CST sans Nb présente des coefficients de distribution pour le  $\text{Sr}^{2+}$  supérieurs au CST dopé qui peut être due à la déformation de la maille cristalline lors de la substitution du  $\text{Ti}^{4+}$  par le  $\text{Nb}^{5+}$  et/ou à un effet électrostatique dû à l'excès de charge apporté par le  $\text{Nb}^{5+}$  peu compatible avec le caractère bivalent de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$ . Le CST micronique présente également une meilleure affinité pour le  $\text{Sr}^{2+}$  que les CST submicroniques. La

cristallinité des CST microniques (limitant ainsi les défauts de structures) permet probablement une meilleure sélectivité par tamisage moléculaire.

**Les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  ont été étudiés et les coefficients de sélectivité correspondant ont été calculés et comparés afin de comprendre les mécanismes et mettre en place une nouvelle méthodologie de comparaison des sorbants :**

A pH basique modéré (pH = 7 -9), les capacités de sorption dépendent de la microstructure et de la composition des sorbants, elles suivent tout de même globalement l'ordre suivant :  $Q(\text{Ca}^{2+}) > Q(\text{Sr}^{2+}) > Q(\text{Cs}^+)$ . L'ordre de sélectivité suivant a également pu être déterminé pour l'ensemble des CST :  $\log(K_s(\text{Sr}/\text{Na})) \approx 3,5 \text{ à } 6,5 > \log(K_s(\text{Ca}/\text{Na})) \approx 2 \text{ à } 4,5 > \log(K_s(\text{Cs}/\text{Na})) \approx 1 \text{ à } 3$ . En parallèle, les quantités d'ions sorbées ( $\text{H}^+$  ;  $\text{Sr}^{2+}$  ;  $\text{Cs}^+$ ) et relarguées ( $\text{Na}^+$ ) ont été mesurées en fonction du pH et de la concentration initiale en  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cs}^+$  afin de proposer certains mécanismes d'échange d'ions. L'étude spécifique des interactions de surface entre les cations et le réseau solide par microcalorimétrie a permis d'appuyer les hypothèses émises sur les mécanismes.

- **Les CST sont des échangeurs d'ions sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  à pH compris entre 7 et 12.** La compétition avec le proton diminue leur efficacité (capacité et sélectivité) à pH acide. A pH acide modéré un mécanisme en deux étapes (une étape d'hydrolyse suivie d'un échange d'ions avec un proton), de sorption de surface peu sélective du  $\text{Sr}^{2+}$ , a pu être mis en évidence. A pH basique deux sites de sorption interviennent. **Dans les sites tunnels, l'échange d'ions  $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$  se produit de manière très sélective.** Ces sites sont d'autant plus sélectifs du  $\text{Sr}^{2+}$  que les matériaux sont bien cristallisés (avec des tailles de cristallites élevées (60 à 80 nm)) et composés de particules microniques. En parallèle, l'accessibilité de ces sites décroît avec ces mêmes caractéristiques, ce qui a pour effet de diminuer la capacité de sorption sur les sites tunnel. L'effet du dopage au Nb est encore mal compris vis-à-vis de la sorption dans les sites tunnel et les différences observées sont de l'ordre de l'incertitude de mesure. **Sur les sites de surface, la physisorption peu sélective du  $\text{Sr}^{2+}$  (échange avec les  $\text{H}^+$  de surface) a lieu sur deux groupements fonctionnels  $\text{Ti-O}^-$  voisins.** Ce mécanisme augmente avec la surface spécifique externe des CST induisant une augmentation de la capacité de sorption au détriment de leur sélectivité. Une légère augmentation de la physisorption a été observée avec le dopage au Nb.
- **Les CST sont des échangeurs d'ions sélectifs du  $\text{Cs}^+$  à pH acide, compris entre 2 et 7.** Un mécanisme d'échange d'ions en deux étapes a été mis en évidence, avec **les  $\text{H}^+$  en solution qui s'échangent d'abord avec les  $\text{Na}^+$  de la maille cristalline, suivi de l'échange entre les**

**Cs<sup>+</sup> et les H<sup>+</sup>**. L'échange direct entre le Cs<sup>+</sup> et le Na<sup>+</sup> ne semble pas possible à cause de la taille importante de l'ion Cs<sup>+</sup> et à l'encombrement des tunnels en présence de Na<sup>+</sup>. L'absence de protons en milieu basique rend donc les CST peu sélectifs de l'ion Cs<sup>+</sup>. La physisorption du Cs<sup>+</sup> sur des sites Ti-O<sup>-</sup> surfaciques peut cependant se produire de façon analogue à la physisorption du Sr<sup>2+</sup>.

- **La sorption du Ca<sup>2+</sup> a seulement été étudié à pH libre.** Quel que soient les CST, les capacités de sorption sont élevées (70 à 80 % de leurs CEC) et les coefficients de sélectivité sont relativement faibles. La taille de l'ion Ca<sup>2+</sup> lui permet de s'échanger facilement avec le Na<sup>+</sup> de la maille cristalline **sans limitation diffusionnelle, dans les tunnels mais également sur les sites de structure.**

Cette méthode a ensuite été appliquée sur un autre matériau de référence (la zéolithe LTA-Na) puis les résultats ont été comparés à ceux des CST, permettant ainsi de définir dans quelles conditions de milieu un sorbant est préférable à un autre. Les sélectivités Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> et les cinétiques sont favorables à l'utilisation de zéolithe LTA en milieu salin, en absence de Ca<sup>2+</sup>. Les sélectivités Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, en présence de concentrations significatives en Ca<sup>2+</sup>, sont favorables à la mise en œuvre de CST microniques sans Nb mais les cinétiques de sorption lentes sont limitantes pour une utilisation en colonne. Les sélectivités Sr<sup>2+</sup>/Cs<sup>+</sup> sont favorables à l'utilisation de CST submicroniques, au Nb, pour la sorption simultanée des deux radioéléments.

Ainsi cette méthodologie simplifiée mettant en œuvre les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions peut être appliquée selon deux cas de figures :

- Le premier, du point de vue de la recherche fondamentale, pour comprendre les interactions ions/solide, pour identifier les différents sites de sorption et pour proposer des mécanismes d'échange d'ions. L'étude des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions est une méthode simple, qui couplée aux suivis des quantités d'ion sorbé et relargué en fonction du pH (et éventuellement à de la microcalorimétrie) donne de très bons résultats. De plus cette méthode est accessible simplement, à coût réduit et sans l'intervention de méthodes d'analyses lourdes (rayonnement synchrotron, affinement Rietveld, affinement PDF, etc...).
- Le second, du point de vue de l'industriel, pour comparer simplement des matériaux entre eux et pour définir leurs domaines d'application (en fonction du pH et de la salinité de l'effluent). Et cela simplement à l'aide des diagrammes d'équilibre d'échange d'ion et des ratios de K<sub>s</sub>. Dans notre cas, avec simplement trois diagrammes par matériaux, il est possible de comparer l'efficacité de ces trois matériaux (LTA-Na, CST-Na et Nb10-CST-Na)

dans un large gamme d'effluent modèles (variation des concentrations en ions  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  possible)

**Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'échange d'ions et de physisorption de surface, et avancer vers l'implémentation de ces matériaux dans un procédé en colonne industriel, des études complémentaires seraient nécessaires :**

- Le caractère irréversible (ou partiellement réversible) de l'échange ionique dans les CST mériterait d'être étudié plus précisément à travers l'étude des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions pour la désorption et de comparer les coefficients de distribution de sorption et de désorption. Dans le cas d'un échange complètement réversible les diagrammes d'équilibre d'échange d'ions de désorption devraient suivre ceux de sorption et les  $K_d$  en sorption et en désorption devraient également être identiques.
- La caractérisation poussée des matériaux par MET haute résolution, DRX avec affinement Rietveld, SANS, EXAFs... afin de localiser précisément les cations dans le réseau solide en fonction du taux de charge dans le matériau (lors de la sorption et de la désorption) confirmerait les mécanismes proposés.
- Les phénomènes d'hydrolyse et de dissolution des CST en milieu aqueux, et de stabilisation du réseau solide en présence de taux de charge élevés en Sr, sont très complexes et mériteraient une étude spécifique plus détaillée. Il serait également intéressant d'obtenir des informations complémentaires sur les sélectivités vis-à-vis de  $\text{H}^+$  pour envisager l'implémentation de ces données dans un modèle, qui permettrait de calculer les  $K_d$  pour un sorbant donné, dans un milieu salin donné.
- L'étude des diagrammes d'équilibre Sr/Ca et Cs/Ca à partir d'adsorbants saturés en  $\text{Ca}^{2+}$  permettrait également de mieux déterminer les coefficients de sélectivité de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  vis-à-vis du  $\text{Ca}^{2+}$  pour l'implémentation d'un modèle.
- Enfin, la synthèse et la mise en forme de ces matériaux (CST en particulier) afin d'en optimiser la microstructure et la cristallinité pour atteindre des sélectivités élevées sans limitations diffusionnelles (CST bien cristallisés, tailles de particules faibles, accessibilité des sites actifs) devront être maîtrisées de manière fine et reproductible.







## Références

1. EDF. *Le nucléaire en chiffres*. 2020 [cited 2020; Available from: <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>.
2. Swissnuclear. *Le cycle du combustible*. [cited 2021; Available from: <https://www.kernenergie.ch/fr/cycle-du-combustible-content---1--1088.html>.
3. Bonin, B., *Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire: Le conditionnement des déchets nucléaires*. CEA Saclay, 2008.
4. Bonin, B., *Nuclear Waste Management*. International School Nuclear Engineering, INSTN, CEA Marcoule, 2013.
5. Sefn. *Le nucléaire et l'environnement* [cited 2021; Available from: [www.sfen.org/Les-rejets-radioactifs-des](http://www.sfen.org/Les-rejets-radioactifs-des).
6. Vincent, P., *Étude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés*. 2008.
7. Lehto, J., et al., *Mechanism of caesium ion exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates(II)*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1990(3): p. 1007-1011.
8. Rahman, R.O.A., H.A. Ibrahim, and Y.-T. Hung, *Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review*. Water, 2011. **3**(2).
9. Delchet, C., *Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Application au Césium*, in *Sciences Chimiques - Chimie et Physicochimie des Matériaux*. 2013: Université de Montpellier II.
10. Flouret, J., et al., *Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes*. Chemical Engineering Science, 2012. **77**: p. 176-183.
11. Pacary, V., *Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : De la modélisation à la conception de nouveaux procédés*, in *Génie des Procédés et des Produits*. 2008, Institut National Polytechnique de Lorraine.
12. Cabaud, C., *Sorption et transport réactif d'ions dans des monolithes de silice fonctionnalisés aux hexacyanoferrates pour le traitement d'effluents radioactifs*. 2019, Université PSL, MINES ParisTech.
13. Sherman, J.D., *Ion exchange separations with molecular sieve zeolites*, in *Zeolites: Science and Technology*. 1983, Springer. p. 583-623.
14. Loos-Neskovic, C., *The treatment of radioactive liquid wastes and the problems connected with the long term storage of radioelements*, in *Mineral Processing and the Environment*. 1998, Springer. p. 143-164.
15. Lehto, J., et al., *Removal of Radionuclides from Fukushima Daiichi Waste Effluents*. Separation & Purification Reviews, 2019. **48**(2): p. 122-142.
16. Collins, E.D., et al., *Evaluation of zeolite mixtures for decontaminating high-activity-level water at the Three Mile Island Unit 2 Nuclear Power Station*, in *Conference: IAEA Technical Committee meeting on inorganic ion exchangers and absorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle, Vienna, Austria, 12-15 Jun 1984; Other Information: Portions are illegible in microfiche products*. 1984: United States. p. Medium: ED; Size: Pages: 20.
17. Howden, M., *Radioactive Effluent Treatment Plant—Sellafield Reprocessing Factory*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Power and Process Engineering, 1987. **201**(1): p. 1-15.
18. Halevi, O., et al., *Nuclear wastewater decontamination by 3D-Printed hierarchical zeolite monoliths*. RSC Advances, 2020. **10**(10): p. 5766-5776.
19. Dyer, A., et al., *The use of columns of the zeolite clinoptilolite in the remediation of aqueous nuclear waste streams*. J Radioanal Nucl Chem, 2018. **318**(3): p. 2473-2491.

20. Tsukada, T., et al., *Early construction and operation of highly contaminated water treatment system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (I) – Ion exchange properties of KURION herschelite in simulating contaminated water*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2014. **51**(7-8): p. 886-893.
21. Michel, C., *Cs-selective mineral adsorbents in columns : physico-chemical properties and modeling*. 2015, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
22. (TEPCH), T.E.P.C.H., *Situation of Storage and Treatment of Accumulated Water including Highly Concentrated Radioactive Materials at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (332nd Release) 2017*.
23. Braun J, B.T., *Fukushima Daiichi emergency water treatment*. Nucl. Plant J., 2012: p. 36-37.
24. Boyd Ge Fau - Adamson, A.W., L.S. Adamson Aw Fau - Myers, Jr., and L.S. Myers, Jr., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics*. (0002-7863 (Print)).
25. Colella, C., *Ion exchange equilibria in zeolite minerals*. Mineralium Deposita, 1996. **31**(6): p. 554-562.
26. Helgeson, H.C., *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. American Journal of Science, 1969. **267**(7): p. 729.
27. Manning, D., *C.M. Bethke Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling Second Edition, 2007, Cambridge University Press, Cambridge, UK. 564pp., Price £45, ISBN 978 0 521 87554 7*. Mineralogical Magazine, 2018. **72**(4): p. 998-999.
28. Gaines, G.L. and H.C. Thomas, *Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption*. The Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(4): p. 714-718.
29. Vanselow, A.P., *Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites soil colloids and zeolites*. Soil Science. **33**: p. 95-113.
30. Gressier, F., *Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression*. 2008, Nationale Supérieure des Mines de Paris.
31. Mabrouk, A., *Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les réacteurs à eau sous pression : Application et validation d'un modèle dédié*. 2012, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
32. Figueiredo, B.R., et al., *Inorganic Ion Exchangers for Cesium Removal from Radioactive Wastewater*. Separation & Purification Reviews, 2017. **47**(4): p. 306-336.
33. Mon, J., et al., *Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1-3): p. 277-286.
34. Wang, S. and Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 11-24.
35. Elizondo, N.V., E. Ballesteros, and B.I. Kharisov, *Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites*. Applied Radiation and Isotopes, 2000. **52**(1): p. 27-30.
36. Mimura, H. and K. Akiba, *Adsorption Behavior of Cesium and Strontium on Synthetic Zeolite P*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1993. **30**(5): p. 436-443.
37. El-Kamash, A.M., *Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs+ and Sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations*. J Hazard Mater, 2008. **151**(2-3): p. 432-45.
38. Liguori, B., et al., *Entrapping of Cs and Sr in heat-treated zeolite matrices*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **435**(1-3): p. 196-201.
39. Mimura, H., T. Kobayashi, and K. Akiba, *Chromatographic Separation of Strontium and Cesium with Mixed Zeolite, Column*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1995. **32**(1): p. 60-67.
40. Borai, E.H., et al., *Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals*. J Hazard Mater, 2009. **172**(1): p. 416-22.
41. Sylvester, P., A. Clearfield, and R.J. Diaz, *Pillared Montmorillonites: Cesium-Selective Ion-Exchange Materials*. Separation Science and Technology, 1999. **34**(12): p. 2293-2305.

42. K., M.J., *Fundamentals of Soil Behavior*. 3 ed. 1967.
43. Komarneni, S. and R. Roy, *Use of  $\gamma$ -zirconium phosphate for Cs removal from radioactive waste*. Nature, 1982. **299**(5885): p. 707-708.
44. Suzuki, N., et al., *The ion-exchange property of some layered inorganic materials with potassium ion, rubidium ion and cesium ion, and selective cesium ion-exchange of synthetic mica*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2000. **73**(11): p. 2599-2603.
45. Yakubovich, O.V., V.V. Kireev, and O.K. Mel'nikov, *Refinement of crystal structure of a Ge-analogue of natasite  $\text{Na}_2\{\text{TiGeO}_4\}$  and prediction of new phases with anionic  $\{\text{MTO}_5\}$  radicals*. Crystallography Reports, 2000. **45**(4): p. 578-584.
46. Clearfield, A. and J. Lehto, *Preparation, structure, and ion-exchange properties of  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1988. **73**(1): p. 98-106.
47. Yates, S.F. and P. Sylvester, *Sodium Nonatitanate: A Highly Selective Inorganic Ion Exchanger for Strontium*. Separation Science and Technology, 2001. **36**(5-6): p. 867-883.
48. Lehto, J., R. Harjula, and A.-M. Girard, *The equilibrium of strontium ion exchange on sodium titanate,  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$* . Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1989(1): p. 101-103.
49. Filipowicz, B., et al., *Adsorption of  $(^{137}\text{Cs})$  on titanate nanostructures*. J Radioanal Nucl Chem, 2014. **301**(3): p. 889-895.
50. Kasap, S., S. Piskin, and H. Tel, *Titanate nanotubes: preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution*. Radiochimica Acta, 2012. **100**(12): p. 925-929.
51. Yang, D., et al., *Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(45): p. 10594-8.
52. Popa, K. and C.C. Pavel, *Radioactive wastewaters purification using titanosilicates materials: State of the art and perspectives*. Desalination, 2012. **293**: p. 78-86.
53. Al-Attar, L., A. Dyer, and R. Blackburn, *Uptake of Uranium on ETS-10 Microporous Titanosilicate*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000. **246**(2): p. 451-455.
54. Pavel, C., et al., *The sorption of some radiocations on microporous titanosilicate ETS-10*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003. **258**(2): p. 243-248.
55. Popa, K., et al., *Purification of waste waters containing  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $^{115}\text{mCd}^{2+}$  and  $^{203}\text{Hg}^{2+}$  radioactive ions by ETS-4 titanosilicate*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2006. **269**(1): p. 155-160.
56. Noh, Y.D., S. Komarneni, and K.J.D. Mackenzie, *Titanosilicates: Giant exchange capacity and selectivity for Sr and Ba*. Separation and Purification Technology, 2012. **95**: p. 222-226.
57. Döbelin, N. and T. Armbruster, *Microporous titanosilicate AM-2: Ion-exchange and thermal stability*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **99**(3): p. 279-287.
58. Al-Attar, L., A. Dyer, and R. Harjula, *Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(12): p. 2963.
59. Ali, I., *Synthesis and sorption behavior of semicrystalline sodium titanate as a new cation exchanger*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004. **260**(1): p. 149-157.
60. El-Naggar, I.M., et al., *Synthesis and Sorption Behaviour of Some Radioactive Nuclides on Sodium Titanate as Cation Exchanger*. Adsorption, 2002. **8**(3): p. 225-234.
61. Ali, I., *Synthesis and sorption properties of new synthesized rare-earth-doped sodium titanate*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010. **285**(2): p. 263-270.
62. Lehto, J. and A. Clearfield, *The ion exchange of strontium on sodium titanate  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$* . Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 1987. **118**(1): p. 1-13.
63. Clearfield, A., *INORGANIC ION EXCHANGERS, PAST, PRESENT, AND FUTURE*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2000. **18**(4): p. 655-678.
64. Pérez-Carvajal, J., et al., *Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications*. Applied Clay Science, 2012. **56**: p. 30-35.

65. Dadachov, M.S., et al., *Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4)  $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]\cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$* . Chemical Communications, 1997(24): p. 2371-2372.
66. Lin, Z., et al., *Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(36): p. 7114-7120.
67. Cadoni, M. and G. Ferraris, *Penkvilksite-2O:  $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallogr C, 2008. **64**(Pt 11): p. i87-i90.
68. Thorogood, G.J., et al., *Structure and Phase Transformations in the Titanosilicate, Sitinakite. The Importance of Water*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(14): p. 4222-4231.
69. Du, H., et al., *Synthesis and characterization of titanium silicate molecular sieves with zorite-type structure*. Microporous Materials, 1996. **7**(2): p. 73-80.
70. Philippou, A. and M.W. Anderson, *Structural investigation of ETS-4*. Zeolites, 1996. **16**(2): p. 98-107.
71. Valtchev, V., et al., *Comparison of physicochemical properties of zorite and ETS-4*. Materials Research Bulletin, 1996. **31**(2): p. 163-169.
72. Kuznicki, S.M., *Large-pors crystalline titanium molecular sieve zeolites*. U. S. Patent, 1989.
73. Pinto, M.L., et al., *Microporous titanosilicates  $\text{Cu}(2+)$ - and  $\text{Co}(2+)$ -ETS-4 for storage and slow release of therapeutic nitric oxide*. J Mater Chem B, 2014. **2**(2): p. 224-230.
74. Dyer, A., et al., *Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides*. Chemistry of materials, 2000. **12**(12): p. 3798-3804.
75. İnan, S. and Y. Altaş, *Preparation of zirconium–manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr–Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(3): p. 1263-1271.
76. Yakout, S.M. and H.S. Hassan, *Adsorption characteristics of sol gel-derived zirconia for cesium ions from aqueous solutions*. Molecules, 2014. **19**(7): p. 9160-72.
77. Brynych, V., et al. *Sorption of Cs (I), Sr (II) and Eu (III) on modified nickel oxide*. in Nanocon 2014 conference proceedings. <http://nanocon2014.tanger.cz/files/proceedings/20/reports/3335.pdf>. Accessed. 2017.
78. Alby, D., et al., *Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity-A review*. J Hazard Mater, 2018. **344**: p. 511-530.
79. Sarina, S., et al., *Separate or Simultaneous Removal of Radioactive Cations and Anions from Water by Layered Sodium Vanadate-Based Sorbents*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(16): p. 4788-4795.
80. Amphlett, C.B., et al., *Synthetic inorganic ion-exchange materials—IV: Equilibrium studies with monovalent cations and zirconium phosphate*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(2): p. 297-304.
81. Aoyama, M., et al., *Low level  $^{137}\text{Cs}$  measurements in deep seawater samples*. Applied Radiation and Isotopes, 2000. **53**(1): p. 159-162.
82. Buchwald, H. and W. Thistlethwaite, *Some cation exchange properties of ammonium 12-molybdophosphate*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1958. **5**(4): p. 341-343.
83. Park, Y., et al., *Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN)*. Chemical Engineering Journal, 2010. **162**(2): p. 685-695.
84. Sebesta, F., et al., *Evaluation of polyacrylonitrile (PAN) as a binding polymer for absorbers used to treat liquid radioactive wastes*. 1995, Sandia National Labs.
85. Nilchi, A., et al., *Evaluation of AMP–PAN composite for adsorption of  $\text{Cs}^+$  ions from aqueous solution using batch and fixed bed operations*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011. **292**(2): p. 609-617.
86. Miller, C.J., A.L. Olson, and C.K. Johnson, *Cesium absorption from acidic solutions using ammonium molybdophosphate on a polyacrylonitrile support (AMP-PAN)*. Separation science and technology, 1997. **32**(1-4): p. 37-50.

87. Tabatabaeefar, A., A.R. Keshtkar, and M.A. Moosavian, *Preparation and characterization of a novel electrospun ammonium molybdophosphate/polyacrylonitrile nanofiber adsorbent for cesium removal*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015. **305**(2): p. 653-664.
88. Park, Y., W.S. Shin, and S.-J. Choi, *Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): An efficient ion exchanger for cesium ion*. Chemical Engineering Journal, 2013. **220**: p. 204-213.
89. Suez. *Fonctionnement des procédés d'oxydation avancée*. 2021 [cited 2021; Available from: <https://www.suezwatertechnologies.fr/products/disinfection-oxidation/aop-systems>].
90. Munthali, M.W., et al., *Cs+ and Sr2+ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2018. **3**(3): p. 245-250.
91. Staunton, S. and M. Roubaud, *Adsorption of 137Cs on Montmorillonite and Illite: Effect of Charge Compensating Cation, Ionic Strength, Concentration of Cs, K and Fulvic Acid*. Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(2): p. 251-260.
92. Bellenger, J.P. and S. Staunton, *Adsorption and desorption of 85Sr and 137Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings*. J Environ Radioact, 2008. **99**(5): p. 831-40.
93. Amesh, P., et al., *Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate*. Separation and Purification Technology, 2020. **238**: p. 116393.
94. Chen, Z., et al., *Preparation of silica-based titanate adsorbents and application for strontium removal from radioactive contaminated wastewater*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015. **307**(2): p. 931-940.
95. Décaillon, J.-G., *Synthèse et étude d'échangeurs d'ions inorganiques en vue de la dépollution en césium et strontium d'effluents radioactifs*. 2000, Institut Polytechniques de l'Université de Nantes.
96. Möller, T., R. Harjula, and J. Lehto, *Ion exchange of 85Sr, 134Cs and 57Co in sodium titanate and the effect of crystallinity on selectivity*. Separation and Purification Technology, 2002. **28**(1): p. 13-23.
97. Chitra, S., et al., *Optimization of Nb-substitution and Cs+/Sr2+ ion exchange in crystalline silicotitanates (CST)*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013. **295**(1): p. 607-613.
98. Harjula, R., et al., *Removal of Radioactive Cesium from Nuclear Waste Solutions with the Transition Metal Hexacyanoferrate Ion Exchanger CsTreat*. Nuclear Science and Engineering, 2001. **137**(2): p. 206-214.
99. Ramaswamy, M., *SORPTION OF CESIUM BY HEXACYANOFERRATE COMPOSITES FROM NEUTRAL AND ACIDIC MEDIA*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1997. **15**(6): p. 1119-1131.
100. Ramaswamy, M., *SYNTHESIS, SORPTION AND KINETIC CHARACTERISTICS OF SILICA-HEXACYANOFERRATE COMPOSITES*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999. **17**(6): p. 1603-1618.
101. Sangvanich, T., et al., *Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica*. J Hazard Mater, 2010. **182**(1-3): p. 225-31.
102. Mimura, H., et al., *Selective Removal of Cesium from Sodium Nitrate Solutions by Potassium Nickel Hexacyanoferrate-Loaded Chabazites*. Separation Science and Technology, 1999. **34**(1): p. 17-28.
103. Mimura, H., J. Lehto, and R. Harjula, *Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II)s*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1997. **34**(5): p. 484-489.
104. Mimura, H., et al., *SELECTIVE REMOVAL OF CESIUM FROM HIGHLY CONCENTRATED SODIUM NITRATE NEUTRAL SOLUTIONS BY POTASSIUM NICKEL HEXACYANOFERRATE(II)-LOADED SILICA GELS*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999. **17**(2): p. 403-417.
105. Zhang, L., et al., *Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonate*. Chemical Engineering Journal, 2016. **285**: p. 679-689.

106. Möller, T., A. Clearfield, and R. Harjula, *Preparation of hydrous mixed metal oxides of Sb, Nb, Si, Ti and W with a pyrochlore structure and exchange of radioactive cesium and strontium ions into the materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **54**(1): p. 187-199.
107. A. Hertz, Y.B., A. Leybros, J. Mascarade, M. Dunand, V. Fremy, P. Venditti, A. Grandjean, *Développement d'adsorbants minéraux pour le traitement d'effluents aqueux contaminés Mise en œuvre d'une approche pluridisciplinaire et multi-échelle*, in *Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2021*. 2021.
108. Fortum. *Highly selective ion exchange materials: CsTreat, SrTreat and CoTreat*. 2021; Available from: <https://www.fortum.com/products-and-services/power-plant-services/nuclear-services/decommissioning-and-waste-treatment/highly-selective-ion-exchange-materials-cstreat-srtreat-and-cotreat>.
109. Harjula, R., et al., *Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger—process development*. Nuclear technology, 1994. **107**(3): p. 272-278.
110. Tusa, E.H., et al., *Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger—process realization and test run*. Nuclear technology, 1994. **107**(3): p. 279-284.
111. McLean, N. *Disposal of bulk sodium coolant from the prototype fast reactor at the UKAEA Dounreay site, Scotland*. in *The 10 th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, September 4-8*. 2005.
112. Sharygin, L., et al., *A Granular Inorganic Cation-Exchanger Selective to Cesium*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2007. **44**(5): p. 767-773.
113. Sharygin, L., et al., *Sorption purification of liquid radioactive wastes from nuclear power plants*. Atomic Energy, 1997. **83**(1): p. 493-499.
114. Grandjean, A., et al., *Comparing hexacyanoferrate loaded onto silica, silicotitanate and chabazite sorbents for Cs extraction with a continuous-flow fixed-bed setup: Methods and pitfalls*. Process Safety and Environmental Protection, 2020. **134**: p. 371-380.
115. IZA-SC. *Database of Zeolite Structures*. 2017 [cited 2020; Available from: [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)].
116. Baacke, M. and A. Kiss, *Zeolites*. In *Ion Exchangers*. 1991, Berlin, Germany: de Gruyter.
117. Kwon, S., et al., *Relationship between zeolite structure and capture capability for radioactive cesium and strontium*. J Hazard Mater, 2021. **408**: p. 124419.
118. Wafting, T.C. and L.V.C. Rees, *Ion exchange in zeolite EU-1: Part 1. The effect of Si/Al ratio*. Zeolites, 1994. **14**(8): p. 687-692.
119. Sylvester, P., T. Moller, and T.W. Adams, *Improved separation methods for the recovery of (82)Sr from irradiated targets*. Appl Radiat Isot, 2006. **64**(4): p. 422-30.
120. Lehto, J., et al., *Separation of radioactive strontium from alkaline nuclear waste solutions with the highly effective ion exchanger SrTreat*. Nuclear Technology, 1999. **127**(1): p. 81-87.
121. Lehto, J. and R. Harjula, *Selective separation of radionuclides from nuclear waste solutions with inorganic ion exchangers*. Radiochimica Acta, 1999. **86**(1-2): p. 65-70.
122. Tusa, E., R. Harjula, and J. Lehto, *Use of novel highly selective ion exchange media for minimizing the waste arising from different NPP and other liquids*. 2003, Fortum Nuclear Services Ltd., Fortum (FI); Helsinki University (FI).
123. Nyman, M.D., T.M. Nenoff, and T.J. Headley, *Characterization of UOP IONSIV IE-911*. 2001, Sandia National Labs.
124. Clearfield, A., L.N. Bortun, and A.I. Bortun, *Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate M2Ti2O3SiO4·nH2O (M=H, Na)*. Reactive and Functional Polymers, 2000. **43**(1): p. 85-95.
125. Holmquist, A. *Engineered media for removal of fission products from aqueous streams*. in *WM2014 Conference Proceedings, Phoenix, Arizona, USA*. 2014.
126. Luca, V., et al., *Nb-substitution and Cs+ ion-exchange in the titanosilicate sitinakite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **55**(1): p. 1-13.
127. Tripathi, A., et al., *Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **175**(1): p. 72-83.



128. Tripathi, A., et al., *Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(8): p. 2903-2915.
129. Kramer, S. and A.J. Celestian, *Effects of Hydration during Strontium Exchange into Nanoporous Hydrogen Niobium Titanium Silicate*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(11): p. 6251-6258.
130. Talaie, N., H.R. Aghabozorg, and S. Alamdar Milani, *Synthesis and characterization of Nb–Ge doped titanosilicate nanoparticles and study of their selectivity for absorption of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012. **292**(2): p. 473-479.
131. Zhao, X., et al., *An acid-resistant magnetic Nb-substituted crystalline silicotitanate for selective separation of strontium and/or cesium ions from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2018. **352**: p. 133-142.
132. Liu, Y., et al., *Niobium-Doped Titanosilicate Sitinakite Anode with Low Working Potential and High Rate for Sodium-Ion Batteries*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(4): p. 4399-4405.
133. Zhang, J., et al., *The lattice parameter – composition relationship of the body centered cubic uranium-niobium alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2020. **542**: p. 152493.
134. Milcent, T., et al., *Influence of the Nb content and microstructure of sitinakite-type crystalline silicotitanates (CSTs) on their Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> sorption properties*. Chemical Engineering Journal, 2021. **426**: p. 131425.
135. Anthony, R.G., et al., *Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(11): p. 2702-2705.
136. Poojary, D.M., R.A. Cahill, and A. Clearfield, *Synthesis, Crystal Structures, and Ion-Exchange Properties of a Novel Porous Titanosilicate*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(12): p. 2364-2368.
137. Poojary, D.M., et al., *Structural Studies on the Ion-Exchanged Phases of a Porous Titanosilicate, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(21): p. 6131-6139.
138. Medvedev, D.G., et al., *Crystallization of Sodium Titanium Silicate with Sitinakite Topology: Evolution from the Sodium Nonatitanate Phase*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(19): p. 3659-3666.
139. Celestian, A.J., et al., *Optimizing synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (Na-CST) and ion exchange pathways for Cs<sub>0.4</sub>H<sub>1.6</sub>Ti<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (Cs-CST) determined from in situ synchrotron X-ray powder diffraction*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **238**(1): p. 61-69.
140. Clearfield, A., et al., *In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(5): p. 1325-1333.
141. Chitra, S., et al., *Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive wastes*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011. **287**(3): p. 955-960.
142. Möller, T., *Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions*. 2002, University of Helsin.
143. Celestian, A.J., et al., *The Mechanism Responsible for Extraordinary Cs Ion Selectivity in Crystalline Silicotitanate*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(35): p. 11689-11694.
144. Hertz, A., *Etat de l'art sur l'utilisation d'(hydro)oxydes de titane et de titanates pour le traitement d'effluents aqueux contaminés*. Note technique CEA/DEN, 2017.
145. Tripathi, A., D.G. Medvedev, and A. Clearfield, *The crystal structures of strontium exchanged sodium titanosilicates in relation to selectivity for nuclear waste treatment*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(1): p. 253-261.
146. Perovskiy, I.A., *The Effect of Sitinakite Crystallinity Degree and Textural Characteristics on Its Sorption Properties*. 2020: p. 175-181.
147. Gainey, S.R., et al., *The influence of thermal processing on the sorption of Cs and Sr by sitinakite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2020. **296**: p. 109995.

148. Gerasimova, L.G., M.V. Maslova, and A.I. Nikolaev, *Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite*. *Glass Physics and Chemistry*, 2013. **39**(5): p. 602-608.
149. Kostov-Kytin, V., et al., *Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **86**(1-3): p. 223-230.
150. Todd, T.A., et al., *Evaluation and Testing of Inorganic Ion Exchange Sorbents for the Removal of Cesium-137 from Actual Idaho Nuclear Technology and Engineering Center Acidic Tank Waste*. *Separation Science and Technology*, 2001. **36**(5-6): p. 999-1016.
151. Miller, J.E. and N.E. Brown, *Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications*. 1997.
152. Zheng, Z., et al., *Ion Exchange of Group I Metals by Hydrous Crystalline Silicotitanates*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996. **35**(11): p. 4246-4256.
153. Perovskiy, I.A., et al., *Efficient extraction of multivalent cations from aqueous solutions into sitinakite-based sorbents*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **354**: p. 727-739.
154. Anthony, R.G., *Ion-exchange performance of crystalline silico titanates for cesium removal from hanford waste simukants*. 1994.
155. Braune, R., *Ion Exchange Performance of commercial CST for cesium Removal*. 1996.
156. Perovskiy, I.A., et al., *Sorption of multivalent cations on titanosilicate obtained from natural raw materials. The mechanism and thermodynamics of sorption*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021. **311**: p. 110716.
157. Ettre, L.S., *Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993)*. *Pure and Applied Chemistry*, 1993. **65**(4): p. 819-872.
158. Cherry, B.R., M. Nyman, and T.M. Alam, *Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state <sup>23</sup>Na, <sup>29</sup>Si, and <sup>133</sup>Cs MAS NMR*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. **177**(6): p. 2079-2093.
159. Company, P.I. *Model 4748 & 4748A Large Capacity Acid Digestion Vessels, 125 mL/200 mL*. [cited 2021; Available from: <https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/large-capacity-acid-digestion-vessel-model-4748-125-ml/documents/>].
160. Chen, T.-Y., *Immobilisation of caesium from crystalline silicotitanate by hot isostatic pressing*. 2012, University of Birmingham.
161. Gravereau, P., *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 2011, Université Bordeaux 1, France: Sciences Chimiques. 209.
162. Medeiros-Costa, I.C., et al., *Characterization of hierarchical zeolites: combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. **287**: p. 167-176.
163. Groen, J.C., L.A.A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez, *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. **60**(1): p. 1-17.
164. Latrille, C. and O. Bildstein, *Cs selectivity and adsorption reversibility on Ca-illite and Ca-vermiculite*. *Chemosphere*, 2022. **288**: p. 132582.
165. Marcus, Y., *A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes*. *Biophysical Chemistry*, 1994. **51**(2): p. 111-127.
166. Prelot, B., et al., *Effect of Nanoscale Pore Space Confinement on Cadmium Adsorption from Aqueous Solution onto Ordered Mesoporous Silica: A Combined Adsorption and Flow Calorimetry Study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(40): p. 19686-19695.
167. Prelot, B., et al., *What are the main contributions to the total enthalpy of displacement accompanying the adsorption of some multivalent metals at the silica–electrolyte interface?* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. **396**: p. 205-209.
168. Prelot, B., et al., *On the real performance of cation exchange resins in wastewater treatment under conditions of cation competition: the case of heavy metal pollution*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. **21**(15): p. 9334-9343.

169. Prelot, B., et al., *Contribution of calorimetry to the understanding of competitive adsorption of calcium, strontium, barium, and cadmium onto 4A type zeolite from two-metal aqueous solutions*. *Thermochimica Acta*, 2018. **664**: p. 39 - 47.
170. Rouquerol, F., et al., *Texture des matériaux divisés*. 2017, Techniques de l'ingénieur.
171. Rouquerol, F., *Texture des matériaux pulvérulent ou poreux*<technique de l'ingénieur Techniques de l'ingénieur, 2003.
172. Beurroies, I., *Introduction sur l'adsorption physique de gaz*. 2018.
173. Grosmaire, L., *Etude des phénomènes d'agrégation en phase aqueuse et à l'interface silice/solution de tensioactifs cationiques géminés : influence de la nature des sites de surface sur l'adsorption*. 2001. p. 168 p.



## Annexe 1 - Théorie de l'adsorption des gaz (BET, t-plot, BJH)

D'une manière générale, l'adsorption d'un gaz par un solide est définie comme l'augmentation de la concentration de ce gaz, appelé adsorbable, au voisinage (et à l'extérieur) de la surface du solide, appelé adsorbant. L'azote à 77 K est, la plupart du temps, mis en œuvre pour effectuer ces mesures. La quantité de gaz adsorbée  $n^a$  et la pression d'équilibre  $p$  du gaz présent dans la cellule d'adsorption sont mesurées par un manomètre d'adsorption à tous les états d'équilibre à cette température fixée. L'ensemble des couples  $(n^a ; p/p^0)$ , où  $p^0$  est la pression de vapeur saturante du gaz et  $p/p^0$  est appelée pression relative d'équilibre, est représenté sur un graphique. La courbe correspondante est appelée isotherme d'adsorption (Figure 98). C'est à partir de celle-ci que la microstructure du matériau est caractérisée [170].

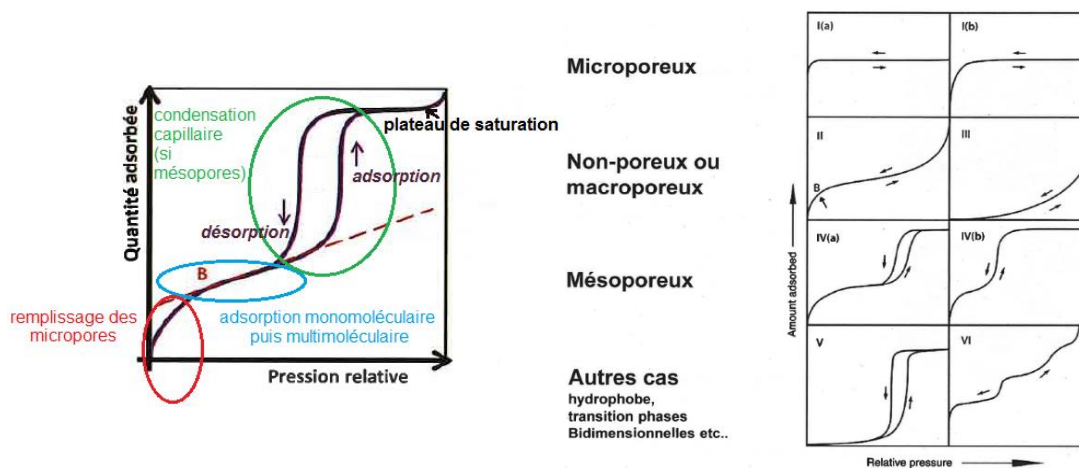


Figure 98 : Schéma d'une isotherme montrant les différentes étapes d'adsorption et désorption des molécules de gaz ; Classification IUPAC des profils les plus courant des isothermes d'adsorption / désorption

## Surface spécifique d'un solide : Méthode Brunauer, Emmett, Teller (BET)

La théorie de Langmuir introduit le concept de couche mono-moléculaire. Dans cette théorie, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées à la surface d'un solide : l'adsorption est localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement. À partir de la théorie cinétique des gaz, Langmuir propose sa célèbre équation indiquant que la fraction de sites recouverts  $\theta$  varie avec la pression de la phase gazeuse  $p$  selon la relation :

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{A1-1}$$

Avec  $\theta$  le rapport du nombre de molécules adsorbées  $N_a$ , à la température  $T$ , et du nombre de sites d'adsorption  $N_s$ .  $b$  est une constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E$  caractéristique du couple sorbant/adsorbable étudié.

La représentation graphique de  $\theta$  en fonction de  $p$ , appelée isotherme de Langmuir, montre que l'adsorption s'arrête ( $\theta = 1$ ) à partir d'une certaine valeur de pression pour laquelle tous les atomes de surface sont recouverts d'une couche appelée mono-moléculaire et ne sont plus disponibles pour une adsorption ultérieure. Cette isotherme de Langmuir ne doit pas être confondue avec une isotherme d'adsorption physique qui a la même allure mais ne correspond pas au même phénomène.

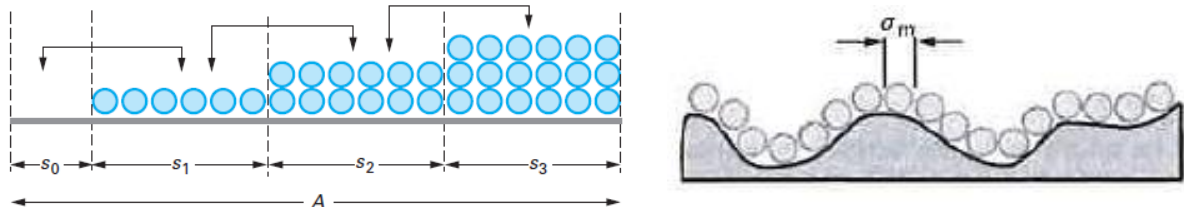


Figure 99 : Représentation schématique d'un film multi-couche adsorbé [171] et d'une monocouche moléculaire, recouvrant la surface d'un échantillon[170]

Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant ; absence d'interactions entre les molécules adsorbées). Ils considèrent qu'en présence d'une substance adsorbable, la surface  $A$  de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces  $s_0, s_1, s_2, s_3$ , etc. (Figure 99), sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0,1,2,3,etc. couches de molécules. Les molécules adsorbées dans une couche deviennent alors des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, permettant l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées. Pour chaque pression d'équilibre  $p$ , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte  $s_0/A$  et la fraction de surface recouverte  $s_1/A$ , entre la fraction  $s_1/A$  et la fraction  $s_2/A$ , etc. En supposant qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption  $E_2$  est égale à l'énergie de liquéfaction  $E_l$ , l'équation (A2-2) liant la quantité adsorbée  $n^a$  à la pression relative d'équilibre  $x = \frac{p}{p_0}$  peut-être posée. Dans le cas où le nombre  $N$  de couches adsorbées est limité, l'équation de Brunauer, Emmett et Teller s'écrit sous la forme :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left( \frac{Cx}{1-x} \right) \left( \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \right) \quad \text{A1-2}$$

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad \text{A1-3}$$

Où,  $n_m^a$  la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono-moléculaire ;  $C$  la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable  $E_l$ , à la température  $T$  de l'adsorption et à la constante molaire des gaz  $R$ .

Quand le nombre  $N$  de couches adsorbées tend vers l'infini, l'équation peut être simplifiée et s'écrit :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left( \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \right) \quad \text{A1-4}$$

Quand  $n^a/n_m^a$  est tracé en fonction de  $x = p/p_0$  pour différentes valeurs de  $N$  et en prenant une constante  $C = 100$ , les courbes se superposent pour des valeurs de  $N$  (nombre de couches adsorbées) supérieures ou égales à 4 lorsque  $x$  est inférieur à 0,35 (Figure 100). L'équation contenant seulement deux inconnues ( $C$  et  $n_m^a$ ) rend alors compte de l'adsorption multimoléculaire à condition que les pressions relatives ( $x = p/p_0$ ) ne dépassent pas 0,35.

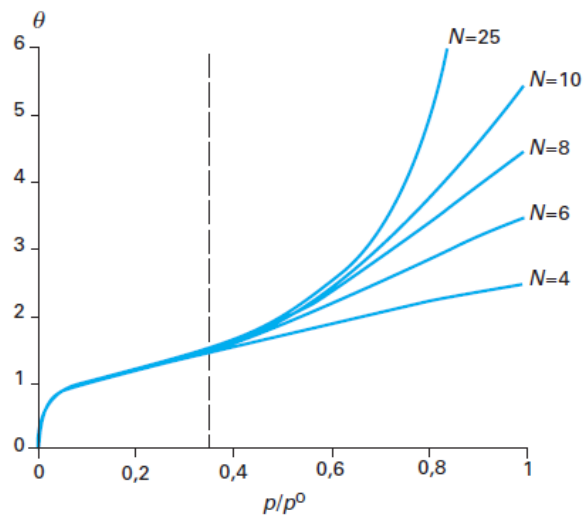


Figure 100 : Isothermes d'adsorption calculées à partir de l'équation BET pour différentes valeurs du nombre  $N$  de couches adsorbées (pour  $C = 100$ ) [171].

Cette équation appelée équation transformée de BET est utilisée sous sa forme linéaire :

$$\frac{x}{n^a(1-x)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left( \frac{C-1}{n_m^a C} \right) x \quad \text{A1-5}$$

Une fois la valeur de  $n_m^a$  connue, il est plutôt simple de remonter à la surface spécifique du solide ( $S_{BET}$ ) avec l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche mono-moléculaire.

$$S_{BET} = \frac{A}{m_s} = \frac{n_m^a}{m_s} N_A \sigma_m \quad \text{A1-6}$$

Où,  $m_s$  la masse d'adsorbant (en g),  $N_A$  la constante d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $\sigma_m$  L'estimation de la valeur de l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire (dans le cas du diazote à 77,4 K  $\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ ).

En pratique, la théorie BET s'appuie sur la partie quasi-linéaire de l'isotherme d'adsorption (Figure 98), sur laquelle le point particulier B correspond à la fin du recouvrement de la surface du solide par une seule couche de molécules de gaz adsorbées, en supposant que le recouvrement se fait couche par couche. Connaissant la masse de solide introduite et l'aire  $\sigma^m$  occupée par une molécule d'adsorbable, il est possible de connaître à partir de ce point la quantité de gaz  $n_m^a$  nécessaire pour recouvrir un gramme de solide d'une monocouche d'azote (Figure 99) [170].

### Surface externe d'un solide : Méthode « t » De Boer ou méthode t-plot

L'aire externe d'un solide est définie par l'étendue de la surface d'un solide non poreux. Par extension, dans le cas de matériaux poreux, cette surface externe, habituellement notée  $a(t)$ , inclue l'aire des pores à condition qu'ils soient suffisamment larges pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire. La surface externe  $a(t)$ , correspond à la surface sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire dont l'épaisseur, notée « t » par les Anglo-saxons (*t* pour *thickness*), augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre. Si le solide est non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe correspond à la surface obtenue par la méthode BET. Par contre, dans le cas d'un sorbant contenant des micropores, l'aire estimée par la méthode BET sera différente de l'aire externe.

L'évaluation de l'aire externe  $a(t)$  par la « méthode t » a été proposée par Lippens et de Boer. L'épaisseur de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié est comparée à celle d'un solide de référence non poreux. L'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire est défini à partir du nombre de couches adsorbées  $N$  et de l'épaisseur  $e$  d'une mono-couche, en considérant plusieurs hypothèses.

$$t = Ne \tag{A1-7}$$

La couche adsorbée d'épaisseur  $t$  est considérée comme liquide ( $V^l$  = Volume liquide de molécules adsorbées par 1 g d'adsorbant) :

$$a(t) = V^l / t \tag{A1-8}$$

$$V^l = (n^a / m^s) (M / \rho^l) \tag{A1-9}$$

Chaque couche moléculaire a la même épaisseur  $e$ , avec :

$$e = (M / \rho^l) / N_A \cdot \sigma_m \tag{A1-10}$$



Ainsi pour le diazote à 77 K ( $M= 28 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $\rho^l=0.809 \text{ g.mL}^{-1}$ ;  $\sigma_m=0.162 \text{ nm}^2$ ) l'épaisseur d'une couche monomoléculaire est  $e = 0.354 \text{ nm}$ .

Le nombre  $N$  de couches contenues dans l'épaisseur  $t$ , peut être calculé, pour un solide non poreux, par la relation :

$$N = n^a / n_m^a \quad \text{A1-11}$$

Pour rappel,  $n^a$  est mesuré pour chaque pression relative et  $n_m^a$  est calculé par application de la loi BET. Donc selon l'équation A2-7, pour le diazote à 77 K :

$$t = 0.354 \cdot (n^a / n_m^a) \quad \text{A1-12}$$

Une courbe « universelle » de la variation de l'épaisseur  $t$  de la multi-couche moléculaire en fonction de la pression relative d'équilibre peut être tracée à partir de l'isotherme d'adsorption d'un solide non poreux.

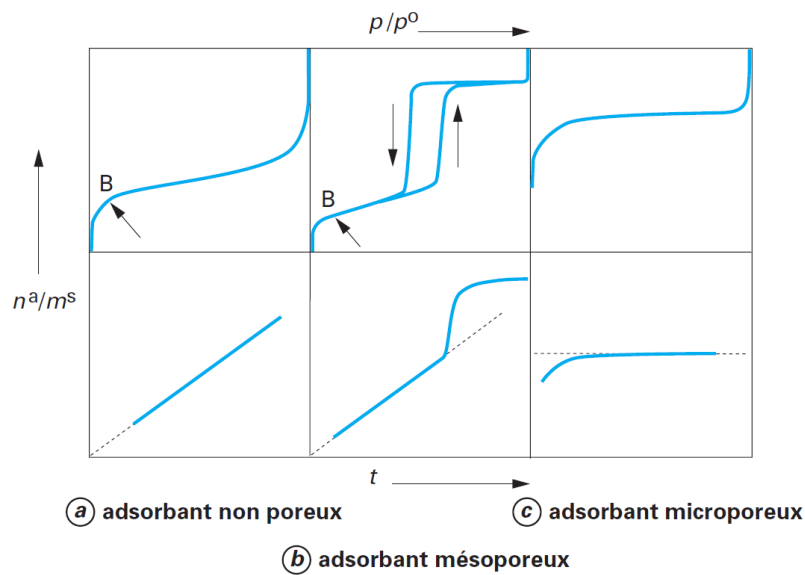


Figure 101 : Isothermes d'adsorption et courbes transformées «  $t$  » correspondantes [171].

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption obtenues avec des sorbants inconnus, dans les coordonnées  $n^a / m_s = g(t)$  en appliquant les valeurs de l'épaisseur  $t$  obtenues à l'aide de la courbe universelle  $t$  pour chaque pression relative d'équilibre  $x = p / p_0$ . Ces « courbes transformées  $t$

» permettent alors de comparer facilement les épaisseurs de couche adsorbée sur l'adsorbant étudié et sur un sorbant non poreux.

Lorsque l'adsorbant étudié n'est pas poreux (Figure 101-a), la courbe transformée  $t$  est une droite dans tout le domaine des pressions relatives et la pente de cette droite correspond à  $a(t)$ .

$$\left(\frac{n^a}{m^s}\right) = a(t) \cdot t \quad \text{A1-13}$$

Dans le cas où l'adsorbant est mésoporeux (Figure 101-b), la courbe transformée  $t$  est une droite tant qu'il n'y a pas de condensation capillaire. La relation A1-13 s'applique donc sur cette portion de droite. Dans le cas où l'adsorbant est uniquement microporeux (Figure 101-c) la courbe transformée  $t$  n'est pas linéaire tant que les micropores se remplissent. Lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe transformée devient une droite horizontale.

En pratique la courbe «  $t$  » est calculée selon des équations représentant analytiquement la variation de  $t$  en fonction de  $p/p^0$ . L'équation de Halsey et l'équation de Harkins et Jura sont les plus répandues.

$$\text{Halsey} \quad t = 0,354 \left(\frac{-5}{l(x)}\right)^{0,333} \quad \text{A1-14}$$

$$\text{Harkins et Jura} \quad t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log(x)}\right)^{0,5} \quad \text{A1-15}$$

La courbe représentant l'évolution du volume adsorbé à température et pression standards (STP), en fonction de  $t$ , est appelée « courbe  $t$  ». Si la « courbe  $t$  » est une ligne droite, le solide a le même comportement d'adsorption qu'une surface plane, la pente de la droite donne simplement la surface de ce solide. En revanche, tout écart par rapport au régime linéaire indique la présence d'une porosité qui se remplit. La taille des pores est donnée par la pression à laquelle cet écart est observé. Dans le cas des matériaux contenant des micropores, aucune des plages linéaires de la « courbe  $t$  » ne passe par l'origine et l'interception de la régression linéaire avec l'axe dans la plage des faibles pressions est considérée classiquement comme le volume microporeux du solide :

$$V_{STP} = S_{tplot} \cdot t + V_{micro} \quad \text{A1-16}$$

Où  $S_{tplot}$  est la surface externe par méthode  $t$  De Boer ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) et  $V_{micro}$ , le volume microporeux STP ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ).

La différence entre la surface spécifique calculée par la méthode BET et la surface externe obtenue par la méthode  $t$  ( $S_{tplot}$ ) permet de remonter à la surface spécifique correspondant aux micropores,

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{tplot} \quad \text{A1-17}$$

## Distribution de taille des pores : Méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

### *Hypothèse de base*

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH. Elle implique essentiellement un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser, pas à pas, les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K, de type IV (Figure 102), dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2 (Figure 102).

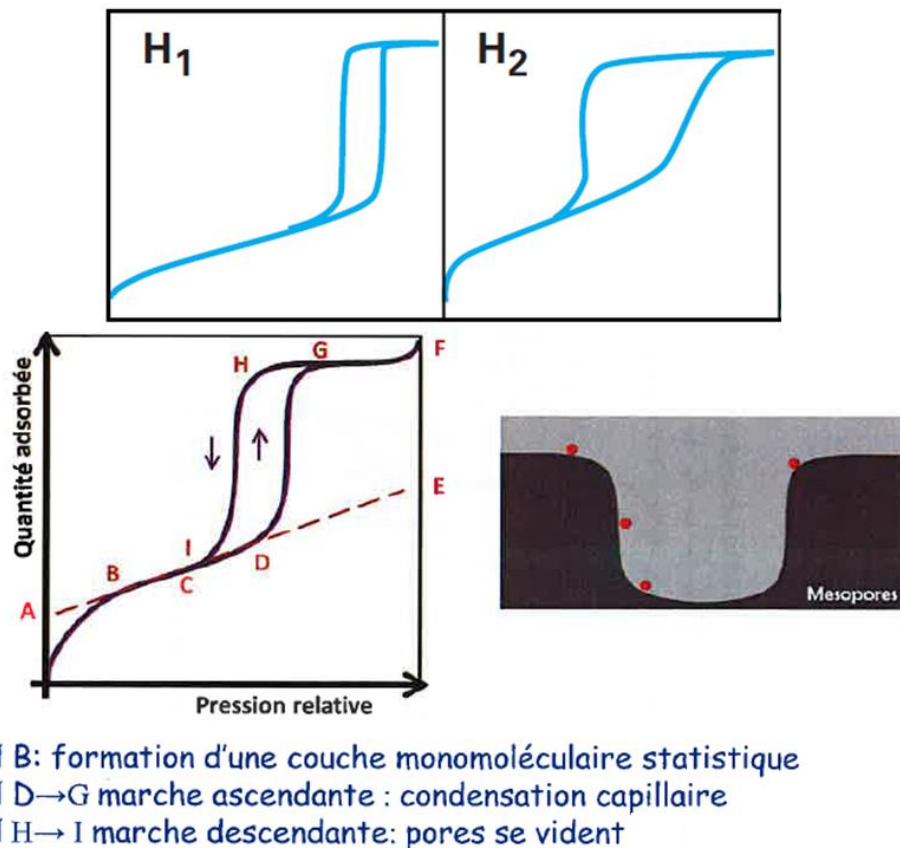


Figure 102 : Schémas d'hystérésis de type H1 ou H2 (en haut) et détails d'une isotherme pour un matériau mésoporeux (en bas) [172]

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.
- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.

- La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression  $p$  à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure  $r_K$  (en nm) du ménisque liquide formé.  $r_K$  est appelé « rayon de Kelvin ». Pour le diazote adsorbé à 77 K, la loi de Kelvin s'écrit :

$$r_K = \frac{-0.415}{\log(p/p_0)} \quad \text{A1-18}$$

- La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire, dont l'épaisseur  $t$  dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (l'équation de Harkins et Jura est appliquée ici).
- Il est généralement admis que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillable, c'est-à-dire que l'angle de contact  $\theta$  est nul ( $\cos \theta = 1$ ).
- Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore  $r_p$  est relié au rayon de Kelvin  $r_K$  par la relation :

$$r_p = r_K + t \quad \text{A1-19}$$

### *Principe du calcul*

Il est habituellement considéré que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et le diazote condensé par capillarité. Il est également considéré que, à la pression relative d'équilibre pour laquelle on observe un palier de saturation sur l'isotherme d'adsorption/désorption, tous les mésopores sont remplis. L'existence de ce palier de saturation, parfois réduit à un point d'inflexion, est indispensable pour conclure à l'existence de mésopores.

Les coordonnées d'un certain nombre de points (expérimentaux ou interpolés) sont alors relevées sur la courbe de désorption, pour des valeurs de pressions relatives décroissantes, en prenant pour premier point celui qui correspond à la saturation des mésopores. La différence entre les quantités de gaz adsorbé, lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre  $p_{n-1}$  et  $p_n$ , provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

### Equations utilisées

La Figure 103 schématise trois catégories de mésopores cylindriques ayant des rayons  $r_{p,0}$ ,  $r_{p,1}$ ,  $r_{p,2}$  remplis aux pressions relatives d'équilibre (notées  $p_0$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ). Soit  $p_0$  la pression relative à laquelle tous les mésopores sont saturés : elle correspond donc au premier point expérimental, relevé sur la courbe de désorption, à partir de laquelle se fait la première étape de désorption.

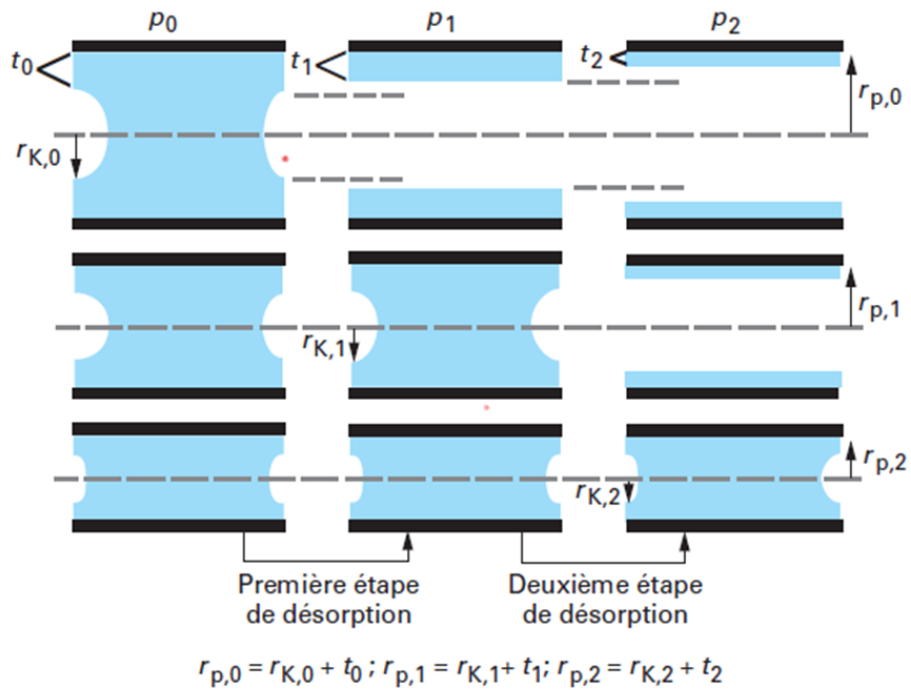


Figure 103 : États de remplissage des plus grands pores et premières étapes de désorption.

**La première étape de désorption** est effectuée en diminuant la pression relative d'équilibre de  $p_0$  à  $p_1$ . Pour cette première étape, une classe de mésopores caractérisée par le rayon poreux moyen  $\overline{r_{p,1}}$  est définie telle que :

$$\overline{r_{p,1}} = (r_{p,1} + r_{p,0})/2 \quad \text{A1-20}$$

De la même façon, il est possible de définir, pour la  $n^{\text{ième}}$  étape de désorption, une classe de mésopores ayant un rayon mésoporeux moyen :  $\overline{r_{p,n}}$  tel que :

$$\overline{r_{p,n}} = (r_{p,n} + r_{p,n-1})/2 \quad \text{A1-21}$$

Dans la première étape, la quantité désorbée  $\left(\delta \frac{n_1^a}{m_s}\right)$  concerne uniquement l'évaporation du diazote condensé par capillarité dans la première classe de mésopores supposés cylindriques (de longueur  $\delta l_1$  et de rayon poreux moyen  $\overline{r_{p,1}}$ ). À la pression relative d'équilibre  $p_1$ , l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée sur les parois est  $t_1$ . Le volume de liquide évaporé correspond à  $\delta v_1^l = v_m^l \times \delta \frac{n_1^a}{m_s}$  où  $v_m^l$  est le volume molaire du diazote liquide à 77 K. :

$$\delta v_1^l = \pi(\overline{r_{p,1}} - t_1)^2 \delta l_1 \quad \text{A1-22}$$

La longueur  $\delta l_1$  de la première classe de mésopores qui ont un rayon poreux moyen  $\overline{r_{p,1}}$  peut s'exprimer à partir du volume poreux de cette première classe de mésopores, noté  $\delta v_{p,1}$  :

$$\delta l_1 = \delta v_{p,1} / \pi \overline{r_{p,1}}^2 \quad \text{A1-23}$$

Il est possible alors de calculer la valeur du volume poreux de la première classe de mésopores ( $\delta v_{p,1}$ ):

$$\delta v_{p,1} = \left( \frac{\overline{r_{p,1}}}{\overline{r_{p,1}} - t_1} \right)^2 \times \delta v_1^l \quad \text{A1-24}$$

**Dans la seconde étape de désorption**, la quantité désorbée ( $\delta n_2^a$ ), correspondant à un volume liquide  $\delta v_2^l = v_m^l \times \delta \frac{n_2^a}{m_s}$ , concerne non seulement l'évaporation du diazote qui était condensé dans la seconde classe de mésopores (de rayon poreux moyen  $\overline{r_{p,2}}$ ) mais aussi la diminution  $\delta t_2 = (t_1 - t_2)$  de l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée dans les mésopores de la première classe.

Le volume de liquide désorbée, lié à la diminution  $\delta t_2$  de l'épaisseur de la multicouche adsorbée dans les mésopores de la première classe déjà vidée, recouvrirait la surface d'un cylindre ayant un rayon  $\overline{r_{p,1}} - t_2$ . Il est donc possible d'écrire :

$$\delta v_{t,2} = \delta t_2 \times 2\pi(\overline{r_{p,1}} - t_2) \delta l_1 \quad \text{A1-25}$$

Avec,  $\delta l_1$  longueur des mésopores de la première classe qui peut s'exprimer en fonction de leur rayon poreux moyen  $\overline{r_{p,1}}$  et de leur surface  $\delta a_{p,1}$  :

$$\delta l_1 = \delta a_{p,1} / 2\pi \overline{r_{p,1}} \quad \text{A1-26}$$

L'équation A1-25 devient alors :

$$\delta v_{t,2} = \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}}\right) \delta t_2 \delta a_{p,1} \quad \text{A1-27}$$

La surface de la première classe de mésopores peut se calculer à partir du rayon et du volume poreux calculé précédemment :

$$\delta a_{p,1} = \frac{2\delta v_{p,1}}{\bar{r}_{p,1}} \quad \text{A1-28}$$

Le volume de liquide dû uniquement à l'évaporation du condensat de la seconde classe de mésopores, de rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,2}$ , qui occupait un cylindre de rayon  $\bar{r}_{p,2} - t_2$  s'exprime en fonction du volume poreux de cette seconde classe ( $\delta v_{p,2}$ ) selon :

$$\delta v_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}}\right)^2 \quad \text{A1-29}$$

Ainsi le volume total de liquide désorbé dans la seconde étape est :

$$\delta v_2^l = \delta v_{p,2} \left(\frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}}\right)^2 + \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}}\right) \delta t_2 \delta a_{p,1} \quad \text{A1-30}$$

À partir de cette équation, il est possible de calculer la valeur du volume poreux des mésopores  $\delta v_{p,2}$  de la seconde classe, puisque la grandeur  $\delta v_2^l$  est déduite de la courbe de désorption et que le second terme du second membre de cette équation peut se calculer à partir de la valeur du volume poreux des mésopores de la première classe calculé précédemment. Le volume poreux total des mésopores qui ont un rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,2}$  est ainsi obtenu :

$$\delta v_{p,2} = \left(\frac{\bar{r}_{p,2}}{\bar{r}_{p,2} - t_2}\right)^2 \left[ \delta v_2^l - \delta t_2 \delta a_{p,1} \left(1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}}\right) \right] \quad \text{A1-31}$$

**Dans la troisième étape de désorption**, les calculs sont conduits de la même façon que pour la seconde étape, à la différence près que la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire se produit dans tous les mésopores qui ont été préalablement vidés de leur condensat capillaire. C'est pourquoi, pour la  $n^{\text{ième}}$  étape de désorption (avec  $n > 2$ ), la surface totale concernant toutes les classes précédentes de mésopores (c'est-à-dire jusqu'à  $n - 1$ ) devra être calculée :

$$\delta v_{p,n} = \left( \frac{\bar{r}_{p,n}}{\bar{r}_{p,n} - t_n} \right)^2 \left[ \delta v_n^l - \delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} \delta a_{p,i} \left( 1 - \frac{t_n}{\bar{r}_{p,i}} \right) \right]$$

A1-32

Il s'agit là d'un calcul par récurrence qui tient compte, pour une étape donnée, de tout ce qui s'est passé dans les étapes précédentes.



## Annexe 2 - Effet du pH sur le potentiel Zêta des CST

Le potentiel zêta des CST a été mesuré à pH variable (Figure 104). Le but de ces mesures est de déterminer le point isoélectrique des CST (pH pour lequel les CST ont une charge surfacique neutre). Il est toutefois difficile de déterminer avec ce pH car le potentiel zêta est très sensible et varie fortement autour de ce point (Figure 104). En effet, pour un  $pH_{initiale} = 2,3 - 2,4$  le potentiel zêta est encore positif ( $\zeta \approx 20$  mV) et la variation de pH est assez faible ( $\Delta pH = +0,45$  à  $+1$ ), puis pour une très légère augmentation de pH ( $pH_{initiale} = 2,4 - 2,6$ ), le potentiel zêta change soudainement de signe ( $\zeta \approx -30$  à  $-60$  mV) et s'accompagne d'une forte variation de pH ( $\Delta pH = +1,6$  à  $+5,6$ ).

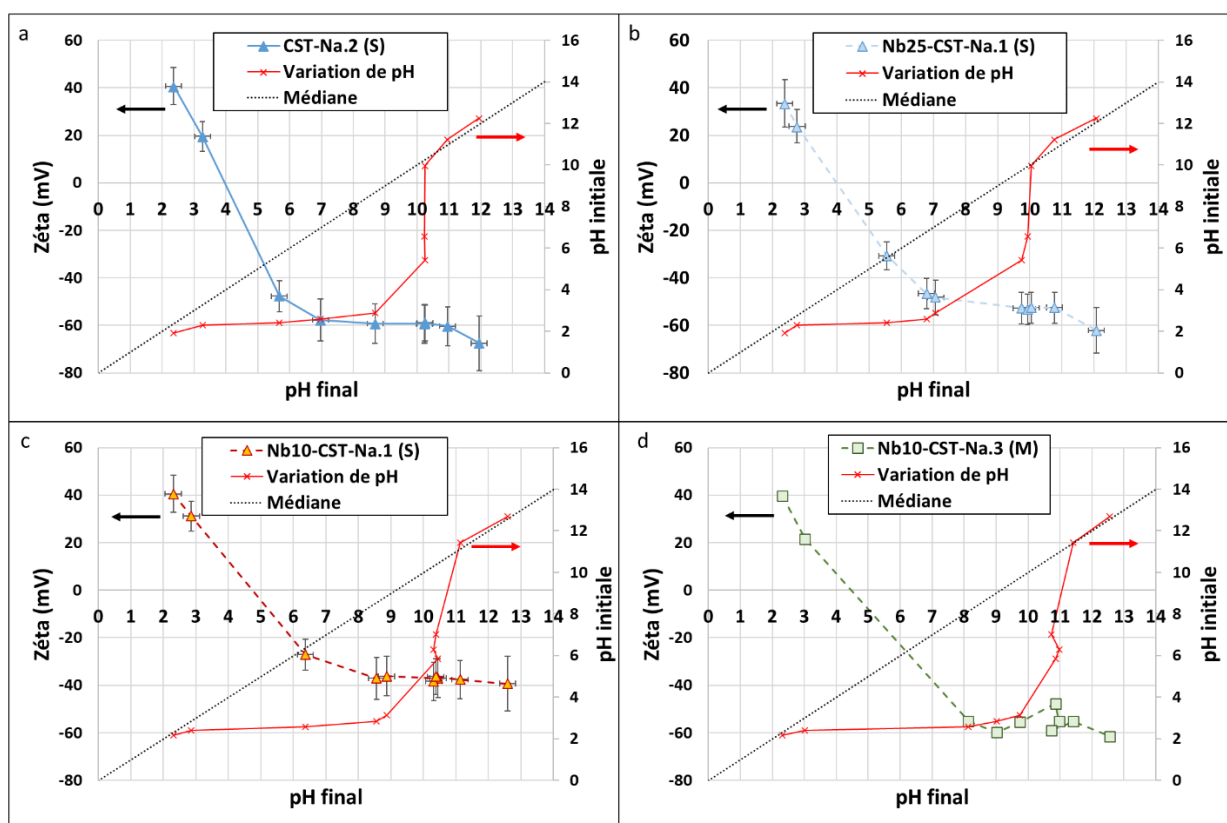


Figure 104: Evolution du potentiel zêta avec le pH à l'équilibre et variation de pH lors de la mise en solution de : a : CST-Na.2(S) ; b : Nb25-CST-Na.1(S) ; c : Nb10-CST-Na.1(S) ; d : Nb10-CST-Na.3(M).

Les points isoélectriques du CST-Na.2 (S), Nb25-CST-Na.1 (S), Nb10-CST-Na.1 (S) et Nb10-CST-Na.3 (M) sont néanmoins définis respectivement à  $pH_{final} = 4,0$  ;  $3,5$  ;  $5,0$  et  $4,5$ . Ces valeurs sont surestimées par rapport à la littérature (entre  $pH = 3,02$  et  $pH = 3,38$  [156]) du fait de la faible précision de la mesure. Toutefois, ces mesures permettent d'affirmer qu'à pH inférieur à 3, les CST ont une charge surfacique positive et qu'à pH supérieurs ou égal à 6, les CST ont une charge surfacique négative (supérieure à leur charge positive maximale en valeur absolu).

Il est compliqué de faire plus d'interprétation de ces mesures étant donné la complexité du système. En effet, le potentiel zêta est une mesure macroscopique qui ne prend pas en compte les forces électrostatiques mises en jeu aux interfaces (qui peuvent être multicouches). Les charges positives d'une surface peuvent être compensées par la présence d'anions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) dans la solution.

Enfin, bien qu'une surface chargée positivement ait tendance à repousser un cation, l'échange ionique qui se fait au sein de la particule n'en sera pas complètement inhibé (cf. Figure 65, où à  $\text{pH}_{\text{final}} < 3$  des mesures de  $K_d(\text{Cs})$  élevées ont été obtenues). Le potentiel zêta a un effet plus important sur des phénomènes de physisorption surfacique (site de sorption peu sélectif moins intéressant dans le cas de la décontamination du  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ). Enfin, aucune tendance ne semble apparaître quant à l'évolution du potentiel zêta en fonction de la microstructure et/ou de la composition chimique des CST.

## Annexe 3 – Diffractogrammes et affinement Le Baille.

Un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un tube à anode de cuivre et un détecteur LinxEye a été utilisé. Les conditions d'analyses sont les suivantes :

domaine angulaire 2θ (°)	pas de mesure (°)	temps d'intégration
5-100	0,02°	192 s (2s par pas)

Les logiciels d'identification Diffrac.Eva V5.0 et d'affinement de paramètres de maille Jana2006 ainsi que les bases de données de diffractogramme de poudre COD et PDF-4+ 2019 ont été mis en œuvre.

### Echantillons au sodium

#### *Zéolithe LTA-Na*

Résultats de l'affinement de paramètres de maille

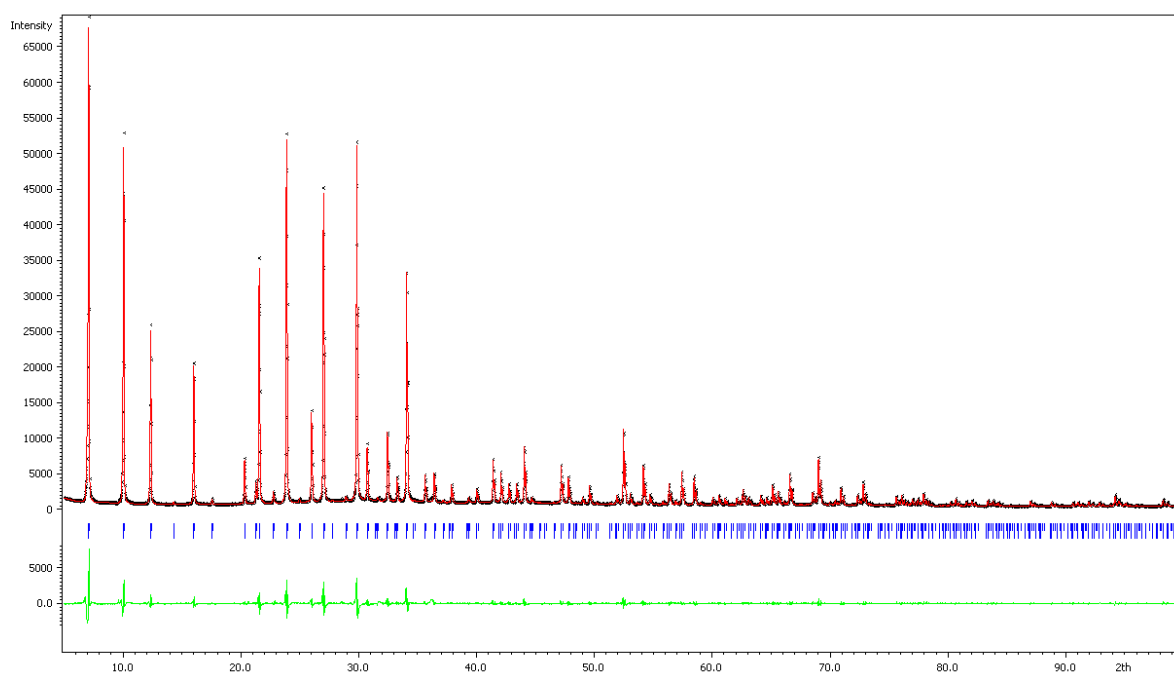


Diagramme mesuré : noir ; diagramme calculé : rouge ; positions de Bragg : bleu ; diagramme mesuré – diagramme calculé : vert

GOF = 2.77 Rp = 4.71 wRp = 7.17

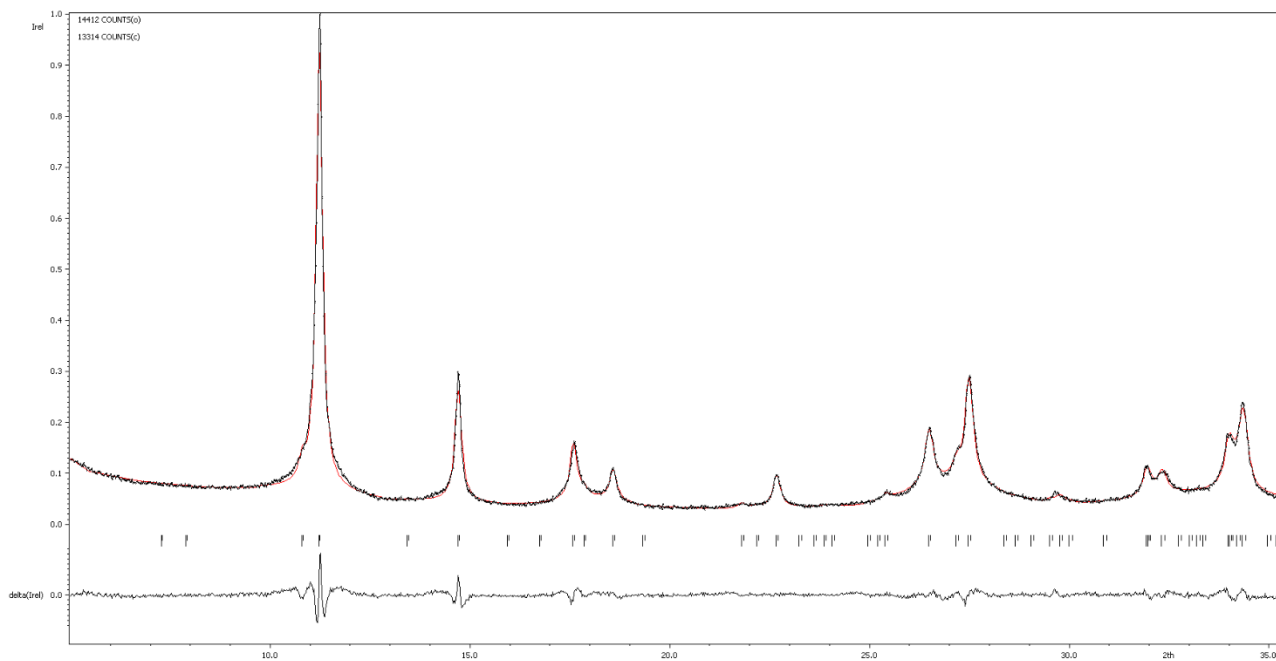
|Last wRp: 7.42 7.18 7.17 7.17 7.17 7.17 7.17

|Maximum change/s.u. : -0.0407 for bckg4

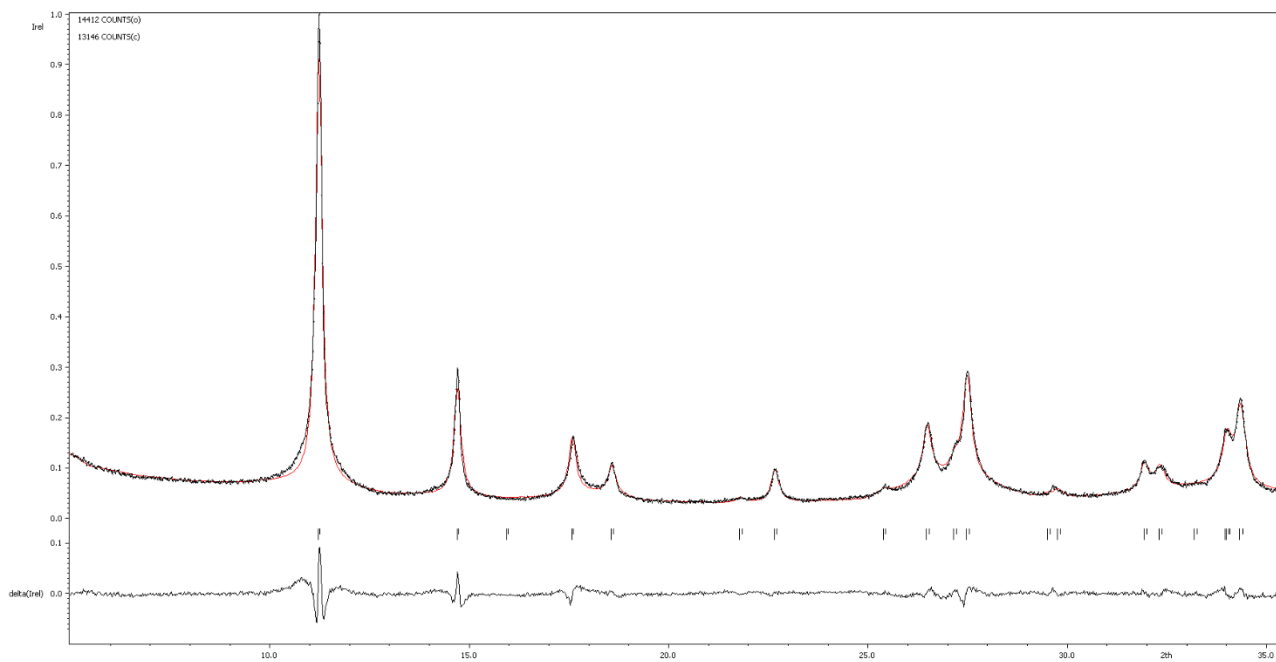
-a = 24.59253(44) Å

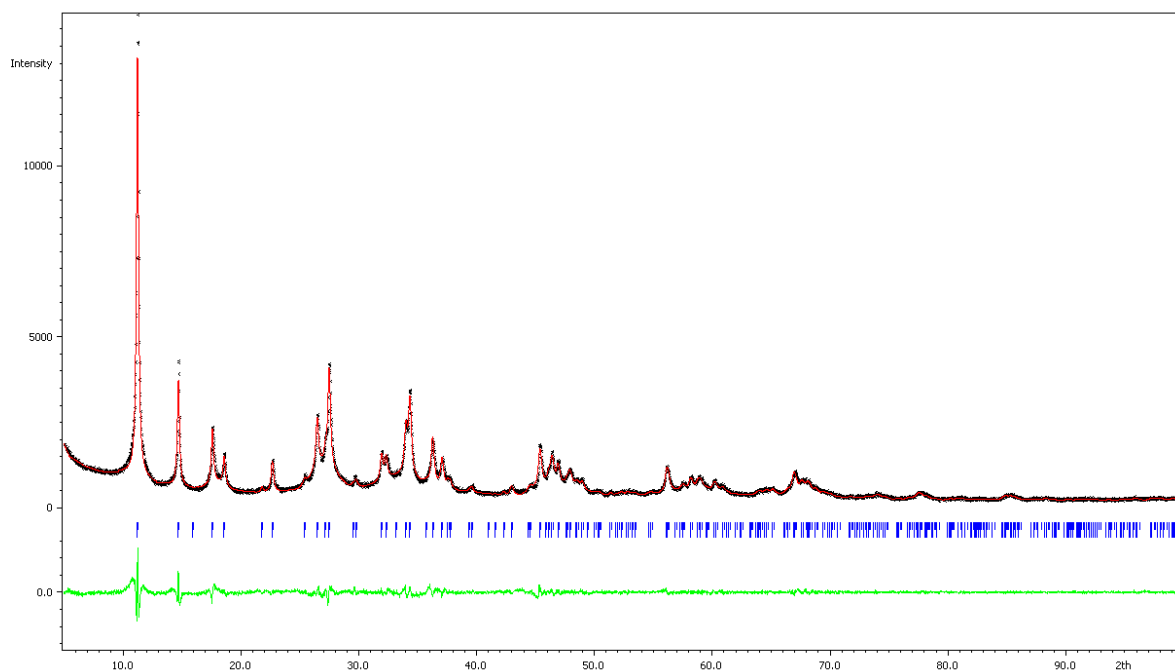
*Silicotinatanate CST-Na.2 (S)*

Affinement avec maille quadratique a = 11.0383



Affinement avec maille quadratique a = 7.80922





Affinement avec maille quadratique

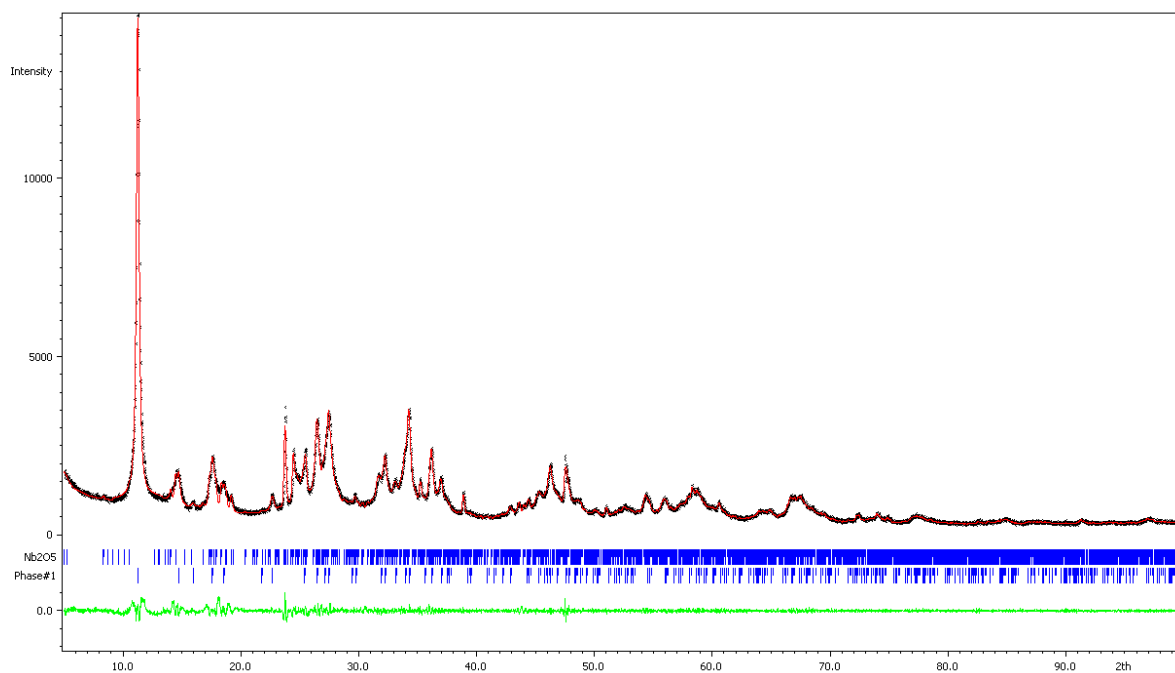
GOF = 1.66 Rp = 4.91 wRp = 6.32

P42/mcm Paramètres de maille a = 7.80922(34) 11.96274(51)

*Silicotitanate Nb25-CST-Na.1 (S)*

COD 1533682, Na(Nb<sub>0.5</sub> Ti<sub>1.5</sub>)SiO<sub>9</sub> H<sub>4.5</sub> - P 42/m c m (132), a = 7,8331Å, c = 12,0074Å

COD 2310581, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - P 1 2 1 (3), a = 21,16 Å, b = 3,822 Å, c = 19,35 Å, β = 119,83°



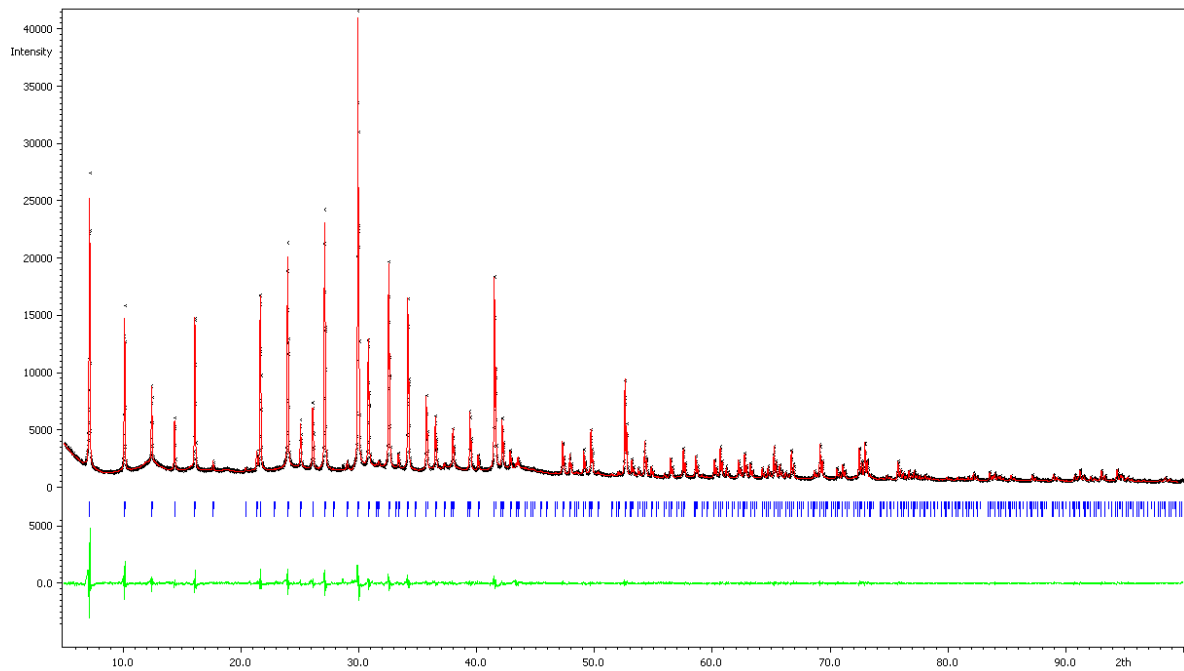
GOF = 1.51 Rp = 3.65 wRp = 5.11

a = 7.82864(41) Å c = 11.98747(88) Å ( $a\sqrt{2} = 11.0714$  Å)

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : a = 21.0922(17) Å b = 3.8328(15) Å c = 19.3105(13) Å β = 119.8062(44)°

## Echantillons après échange au strontium

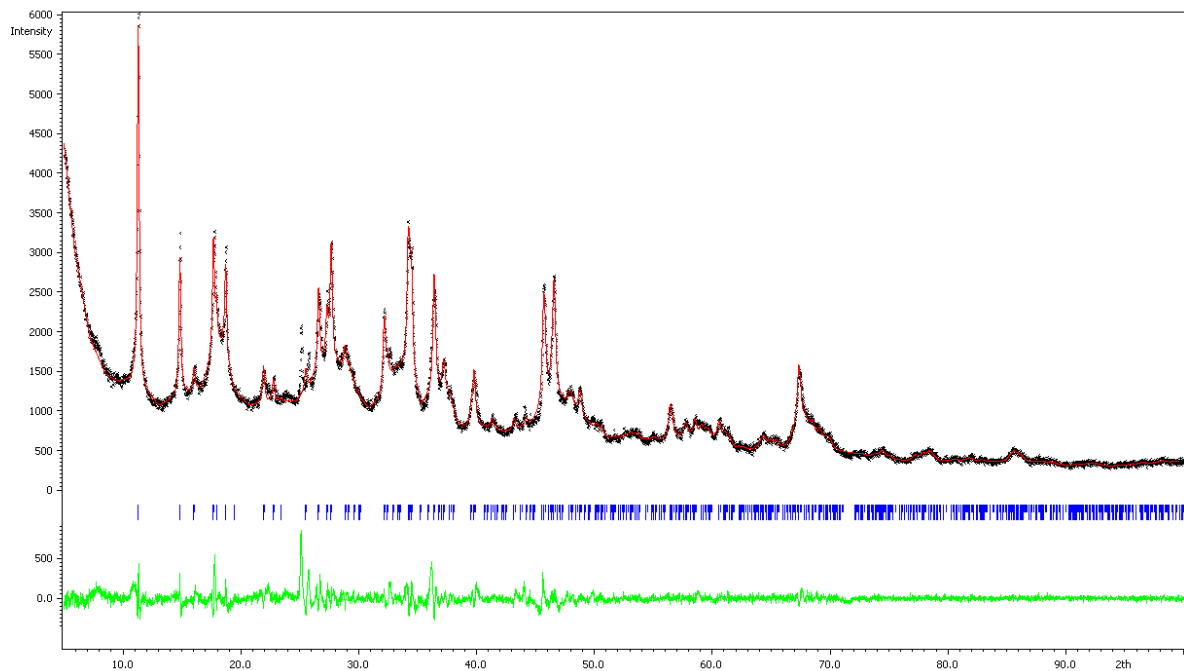
### *Zéolithe LTA-Sr*

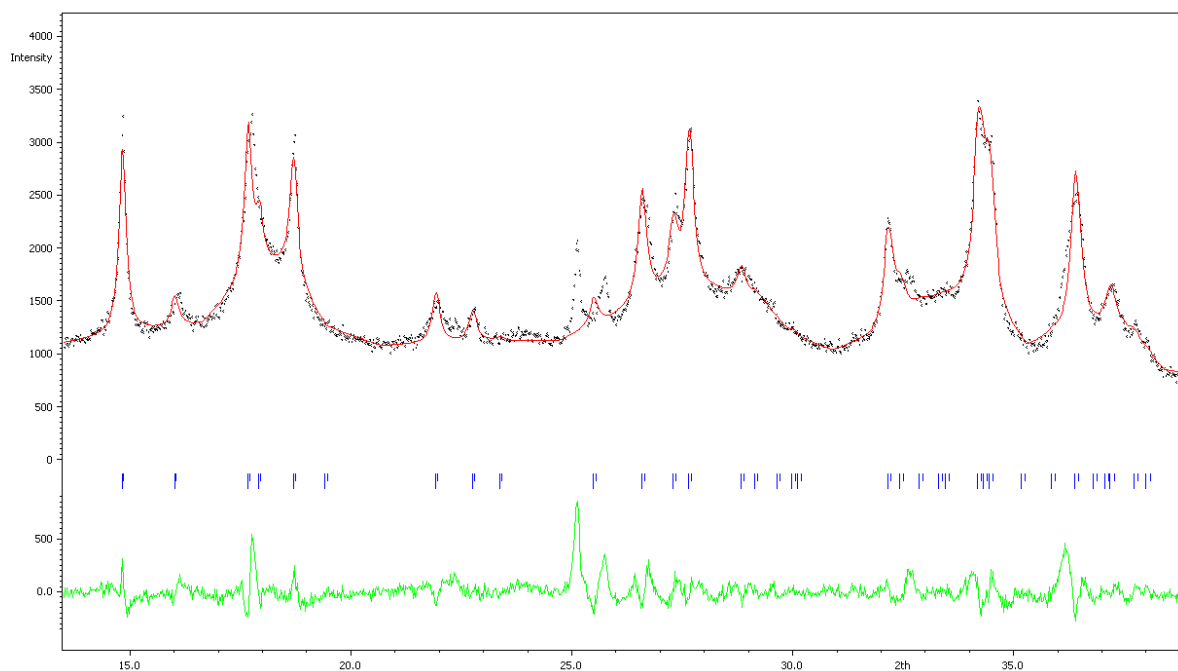


GOF = 2.09 Rp = 3.75 wRp = 5.18  
a = 24.57954(10) Å

### *Silicotitanate CST-Sr.2 (S)*

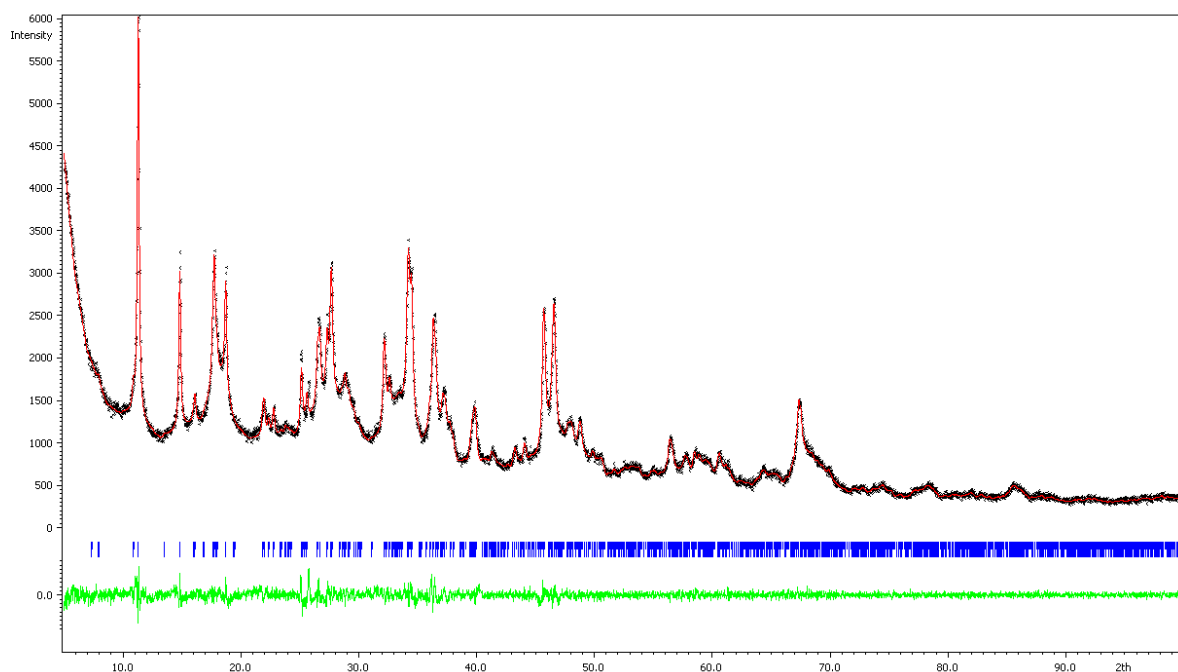
Affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mbc





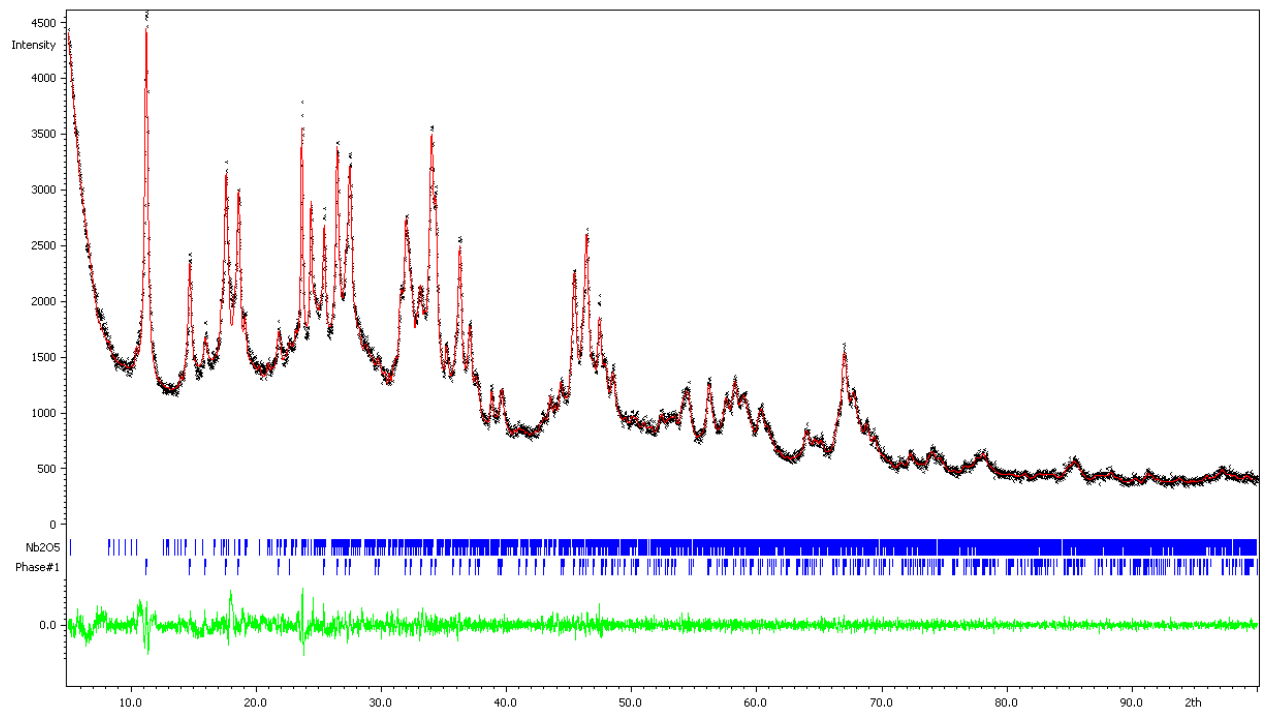
GOF = 1.58 Rp = 3.67 wRp = 5.06  
 P42/mbc - Paramètres : a = 11.01642(60)Å c = 11.88780(53) Å

Affinement dans une maille orthorhombique groupe d'espace Pmmm



GOF = 1.21 Rp = 2.97 wRp = 3.86  
 Pmmm 11.05678(60) 10.95760(58) 11.88795(47)

*Silicotitanate Nb25-CST-Sr.1 (S)*



GOF = 1.17 Rp = 2.66 wRp = 3.48

CST Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

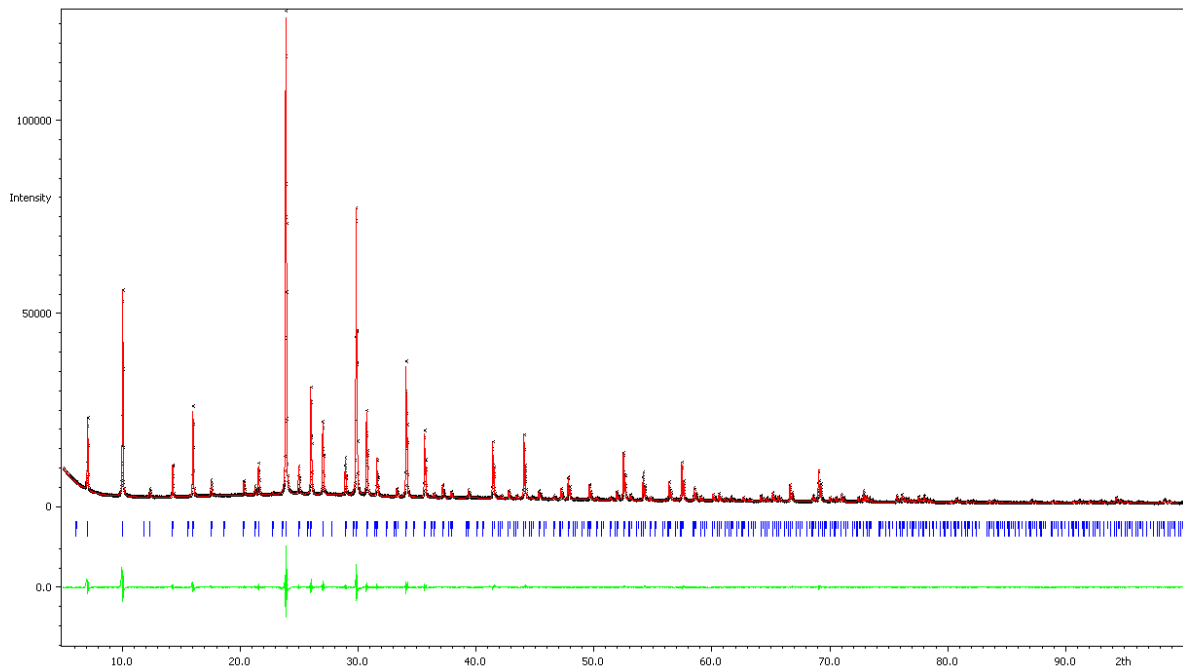
Groupe d'espace : P42/mcm Sr : a = 7.80911(39) c = 11.96093(78)

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : a = 21.1511(27) b = 3.82424(25) c = 19.3251(17) β = 119.8156(66)



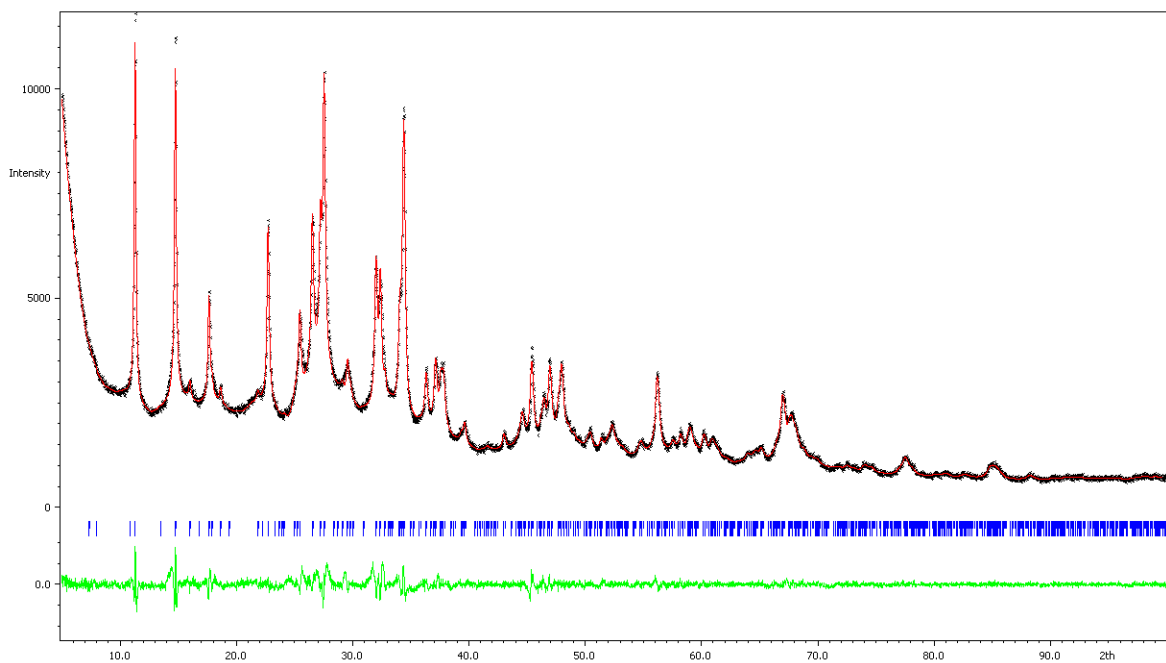
## Echantillons après échange au césium

### Zéolithe LTA-Cs



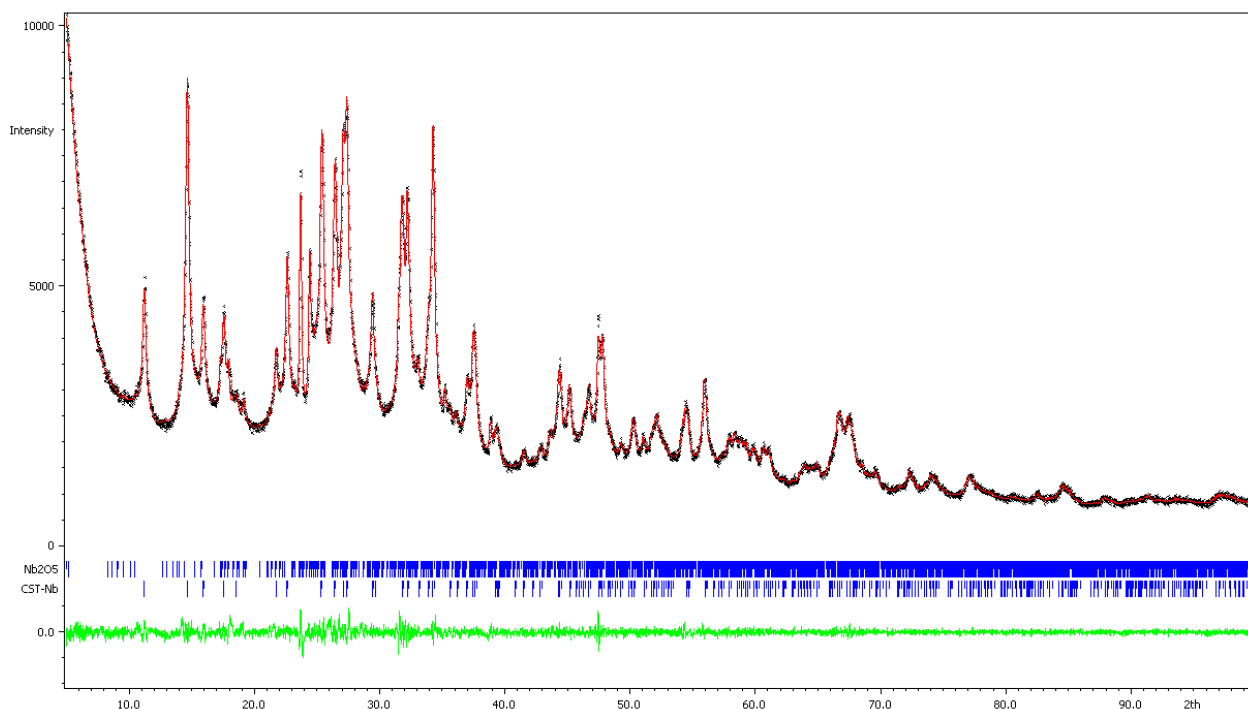
GOF = 2.65 Rp = 3.32 wRp = 5.03 ; cRp = 11.67 ; cwRp = 11.41  
Maille cubique F m-3c a = 24.57624(11) Å

### Silicotitanate CST-Cs.2 (S)



GOF = 1.62 Rp = 2.70 wRp = 3.59  
a = 11.04637(34) ; c = 11.96645(51)

## Silicotitanate Nb<sub>25</sub>-CST-Cs.1 (S)



GOF = 1.23 Rp = 1.94 wRp = 2.56

CST-Nb : Groupe d'espace : P42/mcm

Paramètres de maille affinés : a = 7.823966(311) c = 12.0057(67)

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Groupe d'espace : Monoclinique P2

a = 21.03837(121) b = 3.834194(130) c = 19.25798(88) β = 119.4957(31)

## Références

Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V. & Gražulis, S. (2016) "COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language". *Journal of Applied Crystallography* **49**.

Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A. & Okulič-Kazarinas, M. (2015) "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures". *Journal of Applied Crystallography* **48**, 85-91.

Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T. & LeBail, A. (2012) "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration". *Nucleic Acids Research* **40**, D420-D427.

Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. & Le Bail, A. (2009) "Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures". *J. Appl. Cryst.* **42**, 726-729.

Downs, R. T. & Hall-Wallace, M. (2003) "The American Mineralogist Crystal Structure Database". *American Mineralogist* **88**, 247-250.

## Annexe 4 - Principe de la mesure ITC et calculs des grandeurs associées

La chaleur dégagée à l'intérieur du récipient calorimétrique due à une réaction chimique, tend à faire varier la température de la cellule, ce qui entraîne des échanges de chaleur entre la cellule et le bloc calorimétrique. Le flux de chaleur qui s'établit est d'autant plus important que la différence de température entre les deux enceintes est grande et que la conductivité thermique du milieu qui les relie est élevée.

Le principe de mesure du calorimètre "Calostar 1" est basée sur l'équation de Tian. Néanmoins une différence essentielle dans la mesure des variations de chaleurs existe entre ce microcalorimètre et celui de Tian-Calvet. En effet, le principe de fonctionnement d'un microcalorimètre de Tian-Calvet consiste à évaluer le flux de chaleur qui s'établit entre la cellule calorimétrique et le bloc. Par contre, dans le cas du microcalorimètre "Calostar 1", ce sont les variations de températures générées dans la cellule qui sont détectées en permanence par des thermistances, ce qui diminue sensiblement le temps de retour à l'équilibre (environ 15 min et 50 min pour Calostar et Tian-Calvet, respectivement).

L'équation de Tian, qui consiste à évaluer en termes énergétiques la valeur du flux de chaleur, reste valable. La puissance calorifique  $P$  développée dans la cellule à l'instant  $t$  est en partie perdue sous forme de flux de chaleur  $\Phi$  qui sort de la cellule. Ce flux de chaleur  $\Phi$  est proportionnel à  $\Delta T = T_i - T_e$  (différence de température entre la cellule  $T_i$  et le bloc  $T_e$ ). L'autre partie de  $P$  sert à faire varier la température de la cellule de  $dT_i$  pendant le temps  $dt$ . La puissance ainsi dissipée est égale à  $C \times dT_i/dt$ ; le bilan énergétique dans la cellule à un instant donné se traduit par :

$$P = \lambda \times \Delta T + C \times \frac{dT}{dt} \quad \text{A4-1}$$

*Avec :  $C$  et  $\lambda$  représentant respectivement la capacité calorifique de la cellule et la conductivité thermique de l'interface séparant la cellule et le bloc.*

En supposant que la température du bloc  $T_e$  ne varie pas :  $d\Delta T = dT_i$ ; l'équation précédente devient l'équation de Tian :

$$P = \lambda \times \Delta T + C \times \frac{dT_i}{dt} \quad \text{A4-2}$$

Les thermistances, qui mesurent la différence de température, délivrent un signal électrique amplifié puis transmis à un enregistreur qui la traduit en termes de déplacement  $\Delta l$ . Cette proportionnalité est décrite par  $\Delta l = k\Delta T$ . L'équation de Tian devient :

$$P = \frac{\lambda}{k} \times \Delta l + \frac{C}{k} \times \frac{\Delta l}{dt} \quad \text{A4-3}$$

La quantité de chaleur fournie dans la cellule entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  s'exprime par :

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} P \times dt = \frac{\lambda}{k} \int_{t_1}^{t_2} \Delta l \times dt + \frac{C}{k} \int_{t_1}^{t_2} d\Delta l \quad \text{A4-4}$$

L'enregistreur trace la courbe  $\Delta l$  en fonction du temps  $t$ : cette courbe est appelée thermogramme. Le terme  $\Delta l \times dt$  représente l'aire du pic mesuré, appelée  $A$ . Le second terme représente la chaleur retenue par la cellule, ce terme devient nul lorsque la cellule reprend sa température initiale. Ainsi, en attendant le retour au zéro expérimental (ligne de base) de l'enregistreur, qui se traduit par l'égalité des températures  $T_i$  et  $T_e$ , l'équation se simplifie en :

$$\Delta Q = \frac{\lambda}{k} \times A \quad \text{A4-5}$$

La constante  $k/\lambda$  est déterminée expérimentalement en procédant à des étalonnages électriques. Ces opérations consistent à envoyer, à l'aide d'une résistance étalon, une quantité de chaleur connue dans la cellule calorimétrique. L'énergie fournie au système correspond au passage d'un courant électrique de puissance  $P$  pendant le temps  $t$ . Cette énergie est dissipée par effet Joule dans la cellule. Les pics exothermiques d'étalonnage servent de référence énergétique pour les pics de l'expérience. Par intégration de leur aire, le coefficient de proportionnalité entre la surface mesurée et l'énergie correspondante peut être déterminé.

### Phénomène thermique du système :

Dans le système considéré ici (CST-Na ou Zéolithe LTA, eau et sel de l'ion cible dissous dans l'eau), les variations de température peuvent venir de l'énergie dégagée par différents phénomènes : l'adsorption de l'ion cible sur le site de sorption (ici  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ), la désorption du contre-ion (ici  $\text{Na}^+$ ) du site de sorption, la déshydratation complète et/ou partielle de l'ion cible et l'hydratation complète et/ou partiel du contre-ion. Des phénomènes impliquant le proton (échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$ , hydrolyse partielle du CST) et la solvatation du CST peuvent aussi être à l'origine de variation énergétique du système. C'est la somme des énergies émises par ces mécanismes élémentaires que le microcalorimètre quantifie. Ce pendant lorsque la solution mère (contenant le sel d'ion cible) est injectée dans le solvant contenant la CST, une dilution de la solution mère induit également des variations d'énergie parasites. Afin de s'affranchir de ce flux de chaleur, une mesure dite de « dilution »

est réalisée pour chaque système, la solution mère est alors ajoutée au solvant seul. Le flux de chaleur ainsi mesuré sera alors soustrait au flux mesuré pour le système complet (Figure 105).

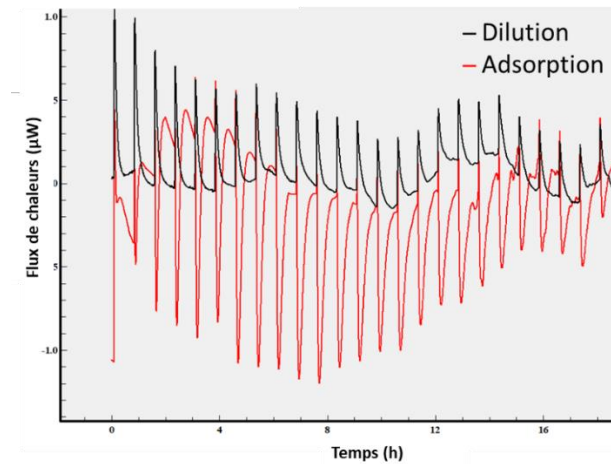


Figure 105 : Exemple de flux de chaleur, en noir celui mesuré lors de la dilution et en rouge celui mesuré lors de l'adsorption. Ici la dilution est exothermique et l'adsorption est endothermique.

### Calcul de l'enthalpie molaire de dilution

Des injections successives de solution mère sont réalisées dans le solvant seul. Le nombre total de moles de soluté injectées à l' $i^{\text{ème}}$  injection est :

$$n_i = \left( \frac{C_0^2 \times d}{C_0^2 \times M + 1000} \right) \times \sum t_i \quad \text{A4-6}$$

Avec,  $C_0^2$  est la molalité initiale de la solution mère en mol/kg ;  $d$  est le débit massique de la pompe d'injection en g/min ;  $M$  est la masse molaire du soluté en g/mol ;  $t_i$  est le temps d'injection à l' $i^{\text{ème}}$  injection.

La molalité à l'équilibre  $C_{e,i}^2$  (en mol/kg) et l'enthalpie différentielle molaire de dilution  $\Delta_{dil}h(i)$  (en J/mol) correspondant à l' $i^{\text{ème}}$  injection sont :

$$C_{e,i}^2 = \left( \frac{1000 \times n_i}{M_0 \times \left( 1000 \times n_i / C_0^2 \right) M + 1000} \right) \times \sum t_i \quad \text{A4-7}$$

$$\Delta_{dil}h(i) = \frac{A_i \times K}{k \times t_i} \quad \text{A4-8}$$

$$k = \frac{C_0^2 \times d}{C_0^2 \times M + 1000} \quad \text{A4-9}$$

Avec :  $M_0$  est la masse de solvant dans la cellule en g ;  $A_i$  est l'aire du pic enregistrée correspondant à la  $i^{\text{ème}}$  injection ;  $K$  est la constante d'étalonnage en J/unité d'aire.

## Calcul de la quantité adsorbée après chaque injection

La masse de solution mère injectée pendant un temps  $t$  est égale à  $d.t$ , et contient une quantité molaire de soluté égale à :

$$k = \frac{C_0^2 \times d \times t}{C_0^2 \times M + 1000} \quad \text{A4-10}$$

La masse finale d'eau pure dans la cellule est :

$$M_0 + d \times t - \frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} \quad \text{A4-11}$$

Le nombre de moles en soluté dans le surnageant est :

$$C_e^2 \times \left( M_0 + d \times t - \frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} \right) \times 10^{-3} \quad \text{A4-12}$$

La loi de conservation de la matière permet d'écrire :

$$\frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} = \Gamma \times m_s + C_e^2 \times \left( M_0 + d \times t - \frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} \right) \times 10^{-3} \quad \text{A4-13}$$

Par conséquent :

$$\Gamma = \frac{\frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} - C_e^2 \times \left( M_0 + d \times t - \frac{C_0^2 \times M \times d \times t}{(C_0^2 \times M + 1000)} \right) \times 10^{-3}}{m_s} \quad \text{A4-14}$$

Avec,  $M_0$  est la masse de solvant dans la cellule en g ;  $m_s$  la masse de solide dans la cellule en g ;  $C_0^2$  est la molalité initiale de la solution mère en mol/kg ;  $d$  est le débit massique de la pompe d'injection en g/min ;  $\Gamma$  la quantité adsorbée sur le solide en mol/g ;  $C_e^2$  la molalité de la solution à l'équilibre en mol/kg ;  $t$  le temps de l'injection en min ;  $M$  la masse molaire du soluté en g/mol

Pour  $t$  donné, cette relation  $\Gamma = f(C_e^2)$  est linéaire. A chaque injection, la droite issue de cette équation peut être tracée. Elle passe par deux points caractéristiques, correspondant aux situations limites :

- L'adsorption est totale, alors  $C_e^2 = 0$ .
- L'adsorption est nulle, alors  $\Gamma = 0$ .

L'intersection de cette droite avec l'isotherme d'adsorption expérimentale (représentant le partage des molécules introduites entre celles qui s'adsorbent et celles qui restent en phase volumique) permet de déterminer les valeurs réelles de la quantité adsorbée  $\Gamma(t)$  et de la concentration à l'équilibre  $C_2^e(t)$ , après une injection d'une durée  $t$  (Figure 106).

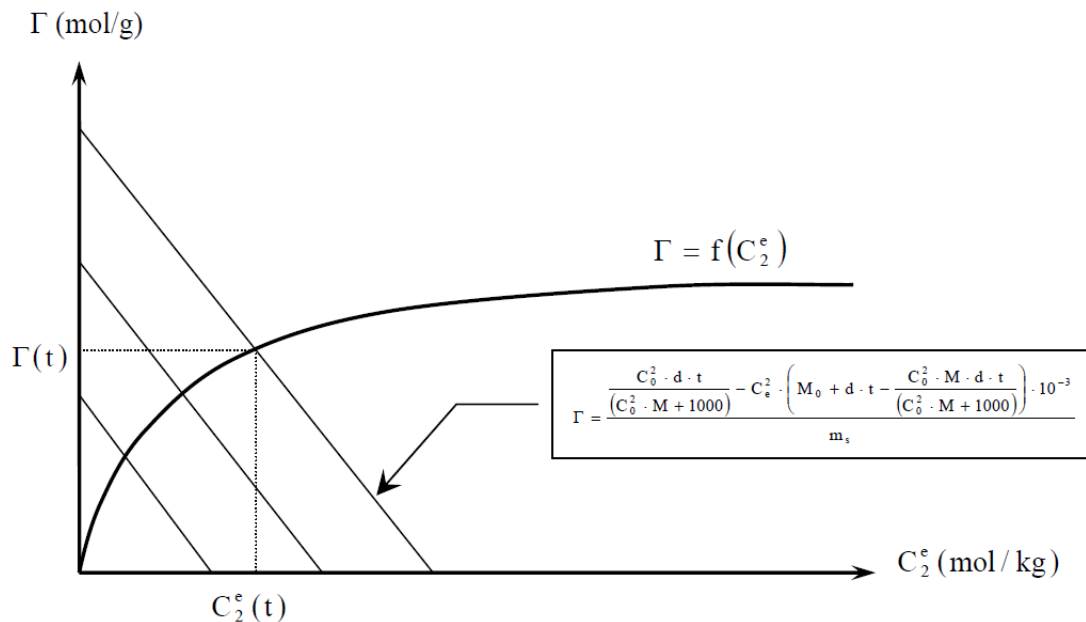


Figure 106 : Détermination de  $\Gamma(t)$  et  $C_2^e(t)$  après chaque injection à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale [173].

## Calcul de l'enthalpie différentielle molaire d'adsorption

Le bilan du processus d'adsorption s'écrit :

$$(n_{1,i} + n_{2,i}) + (m_s + n_{1,a}) + n_{1,e} \rightarrow (m_s + n'_{1,a} + n_{2,a}) + (n_{2,e} + n_{1,e}) + n_{1,r} + n_{1,i} \quad A4-15$$

Avec,  $n_{1,i}$  et  $n_{2,i}$  représentant ou désignant respectivement le nombre de moles de solvant (1) et de soluté injectées dans la cellule calorimétrique, ( $n_{x,i} = n_{x,a} + n_{x,e}$ ),  $m_s$  est la masse d'adsorbant,  $n_{1,a}$  est le nombre de moles de solvant adsorbées,  $n_{1,e}$  est le nombre de moles de solvant à l'équilibre dans la phase volumique,  $n'_{1,a}$  est le nombre de moles de solvant qui restent adsorbées ( $n_{1,a} = n'_{1,a} + n_{1,r}$ ),  $n_{2,a}$  est le nombre de moles de soluté adsorbées déterminées par la méthode graphique à partir de l'isotherme d'adsorption,  $n_{2,e}$  est le nombre de moles de soluté en solution après adsorption,  $n_{1,r}$  est le nombre de moles de solvant relarguées lors de l'adsorption du soluté.

En solution, le soluté est infiniment dilué dans le solvant, les grandeurs molaires apparentes seront utilisées. Dans la phase adsorbée, le soluté et le solvant sont présents en quantités variables, les grandeurs molaires partielles seront employées.

L'enthalpie de l'état initial est la somme de l'enthalpie de la solution injecté (solvant + soluté) (1) et de l'enthalpie de la suspension initiale (solide + solvant) (2) :

$$H_i = \underbrace{n_{1,i} \times h_{1,e}^0 + n_{2,i} \times h_2(C_2^0)}_{(1)} + \underbrace{m_s \times h_{S,i} + n_{1,a} \times h_{1,a}^0 + n_{1,e} \times h_{1,e}^0}_{(2)} \quad \text{A4-16}$$

Avec :  $h_{1,e}^0$  représentant l'enthalpie molaire du solvant pur en phase volumique,  $h_2(C_2^0)$  désignant l'enthalpie molaire apparente du soluté en solution à la concentration  $C_2^0$ ,  $h_{S,i}$  étant l'enthalpie du solide en présence du solvant,  $h_{1,a}^0$  est l'enthalpie molaire de solvant pur dans la phase adsorbée.

L'enthalpie de l'état final est la somme de l'enthalpie de la solution en équilibre (solvant + soluté) (1), de l'enthalpie du solide (2), de l'enthalpie du soluté en phase adsorbée (3) et de l'enthalpie du solvant non déplacé en phase adsorbée (4) :

$$H_f = \underbrace{(n_{1,i} + n_{1,e} + n_{1,r}) \times h_{1,e}^0 + n_{2,e} \times h_2(C_2^e)}_{(1)} + \underbrace{m_s \times h_{S,f}}_{(2)} + \underbrace{n_{2,a} \times \overline{h_{2,a}}}_{(3)} + \underbrace{n'_{1,a} \times \overline{h_{1,a}}}_{(4)} \quad \text{A4-17}$$

Avec :  $h_2(C_2^e)$  est l'enthalpie molaire apparente du soluté en solution à la concentration  $C_2^e$ ,  $h_{S,f}$  est l'enthalpie du solide en équilibre avec la solution finale,  $\overline{h_{2,a}}$  est l'enthalpie molaire partielle du soluté dans la phase adsorbée,  $\overline{h_{1,a}}$  est l'enthalpie molaire partielle du solvant dans la phase adsorbée.

Sachant que  $n'_{1,a} = n_{1,a} - n_{1,r}$  et  $n_{2,i} = n_{2,e} + n_{2,a}$ , les expressions précédentes de  $H_i$  et  $H_f$  deviennent :

$$H_i = n_{1,i} \times h_{1,e}^0 + (n_{2,e} + n_{2,a}) \times h_2(C_2^0) + m_s \times h_{S,i} + n_{1,a} \times h_{1,a}^0 + n_{1,e} \times h_{1,e}^0 \quad \text{A4-18}$$

$$H_f = (n_{1,i} + n_{1,e} + n_{1,r}) \times h_{1,e}^0 + n_{2,e} \times h_2(C_2^e) + m_s \times h_{S,f} + n_{2,a} \times \overline{h_{2,a}} + (n_{1,a} - n_{1,r}) \times \overline{h_{1,a}} \quad \text{A4-19}$$

Le passage de l'état initial à l'état final s'accompagne d'une variation d'enthalpie  $\Delta_{exp}H$ . L'enthalpie mesurée expérimentalement par calorimétrie est la somme de l'enthalpie de dilution et de l'enthalpie d'adsorption :

$$\Delta_{exp}H = H_f - H_i = \Delta_{dil}H + \Delta_{ads}H \quad \text{A4-20}$$

Par conséquent :

$$\Delta_{exp}H = \left[ (n_{1,i} + n_{1,e} + n_{1,r}) \times h_{1,e}^0 + n_{2,e} \times h_2(C_2^e) + m_s \times h_{S,f} + n_{2,a} \times \overline{h_{2,a}} + (n_{1,a} - n_{1,r}) \times \overline{h_{1,a}} \right] - \left[ n_{1,i} \times h_{1,e}^0 + (n_{2,e} + n_{2,a}) \times h_2(C_2^0) + m_s \times h_{S,i} + n_{1,a} \times h_{1,a}^0 + n_{1,e} \times h_{1,e}^0 \right] \quad \text{A4-21}$$



La variation d'enthalpie du solide étant négligée, les termes de dilution et d'adsorption s'écrivent :

$$\Delta_{dil}H = n_{2,e} \times h_2(C_2^e) + n_{2,a} \times h_2(C_2^e) - (n_{2,e} + n_{2,a}) \times h_2(C_2^0) \quad A4-22$$

$$\Delta_{dil}H = n_{2,e} \times [h_2(C_2^e) - h_2(C_2^0)] \quad A4-23$$

$$\Delta_{dil}H = n_{2,e} \times \Delta_{dil}h \quad A4-24$$

Et :

$$\Delta_{ads}H = n_{2,e} \times [\overline{h_{2,a}} - h_2(C_2^e)] + n_{1,a} \times [\overline{h_{1,a}} - h_{1,a}^0] + n_{1,r} \times [h_{1,e}^0 - \overline{h_{1,a}}] \quad A4-25$$

$$\Delta_{ads}H = n_{2,e} \times [\overline{h_{2,a}} - h_2(C_2^e)] + (n'_{1,a} + n_{1,r}) \times [\overline{h_{1,a}} - h_{1,a}^0] + n_{1,r} \times [h_{1,e}^0 - \overline{h_{1,a}}] \quad A4-26$$

$$\Delta_{ads}H = n_{2,e} \times [\overline{h_{2,a}} - h_2(C_2^e)] + n'_{1,a} \times [\overline{h_{1,a}} - h_{1,a}^0] + n_{1,r} \times [h_{1,e}^0 - h_{1,a}^0] \quad A4-27$$

L'enthalpie d'adsorption résulte de trois contributions :

Adsorption de l'ion cible,

Désorption du contre-ion,

Réorganisation de l'environnement du solvant dans la phase adsorbée.

Si lors des injections successives, l'augmentation de la quantité adsorbée est suffisamment faible pour assimiler les variations de l'enthalpie à des différentielles, alors l'expression de l'enthalpie différentielle d'adsorption est applicable :

$$\Delta_{ads}h = \frac{d(\Delta_{exp}H - n_{2,i} \times \Delta_{dil}h)}{dn_{2,a}} = \frac{\Delta(\Delta_{exp}H - n_{2,i} \times \Delta_{dil}h)}{\Delta n_{2,a}} \quad A4-28$$





# Mise en place d'une nouvelle méthodologie d'évaluation d'un échangeur d'ions minéral du point de vue de sa sélectivité :

*Cas particulier de l'optimisation structurale et microstructurale d'un silicotitanate cristallin (CST), appliqué à la décontamination d'effluents simultanément contaminés en  $Sr^{2+}$  et  $Cs^+$ .*

## Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de sorbants minéraux, appliqués au traitement d'effluents aqueux radioactifs contaminés en  $^{90}Sr$  et  $^{137}Cs$  (principaux cations radiotoxiques présents dans ce type d'effluents). L'objectif principal est de mettre au point une méthode d'évaluation comparative des échangeurs ioniques minéraux, rapide et systématique, qui permettrait à la fois d'évaluer leur efficacité / leur sélectivité et d'appréhender les mécanismes de sorption associés. Les silicotitanates cristallins (CST) ont été choisis comme matériaux modèles. 9 CST ont été obtenus par synthèse hydrothermale (flexibilité de microstructure/cristallinité et de composition par dopage au Nb) puis caractérisés de manière approfondie. Leurs propriétés de sorption vis-à-vis de  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  et de leurs ions compétiteurs ( $Ca^{2+}$  et  $Na^+$ ) ont alors été évaluées via les cinétiques et isothermes de sorption, le suivi des coefficients de distribution (Kd) en fonction du pH, l'étude des diagrammes d'équilibre d'échange d'ions ainsi que l'évaluation des interactions de surface cations/sorbant par titrage calorimétrique en solution. Deux sites de sorption ont été identifiés pour l'extraction du  $Sr^{2+}$  en milieu basique, un site « tunnel » sélectif où s'effectue l'échange d'ions et un site « surface » moins sélectif où s'effectue de la physisorption sur des groupements hydroxyles. Le rôle du proton dans l'activation des sites de sorption a été mis en évidence pour l'échange en deux étapes du  $Na^+$  avec le  $Cs^+$  en milieu acide. Ces résultats ont permis de cibler les caractérisations indispensables pour la comparaison des propriétés des sorbants. Cette méthodologie a alors été appliquée à un échangeur aluminosilicate de structure zéolithe LTA, sorbant de référence pour  $Sr^{2+}$ , pour mettre en évidence les effluents pour lesquelles les CST seraient plus efficaces que la zéolithe LTA.

**Mots clés :** Traitement des effluents, Sorption des radionucléides, Echangeur d'ions minéral, Silicotitanates cristallins (CST), Sitinakite, Microstructure

## Abstract

This PhD takes part of mineral sorbents development, applied to the treatment of radioactive aqueous effluents contaminated with  $^{90}Sr$  and  $^{137}Cs$  (main radiotoxic cations in this type of effluents). The main objective is to develop a comparative method, fast and systematic, for the evaluation of mineral ion exchanger properties, which would allow both to evaluate their efficiency / selectivity and to understand the associated sorption mechanisms. Crystalline silicotitanates (CST) were chosen as model materials. Thus, 9 CST were obtained by hydrothermal synthesis (microstructure/crystallinity and composition (Nb doping) variability) and widely characterized. Then, their sorption properties towards  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  and competitor ions ( $Ca^{2+}$  and  $Na^+$ ) were evaluated via sorption kinetic and isotherms studies, monitoring of distribution coefficients (Kd) versus pH, exchange equilibrium diagrams studies as well as cation/sorbent interaction evaluation by calorimetric titration in solution. Two sorption sites were identified for  $Sr^{2+}$  extraction in alkaline media, a selective "tunnel" site where ion exchange takes place and a less selective "surface" site where physisorption in hydroxyl groups occurs. A two-step mechanism implying sorption site activation by proton, has been evidence for  $Cs^+$  extraction in acidic media. Essential characterizations were then targeted and applied to a LTA zeolite aluminosilicate exchanger, reference for  $Sr^{2+}$  sorption, for comparison with CST.

**Key Words :** Wastewater treatment, Radionuclide sorption, Mineral ion exchanger, Crystalline silicotitanates (CST), Sitinakite, Microstructure