CHAPITRE 5

La physicochimie

Sylvain Faure

PLAN DU CHAPITRE

Introduction

- 1 Physicochimie aux interfaces pour le traitement des surfaces solides par gels ou mousses
 - 1.1. Gels
 - 1.2. Mousses
- 2 Physicochimie des procédés de décontamination des sols par CO₂ supercritique et par mousses de flottation
 - 2.1. CO₂ supercritique
 - 2.2. Mousses de flottation d'argiles pour la décontamination des terres
- 3 Physicochimie de la phytoremédiation des sols
- 4 Physicochimie dans l'eau supercritique pour la dégradation des liquides organiques
- 5 Physicochimie des procédés en colonne, la décontamination des effluents liquides aqueux

Conclusion

Références

| Introduction

La détection de la contamination radioactive et la décontamination des installations nucléaires, des sols et des effluents ont adressé cette dernière décennie de nombreuses questions aux physicochimistes. Qu'il s'agisse de détecter/localiser/caractériser une contamination radioactive sur une surface, de la fixer, de la transférer d'un solide vers un liquide, ou d'un liquide sur un solide, et enfin de la confiner de manière sûre et durable, les physicochimistes s'efforcent de comprendre les phénomènes fondamentaux mis en jeu pour proposer des solutions innovantes plus performantes aux industriels du démantèlement. En préalable à tout traitement de la contamination, la connaissance de la nature physicochimique de la contamination, qu'elle soit ionique, organique ou particulaire, réduite ou oxydée, labile ou fixée sur un substrat ou dans un liquide, est nécessaire. Cette connaissance étant supposée acquise, des questions académiques restent encore ouvertes sur la physicochimie de certains procédés de traitement. Ce chapitre illustre quelques-unes de ces questions en décontamination des matrices solides et des sols et en traitement d'effluents liquides contenant ou non des molécules organiques.

1 | Physicochimie aux interfaces pour le traitement des surfaces solides par gels ou mousses

Les gels de particules colloïdales et les mousses à bulles d'air sont des fluides complexes. Ils sont en effet diphasiques, parfois même triphasiques si l'on rajoute des particules dans les mousses aqueuses d'air, et ils présentent des propriétés rhéologiques particulières. Pour l'assainissement/démantèlement des installations nucléaires, gels et mousses peuvent être utilisés directement en contact avec une surface solide contaminée afin de détecter/localiser une contamination radioactive et/ou décontaminer la surface. Ils sont facilement applicables, peu coûteux et limitent la quantité de déchets secondaires générés.

1.1. Gels

Gels détecteurs de contamination

Pour la révélation d'une tache de décontamination, des films de gel sensibles aux rayonnements radioactifs ont été formulés et préparés à l'échelle laboratoire sur des contaminations simulées (plutonium et césium (Cs)).

Ces gels brevetés CEA/Areva sont des gels hybrides de nanoparticules de silice et de gomme de xanthane ou des gels organiques de xanthane contenant un révélateur composé de Fe(II) et de xylénol orange noté Xo-Fe(II) en milieu acide sulfurique dilué [1]. Les mécanismes d'interactions de ces films de gels avec les rayonnements alpha, bêta et gamma ont été étudiés [2]. Ces films de gel trouvent particulièrement un intérêt dans la révélation d'une tache de contamination émettrice de rayonnements alpha ou bêta, dont l'énergie déposée sur les quelque 40 premiers microns permet une oxydation radiolytique partielle du film de gel en quelques heures. Cette oxydation proche de l'interface gel/substrat induit un changement de couleur du jaune au bleu qui diffuse dans toute l'épaisseur du film de gel (figure 5.1).

Figure 5.1

Films de gels de détection de contamination par changement de couleur.

Des questionnements restent ouverts notamment sur l'influence de la concentration et de la nature des nanoparticules sur la diffusion du complexe Xo-Fe³⁺ dans le gel, responsable du changement de couleur. Cette diffusion influence la sensibilité et la cinétique de la révélation. Cette diffusion de la couleur bleue devrait être modélisée en 3D (Xo-Fe³⁺) en la couplant au modèle de séchage du film de gel.

Gels de décontamination radiologique

Pour la décontamination radiologique, les gels minéraux de décontamination brevetés CEA/Areva autoséchants fracturants sont utilisés à l'échelle industrielle par les opérateurs du démantèlement (STMI, Sogedec, Endel, Salvarem...) pour traiter essentiellement la contamination fixée dans des couches d'oxydes métalliques [3]. Ils sont dits « aspirables » et commercialisés sous l'appellation ASPIGELSTM. Ils sont fabriqués à base de suspensions colloïdales concentrées de silice ou d'alumine brevetés depuis 2008. Ces

gels viscoélastiques sont appliqués sur la surface à décontaminer au pinceau ou par pulvérisation pour former des films d'épaisseur variant entre 500 μm et 2 mm. À température ambiante, ces films se fracturent au cours du séchage en quelques heures pour conduire à la formation de paillettes millimétriques contenant la contamination et facilement récupérées par brosse ou aspiration (figure 5.2). Ces gels contiennent un réactif de décontamination acide, basique et/ou oxydant. C'est le cas par exemple des gels aspirables à base de Ce(IV) utilisés pour décontaminer les surfaces en acier par dissolution homogène des premières couches métalliques à l'interface gel/acier. Sa durée d'action, c'est-à-dire le temps de décontamination, est contrôlée par la cinétique d'évaporation de l'eau du film de gel qui conduit à un résidu sec arrêtant la diffusion du cérium : l'action corrosive est alors arrêtée.

Figure 5.2

Film de gel à la fin de la fracturation, observation des paillettes millimétriques.

L'ajout d'additifs tensioactifs a permis de contrôler les propriétés viscoélastiques dans le cœur du gel mais aussi celles aux deux interfaces du film de gel avec le substrat et avec l'air [4]. En effet, les tensioactifs ajustent la rigidité du gel et améliorent sa rhéologie (par augmentation de la contrainte seuil) ainsi que son aptitude à la pulvérisation et à l'adhésion sur la paroi. Mais les tensioactifs contrôlent également les cinétiques de séchage et la fracturation, de manière à ne pas disperser la contamination dans l'atmosphère. Ils permettent enfin d'augmenter ou de modérer la cinétique globale de réaction substrat/gel : mouillage et corrosion/complexation de surface. Un questionnement fort reste cependant ouvert : comment décontaminer des bétons plus en profondeur par un film de gel pulvérisé ? Les derniers travaux visent à comprendre comment l'ajout d'un superabsorbant pourrait répondre à cette question. À partir d'une approche académique, combinant des considérations relatives à la chimie des solutions et à la rhéologie des

fluides, un mécanisme expliquant l'amélioration de l'efficacité d'un gel suite à l'ajout d'un superabsorbant (le polyacrylate de sodium en l'occurrence, noté PAANa) a été proposé [5]. Ce mécanisme met en particulier en évidence le rôle joué par les ions présents en surface du substrat à traiter qui diffusent au sein du gel, provoquant ainsi le relargage, par effet de pression osmotique, de la solution décontaminante contenue au sein des billes de PAANa. Ce phénomène, à l'origine de l'amélioration de l'attaque du substrat et donc de sa décontamination, induit également un abaissement local de la viscosité du gel qui contribue à un meilleur mouillage par imprégnation de la surface à décontaminer. L'influence de la viscosité et de la tension interfaciale sur le mouillage ou l'étude de la stabilité dans le temps des gels restent des thèmes d'étude à clarifier à l'avenir.

1.2. Mousses

Pour la décontamination d'une installation de grand volume et de forme complexe – cuves de produits de fission, générateurs de vapeur, réacteurs... – on a notamment proposé et étudié des mousses aqueuses stables plusieurs heures, utilisables en simple remplissage et stabilisées par des tensioactifs biodégradables à base d'unités glucosides et de viscosants organiques polysaccharidiques rhéofluidifiants comme la gomme de xanthane, biodégradable également [6, 7]. Pour une cuve par exemple, ces mousses contiennent comme les gels un réactif de décontamination et mouillent lors du remplissage de l'objet toutes les surfaces avec lesquelles elles sont en contact et ceci pendant plusieurs heures avant de drainer en fond de cuve. La durée et l'efficacité de la réaction de décontamination sont uniquement contrôlées par l'assèchement de la mousse dû au drainage gravitationnel et non pas par la consommation de réactif. L'efficacité du traitement, pour un mouillage total de la surface par la mousse, est ainsi équivalente à celle obtenue pour une même concentration de réactif en phase liquide.

Afin de limiter les teneurs en additifs organiques chargés de stabiliser ces mousses et de simplifier le traitement ultérieur des effluents générés, deux autres voies de stabilisation ont été proposées. On peut d'abord remplacer le xanthane par des particules hydrophiles tout en conservant le tensioactif moussant. Des nanoparticules de silice hydrophile pyrogénées (diamètre moyen 7 nm), aux propriétés de gélification connues, colmatent de manière surprenante en milieu confiné les films et les canaux liquides inter-bulles et bloquent le drainage des mousses (figure 5.3) [8].

Figure 5.3

Évolution de la fraction liquide globale normalisée pour des mousses générées à partir des suspensions à pH 7 sans particules, à 10, 20, 50, et 70 g.L⁻¹ de silice Aerosil 380.

Un tel blocage du drainage se traduit par un temps de contact et un mouillage accrus entre les surfaces contaminées et les mousses, réservoirs de réactifs de décontamination.

Dans le second cas, des particules d'alumine ont été hydrophobisées pour s'adsorber sur les bulles d'air à la place des tensioactifs [9]. Les nanoparticules d'alumine sont rendues hydrophobes par greffage covalent de molécules fluorées à leur surface. Elles sont incorporées au sein de mousses qui présentent une stabilité augmentée dans le temps mais également un drainage rapide de l'eau, conduisant à l'obtention de mousses trop sèches pour une application « réactive » mais pouvant trouver un intérêt dans le domaine de la flottation de particules.

2 | Physicochimie des procédés de décontamination des sols par CO₂ supercritique et par mousses de flottation

Depuis l'accident de Fukushima et dans le cadre du Programme de Recherche en matière de sûreté nucléaire et radioprotection du Programme des Investissements d'avenir, le projet Demeterres, piloté par le CEA, vise à développer des technologies bio- et physicochimiques de remédiation de sols contaminés notamment en ¹³⁷Cs suite à un hypothétique accident nucléaire.

Deux procédés physicochimiques complémentaires sont notamment étudiés selon la nature physicochimique de la contamination, soit fixée de manière irréversible dans le sol ou la matrice solide, soit extractible. L'objectif de ces procédés consiste, soit à décatégoriser, soit à recycler les terres et gravats traités, sous réserve de l'existence d'un seuil de libération. Il s'agit des traitements par CO_2 supercritique pour le traitement d'une contamination extractible et par mousses de flottation pour la séparation des fractions granulométriques des sols contaminées de manière irréversible.

2.1. CO_2 supercritique

L'intérêt du CO_2 supercritique est lié à son point critique ($T = 31\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 74\text{ bars}$) expérimentalement facilement accessible. À l'état supercritique, le CO_2 peut se substituer à des solvants organiques de polarité comparable comme le pentane et l'hexane. Sa densité, et donc son pouvoir solvant, peut être fortement modulée en pression et en température et sa grande diffusivité lui permet d'atteindre des contaminations en profondeur [10, 11]. Le CO_2 supercritique est particulièrement utilisé pour l'extraction de substances naturelles organiques [12] et également pour l'extraction de métaux dans les milieux liquides [13]. Ce procédé minimise la quantité de déchets générés puisque les contaminants sont séparés par simple détente du CO_2 supercritique qui est ensuite recyclé.

Néanmoins, son caractère apolaire ne lui permet pas de solubiliser directement les radionucléides contenus dans les sols/gravats sous forme d'ions métalliques. Ceci rend donc indispensable l'utilisation complémentaire d'un système extractant adapté à l'ion visé et au milieu CO_2 supercritique.

Dans le cas de l'extraction du césium des sols, peu de travaux impliquant du CO_2 supercritique sont répertoriés dans la littérature [14]. Les principaux enjeux physicochimiques portent sur la définition et le choix d'un système extractant sélectif du Cs, compatible avec le milieu CO_2 -sc et avec une filière ultérieure de conditionnement des déchets. Parmi les extractants, deux types de composés macrocycliques ont été considérés pour la complexation des métaux alcalins sur la base du retour d'expérience du CEA en extraction liquide/liquide : les éthers-couronnes et les calixarènes. Les éthers-couronnes comme les calixarènes peuvent complexer l'ion métallique (désolvaté) dans leur cavité centrale (figure 5.4).

Le césium est complexé dans la cavité par des interactions électroniques fortes avec les oxygènes. La sélectivité de l'extractant dépend également de

Figure 5.4

Extractant du Cs type CalixOctyl envisagé en milieu CO₂ supercritique.

la nature de leur fonctionnalisation : par exemple la présence des groupes octyl (1,3 alternés) permet de limiter les fluctuations de conformation du calix [4] et de rigidifier ainsi en quelque sorte la taille de la cavité de la couronne du calix [4] et de le rendre plus sélectif du césium.

Par ailleurs, il est également nécessaire de neutraliser la charge du complexe organométallique positif calix-Cs⁺ formé. Pour cela, l'ajout d'un acide organique encore appelé « échangeur cationique » ou contre-anion est indispensable. Le complexe extractant/échangeur cationique/Cs formé doit *in fine* présenter une solubilité acceptable dans le CO₂ supercritique.

Un enjeu complémentaire consiste à améliorer la compréhension des interactions moléculaires dans le système ternaire : système extractant – radio-nucléide – fluide supercritique afin d'améliorer ses capacités de solvation et d'extraction. Le suivi *in situ* des interactions entre les espèces dans le CO₂-sc, et également entre le CO₂-sc et le milieu poreux lui-même, implique la mise en place de techniques expérimentales particulières et le développement d'outils de modélisation, thermodynamique notamment.

2.2. Mousses de flottation d'argiles pour la décontamination des terres

Le CEA développe avec l'aide d'Areva et Veolia une nouvelle technique de traitement des terres contaminées par du césium utilisant des mousses de flottation de particules en colonne. La technique de flottation particulaire à air dispersé est en effet particulièrement adaptée à la décontamination en césium

de grands volumes de sols argileux ou argilocalcaires : elle peut permettre de traiter plusieurs dizaines de tonnes par heure de terres contaminées. La flottation en colonne permet de séparer les plus petites particules d'argiles (vermiculite, montmorillonite, illite...) qui piègent dans leurs interfeuillets le césium qui n'est alors plus lixiviable (figure 5.5).

Figure 5.5

Schéma de principe du procédé de flottation particulaire.

Les plus grosses particules $> 300 \mu\text{m}$ faiblement contaminées ou les fragments de sable sédimentent en bas de colonne. On rajoute de faibles quantités de tensioactifs collecteurs et/ou tensioactifs moussants à la pulpe initiale de terre (suspension dans l'eau) à traiter et on y disperse des bulles d'air. Les colloïdes d'argiles fortement contaminés sont ainsi extraits et récupérés par concentration dans une écume sèche en haut de colonne. La masse de l'écume ou du résidu solide après séchage représente 5 à 15 % en poids initial de la terre et contient plus de 80 % de la contamination initiale. Le résidu solide enrichi en contamination peut être cimenté pour conditionnement.

Les questionnements physicochimiques des travaux portent sur le choix d'un système (collecteur/bulle) adapté à la flottation des argiles. Il faut notamment

comprendre les mécanismes de collecte et de capture des particules en fonction de la concentration en collecteur, du pH, de la concentration en sels (Ca^{2+} , K^+) et de l'agitation. Il faut aussi optimiser la taille des bulles vis-à-vis de l'efficacité de capture des plus fines particules. Enfin, étudier la stabilité des mousses générées est indispensable pour pouvoir dimensionner la colonne industrielle.

3 | Physicochimie de la phytoremédiation des sols

La phytoremédiation (grec *phyto* : plante, latin *remedium* : corriger un méfait) est l'utilisation de plantes vertes et de leur microbiote associé, d'amendement du sol et de techniques agricoles pour éliminer, contenir, ou rendre moins toxiques les contaminants environnementaux [15]. Cette technique est utilisée pour décontaminer biologiquement les sols pollués par des métaux, des métalloïdes, des pesticides, des solvants organiques (huiles), des explosifs, des pétroles et enfin des radionucléides tels l'uranium [16]. La toxicité du sol est fonction de la forme chimique du contaminant, *i.e.* ions libres, complexes métalliques solubles, ions échangeables, métaux liés à des organiques, composés précipités ou insolubles (oxydes, carbonates, hydroxydes...) et de sa biodisponibilité. Cette biodisponibilité se traduit par une aptitude au transfert d'un compartiment du sol à un organisme vivant. Ce transfert est particulièrement complexe et influencé par le métal (nature, concentration), des facteurs physiques (nature, granulométrie, humidité du sol), des facteurs chimiques (pH, CEC, Eh, MO, argile...) et des facteurs biologiques (mycorhizes, micro-organismes, dont rhizosphère, plantes). Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu lors du transfert du contaminant du sol vers la plante (figure 5.6) [17].

Figure 5.6

Les différents devenir d'un contaminant en interaction avec une plante.

Suite à l'accident de Fukushima, les études sont plus particulièrement focalisées sur le césium 137 [18]. Les enjeux sont de mieux comprendre la spéciation et la localisation du césium ionique dans les différents compartiments racinaires et foliaires. Le césium peut subir une absorption racinaire : stimulée ou réduite (rhizosphère : débris cellulaires, mucilages, exsudats, micro-organismes). Il peut être transporté dans la tige selon des mécanismes sélectifs avec des transporteurs. Le césium peut être enfin hyperaccumulé grâce aux peptides riches en cystéine : phytochélatines, protéines complexantes, métallothionéines.

Le physicochimiste doit s'efforcer de comprendre les phénomènes associés. Dans une première stratégie de blocage du césium afin de préserver la chaîne alimentaire, des phénomènes induits volontairement de saturation par des contre-ions potassium utilisant les mêmes voies métaboliques peuvent permettre de modérer l'absorption racinaire. Ensuite, lors des phases de transport du césium dans la plante, des transporteurs spécifiques peuvent être sollicités [19] et les mécanismes de régulation génétique de ces transporteurs restent un champ fort d'investigation. Il faut également préciser les cinétiques de diffusion dans les membranes cellulaires et les interactions possibles par complexation avec des biomolécules. Enfin, dans une stratégie d'hyperaccumulation du Cs, la localisation finale du césium doit être comprise : le césium peut en effet être localisé dans les tiges, dans les feuilles ou dans les graines au cours du transport. Le césium peut être de plus rendu inerte biologiquement, neutralisé par des phytochélatines [20] ou des métalloprotéines [21]. Une meilleure compréhension des phénomènes peut permettre à terme d'orienter la localisation finale du contaminant dans la plante. C'est toute l'ingénierie du vivant qui est alors sollicitée afin de moduler par exemple l'affinité et la sélectivité des organismes vivants vis-à-vis de contaminants ciblés.

4 | Physicochimie dans l'eau supercritique pour la dégradation des liquides organiques

La minéralisation des déchets liquides organiques contaminés, issus de l'assainissement/démantèlement des installations nucléaires, permet de rendre compatible ce type de déchet avec les stations de traitement des effluents liquides classiques. Cette minéralisation doit être cependant aussi complète que possible et suffisamment polyvalente pour traiter une grande diversité de déchets (solvants organiques d'extraction, comme TLA, TBP, huiles, tensioactifs...).

Parmi les différents procédés possibles, l'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique présente des avantages en termes de rendement de minéralisation obtenu et de cinétique réactionnelle.

Figure 5.7
Diagramme d'état de l'eau.

La dégradation des organiques par ce procédé se fait dans l'eau en conditions supercritiques ($T > 374\text{ °C}$ et $P > 22,1\text{ MPa}$) en présence d'un oxydant (air, oxygène ou peroxyde d'hydrogène) (figure 5.7). Sous ces conditions, l'eau présente des propriétés uniques liées à un comportement intermédiaire entre celui du liquide et celui du gaz. Ses propriétés physicochimiques (densité, viscosité, constante diélectrique, diffusivité) lui confèrent un fort pouvoir de solvation des composés organiques, à l'inverse des sels minéraux. Par ailleurs, la faible dissociation ionique de l'eau dans ces conditions supercritiques et l'absence d'interfaces favorisent les réactions radicalaires et contribuent à une cinétique d'oxydation très rapide, quelques dizaines de secondes à quelques minutes, par rapport à celle observée en conditions sous-critiques. De plus, la température de l'eau en conditions supercritiques (entre 450 et 550 °C) est suffisamment faible pour ne pas former des gaz de type NOx. Ces conditions entraînent une minéralisation de la matière organique quasi totale et des rendements de dégradation supérieurs à 99,9 % sont communément atteints sur dodécane et tributylphosphate [22, 23].

Cette dernière décennie, des réacteurs chemisés à double paroi, fonctionnant en continu, agités ou non, ont été mis au point et permettent de limiter la corrosion et l'accumulation de sels minéraux provenant de la précipitation des hétéroatomes contenus dans le solvant à traiter, lors de la transition des phases supercritique et subcritique. À partir de données expérimentales ciblées, le développement d'un modèle prédictif du comportement de la charge organique dans ce milieu nécessite de coupler la thermohydraulique des écoulements et la chimie de la réaction d'oxydation, notamment lors de la transition de phases. Un enjeu physicochimique consiste à obtenir les solubilités des hétéroatomes au voisinage de la zone de transition critique ainsi que les cinétiques réactionnelles, en tenant compte des limitations de

micromélange dues à la turbulence éventuelle de l'écoulement. Les premières simulations effectuées sur des géométries complexes de réacteur, en particulier sur les réacteurs tubulaires double enveloppe agités, ont été conduites au niveau de la zone supercritique de combustion et pour différentes conditions opératoires [24]. Ce modèle permettra *in fine* de prédire le fonctionnement du procédé dans des configurations où le débit de traitement est augmenté et où la nature et la composition de la charge organique à traiter sont étendues.

5 | Physicochimie des procédés en colonne, la décontamination des effluents liquides aqueux

La difficulté liée à la décontamination des effluents liquides provient du fait que le radionucléide à extraire, lorsqu'il est sous forme ionique solvatée, est en concentration infinitésimale par rapport aux espèces environnantes. Le CEA et Areva étudient notamment la décontamination ionique des effluents aqueux par des procédés de coprécipitation couplés à une sédimentation des particules solides générées. Afin de réduire le volume de déchets secondaires produits, une nouvelle approche de décontamination d'effluent est étudiée, depuis quelques années, qui utilise l'extraction sur phase solide, par des adsorbants ou des échangeurs ioniques insérés dans des supports compatibles avec le procédé choisi (colonne, lit fluidisé, membranes...). Les procédés sur adsorbants peuvent concerner des unités de traitement mobiles et sont capables de traiter de grands volumes en produisant comme seul déchet secondaire le sorbant usé.

L'enjeu principal en physicochimie est la synthèse et/ou la préparation de sorbants minéraux ou hybrides innovants, divisés ou monolithiques. Deux produits de fission à vie longue sont plus particulièrement visés, le ^{90}Sr et le ^{137}Cs . Les sorbants doivent être sélectifs et posséder une grande capacité de sorption vis-à-vis du radiocontaminant ciblé, pour minimiser le volume de déchets généré dans des environnements de salinité variable. Ils doivent également être compatibles avec les filières de déchets existantes (cimentation ou vitrification). Cette synthèse de sorbants peut être réalisée par greffage d'un extractant sélectif sur un support de morphologie différente (billes, membranes, feutres, tissus...).

Par exemple, dans le cas du césium radioactif, des sorbants nanostructurés à base d'hexacyanoferrate greffés dans la porosité de billes de silice ont été mis au point et brevetés pour la décontamination en Cs d'effluents à salinité élevée et sur une large gamme de pH (figure 5.8) [25]. Des nanoparticules d'analogue du bleu de Prusse (ABP) imprégnées sur billes de chitosan naturelles ont également été étudiées avec succès [26].

Pour le strontium, des particules de nonatitanate monolithiques ont été préparées par voie sol-gel et présentent une sélectivité satisfaisante décrite

Figure 5.8

Schéma de principe de nanoparticules de ferrocyanure de cobalt greffées sur silice.

par un modèle mésoscopique [27]. Plus récemment, des particules de TiO_2 synthétisées sous CO_2 supercritique présentent des surfaces spécifiques pouvant atteindre $275 \text{ m}^2/\text{g}$ selon la température de préparation et favorisent ainsi la sorption de surface.

Au-delà des enjeux sur la synthèse de matériaux spécifiques et afin d'améliorer la performance de ces procédés de traitement, les travaux visent plus en amont à une meilleure compréhension de la physicochimie de l'adsorption (échanges d'ions, charges de surface) à partir de l'étude du transfert du radionucléide de la phase fluide continue jusqu'au sein de la phase solide. Ces études passent par des expérimentations aux concentrations de traces pour déterminer les diverses constantes thermodynamiques (coefficients d'activité dans le solide, énergies de solvation...) et les cinétiques de transport aux interfaces, en milieu fluide confiné dans les nanoporosités.

Conclusion

Afin de développer des procédés spécifiques de détection de la contamination ou de décontamination radioactive des installations nucléaires, des sols et matrices solides ou des effluents liquides, les travaux de recherche au CEA se sont intensifiés notamment en physicochimie depuis quelques années. Ils mettent en lumière différents thèmes essentiels :

- **la chimie sous rayonnement**, mise à profit pour formuler des films de gels qui vont détecter au contact d'une contamination alpha ou bêta par changement de couleur ;

- **l'évolution temporelle des interfaces** : par exemple, l'efficacité de décontamination d'un film de gel couplée aux cinétiques d'évaporation et de fracturation du film, ou encore celle d'une mousse de décontamination contrôlée par la taille et la durée de vie de ses films liquides et de ses bulles ;
- **la synthèse de molécules/matériaux** extractants des radiocontaminants : par exemple, les molécules tensioactives qui peuvent faire flotter des particules d'argile contaminées ou solubilisées, les systèmes extractants qui peuvent complexer le césium en milieu CO₂ supercritique, ou encore, pour le traitement des effluents liquides radioactifs, les sorbants minéraux ou hybrides innovants ;
- **la chimie de l'oxydation en transition critique** lors de la minéralisation de solvants organiques dans l'eau supercritique ;
- **la sorption aux interfaces solide/liquide** : par exemple, l'absorption et le transport des radiocontaminants dans les plantes pour la phytoremédiation des sols, ou encore l'optimisation de la rétention des radiocontaminants dans les sorbants utilisés en colonne, en lit fluidisé ou en membrane.

Ces thèmes d'études sont menés avec une approche commune, depuis la compréhension-modélisation des phénomènes à l'échelle mésoscopique jusqu'à la mise au point de dispositifs ou maquettes représentatifs de la réalité industrielle. Par essence pluridisciplinaires, ces travaux nécessitent le développement de collaborations académiques étroites entre différentes équipes de chercheurs.

La physicochimie permet ainsi de relier les propriétés d'usage, par exemple la pulvérisation et l'adhésion des gels, la stabilité des matériaux, la sélectivité et la capacité de sorption des sorbants minéraux, la durée de vie des mousses... – autrement dit les performances des procédés de décontamination – aux mécanismes macroscopiques qui les gouvernent tels que la rhéologie, le mouillage, l'adsorption, l'évaporation... Ces mécanismes dépendent eux-mêmes des interactions à l'échelle mésoscopique (forces de van der Waals, liaison hydrogène, liaison covalente...).

Je souhaite particulièrement remercier Vincent Blet, Agnès Grandjean, Pierre Chagvardieff, Antoine Leybros et Yves Barré pour leurs travaux et les discussions qui ont permis la rédaction du chapitre.

Références

- [1] Azar F., Messalier M., Venault L., Faure S. (2014). Brevet CEA/Areva, FR 14 54318, 27 juillet 2014.
- [2] Azar F. (2014). Thèse Université de Montpellier II.
- [3] Faure S. *et al.* (2003). Brevet WO 2003 08529.
- [4] Bousquet C. (2007). Thèse de l'Université Montpellier II.
- [5] Castellani R. *et al.* (2014). Efficiency enhancement of decontamination gels by a superabsorbent polymer. *Colloids and Surface A* 454:89-95.
- [6] Faure S., Fournel B., Fuentes P. Brevet WO2004008463 A2.
- [7] Dame C., Fritz C., Pitois O., Faure S. (2005). Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams. *Colloid and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 282:65-74.
- [8] Guignot S., Faure S., Vignes-Adler M., Pitois O. (2010). Liquid and particle in foamed suspensions. *Chemical Engineering Science* 65(8): 2579-25.
- [9] Faure S., Volland S. *et al.* (2011). Synthesis of new fluorinated foaming particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 382(1-3):139-144.
- [10] Sunarso J., Ismadji S. (2009). Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. *J Hazard Mater* 161:1-20.
- [11] Anitescu G., Tavlarides L.L. (2006). Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. *J Supercritical Fluids* 38:167-180.
- [12] McHugh M.A., Krukonis V.J. (1994). *Supercritical fluid extraction: Principles and Practice*, Second ed., Butterworth-Heinemann, Boston.
- [13] Can Erkey (2000). Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *J Supercritical Fluids* 17:259-287.
- [14] Park K., Lee J., Sung J. (2013). Metal extraction from the artificially contaminated soil using supercritical CO₂ with mixed ligands. *Chemosphere* 91:616-622.
- [15] Cunningham S.D., Ow D.W. (1996). Promises and Prospects of Phytoremediation. *Plant Physiol* 110:715-719.

- [16] Willscher S., Mirgorodsky D., Jablonski L. *et al.* (2013). Field scale phytoremediation experiments on a heavy metal and uranium contaminated site, and further utilization of the plant residues. *Hydrometallurgy* 131-132, 46-53.
- [17] Pilon-Smits (2005). Phytoremediation. *Annu Rev Plant Biol* 56:15-39.
- [18] Mimura T., Fujiwara T., Fukuda H. (2014). As plant scientist who faced the Fukushima nuclear disaster. *J Plant Res* 127:3-4.
- [19] Zhu Y.G., Smolders E. (2000). Plant uptake of radiocaesium: a review of mechanisms, regulation, application. *J Exp Bot* 51(351):1635-1645.
- [20] Références phytochelatines. Leopold I., Gunther D., Schmidt J., Neumann D. (1999). Phytochelatin and heavy metal tolerance *In: Phytochemistry* (United Kingdom) 50(8):1323-1328.
- [21] Cai L., Liu Q., Cherian MG. (2010). Metallothionein and Intracellular Sequestration of Metals. *Comprehensive Toxicology* 4:501-517.
- [22] Calzavara Y. *et al.* (2004). A new reactor concept for hydrothermal oxidation. *J Supercritical Fluids* 31(2):195-206.
- [23] Leybros A. *et al.* (2010). Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor. *J Supercritical Fluids* 51(3):369-375.
- [24] Moussiere S. *et al.* (2012). 2D and 3D CFD modelling of a reactive turbulent flow in a double shell supercritical water oxidation reactor. *J Supercritical Fluids* 65:25-31.
- [25] Grandjean A. (2012). Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *Rsc Advances* 2:5707-5716.
- [26] Vincent T. *et al.* (2014). Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization. *J Materials Chemistry A* 2(26):10007-10021.
- [27] Villard A., Siboulet B., Toquer G. *et al.* (2015). Strontium selectivity in sodium nonatitanate $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J Hazard Mater* 283:432-438.