



CINETIQUE DE RETENTION DES ELEMENTS RADIOACTIFS SUR DES ARGILES PONTEES D'ORIGINE ROUMAINE ♦

I.D. Nistor¹, N.D. Miron², A. Azzouz¹

¹*Université de Bacău; Faculté d'Ingénierie; Département d'Ingénierie
Chimique et Alimentaire; Laboratoire de Catalyse et Matériaux
Microporeux; 157, Calea Mărășești, 600115-Bacău, Roumanie;
E-mail : dnistor@ub.ro , denisanistor@yahoo.com*

²*Université de Bacău; Faculté d'Ingénierie; Département d'Ingénierie
Chimique et Alimentaire; Laboratoire de Synthèse Organique et
Environnement; 157, Calea Mărășești, 600115-Bacău, România;
E-mail : dmiron@ub.ro*

Abstract: This paper is part of a scientific works series regarding the realization of some integrated procedures for radioactive water depollution. Our studies are concentrated on a new family of microporous solids with controlled microporosity namely pillared clays, these materials are studied on a large scale for varied application and especially for pollutants retention. The clay utilized in the experiments derives from Valea Chioarului (Romania) deposits.

Keywords: *montmorillonit, pillared clays, ion exchange, radioactive cations*

Résumé: Le présent travail fait partie d'un cycle des travaux qui comme but la réalisation des procédées intégrées pour la dépollution des eaux radioactifs Nos études sont concentrés sur une nouvelle famille de

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

solides microporeux à porosité contrôlée appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est largement étudiée pour des applications variées dont notamment la rétention des polluants. L'argile utilisée provienne du gisement de Valea Chioarului, Roumanie.

Mots clé: *montmorillonite, argiles pontées, échange ionique, cations radioactives*

INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'un cycle des travaux qui comme but la réalisation des procédés intégrées pour la dépollution des eaux radioactifs. Les nano matériaux argileux pontés [1-8], ont la propriété de retenir des cations polluants [1-3]. La politique de l'Union Européenne, a la base la Directive UE 96/29 EURATOM-2000 a comme direction générale, la diminution des surfaces des eaux polluées, spécialement pour celles infestées radioactifs, pour avoir des eaux «propres ». Dans ce travail nous avons étudié la cinétique de rétention de cation radioactif d'uranium sur des argiles pontées avec polycations de Al pour établir les conditions optimales de travail dans le processus de la dépollution. La matière première est d'origine roumaine du gisement Valea Chioarului.

Les composés radioactifs en général et les composés d'uranium en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérogènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [9-11]. Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans la continuité de nos précédents travaux, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certaines argiles benthoniques roumaine très abondantes dans le domaine de la dépollution [11-13].

MATERIELS ET METHODES

L'étude de cinétique du processus a été réalisée utilisant une argile pontée montmorillonitique, avec un domaine de granulométrie 0,02-0,2 mm. Les solutions synthétiques ont été obtenues à partir de la chlorure d'uranyle en eau distillé. La concentration des toutes les épreuves a été la même, respectivement 0,04 M. L'évolution du processus a été déterminé par la concentration du cation dans la solution. Les expérimentés ont été réalisés dans un régime dynamique, avec l'agitation de la masse de réaction dans un réacteur discontinu. L'argile pontée a été introduite dans un réacteur thermostaté avec l'eau distillé, assurent l'homogénéisation par une agitation avec 200 rotations par minute. Aux intervalles bien établis (dix minutes) on a déterminé la concentration de cation utilisant un appareille Genius 20.

Comme mesure de l'évolution du processus en temps, on a utilisé le degré d'échange ionique, définit par la relation :

$$G = \frac{CSI}{CMS} \times 100 \quad (1)$$

ou:

CSI – capacité d'échange ionique de l'argile, [meq/g], calculé par la relation:

$$CSI = \frac{e}{m_p} \quad (2)$$

e – nombre d'équivalents changes;

m_p – masse de la probe, g;

Nombre des équivalents échangés ont été déterminé par l'analyse de la solution:

$$e = \frac{V(c_i - c_f)}{E_{g_M^{z+}}} \quad (3)$$

ou:

V- volume de la solution, mL;

c_i, c_f – concentration initiale et finale, mg/mL;

$E_{g_M^{z+}}$ - valeur d'un mol de l'équivalent.

Les expérimentés ont été effectués dans des conditions isothermes à 298, 303, 313, et 353 K.

RESULTATS ET DISCUTIONS

Influence de la température sur le degré d'échange

Les expriment ont été effectués en régime dynamique, la solution pollué a été la chlorure d'uranyle dans une concentration de 0,04 M et l'argile ponté utilisé a été d'origine roumaine (gisement Valea Chioarului). La concentration du cation polluant a été déterminée par l'analyse de spectrophotométrie, avec Genius 20.

Les résultats obtenus a différentiels températures sont présentées sous la forme des courbes cinétiques G-t, dans les figures 1-5. Pour souligner l'origine des points qui appartient aux courbes an a présenté le tableau 1, qui a généré les courbes. Les autres diagrammes sont générés des tableaux des donnés sur le principe du tableau 1.

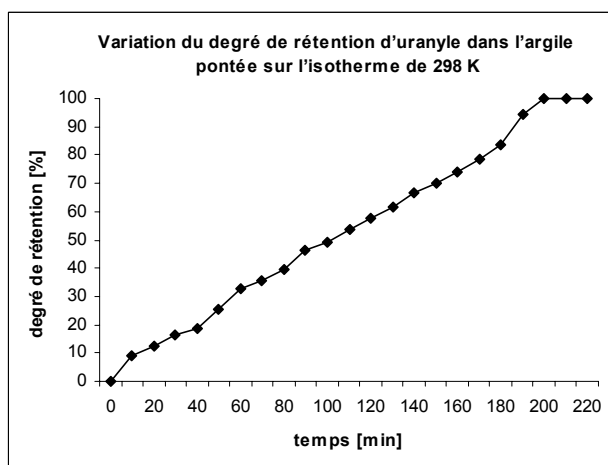


Figure 1. Variation du degré de rétention d'uranyle dans l'argile pontée sur l'isotherme de 298 K

Tableau 1. Capacité de fixation du cation dans l'argile pontée sur l'isotherme de 298 K

Nr. crt.	temps [min]	CSM [meq/g]	CSI [meq/g]	G [%]
1	0	4.5	0	0
2	10	4.5	2.02	9.13
3	20	4.5	2.87	12.56
4	30	4.5	3.11	16.34
5	40	4.5	3.25	18.54
6	50	4.5	3.57	25.24
7	60	4.5	3.87	32.54
8	70	4.5	4.01	35.42
9	80	4.5	4.23	39.45
10	90	4.5	4.86	46.58
11	100	4.5	4.95	49.25
12	110	4.5	4.97	53.47
13	120	4.5	4.98	57.86
14	130	4.5	3.46	61.54
15	140	4.5	3.53	66.78
16	150	4.5	3.57	70.01
17	160	4.5	3.58	73.88
18	170	4.5	3.59	78.57
19	180	4.5	3.59	83.57
20	190	4.5	3.59	94.28
21	200	4.5	3.59	99.96
22	210	4.5	3.59	99.98
23	220	4.5	3.59	99.99
24	230	4.5	3.59	99.99
25	240	4.5	3.59	99.99
26	250	4.5	3.59	99.99
27	260	4.5	3.59	99.99
28	270	4.5	3.59	99.99
29	280	4.5	3.59	99.99
30	290	4.5	3.59	99.99
31	300	4.5	3.59	99.99
32	310	4.5	3.59	99.99
33	320	4.5	3.59	99.99
34	330	4.5	3.59	99.99
35	340	4.5	3.59	99.97
36	350	4.5	3.58	99.68
37	360	4.5	3.57	99.36

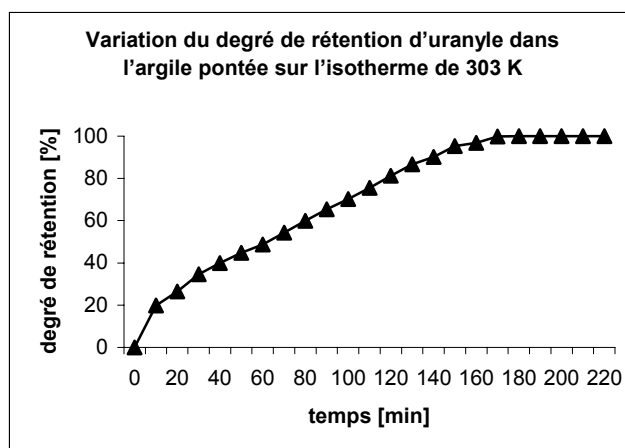


Figure 2. Variation du degré de rétention d'uranyle dans l'argile pontée sur l'isotherme de 303 K

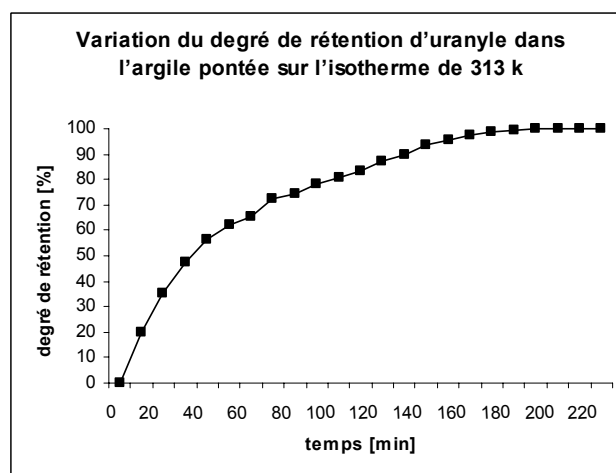


Figure 3. Variation du degré de rétention d'uranyle dans l'argile pontée sur l'isotherme de 313 K

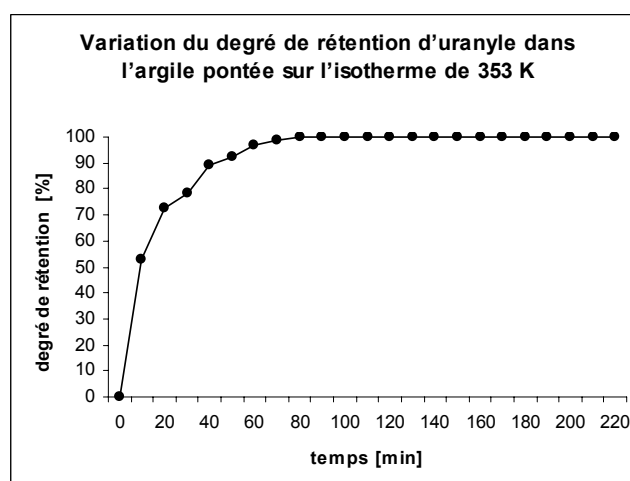


Figure 4. Variation du degré de rétention d'uranyle dans l'argile pontée sur l'isotherme de 353 K

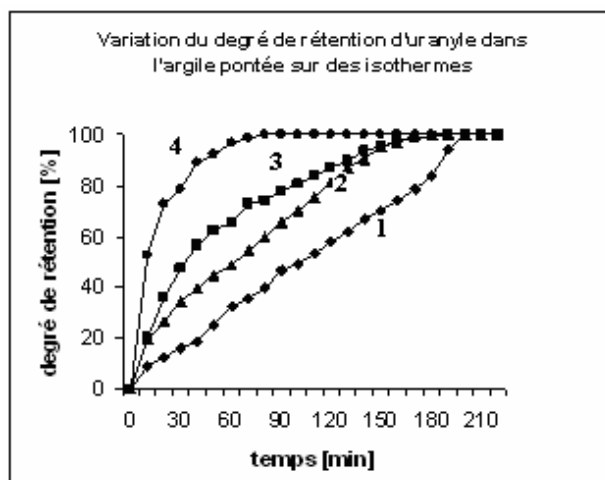


Figure 5. Variation du degré de rétention d'uranyle dans l'argile pontée sur les isothermes : 1 - 298 K, 2 - 303 K, 3 - 313 K, 4 - 353 K

Etudiant les courbes illustrées dans les figures 1-5, on peut constater que dans les situations elles tendent vers la valeur correspondante à un échange ionique totale. La puissance de la température donne une orientation pour les courbes vers l'axe OY et ça, démonte la puissance de la vitesse d'échange.

Dans notre travail, nous avons étudié aussi l'influence de la solution pontante dans la cinétique de rétention des cations d'uranyle. Nous avons eu deux sorts des épreuves: avec une solution pontante d'aluminium et avec une solution pontante de fer.

Pour préparer la solution pontant d'aluminium, on a utilisés des polycations d'aluminium et pour la préparation de la solution pontante de fer on a utilisés des polycations de fer. Dans les figures 6 et 7 sont présentées les résultats obtenus sur les deux types de matrices des argiles pontées.

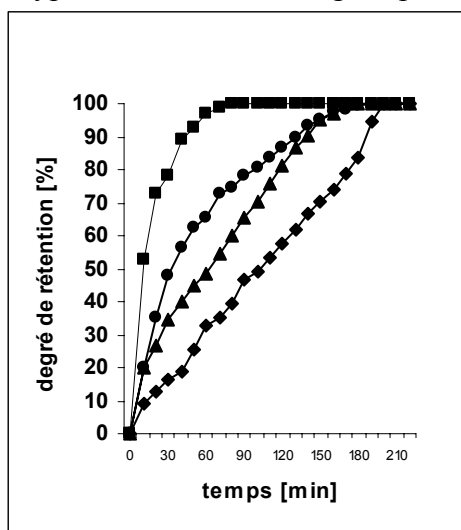


Fig. 6. Diagramme cinétique pour la rétention des polluants sur argile pontée avec polycations de fer

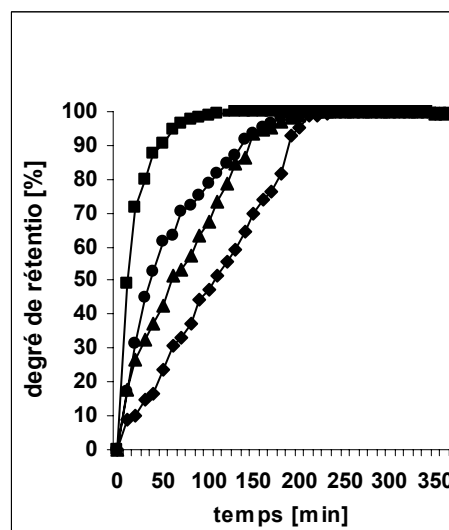


Fig. 7. Diagramme cinétique pour la rétention des polluants sur argile pontée avec polycations d'aluminium

Les figures 6 et 7, démonte que les argiles pontées avec le polycation d'aluminium ont un pouvoir de rétention meilleur que les argiles pontées avec polycations de fer.

Donc, pour le processus de dépollution des eaux infestées avec des métaux radioactifs, les deux matrices argileuses sont efficaces, mais la meilleure c'est celle pontée avec polycations d'aluminium.

On a calculé pour l'argile pontée avec solution pontante d'aluminium l'influence de la température sur la constante globale du processus de dépollution, pour déterminer le domaine où a lieu l'échange ionique. Ce résultat peut être expliqué aussi par la diminution du temps nécessaire pour la déshydrations partielle de l'ion échangé. Ayant à la base les courbes $G-\tau$ on a déterminé la constante pour la vitesse, illustré dans le tableau 2.

Tableau 2. Influence de la température sur la constante globale pour le degré d'échange de 99,9%

T [K]	298	313	333	353	363
K [min ⁻¹]	5,55	5,58	7,14	16,66	20

Mettant en oeuvre des dates cinétiques, nous obtenons la dépendance avec l'énergie apparente d'activation $E_a = 4179,7$ cal/mol, qui dénote que le processus d'échange ionique a lieu dans le domaine du transfert pour la diffusion.

Pour mettre en évidence l'importance du processus de pontage, il faut de comparer la capacité de rétention d'une matrice argileuse pontée avec les polycations d'aluminium en comparaison avec une argile naturelle.

Dans la figure 8, est représenté une diagramme où ont a illustré la cinétique de rétention meilleure de l'argile ponté, vers la cinétique de rétention d'une argile naturelle.

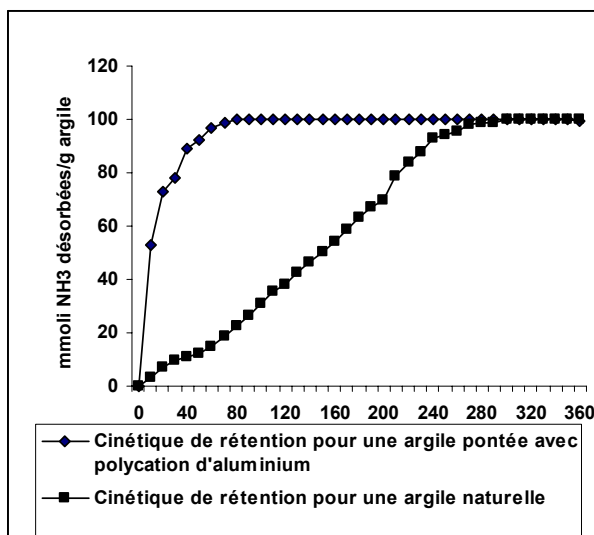


Figure 8. Cinétique de rétention de cation polluant d'uranylle sur une argile pontée et une argile naturelle, sur la isotherme de 353 K

La figure 8, peut illustrer très bien, la différence essentielle entre la cinétique et la capacité de rétention pour le polluant: le cation d'uranyle, des ces deux argiles. La surface bien développée des argiles pontées, donne une grange possibilité de rétention pour le polluant radioactive. Aussi faisant le pontage avec des polycations, nous avons plusieurs forces pour réaliser l'absorption physique et les liaisons physico-chimiques. Les argiles pontées avec polycations d'aluminium sont très bons dépolluants pour les polluants radioactifs.

CONCLUSIONS

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées aux différents polycations métalliques et présentant des surfaces spécifiques et des stabilités thermiques élevées peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation liées essentiellement au pH (OH/Me ou H⁺/Ti) et à la quantité de l'intercalaire dans la solution (Me/argile)

La grande capacité d'échange ionique pour l'argile ponté, obtenue aux tests cinétiques avec l'uranyle, et le caractère acide très prononcé pour les argiles modifiées ouvre des nouvelles perspectives pour l'utilisation des ces matériaux microporeux dans les processus de dépollution.

Dans la mise en oeuvre du procédé de préparation des solutions pontantes, il importe de citer les principaux facteurs prépondérants qui gouvernent la polymérisation des trois ions métalliques étudiés Al(III) et Fe(III). Ces facteurs sont la concentration en ion métallique, le rapport molaire OH/Me, le temps de maturation des solutions pontantes et la vitesse d'agitation.

Nous avons réussi à préparer des argiles pontées avec de grands espacements basaux variant entre 20 à 27 Å selon la nature du complexe polycationique intercalé. L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce à l'intercalation de gros piliers métalliques.

Les argiles préparées ont une grand stabilité thermique, confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique ATD/ATG même pour des températures très élevées allant jusqu'à 900 °C suggérant ainsi la possibilité de régénération à haute températures de ces nouveaux produits. L'irréversibilité de l'échange cationique est montrée à travers les faibles résultats de CEC des différentes argiles pontées. L'étude du comportement de cette nouvelle génération de matériaux dans l'adsorption nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements. Dans la partie application, nous avons vu les comportements des argiles vis-à-vis de certains composés radioactifs susceptibles de polluer les eaux.

L'irréversibilité de l'échange cationique est montrée à travers les faibles résultats de CEC des différentes argiles pontées.

Bien qu'elles présentent des surfaces spécifiques très développée (1200-1500 m²/g), qui permet bien l'adsorption sur la surface et la chemosorption aussi. Ce pouvoir de rétention vis-à-vis des micropolluants utilisés dans les expériences, comme la chlorure d'uranyle, nous peut nous permettre de recommander les argiles pontées comme matériau dépolluant.

Il est apparu, une fois de plus, l'importance de la surface spécifique dans l'adsorption de ces micropolluants. En définitive, nous pouvons tout de même conclure que l'adsorption sur les matrices des argiles pontées est en fonction de la surface spécifique.

Les capacités d'adsorption Q_{\max} et les constantes d'adsorption (K_F , $1/n$) pour les molécules étudiées ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques.

Nous avons tenté de faire un parallèle et examiner les comportements des matrices en ce qui concerne l'adsorption du uranyle en faisant varier le rapport Me/Argile. Les essais de rétention sont réalisés sur les trois matrices argileux : argile pontée avec polycations d'aluminium, argile pontée avec solution pontante de polycations de fer et argile naturelle, nous ont permis l'accès à quelques informations jugées intéressantes. La conclusion est que les argiles pontées sont bien capables de retenir des polluants radioactifs en minces quantités.

Le traitement des solutions pontantes sur les argiles semble être plus prometteur pour la capacité de rétention des polluants radioactifs.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur les argiles pontées. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

- Des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduels industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager quelques applications.

- Les essais d'adsorption ont été mis en oeuvre sur bain discontinu dans ce travail, mais la granulation de ces matériaux permet d'envisager aussi des tests d'adsorption en dynamique sur colonne.

Donc, la famille des argiles pontées pressent une grande importance pratique pour les processus de rétention des polluants industriels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. David-Ungureanu, E., Ene, H., Gogonea, S.: *Hidrodinamica mediilor poroase neomogene*, Ed. Tehnică, București, **1989**, pp.188-230.
2. Sung-Chul, K., Dong-Keun, L.: Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes, *Catalysis Today*, **2004**, 97, (3), pp.153-158.
3. Nistor, D.I., Siminiceanu, I., Azzouz, A., Ursu, A.V.: Etude comparative de la cinétique de fixation du cation Ni^{2+} , en régime statique et dynamique, sur une matrice argileuse de montmorillonite, *Actes du troisième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée* (Gavrila, L., Fînar, A., Grandclaudon, P. éditeurs), Ed. Alma Mater Bacău, Ed. Tehnica-Info Chişinău, **2004**, pp. 445-446
4. Pálkó, I., Lázár, K., Kiricsi, I.: Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mössbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe,Al and Cr, Al pillared montmorillonites, *Journal of Molecular Structure*, **1997**, 410, pp. 547-550
5. Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin, T., Monette, F., Niquette, P., Hausler R.: Assesment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH_3 and CO_2 - TPD measurements, *Thermochimica Acta*, **2006**, 449 (1-2), pp.27-34.

6. Nistor, D., Dron, P.I., Surparteanu, G.G., Siminiceanu I., Miron, N.D., Azzouz, A.: Optimized procedure for clay pillaring with aluminium species used in depollution, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, 84-2, pp.527-530.
7. Devendrapratap, U., Singh, A., Shriniwas, D.: Comparative study of benzylation of benzene using benzyl chloride in the presence of pillared bentonite; ion-exchanged and pillaring solution impregnated montmorillonite K10, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 223, pp.111-116
8. Belaroui, L.S., Millet, J.M.M., Bengueddacha, A.: Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation, *Catalysis Today*, **2004**, 89, pp.279-286
9. Salerno, P., Asenjo, M.B., Mendioroz, S.: Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, **2001**, 379, pp.101-109
10. del Rey-Perez-Caballero, F., Poncel G.: Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas, *Microporous and Mesoporous Material*, **2000**, 41, pp.169-181
11. Aceman, S., Lahava, N., Yariv, S.: A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems, *Applied Clay Science*, **2000**, 17, 99-126
12. Bouras, O.: These de doctorat, **2003**, Université de Limoges (France)
13. Toranzo, R., Vicente, M.A., Bañares-Muñoz, M.A., Gandía, L.M., Gil A.: Pillaring of saponite with zirconium oligomers, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 24, pp.173-188.