الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية.

République **A**lgérienne **D**émocratique et **P**opulaire

Ministère de l'**E**nseignement **S**upérieur
et de la **R**echerche **S**cientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université
Yahia Farès de Médéa

جامعة يحي فارس بالمدية

Faculté des Sciences et de la Technologie

كلية العلوم و التكنولوجيا

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister

Option : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés Pharmaceutiques**

UTILISATION DES ARGILES ALGERIENNES POUR L'ELIMINATION DU RADIO STRONTIUM DANS UN MILIEU DIGESTIF SIMULE

Présenté par : **Mr. BELLABAS MOHAMMED**

Devant le Jury composé de :

DR L.DEKKAR	*MCA à l'Université de Médéa*	*Président*
DR M.BOUAZIZ	*MCA à l'Université de Médéa*	*Examinateur*
DR A.KORICHI	*MCA à l'Université de Médéa*	*Examinateur*
DR O.BENKORTBI	*MCB à l'Université de Médéa*	*Invité*
DR S.HANINI	*Professeur à l'Université de Médéa*	*Rapporteur*
DR A.BOUZIDI	*Chargé de recherche au CRNB/COMENA*	*Co-rapporteur*

2010 – 2011

بسم الله الرحمن الرحيم

Résumés

الملخـــــص: استخدام الطين الجزائرية لإزالة السترونتيوم المشع في الجهاز الهضمي التجريبي

إن خطر تلوث البشر من الملوثات، سواء المشعة أو الغير المشعة ، يأتي جزئيا من دخوله السلسلة الغذائية، حيث أن عملية نقل تلك الملوثات بين التربة والنبات هو عنصرا أساسيا في هذا العمل ، وسوف نعالج استخدام الطين الجزائرية لإزالة السترونتيوم المشع في الجهاز الهضمي التجريبي،
الطين المستعمل في هذه الدراسة خضع إلى معالجة لجعله montmorillonite الصوديوم و التي تم التأكد منها باستعمال تقنية الأشعة السينية, دراسة امتزاز السترونسيوم المشع على هذا الحامل أعطت نسبة الفعالية قدرت بـ 86 % في وسط حراري يقدر بـ 37° م ما يوافق درجة حرارة جسم الإنسان.
النماذج النظرية المستعملة لدراسة الامتزاز بما فيها : فروندليتش ,لنجمير وDubinin-Radushkevich بينت بأن النتائج التطبيقية المتحصل عليها باستعمال الطين montmorillonite الصوديوم توافق نموذج Dubinin-Radushkevich و متساوي الحرارة من الدرجة ا مع معامل تقريب يقدر بـ (R^2=0,987) مقارب الوحدة.
في ما يخص المحيط المعدي نلاحظ انخفاض ملحوظ في نسبة الامتزاز وهذا راجع إلى حموضة المعدة (pH = 1,7) و اللامتزاز للسترونسيوم يكون عموما بالكامل في معدلات حمضية قصوى و هذا راجع إلى تفضيل الطين لأيونات H_3O^+ .
لتفادي اللاامتزاز أقترح طرقتان وهما: استعمال المواد المضادة للحموضة و من جهة أخرى إشباع الطين بجزيئات عضوية.

الكلمات المحورية:
السترونتيوم المشع ، نماذج الجهاز الهضمي التجريبي، نسبة الفعالية, Montmorillonite , متساوي الحرارة.

Résumé: Utilisation des argiles algériennes pour l'élimination de radio strontium dans un milieu digestif simulé.

Le danger d'une contamination de l'homme par des polluants, qu'ils soient radioactifs ou non, vient en partie de leur entrée dans la chaîne alimentaire. Le transfert sol-plante en est un maillon essentiel.
Dans le présent travail, nous allons aborder l'utilisation des argiles algériennes pour l'élimination de radio strontium dans un milieu digestif simule conventionnel.
L'argile objet de ce mémoire a subi un traitement pour en faire une montmorillonite sodique ce qui a été confirmé par la DRX, l'étude de l'adsorption du radio strontium sur ce support a donnée un taux de rétention de 86% pour une température de 37°C qui correspond à la température du corps humain.
Les modèles théoriques étudiés à savoir, Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich ont montrés que les résultats expérimentaux ont démontré que l'isotherme d'adsorption du strontium sur la montmorillonite sodique correspond à celle générer par le modèle de Dubinin-Radushkevich, c'est une isotherme de type I avec un coefficient de régression (R^2 = 0.987) qui avoisine l'unité, la cinétique d'adsorption du strontium sur le support argileux est du second ordre et que c'est une réaction endothermique en raison de la valeur positive de l'enthalpie (ΔH=11.45 kJ/mol).
Pour le milieu gastrique Nous remarquons que l'adsorption du strontium diminue fortement au cours du temps ce qui est du à l'acidité du milieu gastrique (ph = 1.7) et La désorption du strontium est pratiquement complète à des pH acides, à cause de la sélectivité de l'argile pour les ions H_3O^+.
Pour palier à cette désorption il existe deux possibilités ; l'une consiste à utiliser des produits anti acide et l'autre ponter l'argile avec des molécules organiques.

Mots clés:

Argile, Montmorillonite, radio strontium, milieu digestif simulé, modèles d'adsorption, isothermes d'adsorption.

Abstract: Use of Algerian clays for the elimination of radio strontium in a digestive medium simulates.

Contamination's danger of the man by pollutants, even radioactive or not, comes partly from their entry in the food chain. The ground-plant transfer is an essential link.
In this work, we will approach the use of Algerian clays for the elimination of radio strontium in a digestive medium simulates conventional.
Clay object of this study underwent a treatment to make it as a montmorillonite-Na, operation confirmed by the DRX, the study of the adsorption of the radio strontium on this support gave a rate of retention about 86% for a temperature of 37°C which corresponds to the temperature of the human body.
Theoretical models studied as Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich showed that the experimental results showed that the isotherm of adsorption of strontium on montmorillonite-Na corresponds to the model of Dubinin-Radushkevich, it is an isotherm of the type I with a coefficient of regression (R^2 = 0.987) which borders the unit, the kinetics of adsorption of strontium on the clay support is of the second order, and that it is an endothermic reaction because of the positive value of the enthalpy (ΔH=11.45 kJ/mol).
For the gastric medium we notice that the adsorption of strontium strongly decreases during the time because of acidity of the gastric medium (pH = 1.7) so desorption of strontium is practically complete with pH acids values, while of the selectivity of clay for ions H_3O^+.
To reduce this desorption there's two possibilities; one consists in using anti acid elements and the other to bridge clay with organic molecules.

Key words:
Clay, Montmorillonite, radio operator strontium, simulated digestive medium,
models of adsorption, isotherms of adsorption.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents, auxquels je dois tout ;

Ma femme et ma fille HIBA ;

Mes sœurs et leurs enfants ;

Mes grands parents ;

Ceux qui me sont proches ;

Ceux qui ne sont plus là ;

Mes collègues.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mr S.HANINI professeur à l'université Yahia Farés de Médéa qui a accepter d'être mon promoteur et qui m'a encadré et orienté dans ce travail.
Mes remerciements vont aussi à la direction du CRNB en la personne de Mr KERRIS.A et Mr BENAZZA.A, pour les facilités qu'ils m'ont accordées lors de cette formation de magister.

Je remercier Monsieur L.DEKKAR, MCA à l'Université de Dr. Yahia Farès de Médéa, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire ainsi que Messieurs M. BOUAZIZ, MCA à l'Université de Dr. Yahia Farès de Médéa ; A.KORICHI, MCA à l'Université de Dr. Yahia Farès de Médéa; et O.BENKORTBI, MCB à l'Université de Dr. Yahia Farès de Médéa qui ont accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.

Je remercie également Mr BOUZIDI.A en tant que Co-promoteur pour son aide, sans oublier Mr ARBAOUI.F et Mr ARAREM.A dont la contribution à ce travail est conséquente.
Je remercie aussi mes collègues du département à savoir Mr BOUCHERIT.M.N, Mr REBHI.A.M, Mr REBHI.F, Mr AMZERT.S.A, Mr BRAHIMI A, Mme MERROUCHE.W, et mes collègues du CRNB, à savoir Mr BENHALIMA.T, Mr SARI.A, Mme ALGHAM.H, Mr SALHI.M, mes collègues du CRNA, à savoir Mr AZBOUCHE.A, Melle ADDAR KARIMA, sans oublier bien sur mes enseignants de l'université Y.F.M ; Dr HAMDACHE.M, Dr KREA.M, Dr Si MOUSSA.M, Pr MOULAI.N, et tout ceux qui ont contribuer de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin je ne peux oublier ma famille qui m'a soutenue moralement pour aller de l'avant et surtout mes sœurs pour leur soutien sans faille et pour m'avoir motivé quand la pente devenait raide.

Sommaire

Résumés .....
Dédicaces .....
Remerciements .....
Sommaire I
Liste des figures III
Liste des tableaux IV
Liste des abréviations V
Introduction 1
Chapitre I : Les Argiles 4
I.1. Introduction 5
I.2. Nomenclature des argiles 5
a. Les Kaolinites (Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite) 7
b. Les Illites 7
c. Les Smectites (Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite). 8
I.3. Les Smectites 9
I.3.1. La Montmorillonite 10
I.3.2. Charge de surface 11
I.3.3. Effet de gonflement 12
I.3.4. Cations compensateurs 12
I.3.5. pH 13
I.3.6. capacité d'échange cationique 13
I.3.7. surface spécifique 14
Chapitre II : Les Radionucléides 16
II.1 Introduction à la radioactivité 17
II.2. Le radio strontium 90 (^{90}Sr) 19
II.2.1. Origines du radio strontium dans l'environnement 19
II.2.2. Fiche technique du ^{90}Sr 21
II.2.3. Evaluation des risques 21
II.2.4. Effets 21
II.2.5. Transferts du strontium 90 dans l'environnement 22
II.2.6. Cinétique dans l'organisme 24
II.3. Le radio strontium dans les sols : introduction de l'argile 24
II.3.1 modèles de l'adsorption 25
II.3.2. Isothermes d'adsorption 28
II.3.3. Modélisation de l'adsorption 29
II.4 Argile à usage médicale 32
II.5. Milieu digestif simulé 36
Chapitre III : Procédures expérimentales 38
III.1. Préparation du support montmorillonite 39
III.2. Préparation du Radio strontium 85 41
III.3. Préparation de la solution 42
III.4. Caractérisation de la montmorillonite sodique: 42
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) : 42
III.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 43
III.4.3. Analyse par activation neutronique 44
III.4.4.La Spectrométrie gamma 46
III.4.5. Caractérisation avec la WDXRF 46

III.4.6. Caractérisation avec la BET : 47
III.5. Détermination de la perte au feu (PAF) 48
III.6. Mesure de l'humidité 48
III.7. Caractéristiques électrochimiques 48
III.8. Adsorption 49
III.8.1. Cinétique d'adsorption 49
III.8.2. Influence du pH 49
III.8.3. Influence de la température 49
III.8.4. Influence de la concentration du strontium 50
III.8.5. Influence de la force ionique 50
III.8.6. Modélisation des isothermes 50
III.8.7. Cinétique gastrique 51
Chapitre IV : Résultats et interprétations 52
IV.1. Caractéristiques de la montmorillonite-Na : 53
IV.2. Diffraction des rayons X (DRX) : 53
IV.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : 54
IV.4. Analyse par activation neutronique : 56
IV.5. Caractérisation avec la WDXRF, et la BET : 57
IV.5.1. WDXRF 57
IV.5.2. BET : 57
IV.6. Résultats de l'adsorption : 58
IV.6.1. Cinétique d'adsorption : 58
IV.6.2 Influence du pH : 60
IV.6.3. Influence de la température: 61
IV.6.4. Influence de la concentration du strontium 64
IV.6.5. Influence de la force ionique : 65
IV.6.6. Modélisation des isothermes 66
IV.6.7. Elaboration du traitement à base d'argile 71
IV.7. Comparaison avec des travaux antérieurs : 75
Conclusion 78
Références bibliographiques 81

Liste des figures

Figure 1. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes..... 6
Figure 2. Particule de Kaolinite 7
Figure 3. Particule d'Illite 8
Figure 4 Particule de Smectite 8
Figure 5 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 10
Figure 6 . Structure moléculaire d'une montmorillonite saturée au sodium. 11
Figure 7 Illustration de l'empilement des feuillets d'argile 12
Figure 8 Transfert du strontium 90 dans la chaîne alimentaire 23
Figure 9. Complexe de sphère interne (a), Complexe de sphère externe (b). 26
Figure 10 Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite. 40
Figure 11 Spectre DRX de la bentonite brute. 54
Figure 12 Spectre DRX de la montmorillonite-Na traitée. 54
Figure 13 Spectres IRTF de la montmorillonite sodique. 55
Figure 14. Cinétique pour une température ambiante de 16°C. 58
Figure 15 Cinétique pour une température de 37°C (Température de l'estomac). 59
Figure 16 Linéarisation de la cinétique avec l'équation (IV.2) dans un milieu d'estomac à 37°C. 60
Figure 17. Influence du pH. 61
Figure 18 Influence de la température. 62
Figure 19 Variation de la constante de distribution Kd en fonction de la température 63
Figure 20 Influence de la concentration initiale du strontium. 65
Figure 21 Effet de la force ionique sur le rendement 66
Figure 22. Isotherme d'adsorption du strontium sur la montmorillonite 67
Figure 23 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Freundlich 68
Figure 24 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Langmuir 68
Figure 25 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Dubinin-Radushkevich 69
Figure 26 Modélisation des Isothermes de Freundlich et Langmuir 70
Figure 27 Cinétique gastrique expérimentale. 72
Figure 28 Evolution de la cinétique gastrique en fonction du pH 73
Figure 29 Effet de l'ajout de médicaments antiacides sur le pH 74

.

Liste des tableaux

Tableau 1. Caractéristiques des Argiles. 9
Tableau 2. Ordre de grandeur de la CEC pour trois types d'argile. 14
Tableau 3. Périodes radioactives des principaux isotopes radioactifs du strontium 20
Tableau 4 Caractéristiques techniques du radio strontium 90 21
Tableau 5 Evaluation des risques pour les personnes professionnellement exposées 21
Tableau 6. Modèles mathématiques des différentes isothermes 28
Tableau 7 Récapitulatif des corrélations entre les différentes terminologies minéralogiques, chimiques et pharmaceutiques des phyllosilicates 35
Tableau 8 Composition des principaux milieux utilisés pour la simulation du liquide gastrique 37
Tableau 9 Caractéristiques chimiques et physiques de la bentonite de M'zila 41
Tableau 10 Caractéristiques physico-chimiques de la montmorillonite-Na. 53
Tableau 11 Distances inter-réticulaires des pics dominants. 53
Tableau 12 Résultats de l'analyse par activation neutronique de l'échantillon d'argile. 56
Tableau 13 Résultats de l'analyse par WDXRF. 57
Tableau 14 Résultats de la BET. 57
Tableau 15 Les paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorption du strontium. 64
Tableau 16. Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir 70
Tableau 17. Comparaison entre les travaux de Bellabas. M et Arbaoui. F 76
Tableau 18. Comparaison entre les travaux de Bellabas.M et Ararem.A 77

Liste des abréviations

A:	Activité gamma
Å:	Angströms
AAN:	Analyse par activation neutronique
ALARA:	As Low As Reasonably Achievable
BET:	Mesure de la surface spécifique
Bq:	Becquerel (désintégration/sec)
C:	Concentration du soluté (mol/l)
C_0:	Concentration initiale en soluté (mol/l).
C_e:	Concentration du soluté à l'équilibre (mol/l).
Ce:	Concentration du strontium dans la solution (mg.L-1)
CEC:	Capacité d'échange cationique
CEi:	Capacité d'échange des sites de type i
d:	Rapport solide/liquide
DRX:	Diffraction des rayons X
E:	Energie moyenne d'adsorption
F:	Rapide
f1:	Facteur de transit intestinal
Gy/s:	Gray par seconde
Gy:	Gray (dose absorbée J/kg)
IRTF:	Infrarouge à transformée de Fourier
K_1:	Constante de réaction de premier ordre (L.min-1)
K_2:	Constante de réaction de second ordre (g.mg-1 min-1)
Ka_i:	Constante d'équilibre acido-basique
K_D:	Constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption
K_D:	Constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption (mol2/kJ2)
keV:	Kiloelectron volt
K_F:	Coefficient de Freundlich
K_L:	Coefficient de Langmuir
M:	Moyenne
meq:	Milliéquivalent (96.5 Coulomb)
MeV:	Méga électron volt
1/n:	Constante de Freundlich
µSv/h:	Dose équivalente par heure
PAF:	Perte au feu
Qe:	Concentration du strontium dans le solide (mg.g-1)
q_e:	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide (mol/g)
q_m:	Capacité maximale d'adsorption du solide par unité de masse (mol/g)
R:	Constante des gaz parfaits (kJ/mol.K)
R:	Rendement de rétention
R^2:	Coefficient de corrélation
S:	Lente
Sv:	Sieverts (dose équivalente 1 Sv = 100 rem)
T:	Température (K)
t:	Temps de contact
T-O-T:	Tétraèdre-octaèdre-tétraèdre
WDXRF:	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
ε:	Potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mo

Introduction

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

En cas d'accident nucléaire majeur, les radionucléides sont métabolisables et préoccupants sur plus d'un plan particulièrement sur le plan sanitaire. En effet, en raison de leur très longue persistance dans l'environnement, leur dispersion et leur solubilité dans les milieux naturels ainsi leurs ressemblance du point de vue chimique avec l'élément stable, ils sont retrouvés dans tous les maillons de la chaîne alimentaire.

Le but de ce travail est de purifier une argile Algérienne afin de la rendre à usage pharmaceutique conformément aux normes exigées par la pharmacopée, en seconde partie nous prévoyons d'utiliser cette argile pour l'élimination du radio strontium dans le tube digestif en employant un milieu digestif simulé.

Depuis la plus haute antiquité, c'est vrai, la terre et l'eau ont toujours été utilisées pour guérir et atténuer les maux. Les Egyptiens pansaient déjà les brûlures et les plaies avec des cataplasmes d'argile et employaient cette dernière en usage interne contre les maux d'estomac, les maladies gastro-intestinales, les hémorragies de l'appareil digestif, les ulcères, le choléra. Ce n'est d'ailleurs pas un hasard si les animaux recourent également instinctivement à l'argile lorsque blessés ou malades ils consomment de la terre et se roulent dans la boue. Quant aux vertus thérapeutiques de l'argile, elles s'expliquent par sa structure d'une part et par ses multiples propriétés physico-chimiques d'autre part. En réalité, on préfère parler « des argiles » ou des « roches argileuses », surtout quand elles s'appliquent aux soins de santé. La plupart des argiles médicales sont des phyllo silicates c'est-à-dire structurés en feuillets et hydratés d'alumine de petite taille finement cristallisés. Les phénomènes chimiques « d'absorption et d'adsorption » que présentent les argiles ou que ces derniers peuvent provoquer ont un rôle important car c'est de ces phénomènes que dépendent la qualité et les vertus thérapeutiques des argiles. Certains argiles adsorbent par exemple, les virus, les bactéries, les toxines métaboliques, etc. D'autres soulagent et aident à la guérison des problèmes gastriques, hyperacidité, brûlures, ulcères, etc. Les oligo-éléments présents dans les argiles constituent aussi leur richesse, comme le cas de l'aluminium dont on sait qu'il régularise les troubles du sommeil et de la mémoire, stimulant les fonctions intellectuelles et aidant à la cicatrisation.

En effet en raison de leur surface spécifique élevée, des caractéristiques rhéologiques optimales et/ou l'excellente capacité de sorption, certains minerais d'argile tels que la

kaolinite, le talc, la montmorillonite, le saponite, le hectorite, le palygorskite et le sepiolite sont intensivement employés dans la formulation de divers produits pharmaceutiques et cosmétiques. Si en tant que substances actives ou en tant qu'excipients idéaux, ces minerais doivent être conformes à un certain nombre de conditions de texture et compositionnelles (la grosseur du grain, le degré de pureté minérale, la teneur en eau, la contamination microbienne) et avoir les propriétés techniques spécifiques. Leurs caractéristiques de sûreté et de stabilité sont extrêmement importantes.

Les Oligoéléments qui peuvent être contenus dans une argile sont généralement toxique (As, Sb, Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg, Se, Te, Ti, Ba, etc.), ces éléments font partie de la structure de l'argile ou des éléments de la surface d'argile et dans ce cas c'est facile de les enlevé par lixiviation. Une bonne caractérisation complète de l'argile doit être accompagnée par une analyse détaillée des oligoéléments. L'usage de ces matériaux adsorbant dans le domaine pharmaceutique (excipient ou principe actif) exige selon la pharmacopée l'élimination des oligoéléments toxique.

Le mémoire s'organise en quatre chapitres le premier et le deuxième concernent une étude bibliographique sur les argiles et sur les radionucléides, le troisième traite le volet expérimental de cette présente étude et portera sur la préparation des adsorbants, leurs caractérisations par DRX et IRTF et l'application à l'adsorption d'une solution synthétique de strontium, le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude de l'influence de différents paramètres à savoir le pH, la force ionique, la concentration initiale et la température.

A l'issu de ces expériences, nous aurons a confronter nos résultats des isothermes d'adsorption expérimentaux aux modèles théoriques de Freundlich, Langmuir, Jovanovic, Freundlich-Jovanovic, Dubinin-Radushkevich, pour savoir à quel type de modèle obéit nos isothermes d'adsorption.

Le mémoire se termine par une conclusion générale obtenue lors de cette étude, et les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

Chapitre I : Les Argiles

I.1. Introduction

Il n'existe pas de définition unique du terme "argile". Le terme d'argiles désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse, [F. Z. Azzouz, 2006].

Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifient par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles qui se traduisent par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques, [T. Maison, 2011].

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium. Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite T-O-T et la famille de Smectite T-O-T, [J .Wakim, 2005].

I.2. Nomenclature des argiles

Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure 1.

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers. En considérant le feuillet et la zone interfoliaire, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs. Tous les phyllosilicates appartiennent au

groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4. Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5, grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène, [Douillard et Salles, 2004].

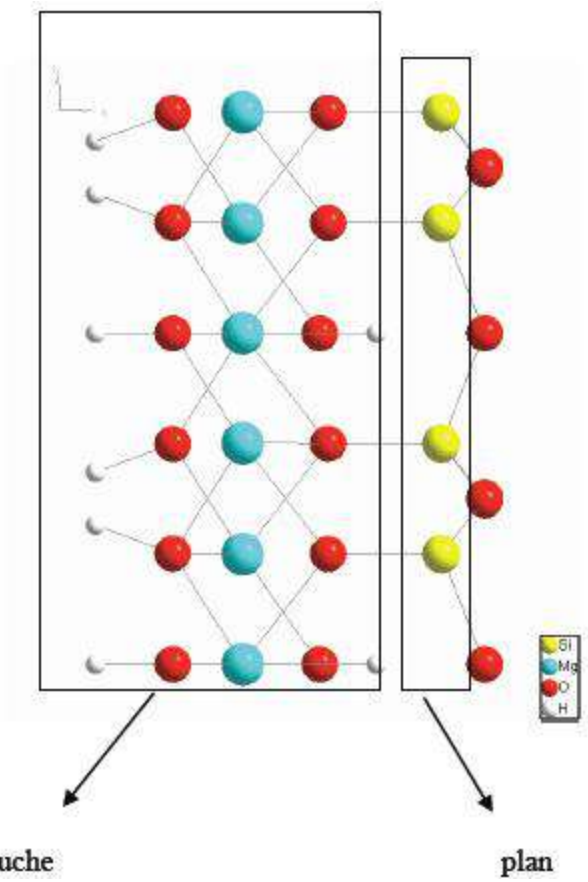


Figure 1 Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes, [Fabrice Salles, 2006].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes: ***i) Minéraux à 7 (Angströms) Å*** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. ***ii) Minéraux à 10 Å*** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. ***iii) Minéraux à 14 Å*** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, ***iv) Minéraux interstratifiés*** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification

et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite, [A. Benchabane, 2006].

Parmi l'ensemble des argiles citées, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

a. Les Kaolinites (Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite)

Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet a une épaisseur approximative de 7 Angströms (A^0) et est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (Figure 2).

Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre.

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

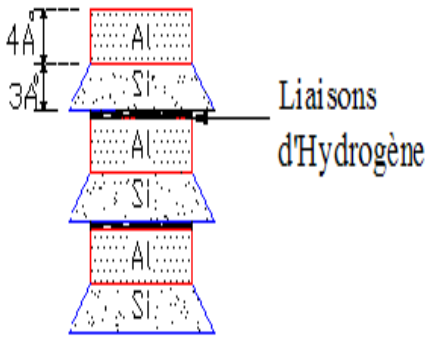


Figure 2 Particule de Kaolinite, [Jad Wakim, 2005].

b. Les Illites

Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites.

Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'´epaisseur d'un feuillet est d'environ 10 A^0 (Figure 3).

Des substitutions d'Al^{3+} par Mg^{2+} et Fe^{2+}, ainsi que de Si^{2+} par Al^{3+}, sont possibles. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium $K^{+.}$ La présence de ces

cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets. Le comportement des illites se rapproche alors de celui des kaolinites.

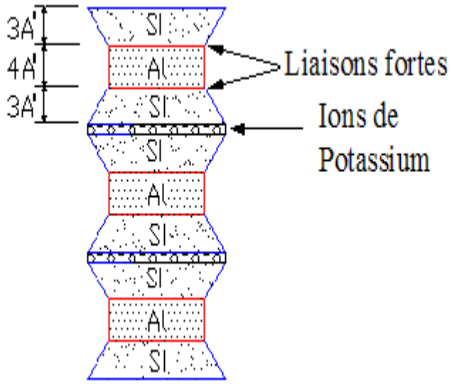


Figure 3 Particule d'Illite, [Jad Wakim, 2005].

c. Les Smectites (Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite).

Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L''epaisseur d'un feuillet est d'environ 10 A^0 (Figure 4). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement.

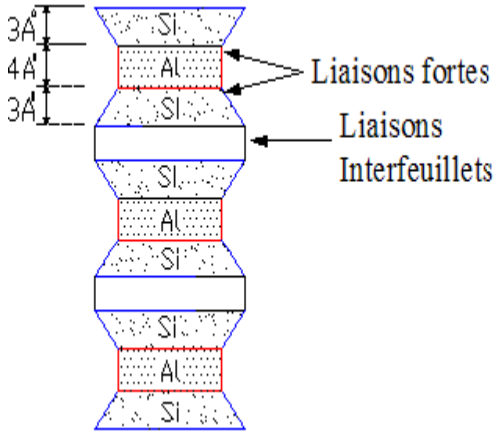


Figure 4 Particule de Smectite, [Jad Wakim, 2005].

Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques des Argiles, [Jad Wakim, 2005].

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique (m^2/g)	CEC (meq/100 g)
Kaolinite	1 :1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Smectite	2 :1	1	0.1	0.001	700-840	80-150

I.3. Les Smectites

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (**montmorillonite**), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, [Viallis-Terrisse, 2000].

Ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure 5). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la **montmorillonite**, la beidellite, l'hectorite et la saponite, [A. Benchabane, 2006].

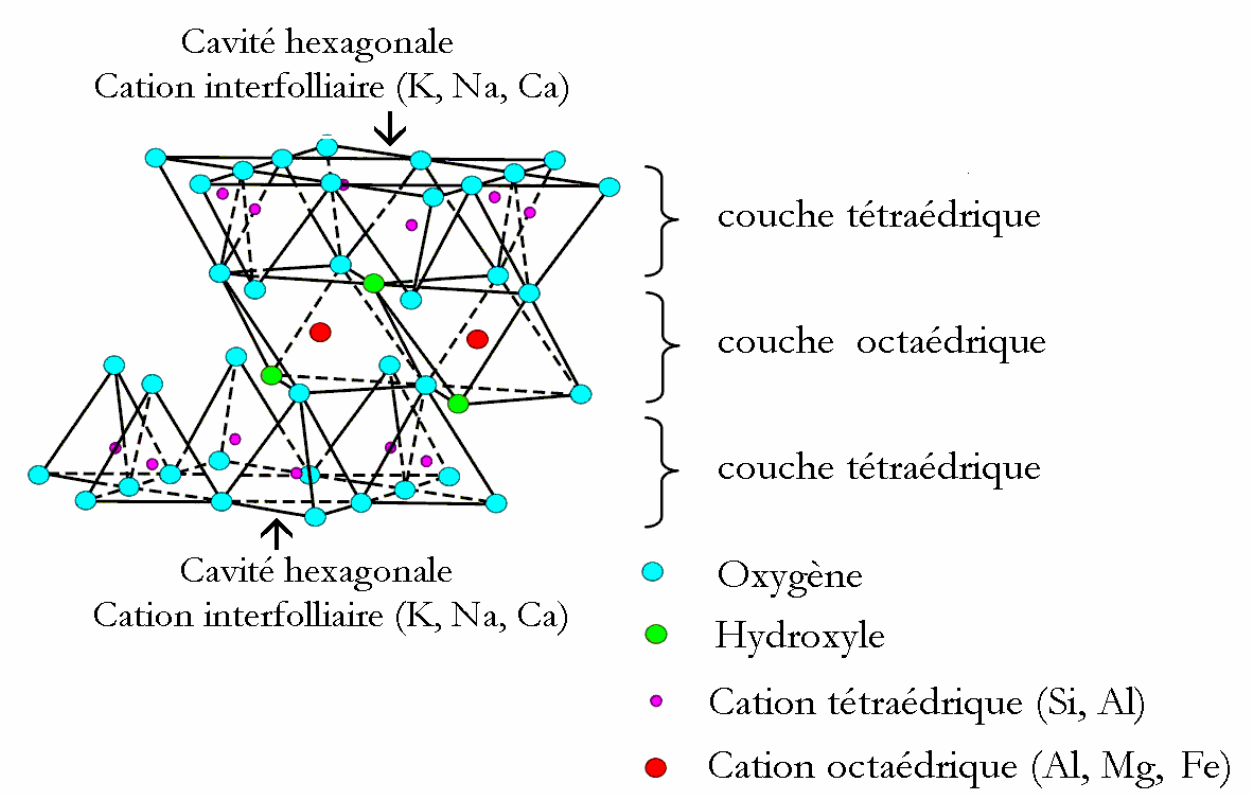


Figure 5 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 , [A. Benchabane, 2006].

I.3.1. La Montmorillonite

Les smectites et notamment la montmorillonite présentent un comportement différent d'autres argiles : sa structure se modifie au cours de son hydratation.

La montmorillonite, décrite par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon dans la Vienne, en France, fait partie de la classe chimique des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets : on remplace certains aluminiums par des atomes de charge inférieure. Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre. Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^{+}) et le calcium (Ca^{2+}), [F. Salles, 2006].

Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé.

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite est formée par deux couches de tétraèdre de SiO_4 et une couche d'octaèdre de AlO_6 au milieu (Figure 6), [Bor-Yann Chen, et al, 2006].

Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+}, [F. Salles, 2006].

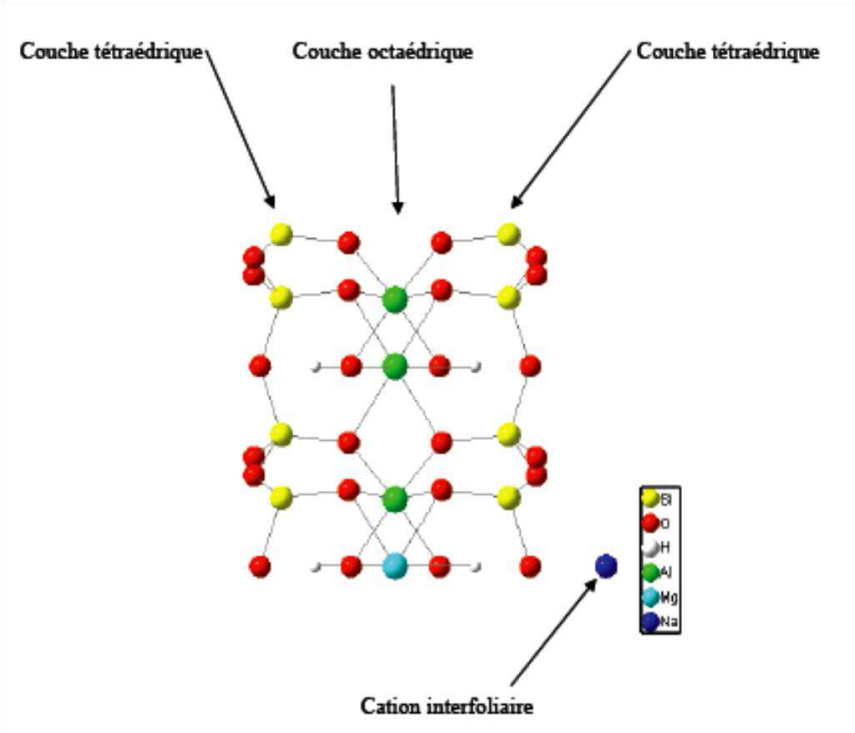


Figure 6 Structure moléculaire d'une montmorillonite saturée au sodium, [Fabrice Salles, 2006].

I.3.2. Charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de 7.10^{-3} e/Å^2. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface, [A. Benchabane, 2006].

I.3.3. Effet de gonflement

Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (Figure 7). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur comme suit: Li+>Na+>Ca+2>Fe+2>K+, [Y. Zheng, 2009].

Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme *d'argiles gonflantes*.

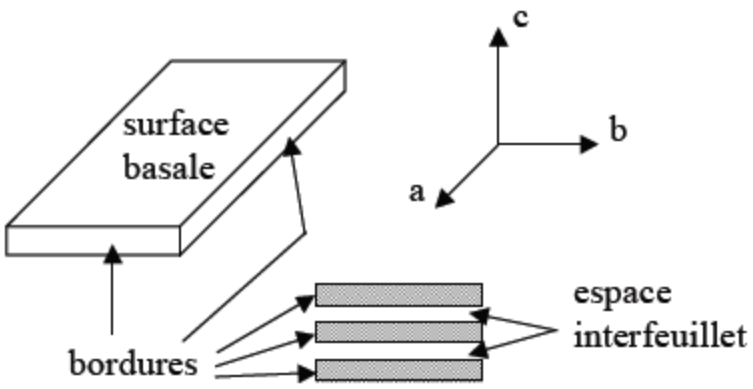


Figure 7 Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, [Viallis-Terrisse, 2000].

I.3.4. Cations compensateurs

Les substitutions isomorphes d'Al^{3+} par Mg^{2+} à la surface des feuillets entraînent un excès de charge négative. Cette charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Les montmorillonites compensées par des cations Ca^{2+} sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations Na^{+}, elles sont appelées des montmorillonites sodiques. Ces cations échangeables se fixent à la surface des feuillets et assurent la liaison entre eux. L'intensité de ces liaisons dépend de la valence de ces cations. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique (CEC) pour un échantillon donné. Cette

capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, [F. Z. Azzouz, 2006].

I.3.5. pH

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux.

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes:

$$X\text{-}OH + H^+ \overset{Ka1}{\Longleftrightarrow} X\text{-}OH_2^+ \qquad (I.1)$$

$$X\text{-}OH \overset{Ka2}{\Longleftrightarrow} X\text{-}O^- + H^+ \qquad (I.2)$$

Où Ka1 et Ka2 sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce $X\text{-}OH_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X\text{-}O^-$. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X\text{-}OH_2^+$ et $X\text{-}O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante, [K.L. Konan, 2006] :

$$pH_{(P.C.N)} = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2) \qquad (I.3)$$

I.3.6. capacité d'échange cationique

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes.

C'est cette propriété d'adsorption et/ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). La quantité de cations échangeables est donnée par cette capacité d'échange cationique (CEC) qui dépend du type d'argile, [R. Calvet, 2003].

Elle est exprimée en milliéquivalent (meq) par 100 grammes d'argiles, sachant que le milliéquivalent est égal au rapport (charge / masse molaire) x 1000, un meq vaut 96.5

Coulomb. Cette grandeur expérimentale est admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations, [J. Wakim, 2005].

Les valeurs généralement admises pour les matériaux qui nous intéressent sont mentionnées dans le tableau 2.

Tableau 2 Ordre de grandeur de la CEC pour trois types d'argile, [K.L. Konan, 2006].

Matériaux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectite	80-150

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile, [F.Z. Azzouz, 2006].

Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce.

Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+, en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl. Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-montmorillonite, [F. Moulahcene, 2008].

I.3.7. surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires.

Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons π des ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. La méthode utilisant le bleu de méthylène était plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la montmorillonite, la surface de feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion bleu de méthylène, [C. Plumelle, 2002].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les argiles d'une façon générale et qui sont classer selon leur structure chimique en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite T-O-T et la famille de Smectite T-O-T ; les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches.

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers. Nous avons aussi insisté sur la montmorillonite d'une façon particulière, cette dernière et le support que nous allons utiliser pour la rétention des radionucléides que allons présenter dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Les Radionucléides

II.1 Introduction à la radioactivité

La radioactivité est un processus par lequel certains nucléides naturels ou artificiels (en particulier ceux créés par fission, scission d'un noyau lourd en deux morceaux) subissent une désintégration spontanée, avec dégagement d'énergie, aboutissant généralement à la formation de nouveaux nucléides, [CEA, 2003].

Appelés pour cette raison radionucléides, ils sont instables du fait de leur nombre de nucléons (protons, d'une part, neutrons, de l'autre) ou de leur état énergétique. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un ou de plusieurs types de rayonnements, ionisants ou non et/ou de particules. Les rayonnements ionisants sont des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires suffisamment énergétiques pour ioniser sur leur passage certains atomes de la matière traversée en leur arrachant des électrons. Ils peuvent l'être *directement* (c'est le cas des particules alpha) ou *indirectement* (cas des rayons gamma et des neutrons), [D. R. Lide, 2009].

Le rayonnement alpha, formé de noyaux d'hélium 4 (deux protons et deux neutrons), est très peu pénétrant. Il est arrêté par une feuille de papier ou par les couches superficielles de la peau. Son trajet dans les tissus biologiques ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres.

Ce rayonnement est donc fortement ionisant, c'est-à-dire qu'il arrache facilement des électrons aux atomes du matériau traversé, car ses particules cèdent toute leur énergie sur un faible parcours. Pour cette raison, le risque présenté par les radionucléides émetteurs alpha est celui d'une exposition interne, [A. Smons, 2002].

Le rayonnement bêta, constitué d'électrons (radioactivité bêta moins) ou de positons (radioactivité bêta plus), est moyennement pénétrant. Les particules émises par les émetteurs bêta sont arrêtées par quelques mètres d'air, une feuille d'aluminium ou sur quelques millimètres d'épaisseur dans les tissus biologiques. Ils peuvent donc traverser les couches superficielles de la peau, [CEA, 2003].

Le rayonnement gamma, composé de photons de haute énergie peu ionisants mais très pénétrants (plus que les photons des rayons X utilisés en radiodiagnostic), peut parcourir plusieurs centaines de mètres dans l'air. D'épais écrans de béton ou de plomb sont nécessaires pour s'en protéger, [CEA, 2003].

Pour le rayonnement neutronique, l'interaction est aléatoire et, de ce fait, il n'est arrêté que par une forte épaisseur de béton, d'eau ou de paraffine.

Non chargé électriquement, le neutron n'est en effet arrêté dans l'air que par des noyaux d'éléments légers, noyaux dont la masse est proche de celle du neutron.

La quantité d'énergie délivrée par un rayonnement se traduit par une dose qui est évaluée de différentes manières, suivant qu'elle prend en compte la quantité d'énergie absorbée, son débit ou ses effets biologiques [CEA, 2003]:

- la dose absorbée est la quantité d'énergie absorbée en un point par unité de masse de matière (inerte ou vivante), selon la définition de la Commission internationale des unités et des mesures radiologiques (ICRU). Elle s'exprime en grays (Gy) : 1 gray correspond à une énergie absorbée de 1 joule par kilogramme de matière. La *dose absorbée à l'organe* est obtenue en faisant la moyenne des doses absorbées en différents points, selon la définition de la Commission internationale de protection radiologique (CIPR);
- le débit de dose, quotient de l'accroissement de dose par l'intervalle de temps, définit l'intensité d'irradiation (énergie absorbée par la matière par unité de masse et de temps). L'unité légale est le gray par seconde (Gy/s), mais le Gy/mn est couramment utilisé. Par ailleurs, un rayonnement a une efficacité biologique relative (EBR) plus grande qu'un autre lorsque l'effet obtenu pour une même dose est plus important ou quand la dose nécessaire pour observer cet effet est plus faible;
- la dose équivalente est la quantité de dose absorbée entendue comme le produit de la dose absorbée dans un tissu ou un organe par un facteur de pondération, différent selon la nature et à l'énergie du rayonnement et qui varie de 1 à 20: les rayonnements alpha sont ainsi considérés comme 20 fois plus nocifs que les rayonnements gamma en fonction de leur efficacité biologique pour des effets aléatoires (ou stochastiques). Une dose équivalente s'exprime en sieverts (Sv) ;
- la dose efficace est une grandeur introduite pour tenter d'évaluer le détriment en termes d'effets stochastiques au niveau du corps entier. C'est la somme des doses équivalentes reçues par les différents organes et tissus d'un individu, pondérées par un facteur propre à chacun d'entre eux (facteurs de pondération) en fonction de sa sensibilité propre. Elle permet d'additionner des doses provenant de sources différentes, d'irradiation externe ou interne. Pour les situations d'exposition interne (inhalation, ingestion), la dose efficace est calculée sur la base du nombre de becquerels incorporés pour un radionucléide donné (DPUI, dose par unité d'incorporation). S'exprime en sieverts (Sv).
- la dose engagée, à la suite d'une exposition interne, est la dose cumulée reçue dans les cinquante années (pour les travailleurs et les adultes) ou jusqu'à l'âge de soixante-dix ans (pour les moins de 20 ans) suivant l'année de l'incorporation du radionucléide, si celui-ci n'a pas disparu auparavant par décroissance physique ou élimination biologique;

- la dose collective est la dose reçue par une population, définie comme le produit du nombre d'individus, exemple de ceux qui travaillent dans une installation nucléaire où c'est un outil utile dans le cadre de l'organisation et de l'application du principe ALARA (As Low As Reasonably Achievable) par la dose moyenne équivalente ou efficace reçue par cette population ou comme la somme des doses efficaces individuelles reçues. Elle s'exprime en homme-sieverts (H.Sv). Elle ne devrait s'utiliser que pour des groupes relativement homogènes quant à la nature de leur exposition, [Calathea S., 2003].

II.2. Le radio strontium 90 (^{90}Sr)

II.2.1. Origines du radio strontium dans l'environnement

Le strontium 90 est l'un des principaux radionucléides émis lors des retombées des essais nucléaires atmosphériques. Il entre, pour une faible part, dans les rejets d'effluents des centrales nucléaires et, dans une proportion plus grande, dans les effluents liquides des usines de retraitement. De plus, le strontium 90 peut être émis lors des accidents d'installations nucléaires, [Rollin P, 1997].

Explosions nucléaires atmosphériques

De 1945 à 1980, les explosions nucléaires atmosphériques ont conduit à la dispersion de 622 PBq de ^{90}Sr dans l'atmosphère. L'activité totale déposée est estimée à 470 PBq pour l'hémisphère nord (soit une densité de dépôt surfacique de 3 440 Bq.m^{-2}) et à 142 PBq pour l'hémisphère sud, [UNSCEAR, 2000].

Installations de retraitement du combustible:

Le ^{90}Sr est créé par fission au sein des réacteurs et l'essentiel de ses rejets s'effectue par voie liquide, lors du retraitement des combustibles irradiés. En 1997, les rejets respectifs des usines de La Hague et de Sellafield se sont élevés à 3,7 TBq et 37 TBq, [UNSCEAR, 2000].

Accidents d'installations nucléaires

En 1957, l'accident de Windscale (Royaume-Uni) a libéré 74 GBq de strontium 90. Les rejets de routine et surtout l'accident de l'usine Mayak près de Kychtym dans la région de Tcheliabinsk (Oural) ont dispersé 58 PBq de ^{90}Sr, entraînant une contamination des sols du bassin de la rivière Techa allant de 3,7 à 74 kBq.m^{-2}. Lors de l'accident de Tchernobyl (1986), environ 8 000 TBq de ^{90}Sr ont été rejetés dans l'atmosphère [IRSN, 2003] ; dans le voisinage du site, la densité de dépôt a été de l'ordre de 1 MBq.m^{-2} alors qu'en France les retombées ont été de l'ordre de 1 à 600 Bq.m^{-2}, le dépôt humide ayant représenté au moins les 2/3 du dépôt total, [S. R Debet, K. Beaugelin, 2005]. Au 31 mai lors de l'accident de Fukushima (2011) le débit

de dose gamma dans la préfecture de Fukushima était 1.5 µSv/h et dans approximativement 1 kilomètre de l'usine de Fukushima Daiichi on a signalé la présence d'^{131}I et de ^{137}Cs dans le ciel. Les concentrations en air rapporté pour le 29 mai étaient environ 3 Bq/m3 pour ^{131}I et environ 9 Bq/m3 pour ^{137}Cs, [AIEA, 2011]. Et la mesure de l'activité massique du Sr-90 présent dans un échantillon de terre prélevé le 31 mars a donné 33 Bq/kg, [IRSN, 2011].

De structure chimique proche du calcium et de longue période radioactive, le strontium 90 peut contaminer la chaîne alimentaire et présente un risque sanitaire potentiel, [Cole et al, 2000].

Le ^{90}Sr émetteur bêta a des propriétés ostéophiles. Les effets les plus sérieux de l'exposition orale au strontium radioactif absorbé sont les lésions et les cancers nécrotiques de l'os et des tissus adjacents dont les molécules cellulaires peuvent être ionisé dans une marge de 1 cm, et ayant pour résultat les dommages de ces tissus et rupture de fonction cellulaire si la capacité de mécanismes normaux de réparation est dépassée. Les expositions aiguës à niveau élevé peuvent détruire la moelle hématopoïétique, menant au syndrome aigu de rayonnement, qui est la cause primaire de la mortalité à court terme. Aux doses inférieures, l'irradiation de la moelle peut mener à la suppression chronique de la fonction immunisée, [ATSDR, 2004].

Le ^{90}Sr, dont la mesure dans les échantillons de l'environnement nécessite une séparation radiochimique, est relativement peu fréquemment mesuré du fait de sa longue période radioactive ; beaucoup de données proviennent d'expérimentations portant sur le ^{85}Sr, [Y. Lecompte, 2001].

Tableau 3 Périodes radioactives des principaux isotopes radioactifs du strontium, [Y. Lecompte, 2001].

Radionucléides	Périodes radioactives
^{85}Sr	64.84 jours
^{89}Sr	50.55 jours
^{90}Sr	28.5 ans

II.2.2. Fiche technique du ^{90}Sr

Les caractéristiques techniques du radio strontium 90 sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 Caractéristiques techniques du radio strontium 90, [A. Smons, 2002].

Période	28,15 ans
Rayonnements	β^-
Energie β- max MeV	0,523 (<0,1%), 0.546 (100%), 2,284 (100%)
Energie β- moy MeV	0.188 - 0,196 - 0.939
Energie γ MeV	0,909 (<0,001%)
Comptage externe	Geiger-Müller
Comptage interne	Urines
Période effective	15,6 ans
Organe cible	Os
Ecran de protection	1 cm plexiglas

II.2.3. Evaluation des risques

Le tableau ci dessous nous donne une évaluation des risques pour les personnes professionnellement exposées aux radiations.

Tableau 5 Evaluation des risques pour les personnes professionnellement exposées, [A. Smons, 2002].

(Clairance pulmonaire : F = rapide, M = moyenne, S = lente, Facteur de transit intestinal = f1.)

Dose efficace par unité d'activité incorporée		
par inhalation (5 μm)	F	$3{,}0.10^{-8}$ Sv/Bq
	S	$7{,}7.10^{-8}$ Sv/Bq
par ingestion	f1 = 0,300	$2{,}8.10^{-8}$ Sv/Bq
par ingestion	f1 = 0,010	$2{,}7.10^{-8}$ Sv/Bq
Limite dérivée de concentration dans l'air (2.000 h/an)		
	F	$5{,}2.10^{2}$ Bq/m3
	M	$3{,}5.10^{2}$ Bq/m3
	S	$0{,}78.10^{2}$ Bq/m3

II.2.4. Effets

Les isotopes radioactifs les plus importants sont les isotopes 85, 89 et 90.

L'isotope 85, produit de cyclotron, est exclusivement réservé à la recherche et à l'analyse (étalonnage interne) car c'est un émetteur gamma de période radioactive relativement faible.

Le strontium 89 et le strontium 90 résultent de la fission des noyaux d'uranium 235 et de plutonium 239 utilisée pour produire de l'énergie par l'industrie nucléaire ou dans les armes nucléaires, [Y. Lecompte, 2001]. Ce processus est illustré ci-dessous :

$$^{235}U + {}^{1}n \longrightarrow {}^{90}Sr + {}^{89}Sr + \text{d'autres produits de fission} \qquad \text{(II.1)}$$

Les expériences de Sydney Ringer ont montré, il y a plus de cent ans, que le strontium se substituait au calcium dans les os, et les effets du strontium sur l'os peuvent se résumer ainsi, [S. Roussel-Debet, K. Beaugelin, 2005] :

- pris en remplacement du calcium ou en plus grande quantité que le calcium, le strontium provoque des troubles osseux rappelant ceux du rachitisme et une hypocalcémie.
- pris en même temps que le calcium, il favorise l'ostéoformation et il est utilisé dans le traitement de l'ostéoporose, [Peter Watts, Paul Howe, 2010].

II.2.5. Transferts du strontium 90 dans l'environnement

Le strontium 90 libéré dans l'environnement va être métabolisé et concentré par les êtres vivants ; il peut ainsi contaminer la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme.

En Finlande, l'analyse du ^{90}Sr et du ^{137}Cs dans les produits alimentaires et dans l'eau a été réalisé depuis le début des années soixante, et celle du ^{134}Cs depuis 1986, [A. Rantavaara, 2008].

En utilisant les données sur les niveaux de dépôt des radionucléides, de la production agricole, du conditionnement et de la consommation des produits alimentaires, une évaluation de la dose moyenne de radiation suite à l'ingestion de ces radionucléides a pu être effectué.

La dose estimée après ingestion du ^{90}Sr, du ^{137}Cs, et du ^{134}Cs dans la nourriture et l'eau pour la période 1960-2005 est de 2.2 mSv, et de 1.3 mSv après l'accident de Tchernobyl en 1986, [A. Rantavaara, 2008].

Les radionucléides peuvent contaminer les végétaux par l'intermédiaire de l'irrigation des cultures avec une eau contaminée par des rejets liquides ou plus directement par dépôt à partir de l'atmosphère. La pénétration d'un radionucléide dans les tissus végétaux peut se faire par voie foliaire ou par voie racinaire. Le strontium retenu par les feuilles est peu mobile dans la plante. En revanche, les transferts racinaires du strontium sont plus significatifs du fait de sa grande mobilité dans le sol, [Siobhan Staunton, 2003].

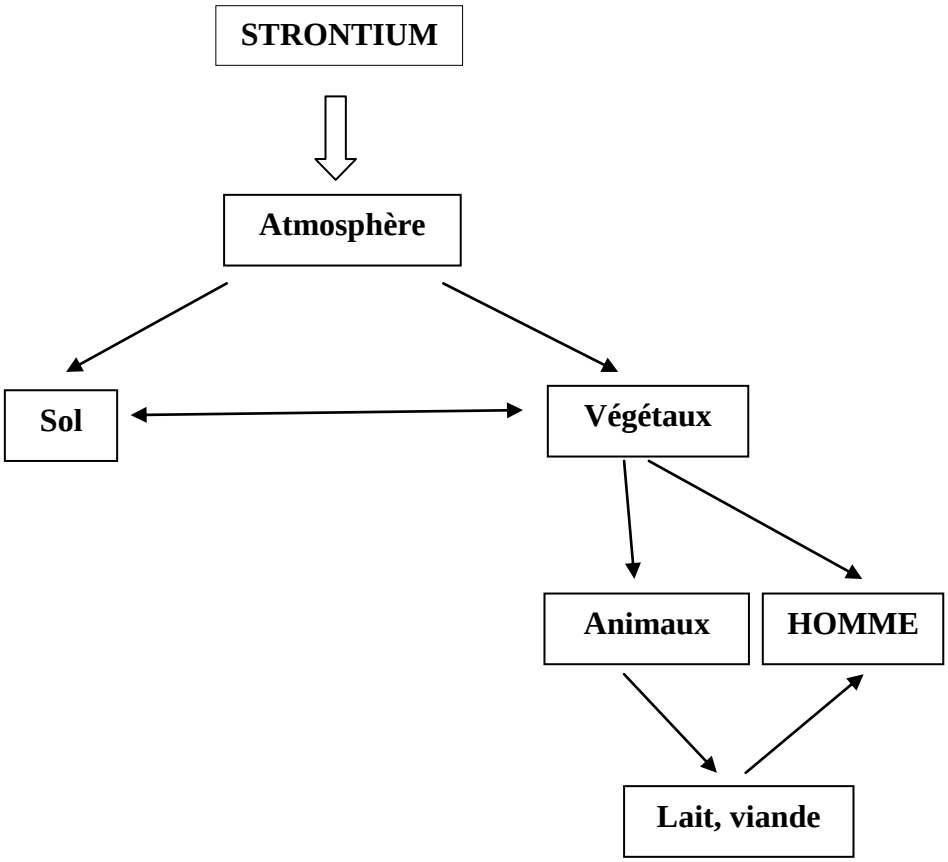


Figure 8 Transfert du strontium 90 dans la chaîne alimentaire, [G. Michon et al, 1997].

Après pénétration par les racines, les radionucléides sont redistribués dans la plante : ils se concentrent en général dans les tiges et dans les feuilles, [Colle. C, Roussel-Debet. C, 2000].

Le lait est la principale denrée alimentaire dans laquelle le strontium 90 va se concentrer du fait de sa ressemblance chimique avec le calcium. Les bovins peuvent se contaminer par ingestion de végétaux contaminés et dans une moindre mesure par inhalation. Cependant, dans une situation d'accident, la durée de la contamination par inhalation est généralement courte et seule la contamination par ingestion se poursuit à long terme. Chez l'animal, le strontium va suivre le métabolisme du calcium et se répartir dans les différents organes et les liquides biologiques. Il est excrété principalement dans l'urine et le lait. Avant d'être consommé, le lait peut subir des transformations industrielles ou domestiques Le strontium se retrouve principalement dans les constituants non gras du lait, [Ballet M.D, 1988].

II.2.6. Cinétique dans l'organisme

Les études cinétiques effectuées après une injection unique de traceur radioactif ont montré la similitude du point de vue qualificatif entre la distribution du calcium et celle du strontium. C'est pour cette raison que le modèle métabolique du strontium est identique au modèle multicompartimental du calcium, [Paulin R, 1997].

La variation de la nature du sol par rapport aux radionucléides est importante dans le transfert de ces derniers aux produits alimentaires. Les secteurs les plus vulnérables à la contamination du lait et de la viande par le radio strontium étaient ceux avec des sols pauvres en minéraux argileux, [Colle. C, Roussel-Debet. C, 2000].

Les aliments contaminés ingérées par les animaux vont se dissoudre dans l'appareil gastro-intestinal et la radioactivité va être ainsi transférée au lait et à la viande. [J.T. Smith, 2009]

Ce sont les aliments (notamment le lait) qui constituent la voie principale d'apport des radios strontiums à l'homme, [Paulin R, 1997].

L'absorption se fait chez l'homme par, [Y. Lecompte, 2001]:

- Absorption digestive (95 % des apports),
- Inhalation,
- Absorption par voie cutanée.

Après avoir franchi la barrière intestinale ou la paroi alvéolaire, le strontium lié pour partie aux protéines plasmatiques est véhiculé par le sang. A partir du plasma, le strontium se distribue dans les liquides extracellulaires et au niveau des surfaces d'échange de l'os avant de se fixer préférentiellement au niveau du squelette, [Ballet M.D, 1988].

- Squelette, plus de 99 % du strontium 90 retenu dans l'organisme se trouvent au niveau du tissu osseux et des dents,
- Autres organes, le strontium non fixé au squelette se répartit pour moins de 0,05 % dans le cerveau, les poumons, le foie, les reins et la vessie, pour moins de 0,09 % dans les muscles et moins de 0,07 % dans la peau.

II.3. Le radio strontium dans les sols : introduction de l'argile

Les radionucléides déposés vont pouvoir pénétrer dans le sol, s'y fixer et migrer plus ou moins rapidement en profondeur. Dans le sol, les radionucléides sont adsorbés par les constituants du sol avec lesquels ils forment des complexes, [Liu et al, 1995].

Les isothermes de sorption sont modélisables par une loi de Freundlich, [Hakem et al, 2000]. Il s'adsorbe sur les hydroxydes d'aluminium Al_2O_3 ou de manganèse alors que sa sorption sur

les oxydes de fer est réputée moindre que celle d'autres métaux divalents. Il est susceptible de co-précipiter par voie abiotique et surtout biotique par réduction dissimilative du fer et précipitation de carbonate de fer en milieu alcalin, [Yasuda et al, 1995].

La vitesse de migration d'un radionucléide dépend donc de la nature et de la stabilité des complexes formés ainsi que des propriétés physico-chimiques du sol (composition, pH, perméabilité et capacité de rétention en eau). Dans les sols calcaires, la migration du strontium augmente avec la concentration en carbonate de calcium car il y a compétition entre le strontium et le calcium au niveau des sites de fixation des minéraux argileux. Dans les sols acides, elle diminue en fonction de la concentration en matières organiques susceptibles de complexer le strontium, [Colle. C, Roussel-Debet. C, 2000].

La vitesse de sorption sur le sol est assez rapide : 4 à 48 heures. Sur des phases pures, des équilibres plus compliqués peuvent se manifester. D'autre part, la sorption sur des colloïdes naturels et artificiels (argiles, silice) dure de 1 h à 37 jours et la désorption (incomplète) est beaucoup plus lente, jusqu'à 90 jours, [S. Roussel-Debet, K. Beaugelin, 2005].

II.3.1 modèles de l'adsorption

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales, [N. Gherbi, 2008] :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles existent, [F.Z. Azzouz.2006]:

- Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau.

- Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions.

a. Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories, de manière analogue aux complexes formés uniquement en solution aqueuse, [Dong Suk Han et al, 2010] :

- Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne.
- Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe.

De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes.

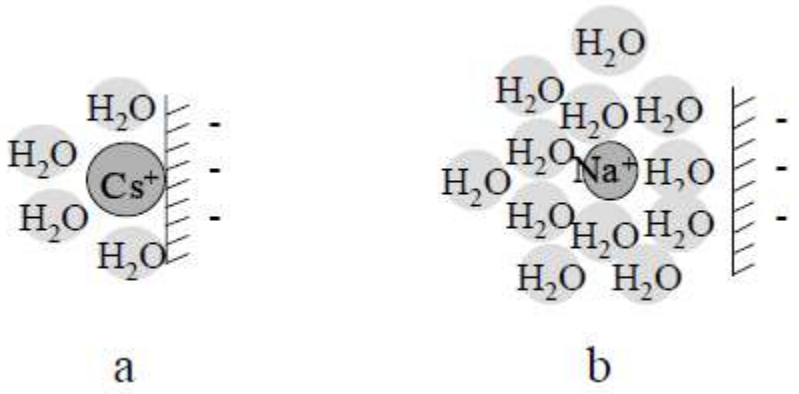


Figure 9 Complexe de sphère interne (a), Complexe de sphère externe (b), [A. Shahild et al, 2000].

Il n'y a pas de molécules d'eau entre le cation et la surface. C'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation (cas du césium (280 kJ/mol) sur la figure 9.a).

Le cation reste totalement hydraté. C'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée (cas du sodium (421 kJ/mol) sur la figure 9.b).

On peut citer trois principaux mécanismes d'adsorption, [A.Shalid et Abduljauwad.S.N, 2000] :

En premier lieu il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles, ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations. Et pour terminer, si l'ion solvate ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse.

La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de "l'adsorption" non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables.

En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique.

b. Théorie des échangeurs d'ions :

On parle de phénomène d'échange d'ions pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes, [A. Shahild et Abduljauwad. S.N, 2000] :

- La phase solide imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés, soit délocalisées. On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

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

Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites, [H. Viallis-Terrisse, 2000].

Le nombre de sites d'échange Xi est appelé capacité d'échange des sites de type i (CEi exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur).

Pour l'influence du pH, on considère un échangeur d'ions cationique en équilibre avec une solution aqueuse contenant uniquement deux cations H^+ et M^+.

La courbe donnant la variation de [XM] en fonction du pH montre différents paliers correspondant à la saturation des différents types de sites réactionnels portés par l'échangeur. Chaque hauteur de palier mesure la capacité d'échange des sites concernés. Avant d'atteindre un palier, la concentration d'élément adsorbé croît avec le pH, et cela correspond simplement à un déplacement de l'équilibre d'échange d'ions en faveur de l'adsorption des ions M^+,

l'adsorption des protons étant défavorisée à cause de la diminution de leur concentration dans la solution, [H. Viallis-Terrisse, 2000].

II.3.2. Isothermes d'adsorption

La cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe d'équilibre qui exprime le taux de rétention du strontium par l'argile en fonction du temps.

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Ce temps est nécessaire pour les travaux expérimentaux de l'étude de la rétention.

Les isothermes d'équilibre d'adsorption sont généralement utilisées pour évaluer l'affinité d'un solide à des espèces contenues dans les solutions aqueuses. Ces isothermes sont représentées dans un diagramme donnant la quantité de soluté adsorbée (mg/g) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l) à température constante, [C.M. Creanga, 2007]. Il existe plusieurs modèles mathématiques comme indiqué dans le tableau 6.

Tableau 6 Modèles mathématiques des différentes isothermes, [C.M. Creanga, 2007].

Modèles	Equations
Langmuir	$Q = Q_m \frac{KC_e}{1 + KC_e}$
Freundlich	$Q = K_f C_e^{1/n}$
Freundlich-Langmuir	$Q = Q_m (K\,C_e)^{\gamma} / [1 + (K\,C_e)^{\gamma}]$
Jovanovic	$Q = Q_m (1 - e^{-KC_e})$
Jovanovic-Freundlich	$Q = Q_m (1 - e^{-(KC_e)^{\gamma}})$
Dubinin-Astashov	$Q = Q_m e^{-((\frac{RT}{E}) Ln(C_0/C_e))^n}$
Dubnin-Radushkevich	$Q = Q_m \exp(-K_d \varepsilon^2)$

Le modèle de Langmuir-Freundlich qui conjugue les deux modèles précédents décrit également l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec une distribution de l'énergie des sites d'adsorption, sa forme générale est une fonction quasi gaussienne. A des basses concentrations d'adsorbat, le modèle peut être réduit au modèle de Freundlich. Par contre, il retrouve la forme de Langmuir si la surface d'adsorption est homogène. Les paramètres Q_m et K du modèle ont la même signification que dans le modèle de Langmuir, le paramètre γ présente l'hétérogénéité de la surface d'adsorption, [M. A. Slasli, 2002].

Le modèle proposé par Jovanovic met en évidence les interactions entre les molécules adsorbées et celles désorbées de la surface du solide, ce modèle est utilisé dans le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire sur surface homogène, il peut être généralisé pour les surfaces hétérogènes tout en associant le modèle de Freundlich [M. A. Slasli, 2002].

Le modèle de Dubnin-Astakhov (1971) a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de ce modèle vient du fait qu'il utilise des paramètres bien définis dépendant de la température, ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. Initialement, l'équation Dubinin-Astakhov a été utilisée pour décrire l'adsorption des vapeurs organiques correspondant aux isothermes de type I (solides microporeux) [M. A. Slasli, 2002].

Les modèles mathématiques les plus utilisés sont: le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir, et le modéle de Dubnin-Radushkevich, [C. Manole Creangã, 2007].

II.3.3. Modélisation de l'adsorption

Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Il se présente sous la forme, [Do, 1989]:

$$q_e = K_F . C^{1/n} \qquad \text{(II.2)}$$

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \qquad \text{(II.3)}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K. L'extrapolation de cette équation pour $C=C_0$, à condition que C_0 = Constante, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié. [V. Lenoble, 2003].

Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes, [Do, 1989]:

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

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide q_e (mg/g) est exprimée par la relation, [Y. Jannot, 2008]:

$$q_e = \frac{q_m\, KC}{1+KC} \qquad \text{(II.4)}$$

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

K : constante de l'équilibre d'adsorption.

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K}\,\frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \qquad \text{(II.5)}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite permettant ainsi de déterminer les deux paramètres d'équilibre de la relation à savoir : q_e et K, [O. Bouras, 2003].

Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Ce modèle est plus général que celui de Langmuir, il ne tient pas compte de l'homogénéité de la surface et de la constance du potentiel d'adsorption contrairement au modèle de Langmuir. Il représente ainsi un certain nombre d'avantages :

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

L'équation du modèle D-R est exprimée par la relation suivante (Dubinin and Radushkevich, 1947), [Elvan Bascetin, Gulten Atun, 2006]:

$$Q = Q_m \exp(-K_d \varepsilon^2) \quad \text{(II.6)}$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad \text{(II.7)}$$

Avec :

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

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

K_D : constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption (mol^2/kJ^2),

ε : potentiel thermodynamique de Polanyi (kJ/mol),

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

T : température (K),

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

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

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_D.\varepsilon^2 \quad \text{(II.8)}$$

La courbe ln (q_e) =f (ε^2) nous permet de déterminer q et K, l'énergie moyenne d'adsorption

E (kJ/mol) définie comme l'énergie libre quand une mole est transfère sur la surface du solide peut être calculé selon la relation, [Elvan Bascetin, Gulten Atun, 2006]:

$$E = (2K_D)^{-1/2} \quad \text{(II.9)}$$

II.4 Argile à usage médicale

Les propriétés qui rendent les minerais d'argile utiles dans les applications pharmaceutiques sont leur grande capacité d'adsorption, une superficie interne élevée, une grande capacité d'échange cationique, les réactions de couche intercalaire, l'inertie chimique, et une toxicité basse ou nulle. Les Smectites ont été employés couramment en tant que principe actif et excipient dans des formulations pharmaceutiques, [C.S.F. Gomes, 2007].

Les smectites de sodium peuvent agir par osmose et encourager la défécation comme laxatifs, et les smectites de calcium sont employés pour éliminer l'excès d'eau dans les résidus comme anti diarrhéiques.

Ces minerais d'argile sont employés comme excipients dans des applications pharmacologiques pour améliorer les propriétés organoleptiques, pour exemple, le goût, l'odeur, et la couleur, ou les propriétés physique et chimique, et pour faciliter et favoriser formulations pharmacologiques. Elles sont employées comme des lubrifiants et des agents pour disperser facilement des principes actifs basés sur leur capacité de gonflement en présence de l'eau et de prévenir les changements brusque de l'acidité. En outre, leurs propriétés colloïdales les rendent utiles en tant qu'agents émulsionnant, de gélification et d'épaississement pour éviter la ségrégation des composants des formulations pharmaceutiques, [J.H. Choy, 2007].

Les propriétés technologiques des argiles sont directement connexes à leur taille colloïdale et leur structure cristalline dans les couches, ce qui signifie une superficie spécifique élevée, des caractéristiques rhéologiques optimum et une excellente capacité de sorbtion.

L'utilisation d'un minerai d'argile pour toute application spécifique dépend de son type de structure (type 1 : 1 ou type 2:1) et de sa composition chimique, [A. López-Galindo, 2007].

Le concept principal de n'importe quelle forme galénique pharmaceutique est d'être conçu pour fournir les niveaux thérapeutiques du médicament nécessaires pour soigner et les garder constants pendant toute la durée du traitement. Ces buts peuvent être atteints par la modification du taux, de la période, de la cible du médicament en comparaison avec des formulations conventionnelles. Ces modifications dans la libération des substances actives

sont nécessaires pour réduire les effets toxiques ou pour un autre but thérapeutique (qualité de Formes galéniques, directives 75/318/EEC, novembre 1992). Les argiles sont les ingrédients communs dans les produits pharmaceutiques comme excipients et substances actives, [C. Aguzzi, 2007].

L'argile est utilisée en médecine interne, pour la délivrance du principe actif à la cellule cible ou comme excipient dans différentes formes galéniques : solide (comprimés, capsules et des poudres), liquide (suspensions, émulsions) et semi solide (gel, crème). L'utilisation spécifique d'une argile pour une préparation pharmaceutique dépend de la composition et des propriétés chimiques de l'argile elle même (capacité d'adsorption et d'échange, surface interne, taille des particules, stabilité pureté texture, …etc.), et de l'efficacité pharmacologique pour laquelle a été choisi (absorbant, adsorbant, anti agglomérant, agents ligand, modificateur de viscosité, agents d'émulsion, stabilisateur, lubrifiants, …etc.), [C. V. Iborra et al, 2005].

Il y a une variété considérable dans la terminologie des Pharmacopées européennes, américaines, britanniques et japonaises, et quelques ambiguïtés dans la dénomination entre minéralogique, chimique et pharmaceutique. Dans le tableau 6, un récapitulatif des corrélations entre les différentes terminologies minéralogiques, chimiques et pharmaceutiques des phyllosilicates des argiles incluses dans les pharmacopées bien connues : Pharmacopée européenne (PE 4ème, 2002), Pharmacopée USA (USP 29-NF 24, 2006), et Pharmacopée britannique (BP, 2004) avec leur CAS (Chemical Abstracts Service) et L'EINECS (European Inventory of Existing Chemical Substances), [C.V. Iborra et al. 2005].

Les pharmacopées citées, incluent différents tests à effectuer avant l'utilisation de l'argile dans la formulation pharmaceutique : l'identification du produit, acidité, alcalinité, limite microbienne, humidité, impuretés, propriétés techniques, [C.V. Iborra et al. 2005].

Le contenu d'oligoélément dans les argiles est très variable. Ceux traditionnellement considérés comme toxique (Sb, Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, Se, Te, Tl, Ba, etc.), et d'autres éléments moins dangereux (Li, Rb, Sr, Cr, Zr,).

Ils peuvent être situés dans la structure des argiles ou dans les éléments de surface. Dans ce dernier cas, leur élimination par lixiviation est facile. En effet la composition chimique de l'argile pharmaceutique présente un taux très bas pour ces éléments, [N. Mascolo, et al, 1999].

La caractérisation correcte du produit devrait donc être accompagnée d'une analyse détaillée de son contenu d'oligoélément.

La contamination par des micro-organismes est également importante pour l'usage pharmaceutique, étant donné que les argiles peuvent être souillées par des bactéries ou des virus, donc l'argile est stérilisée par chauffage à 160°C, ou par exposition au rayonnement

gamma, [J.S. Bubik, 1992]. Une fois traitées, ces argiles peuvent être stockées dans des conditions sèches, [R. Zazenski et al. 1995].

On peut citer à titre d'exemple un médicament à base de montmorillonite qui est commercialisé en Algérie, le Bedelix.

Ce dernier d'après sa notice est de la Montmorillonite beidellitique (Monmectite), dont la forme pharmaceutique est une poudre pour suspension buvable, la classe pharmaco-thérapeutique est un pansement intestinal protecteur des muqueuses gastro-œsophagiennes et gastro-intestinales (A : Appareil digestif et métabolisme), conditionné dans des sachets de 3g, et préconisé dans le traitement des troubles fonctionnels digestifs notamment les ballonnements, douleurs abdominales et douleurs gastriques.

Tableau 7 Récapitulatif des corrélations entre les différentes terminologies minéralogiques, chimiques et pharmaceutiques des phyllosilicates, [A.L.Galindo, 2007].

Nom minéral	Nom pharmacopée	Exigences de la pharmacopée	Nom chimique CAS	Formule chimique	Nom usuel
Montmorillonite Groupe smectites Sous groupe : Di octaédrique Saponite Groupe : smectites Sous groupe : tri octaédriques	Bentonite (EP 4th et USP 25) Bentonite purifiée (USP 25) Aluminium Magnesium Silicates (EP 4^{th}) Magnesium Aluminium Silicates (USP 25)	Acidité, métaux lourds, finesse de la poudre, contamination microbienne, analyse de la viscosité. pH (9.0 à 10.0), arsenic, plomb, perte au feu, analyse de l'aluminium et du magnésium	Aluminium Magnésium Silicates (1302-78-9) Aluminium Magnésium Silicates (12511-31-8) Aluminium Magnésium Silicates (12511-31-8) Aluminium Magnésium Silicates (1327-43-1)	$(Na, K, Mg)_{0.33}$ $(Al, Mg)_2$ $Si_4O_{10}(OH)_2$ nH_2O $(Ca, Na, K)_{0.33}$ $(Mg, Fe)_3$ $(Si, Al)_4O_{10}$ $(OH)_2$. nH2O	Savon mineral, Argile mineral, Taylorite, Wilkinite, albagel, colloïde mineral. Gelsorb Colloidal Magnabites Voegum R-K-HV-T-F

II.5. Milieu digestif simulé

Dans la littérature scientifique, des modèles expérimentaux de simulation gastro-intestinale ont été décrits. Ces modèles évaluent la tolérance des microorganismes à l'acidité, à la bile et aux enzymes. On retrouve globalement deux types de modèles expérimentaux, mieux connus sous les appellations de « modèle conventionnel » et de « modèle dynamique ». Le modèle dynamique diffère du conventionnel par son caractère semi-automatique. Différentes approches de simulations ont été proposées. Le modèle conventionnel simule soit la partie gastrique du tube digestif, soit la partie intestinale, alors que le modèle dynamique quant à lui simule l'estomac, l'intestin grêle, et les trois compartiments du côlon (côlon ascendant, côlon transverse et côlon descendant), [Chandramouli. V, et al, 2004].

De façon générale, le modèle conventionnel est constitué d'un réacteur contenant le liquide artificiel. Par contre, le modèle dynamique est constitué de plusieurs réacteurs. Le réacteur est le plus souvent un récipient en verre.

Certains des principaux liquides artificiels utilisés pour la simulation de la partie gastrique sont détaillés dans le tableau 8, [G. K. Gbassi, 2010].

Le cas de l'estomac-duodénum artificiel qui est un modèle dynamique reproduisant la gamme des valeurs du pH et des variations de flux gastroduodénal, et qui peut être employé pour étudier des interactions médicamenteuses liées à l'adsorption et au pH.

Le modèle de flux constant fournit une approche des mécanismes physico-chimique des interactions médicamenteuses, tandis que le modèle de flux variable détermine l'impact thérapeutique probable en simulant le flux gastroduodénal chez des sujets en bonne santé et chez des patients ayant un ulcère duodénal. Le modèle artificiel d'estomac-duodénum a été employé pour déterminer les paramètres influençant des interactions avec de l'argile, [N. Castela-Papin, et al, 1999].

Dans le travail que nous allons faire, on utilisera la méthode conventionnel, la présente étude se base sur les effets du radio strontium 90 dans le corps humain au travers de l'estomac.

Tableau 8 Principaux milieux utilisés pour la simulation du liquide gastrique, [G.K.Gbassi, 2010].

Nature et composition du milieu	pH	Concentration en pepsine (g/L)	Volume (ml)	Durée de l'exposition (min)
Milieu à base de NaCl (2g/L)	1.5	0	10	120
	1.5	0	10	180
	2	0	5	60
	2 et 3	0	10	120
Milieu à base de NaCl (5g/L)	2	3	10	60
	2	3	2	180
	2 et 3	3	10	240
Milieu à base de HCl (3.65 g/L)	1.1	0	10	120
	1.9	0.26	80	30
	1 et 2	0	/	120
Milieu contenant du glucose (3.50 g/L), NaCl (2.05 g/L), KCL (0.37), KH_2PO_4 (0.6 g/L), $CaCl_2$ (0.11 g/L), bile de porc (0.05 g/L) et lysosome (0.10 g/L).	2	0.013	/	90

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons expliqué les voies de contamination par le radio strontium sur les êtres humains et les moyens pour s'en prémunir.

Ce chapitre contient une introduction à la radioactivité, une présentation du radio strontium quant à son origine, ses effets, le transfert dans l'environnement, ainsi que son interaction avec l'argile et les modèles d'adsorption devant être utilisés pour comprendre cette interaction. On a parlé aussi de l'argile à usage médicale ses contraintes pour être administrée comme médicament, et enfin une présentation du milieu gastrique simulé qui sera le lieu ou l'argile sera testée après préparation et caractérisation comme support pour la rétention du radio strontium qui sera préparé comme solution dans le chapitre suivant et qui concerne les procédures expérimentales.

Chapitre III : Procédures expérimentales

III.1. Préparation du support montmorillonite

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse, [F. Z.Azzouz.2006].

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+, NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros et peu hydratables, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+, Li^+, Ca^{+2} ou Mg^{+2}, les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms).

Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{+2} < Mg^{+2} < Na^+ < Li^+$, [L. Le Pluart, 2002].

L'enrichissement de la montmorillonite brute en ions sodium Na^+, se fait grâce à un processus d'échange cationique, où on substitue des ions sodium aux ions initialement présents dans les galeries. Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratables et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

Protocole opératoire

La montmorillonite est obtenue par lavage et purification de l'argile des phases cristallines, (le quartz, le feldspath, la calcite). L'échantillon d'argile est mis en forme sodique par suite d'un échange d'ions avec une solution de NaCl (1M), [F.Moulahcene, 2008].

La montmorillonite sodique est par la suite lavée jusqu'à conductivité constante et séchée dans une étuve à 40°C pendant quatre jours.

A la fin du traitement on obtient 150g de montmorillonite-Na, à partir de 450g de montmorillonite brute.

L'organigramme ci-dessous (Figure 10) montre les différentes étapes d'homoionisation sodique et de lavage de la bentonite utilisée.

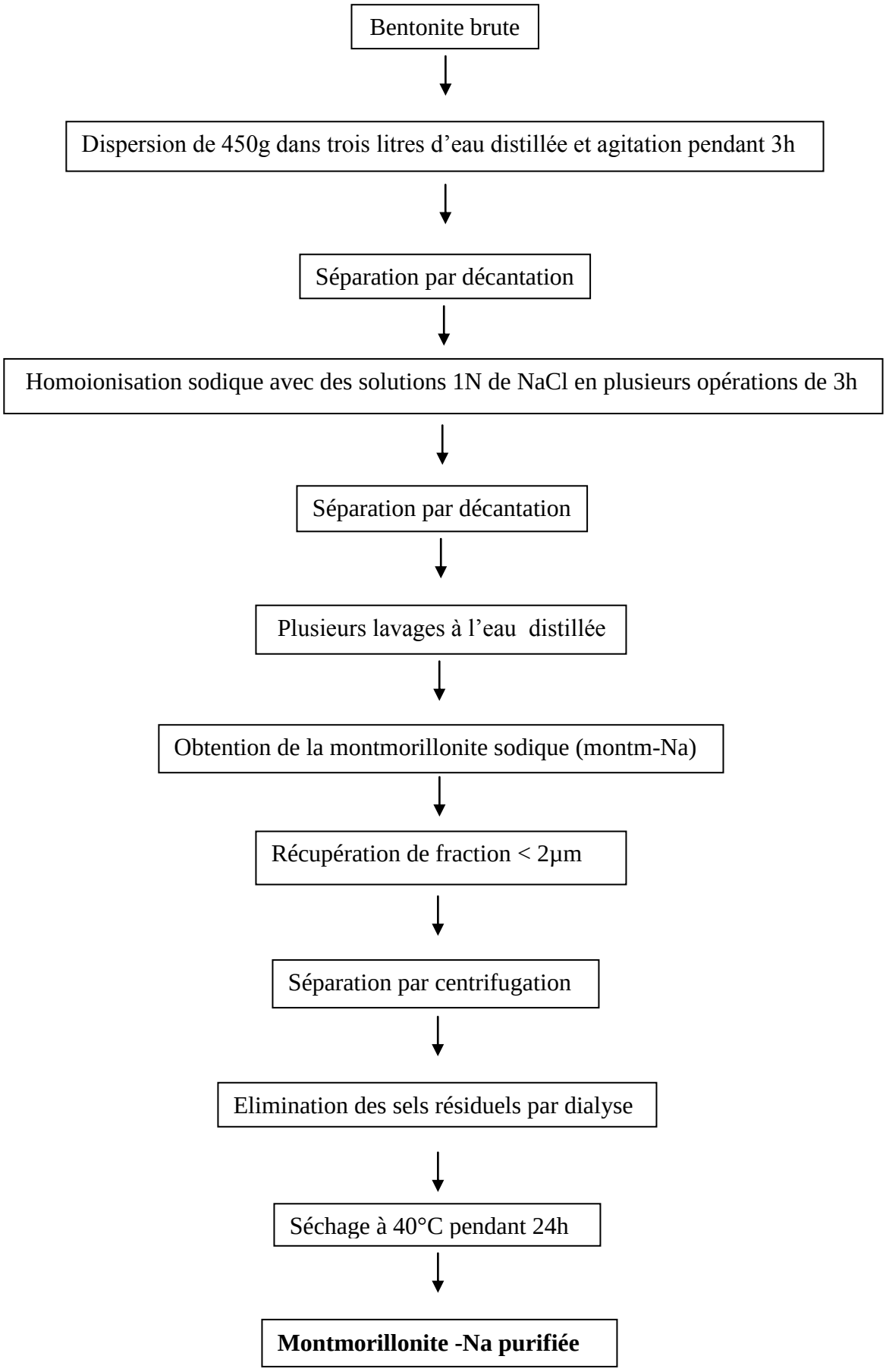


Figure 10 Organigramme montrant les différentes étapes de purification de la bentonite.

L'argile utilisée est une bentonite provenant du gisement de M'zila à Mostaganem qui fait partie du groupe ENOF/Bental (Bentonite Company of Algeria).

Tableau 9 Caractéristiques chimiques et physiques de la bentonite de M'zila, [ENOF/Bental 2010].

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	Fe_2O_3	Humidité	PAF*
%	55-65	12-18	1-3	1-5	0.76-1.75	2-3	ppm	6 max	06 max

* *PAF : Perte au feu à 1000°C.*

III.2. Préparation du Radio strontium 85

Le strontium 85 qui est un élément artificiel est produit à partir de son isotope stable le strontium 84 selon une réaction nucléaire de type neutron gamma comme l'indique l'équation (III.1).

$$^{84}Sr + \text{neutron} \longrightarrow {}^{85}Sr + \beta \qquad \text{(III.1)}$$

Dans le cadre de cette étude, le suivi de l'évolution de l'adsorption du strontium stable, appelé porteur, sur l'argile est effectué en ajoutant du Sr85 qui est un élément radioactif émetteur gamma. Le rendement de l'adsorption est déduit en mesurant, au moyen d'une chaine spectrométrique gamma, l'activité du traceur avant et après le mélange avec l'argile selon l'équation suivante, [Gorgeon Laure, 1994] :

$$R(\%) = \frac{(Ai - Af)}{Ai} \times 100 \qquad \text{(III.2)}$$

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

Protocole opératoire

On a préparés deux échantillons de carbonate de strontium $SrCl_2$ (strontium carbonate qty 10mg, batch S95799, SPECPURE, England), dont le poids est respectivement de 119.17 g et 87.06 g, qui sont mis dans des portes échantillons en papier aluminium, eux-mêmes mis dans un dispositif d'irradiation en aluminium. Cette opération a été exécutée par le Département d'analyse par activation neutronique du CRNB.

Les échantillons ont subi une irradiation de 8 MW (méga watts) dans le réacteur, pendant 8 heures. Après retrait du canal d'irradiation, les deux échantillons sont dissous dans 100ml d'eau dés ionisée avec des gouttes de HCL concentré pour forcer la dissolution, la solution ainsi obtenue présente une activité de 8.2 mrem.

III.3. Préparation de la solution

La solution synthétique de strontium a été préparée par la dissolution du de carbonate de strontium $SrCl_2$ dans de l'eau désionisée dont les principales caractéristiques sont un pH ≈ 5,75 et une conductivité de 1,5 µS cm^{-1}.

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

Le traçage de la solution synthétique (strontium stable) s'effectue grâce à l'ajout d'une faible et constante quantité de radio strontium ^{85}Sr, qui est préparé par la dissolution du sel ($SrCl_2$) irradié dans le réacteur Es-Salaam au Centre de Recherches Nucléaires de Birine.

III.4. Caractérisation de la montmorillonite sodique:

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915), [Jenkins R, Snyder R.L, 1996].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par **La loi de Bragg**:

$$2dsin\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(III.3)}$$

Avec :

d = distance interréticulaire hkl, (la distance entre deux plans cristallographiques),
θ = angle d'incidence des Rayons X,
n = ordre de réflexion (nombre entier),
λ = longueur d'onde des rayons X.

Protocole opératoire

Une quantité d'environ 10g est mise dans le porte échantillon, et l'est équipement utilisé est un diffractomètre automatique de marque Panalytical Philips de type X'Pert Pro MPD équipé d'une anticathode de cuivre (λ = 1,5406 Å) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres se fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 2 et 80 °. Le pas de mesure (2θ) est de 0,04° avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas. Le traitement des diffractogrammes est effectué par le logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1(2004) édité par Panalytical.

III.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est en outre une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Les analyses ont été effectuées par un Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier de marque Infralum FT-02 (Alumex, logiciel SPLUM1.02). La gamme de balayage couvre le domaine de l'infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Protocole opératoire

L'échantillon en poudre est préalablement broyé ensuite mélangé avec du KBr selon le rapport massique de 99.7% de KBr et de 0.3% d'échantillon. La matrice obtenue est séchée pendant, au moins, vingt-quatre heures à 120°C. Le séchage est une opération importante dans l'analyse par FTIR en particulier lorsqu'il s'agit d'une smectite. En effet, la présence d'eau résiduelle dans le KBr génère des bandes de vibrations qui s'ajoutent à celles des smectites notamment dans la zone entre 3000 et 3700 cm^{-1}. En plus, le potassium du KBr et en présence d'eau peut s'échanger en quantité non négligeable avec les cations interfoliaires des smectites [M.Pelletier et al. 1999], ce qui entraine le déplacement de certaines bandes de vibration des smectites. Une fois séché, l'échantillon est compressé au moyen d'une pastilleuse hydraulique sous la charge de 12,5 $t.cm^{-2}$ pendant quelques secondes, pour obtenir des pastilles prêtes à l'analyse par FTIR.

III.4.3. Analyse par activation neutronique

III.4.3.1.Principe de l'analyse

Le principe de l'analyse par activation neutronique consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément lors de sa décroissance après l'avoir soumis à une irradiation dans un flux de neutrons. En effet, lorsque le noyau $^{A}_{Z}X$ est bombardé par un neutron, il se forme un noyau composé excité $^{A+1}_{Z}X^{*}$. La désexcitation du noyau composé produit un noyau $^{A+1}_{Z}X$ radioactif accompagnée de l'émission d'un rayonnement gamma appelé *gamma prompt* (prompt gamma ray). Le noyau produit se désintègre par décroissance β^{-}et γ, ce dernier est appelé *rayonnement gamma retardé,* [Ehmann W. et al. 1991].

Les principales sources de neutrons en radioactivation sont d'une part les réacteurs nucléaires qui fournissent des neutrons thermiques (E<0,025 eV), et d'autre part les accélérateurs d'ions utilisés pour produire des neutrons rapides (E>2 MeV).

III.4.3.2.Détermination de la teneur d'un élément

a. Méthodes absolue

Cette méthode permet de déterminer directement la masse de l'élément recherché à partir de la relation suivante, [Ehmann W. et al, 1991]:

$$C = \frac{\lambda M N}{\sigma \phi \mathcal{N}_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1 - e^{\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \qquad \text{(III.4)}$$

A : Nombre de masse ; N : Comptage sous le pic caractéristique ; φ : Flux de neutrons ; Na : Nombre d'Avogadro ; λ : Constante radioactive ; σ : Section efficace de capture radiative ; γ : Rapport d'embranchement ; ε : Efficacité du détecteur ; θ : Abondance isotopique ; ti : Temps d'irradiation ; td : Temps de décroissance ; tm : Temps de mesure.

L'utilisation de cette relation nécessite la connaissance de tous les paramètres mis en jeu comme le flux φ et la section efficace σ, qui ne sont généralement pas connus avec précision, [Ehmann W. et al, 1991].

b. Méthode relative :

La méthode relative est simple et rapide. Dans cette dernière approche, un standard contenant une quantité connue d'un élément à être déterminé est irradié avec l'échantillon dans les mêmes conditions. On suppose que le flux neutronique, les temps d'irradiations, et les autres variables associées au comptage sont constants, pour le standard et l'échantillon, [Jaffrezic et al, 1973].

On peut alors écrire l'équation précédente pour un élément dosé contenu dans le standard et l'échantillon, comme suit :

$$C_e = \frac{\lambda M N_e}{\sigma \phi \mathcal{N}_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1-e^{\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1-e^{-\lambda t_m})} \qquad \text{(III.5)}$$

C_e et N_e sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans l'échantillon.

$$C_s = \frac{\lambda M N_s}{\sigma \phi \mathcal{N}_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_s (1-e^{\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1-e^{-\lambda t_m})} \qquad \text{(III.6)}$$

C_s et N_s sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans le standard.

m_s : La masse de l'échantillon.

On divise ces deux équations on trouve :

$$C_e = C_s \frac{N_e}{N_s} \frac{m_s}{m_e} \qquad \text{(III.7)}$$

C'est la concentration de l'élément dosé dans l'échantillon donnée par la méthode relative.
Cette méthode présente une précision meilleure par rapport à la méthode absolue, elle possède aussi l'avantage de rapidité du dosage.

III.4.3.3.Caractéristiques de la NAA

Les avantages de cette technique d'analyse par activation neutronique peuvent être résumés comme suit :

Les avantages:

- Haute sensibilité (entre 10^{-6} à 10^{-13} g) ;
- Grande précision pouvant atteindre 5% ;
- Propreté : ne nécessite pas l'utilisation de réactifs chimique lors de la préparation ;
- Elle permet d'analyser un grand nombre d'éléments ;
- Non destructive ;
- Sélective (elle ne tient pas compte de la forme chimique de l'élément).

Les inconvénients de cette technique d'analyse par activation neutronique peuvent être résumés comme suit :

Les inconvénients :

- Le cycle d'analyse est parfois très long ;
- L'installation et les équipements coûtent cher.
- Génération de déchets radioactifs.

III.4.4.La Spectrométrie gamma

Protocole opératoire

L'échantillon après irradiation est installé dans un dispositif expérimental de détection qui se compose d'un détecteur Ge(Li) (Germanium, Lithium) immergé dans de l'azote liquide, d'un préamplificateur de charge à faible bruit de fond et d'un amplificateur qui assure une nouvelle amplification et une mise en forme des impulsions. Ces caractéristiques sont mesurées sur la raie γ à 1332,52 keV du ^{60}Co.

Les acquisitions sont réalisées à l'aide d'une carte d'analyse et la visualisation des spectres en énergie après calibration linéaire est directe. Un ordinateur avec une carte d'analyse permet à l'aide d'un logiciel Génie 2000 d'obtenir le traitement automatique des spectres, [A.M.Rebhi, 2010].

III.4.5. Caractérisation avec la WDXRF

L'analyse spectrale d'un rayonnement électromagnétique fait souvent intervenir une dispersion angulaire dépendant de la longueur d'onde ; c'est l'analyse dispersive en longueur d'onde.

Pour les rayons X, cela se fait par diffraction sur un monocristal ; en anglais, la méthode porte alors le nom de WDS ou WDX pour *wavelength dispersive X-ray spectrometry*, et WDXRF pour l'application en spectrométrie de fluorescence X, [A. Azbouche, 2008].

On prend un monocristal de dimensions connues et stables. Les rayons X diffractent sur ce cristal, on récolte alors l'intensité du signal en fonction de la déviation 2θ du faisceau.

L'énergie des photons diffractés avec une déviation 2θ est donnée par la loi de Bragg.

Le banc expérimental est composé d'un tube à rayons X, un collimateur, un monocristal et un détecteur de rayons X.

Les rayons X de fluorescence caractéristiques de l'échantillon sont séparés par des cristaux analyseurs (ces cristaux couvrent la gamme des éléments du B à U) suivant la loi de Bragg. L'acquisition de ces rayons X de fluorescence est réalisée par trois détecteurs :

- Un compteur à flux gazeux pour les éléments légers
- Un compteur au xénon scellé pour les éléments intermédiaires
- Un compteur à scintillation pour les éléments lourds.

Protocole opératoire

Pour cette technique d'analyse WD-XRF, les échantillons doivent être broyés d'une manière très fine, puis séchés a 105°C pendant 2h à fin d'éliminer l'humidité contenant dans l'échantillon, on pèse 8 g et on les met sous forme de pastille à l'aide d'une presse hydraulique.

La mesure se fait par un appareil de spectromètre de fluorescence X de type MagixPro (Panalytical Philips). Les échantillons sont irradiés par des rayons X primaires produits par un tube à rayons X à anticathode en rhodium. Ces rayons X primaires émis par le tube peuvent être filtrés afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Aussi pour obtenir une bonne résolution, un jeu de collimateurs (150, 550 et 4000 μm) est utilisé dans trois régions de longueur d'onde ; les courtes, moyennes et grandes longueurs d'ondes.

III.4.6. Caractérisation avec la BET :

La surface spécifique désigne la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente. Elle est d'une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, l'absorption ou les échanges de chaleur. Et elle est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents. Les mesures de la surface spécifique de matériaux avancés tels que nanomatériaux, matériaux pharmaceutiques et céramiques, poudres métalliques, fibres, pigments, minéraux, ciment, engrais et nombre d'autres solides sont essentielles à l'assurance qualité et le pilotage des processus, [Yong. S, Hoan N.C, 2007].

Lorsqu'un matériau présente une grande surface spécifique, il devient donc très réactif. On l'exprime en général en surface par unité de masse, en mètre carré par kilogramme ($m^2 \cdot kg\text{-}1$), ou en une des unités dérivées (par exemple mètre carré par gramme, 1 $m^2 \cdot g^{-1}$ = 1000 $m^2 \cdot kg^{-1}$). On parle de ce fait parfois d'aire massique. On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume, soit en mètre carré par mètre cube ($m^2 \cdot m\text{-}3 = m\text{-}1$), mais ceci est assez rare, [H. Nguyen Cong et al, 2000].

Protocole opératoire

Les surfaces spécifiques sont déterminées à l'aide d'un monogramme STROHLEN Instruments qui permet de mesurer le volume de gaz (N_2) adsorbé à la surface des particules et utiliser la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) pour obtenir la surface spécifique des poudres.

L'échantillon d'argile a subi un dégazage de 24 heures sous un flux d'azote à 80°.

Parmi les différentes méthodes, c'est notamment la méthode BET qui est devenue la procédure standard. BET se compose des initiales des trois scientifiques Brunauer, Emmett et Teller, qui ont développé la théorie de l'adsorption d'azote à basse température. Pour déterminer la surface spécifique selon la méthode BET, on calcule, moyennant l'équation BET, à partir de la quantité de gaz adsorbé la quantité d'adsorbat formant sur la surface du solide une couche monomoléculaire d'azote. L'aire de cette couche est alors calculée sur la base de l'aire d'une molécule d'azote, [Yong. S, Hoan N.C, 2007].

III.5. Détermination de la perte au feu (PAF)

Sécher environ 3g d'échantillon dans une étuve à 105 °C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit P_1. Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 980°C et la maintenir pendant 5 heures. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser P_2.
La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante, [P. J. Lechler, M. O. Desilets, 1987]:

$$\boldsymbol{PAF = \left(P_1 - \frac{P_2}{P_1}\right) \times 100} \quad \textbf{(III. 8)}$$

III.6. Mesure de l'humidité

Sécher un échantillon de 10 g de bentonite (m_0) dans une étuve pendant 16 heures à une température de 150 °C puis peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante, [Yoshitaka Nara et al, 2011] :

$$\boldsymbol{H(\%) = \left(m_0 - \frac{m_1}{m_0}\right) \times 100} \quad \textbf{(III. 9)}$$

III.7. Caractéristiques électrochimiques

Les caractéristiques électrochimiques de la montmorillonite traitée à savoir le pH_{H2O} et le pH_{KCL} sont données ci-dessous.

a. pH_{H2O} : On mesure le pH d'une solution contenant (01) volume d'argile et (08) volume d'eau dés ionisée.

b. pH_{KCL} : On mesure le pH d'une solution contenant (01) volume d'argile et (08) volume de KCL (1N).

III.8. Adsorption

III.8.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé X sur un adsorbant Y, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Ainsi, une série de flacons contenant chacun 50 ml d'une solution de strontium (C_0 = 5 mg/l) tracée par du radio strontium et 100 mg d'adsorbant sont utilisés.

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

La séparation des phases s'effectue grâce à une filtration sur papier filtre type Cellulose Nitrate Filter (0,45 μm).

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

III.8.2. Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du radio strontium est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12. L'ajustement du pH est réalisé avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C_0 = 5 mg/l
- Rapport solide/liquide = 2 g /l
- Temps de contact = 01 heure
- T= 16 à 17 °C

III.8.3. Influence de la température

L'influence de la température de travail sur le taux de rétention du strontium a été étudiée. Ainsi, quatre valeurs de température ont été mises en jeu à savoir 26, 40, 50 et 60 °C. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C_0 = 5 mg/l
- Rapport solide/liquide = 2 g /l
- Temps de contact = 01 heure

III.8.4. Influence de la concentration du strontium

L'effet de la concentration initiale du strontium sur la capacité d'adsorption de la montmorillonite sodique a été étudiée à pH 7 et un temps de contact de 1 h, respectivement. Les paramètres opératoires utilisés sont les suivants :

- C_0 = 5 mg/l
- Rapport solide/liquide = 2 g /l
- Temps de contact = 01 heure
- pH = 7

III.8.5. Influence de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique a été effectuée en utilisant différentes concentrations de chlorure de sodium $CaCl_2$ selon les conditions opératoires suivantes :

- C_0 = 5 mg/l
- Rapport solide/liquide = 2 g/l
- Temps de contact = 01 heure
- T= 15 à 16 °C
- pH = 6 -7

III.8.6. Modélisation des isothermes

L'opération consiste à mettre dans une série de flacons en verre de 250 ml des masses d'adsorbant variant de 0 à 100 mg en tenant compte de la fraction optimale de la montmorillonite. Les autres paramètres expérimentaux à savoir le temps d'agitation, le pH et la température demeurent inchangés :

- C_0 = 5 mg/l
- Temps de contact = 01 heure
- T= 15 à 16 °C
- pH = 6 -7

La quantité de strontium retenu par le support est calculée selon la relation suivante, [Do, 1989]:

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{V}{m} \qquad \text{(III. 10)}$$

q_e : la quantité de strontium retenu (méq/g),

C_0 : concentration initiale du strontium (mmol/l),

C_e : concentration à l'équilibre du strontium (mmol/l),

V : volume de la solution (litre),

m : masse de l'adsorbant (g).

III.8.7. Cinétique gastrique

C'est le même protocole que celui indiqué au point III.8.1, sauf pour le pH (~1.7) et une température de 37°C.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons procédé à la préparation du support montmorillonite, de la solution de strontium 85, ainsi que la caractérisation de la montmorillonite avec les méthodes suivantes : DRX, FTIR, Analyse par activation neutronique, WDXRF, BET, la perte au feu, l'humidité et enfin les caractéristiques électrochimiques, qui nous ont donné une argile conforme aux exigences indiquées dans la pharmacopée et la littérature. Nous avons aussi étudiés l'adsorption et l'influence des différents paramètres comme le pH, la force ionique, la concentration initiale du strontium, la température, et enfin la modélisation des isothermes pour cette adsorption dans un milieu neutre et un milieu gastrique.

Dans le chapitre suivant nous aurons à traiter les résultats des analyses effectuées avec les interprétations conséquentes qui sont déduites de ses manipulations.

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. Caractéristiques de la montmorillonite-Na :

Les caractéristiques physico-chimiques expérimentales de la montmorillonite-Na traitée sont données dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 Caractéristiques physico-chimiques de la montmorillonite-Na.

Paramétres	H (%)	PAF (%)	pH_{H2O}	pH_{KCL}
Valeurs	4.90	11.78	9.86	8.93

IV.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes de la bentonite naturelle et de la montmorillonite-Na traitée présentés sur les figures 11 et 12 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines (quartz, feldspath,…).

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

- La disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à 2θ= 21 et 27 °,
- La disparition de la calcite à 2θ = 29,5°,
- L'intensification de la raie 2θ= 5,4 ° relative à la montmorillonite et initialement masquée par le quartz (Figure 12).
- D'autres pics, moins intenses, témoignent de la présence d'argile minéralogique, plus précisément l'illite à 2θ = 8,9° (Figure 11).

Tableau 11 Distances inter-réticulaires des pics dominants.

Pos. [°2Th.]	Distance inter-réticulaire [Å]	Eléments
5.399	16.465	Montmorillonite
21.076	4.215	Illite, Quartz
26.851	3.320	Illite, Quartz
29.658	3.012	Illite, Calcite

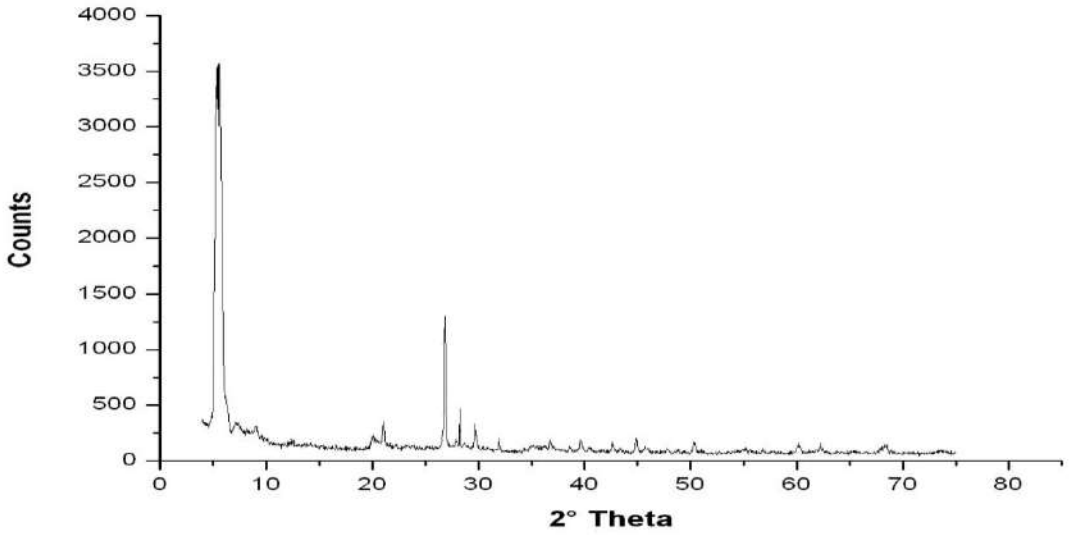


Figure 11 Spectre DRX de la bentonite brute.

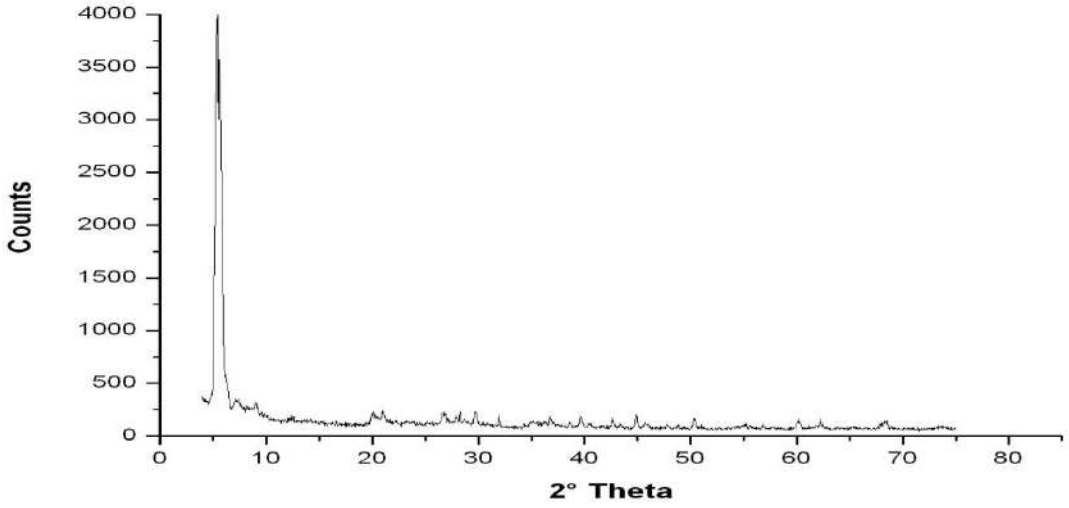


Figure 12 Spectre DRX de la montmorillonite-Na traitée.

IV.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Nous représentons dans la figure 13 le spectre IRTF de l'échantillon de la montmorillonite-Na. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit:

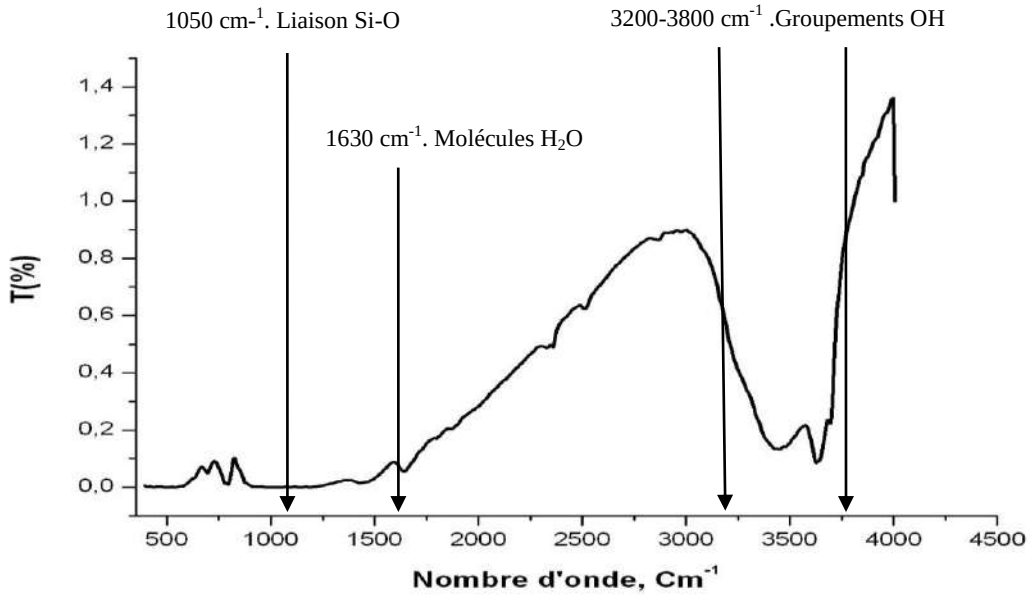


Figure 13 Spectres IRTF de la montmorillonite sodique.

Groupements OH :

- La bande qui s'étale entre 1600 - 1700 cm-^{1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- La bande située à l'intervalle 3200 - 3800 cm^{-1}, caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al $^{+}$ 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1}, [I. Bekri-Abbes, E. Srasra, 2008].
- La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets de la montmorillonite.

Liaisons Si-O :

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

- La bande située à 1050 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de la montmorillonite.
- Les bandes situées entre 400 et 550 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons SiOAlVI, SiOMgVI et Si-O-Fe.

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

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

IV.4. Analyse par activation neutronique :

Les résultats de l'analyse par activation neutronique de l'échantillon d'argile sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 12 Résultats de l'analyse par activation neutronique de l'échantillon d'argile.

	Elément	Concentration		Elément	Concentration (mg/kg)
1	**Na**	1.89 %	17	**Cs**	3.21
2	**K**	1.90 %	18	**Ba**	926.9
3	**Ca**	2.04 %	19	**La**	46.82
4	**Sc**	8.09	20	**Ce**	89.95
5	**Cr**	16.40	21	**Nd**	33.22
6	**Fe**	2.01 %	22	**Sm**	9.41
7	**Co**	2.65	23	**Eu**	0.59
8	**Zn**	45.38	24	**Tb**	0.96
9	**Ga**	19.92	25	**Tm**	0.50
10	**As**	3.28	26	**Yb**	3.28
11	**Br**	3.69	27	**Hf**	4.22
12	**Rb**	67.52	28	**Ta**	1.05
13	**Sr**	572.60	29	**Ir**	8.60
14	**Zr**	152.10	30	**Th**	17.08
15	**Ru**	235.80	31	**U**	8.02
16	**Sb**	0.47			

Cette analyse par activation neutronique de la Montmorillonite-Na purifiée a permis d'identifier et de quantifier plusieurs éléments.

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

La concentration du sodium dans la bentonite purifiée (1.894 %) confirme son insertion lors de l'homoionisation sodique.

IV.5. Caractérisation avec la WDXRF, et la BET :

IV.5.1. WDXRF

Les résultats de l'analyse par la méthode WDXRF effectués au Centre de recherche nucléaire d'Alger ont donnés les valeurs indiquées dans le tableau 13.

Tableau 13 Résultats de l'analyse par WDXRF.

Elément	Formule chimique	%
Na	Na_2O	1.414
Mg	MgO	1.666
Al	Al_2O_3	12.104
Si	SiO_2	72.203
P	P_2O_5	0.044
S	SO_3	0.045
Cl	Cl	0.051
K	K_2O	1.201
Ca	Cao	1.034
Ti	TiO_2	0.081
Mn	MnO	0.033
Fe	Fe_2O_3	1.263

Les valeurs trouvées lors de l'analyse par WDXRF sont dans la gamme des valeurs indiquées dans la composition chimiques des argiles utilisées en pharmacie, [A. López-Galindo, 2007].
Ces résultats indiquent que le traitement effectué sur la bentonite naturelle est conforme aux standards utilisés en industrie pharmaceutique, [Harben, 2002].

IV.5.2. BET :

Les résultats de l'analyse de la BET effectués au Centre de recherche nucléaire de Draria ont donnés les valeurs indiquées dans le tableau 14.

Tableau 14 Résultats de la BET.

Argile	BET (m^2/g)
Brute	41.92
Sodique (traitée)	29.50

IV.6. Résultats de l'adsorption :

IV.6.1. Cinétique d'adsorption :

Protocole opératoire

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

Le rendement d'adsorption du strontium sur la montmorillonite sodique croit au fur et à mesure que le temps de contact augmente. La figure 14 pour une température ambiante de 16°C montre qu'à partir d'une heure, le taux de rétention R correspondant au mélange fluctue entre 84 et 85 %. A cet effet, le temps de contact pour les expériences ultérieures sera fixé à une heure. Ce choix est en accord avec les travaux antérieurs portant sur l'étude de la cinétique d'adsorption du strontium sur certains sols argileux qui varie de quelques dizaines de minutes à quelques jours, [D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos, 2007].

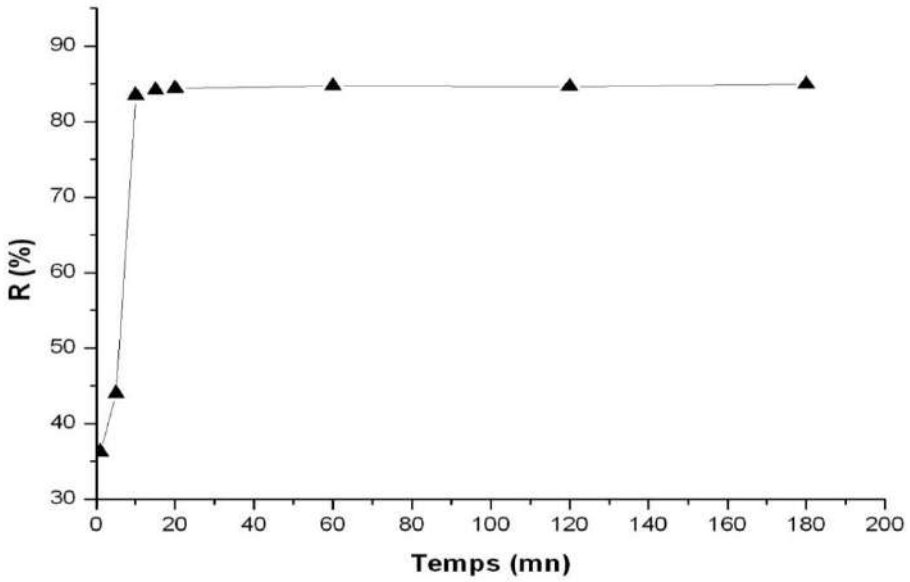


Figure 14 Cinétique pour une température ambiante de 16°C.

Par contre dans la figure 15, pour une température de 37°C, montre qu'à partir de vingt minutes, le taux de rétention R correspondant au mélange fluctue autour de 86%.

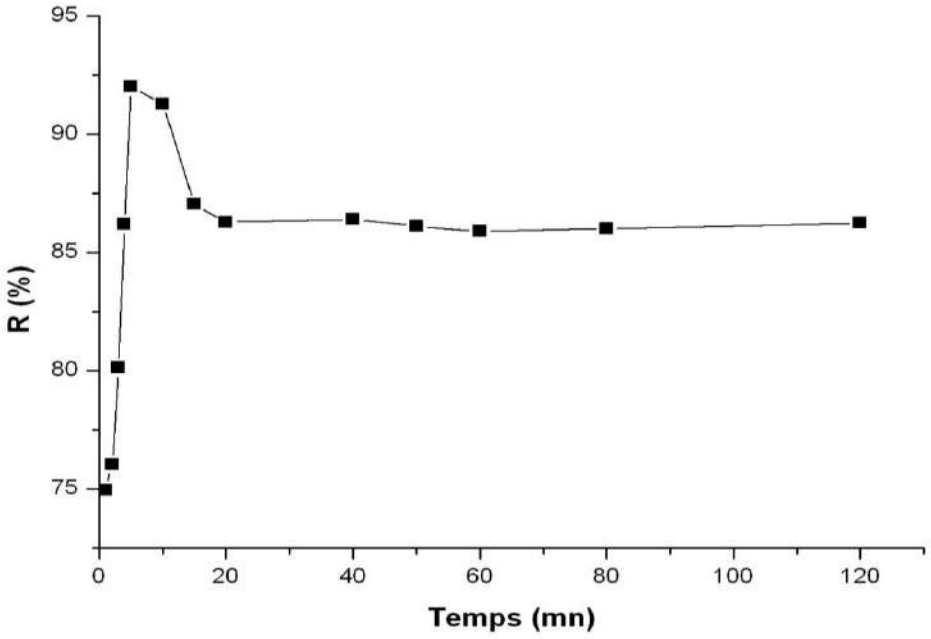


Figure 15 Cinétique pour une température de 37°C (Température de l'estomac).

On remarque dans l'analyse de cette cinétique trois étapes importantes :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, dite aussi « diffusion externe »,
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite aussi « diffusion intra-particulaire »,
- La réaction d'adsorption (et de désorption), dite aussi « réaction de surface ».

Donc du point de vue cinétique la diffusion externe et la diffusion intra-particulaire sont plus rapides que la réaction de surface, [A. Bouzidi et al, 2010].

Afin d'étudier les détails de la cinétique, nous avons employé les deux équations de la cinétique ; à savoir l'équation (IV.1) du pseudo premier ordre et l'équation (IV.2) du pseudo second ordre, [V.J. Inglezakis, 2007].

$$\frac{1}{[Qe]} = \left(\frac{K_1}{[Ce]}\right)\left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{[Ce]} \qquad (IV.1)$$

$$\frac{t}{[Qe]} = \left(\frac{1}{K_2 C_e^2}\right) + \left(\frac{1}{C_e}\right) t \qquad (IV.2)$$

Qe : Concentration du strontium dans le solide ($mg.g^{-1}$),

Ce : Concentration du strontium dans la solution ($mg.L^{-1}$),

t : temps de contact,

K1 : Constante de réaction de premier ordre ($L.min^{-1}$),

K2 : Constante de réaction de second ordre ($g.mg^{-1}\ min^{-1}$).

L'application de l'équation (IV.1) a produit une mauvaise linéarisation, ce qui suppose que la cinétique de cette réaction n'est pas du premier ordre. Par contre, l'application de l'équation (IV.2) donne une parfaite linéarisation comme le montre la figure 16, ce qui indique que la cinétique d'adsorption du strontium sur le support argileux est bien du second ordre.

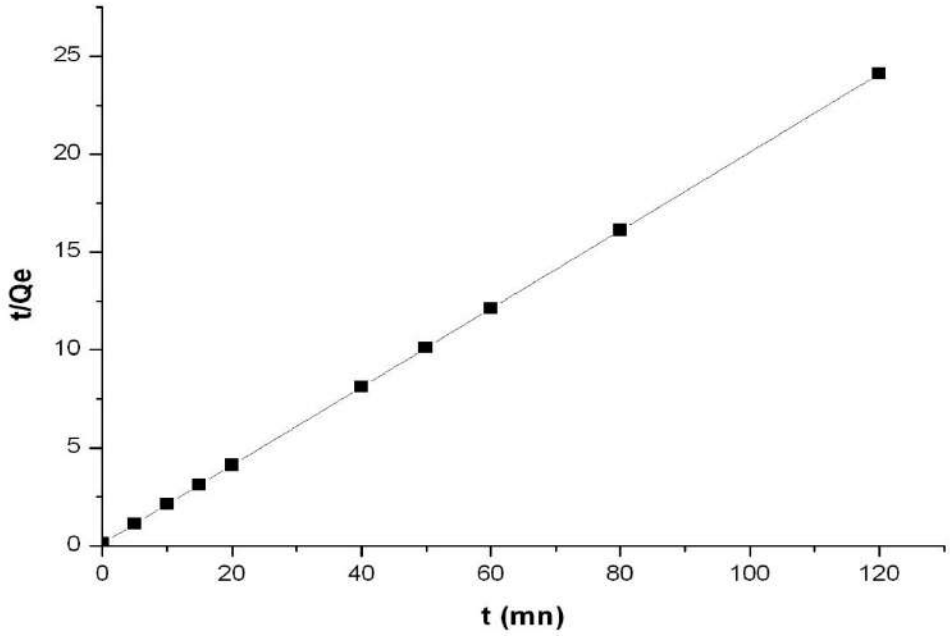


Figure 16 Linéarisation de la cinétique avec l'équation (IV.2) dans un milieu d'estomac à 37°C.

IV.6.2 Influence du pH :

L'évaluation de l'influence du pH sur l'adsorption du strontium, a nécessité une série d'expériences pour des pH allant de 2 à 12. La valeur du pH est ajustée à la valeur voulue par des ajouts de HCl ou de NaOH.

Les résultats de cette évaluation sont illustrés dans la figure 17. Le taux de rétention croit avec l'augmentation de la valeur du pH.

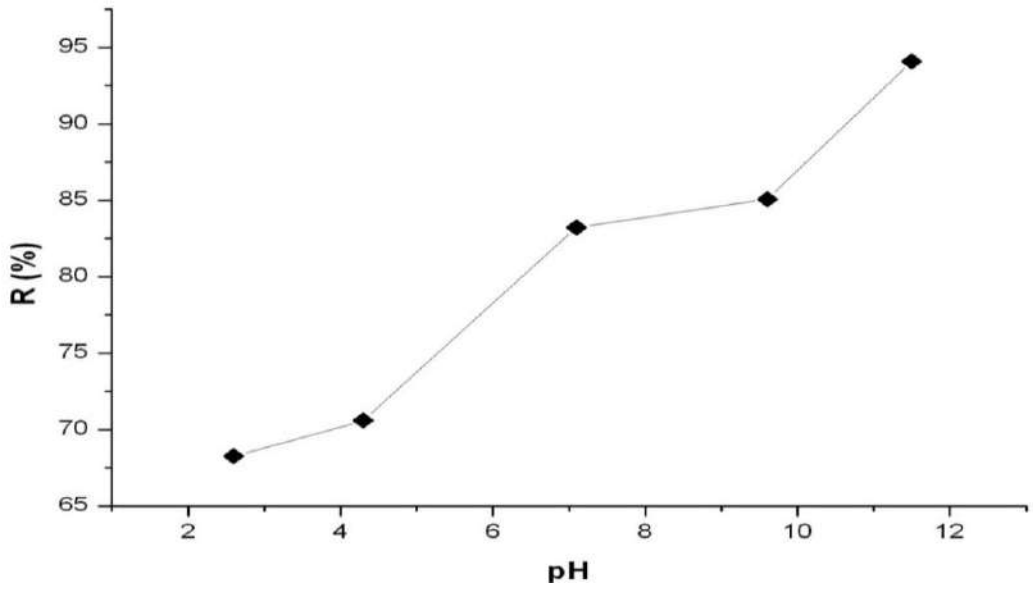


Figure 17 Influence du pH.

Aux valeurs du pH inférieures, l'adsorption du strontium est faible et ceci peut être attribué à la présence des ions de H^+ qui neutralisent la charge négative de l'argile concurrençant les ions Sr^{2+} pour les emplacements d'adsorption. Au pH au-dessus environ de 11.0, l'augmentation évidente de la quantité d'adsorption est provoquée par la précipitation du $Sr(OH)_2$, [Xiushen. Y et al, 2008].

IV.6.3. Influence de la température:

Pour connaitre l'effet de la température sur la force des liaisons entre le strontium et l'argile, nous avons expérimenté l'adsorption pour les températures suivantes : 26, 50 et 60°C, les résultats de cette investigation sont illustrés dans la figure 18.

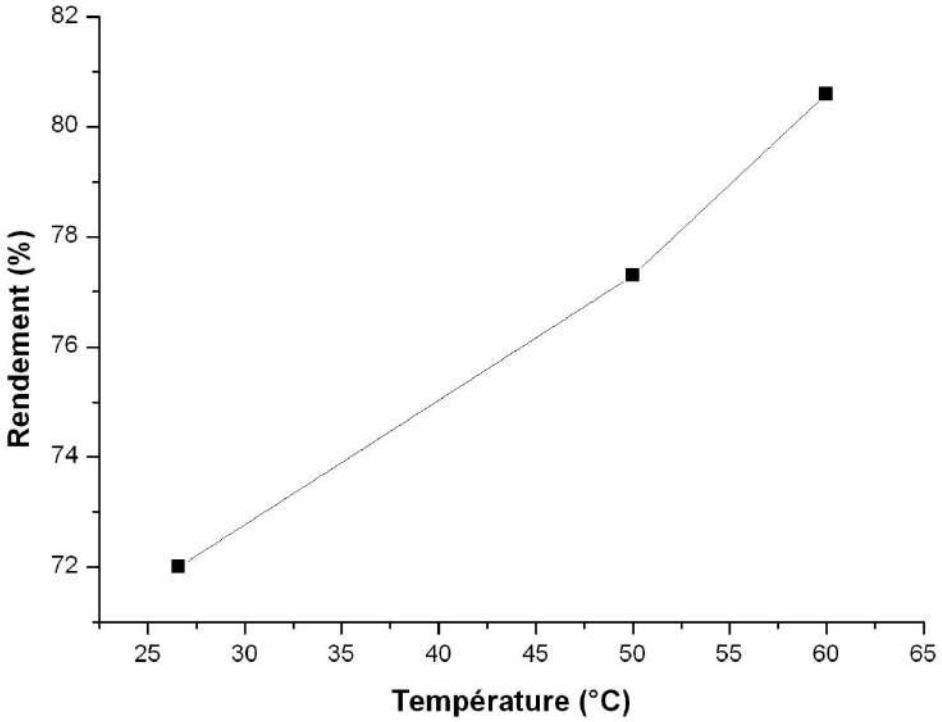


Figure 18 Influence de la température.

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer la courbe présentée ci-dessous et de remarquer que l'effet de la température sur la rétention du strontium s'explique par le fait qu'une élévation de la température conduit à une augmentation considérable de la capacité d'adsorption. L'augmentation de la température fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leurs permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les supports, [Kouloughli. S, 2007].

Etude thermodynamique

Dans le but d'examiner l'aspect thermodynamique de la réaction d'adsorption, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques entres autre : l'enthalpie, l'entropie, l'énergie d'activation et l'énergie de Gibbs. Ce calcul nous a permis de quantifier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption et de comparer nos résultats avec les données issues de la littérature. Ces paramètres sont calculés à partir de la loi de Van't Hoff en utilisant les expressions suivantes [S.C. Tsai et al, 2009] :

$$Ln\ \frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (IV.3)$$

Avec :

R : constante de gaz parfait (8.314 J mol^{-1} K^{-1}),

T : la température (K).

L'énergie d'activation (E_a) peut être conçue comme énergie cinétique minimum exigée pour qu'une réaction donnée se produise.

$$Ln\ K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad (IV.4)$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie sont obtenues à partir de la pente de la régression linéaire de Ln Kd = f (1/T) (figure 19) et les valeurs standard de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol) ont été calculées à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (IV.5)$$

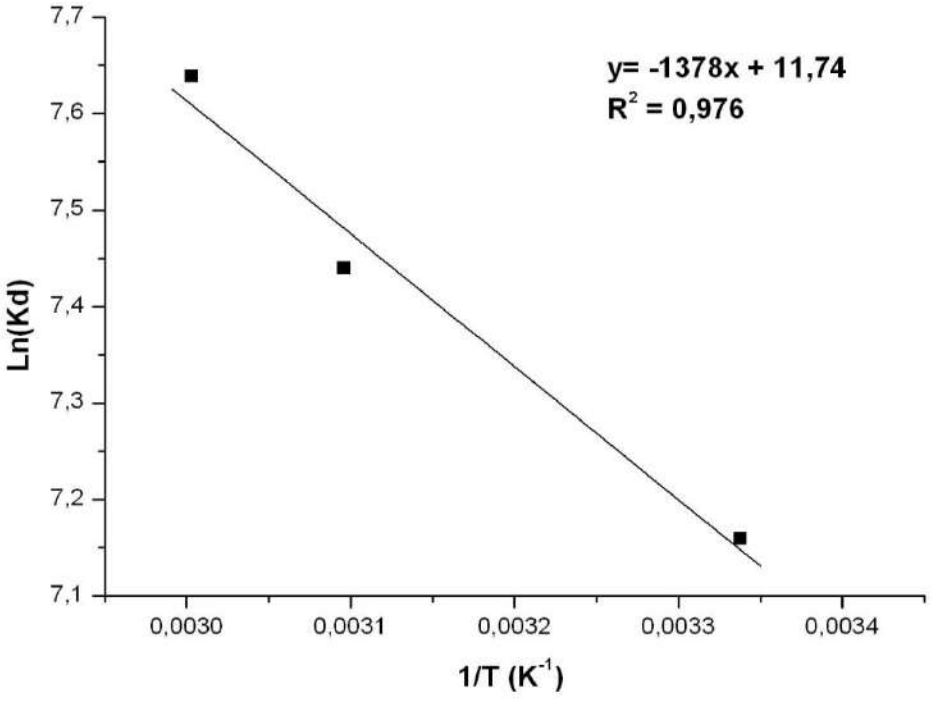


Figure 19 Variation de la constante de distribution Kd en fonction de la température

Les résultats de calcul des paramètres thermodynamiques et du coefficient de distribution interphases (Kd) sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 Les paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorption du strontium.

Concentration du ^{85}Sr (ppm)	**Ea (kJ/mol)**	**Kd (ml/g)**		**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/mol.K)**	**ΔG (kJ/mol)**	
5	9.657	299 K	323 K	11.45	0.097	299 K	323 K
		1285.7	1702.6			-17.611	-19.881

Les résultats obtenus montrent que la réaction d'adsorption du strontium sur la montmorillonite sodique est une réaction endothermique en raison de la valeur positive de l'enthalpie (ΔH>0). Par voie de conséquence, la sorption tend à croître avec l'augmentation de la température. Cette valeur d'enthalpie est du même ordre de grandeur que celles issues d'études réalisées sur d'autres minéraux et dans des conditions physico-chimiques similaires, [C. Liu et al. 2003].

La valeur positive de l'entropie indique une affinité du support argileux par rapport au strontium et la valeur négative de l'énergie libre indique que l'adsorption est spontanée et favorable à basse température. La valeur de l'énergie d'activation obtenue (9.657 kJ/mol) est en dessous des énergies correspondant aux barrières de chimisorption (généralement >40 kJ/mol) ce qui suggère que nous sommes dans un cas de physisorption.

IV.6.4. Influence de la concentration du strontium

L'effet de la concentration initiale du strontium sur la capacité d'adsorption de la montmorillonite sodique a été étudiée à pH 7 et un temps de contact de 1 h, respectivement. La quantité du strontium absorbé a rapidement augmenté avec l'augmentation de la concentration en strontium.

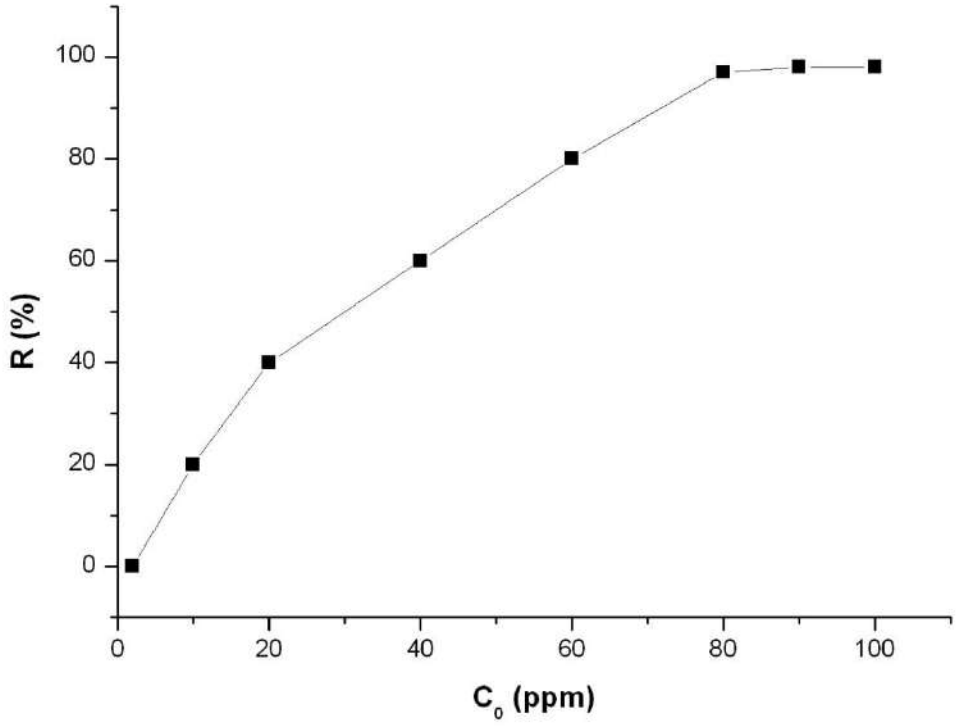


Figure 20 Influence de la concentration initiale du strontium.

Cette figure nous montre que :

- La capacité d'adsorption du strontium sur la montmorillonite sodique augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant qu'on a atteint un maximum correspondant à la valeur de la capacité d'échange cationique de l'argile, [Talidi A, 2006].

IV.6.5. Influence de la force ionique :

Le strontium se comporte comme le calcium (Ca). Le radio-strontium peut entrer dans le sol sous forme soluble et il est rapidement absorbé, dans des phases organiques et inorganiques, [Solovitch-Vella, Garnier, 2006].

L'efficacité de l'adsorption du strontium peut être considérablement affectée par la présence d'ions compétiteurs (Ca^{2+}, Na^{+}). Sur la figure 21, nous remarquons que lorsque la concentration de $CaCl_2$ augmente le taux de rétention du strontium chute, [T.D. Small, et al, 2001].

Pour les faibles concentrations de $CaCl_2$ qui avoisine le 0,1M, l'effet des ions Ca^{2+} sur l'adsorption du strontium n'est pas important en raison de la faible différence entre les deux énergies hydrations des ions, les cations sont hydrate avant leurs adsorption, mais ce n'est pas

la seul raison, le procède de l'échange ionique sur une surface argileuse dépend fortement du rayon atomique des cations ainsi que de leurs électronégativité (le calcium est plus électronégative que le strontium) , et ce phénomène vers les grandes concentrations de $CaCl_2$ devient plus compétiteurs . D'après les travaux de [Roque, 2001] qui a étudié la sélectivité de l'échange ionique des cations alcalin terreux sur des montmorillonites le calcium et toujours classé avant le strontium du point vue sélectivité, [A. R. Razakamanantsoa, 2009].

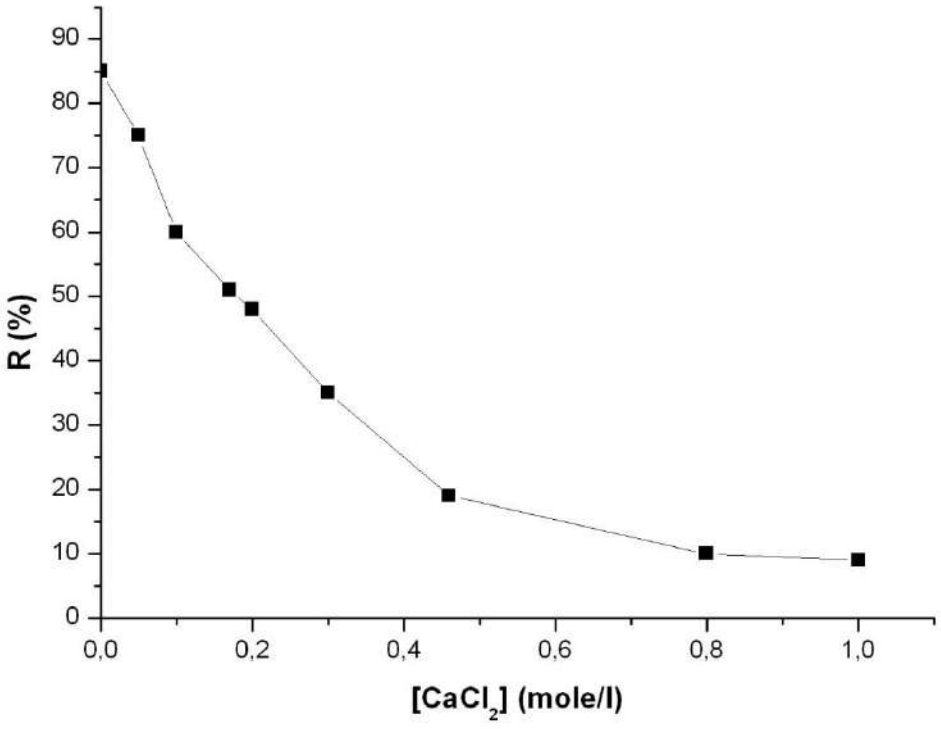


Figure 21 Effet de la force ionique sur le rendement

IV.6.6. Modélisation des isothermes

L'allure de l'isotherme d'adsorption reflète une affinité entre le strontium et le support argileux. Elle est de type I et on remarque un palier de saturation qui correspond à la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant qui est de **46 méq/100 g**.

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches, [Carmen Manole Creangã, 2007].

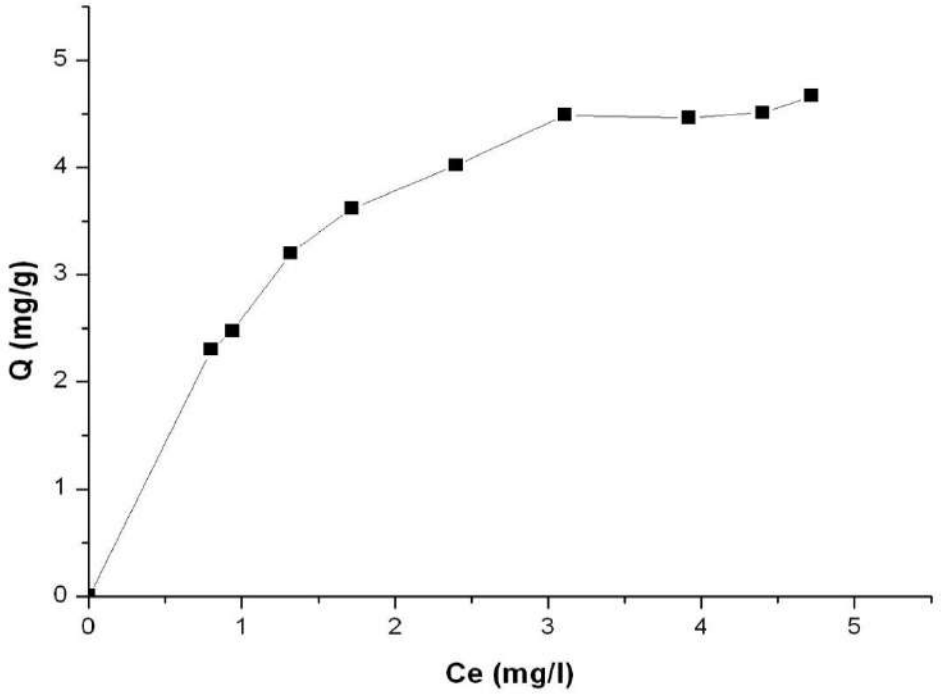


Figure 22 Isotherme d'adsorption du strontium sur la montmorillonite

Lors de cette étude, plusieurs modèles d'adsorption ont été utilisés, mais uniquement trois à savoir Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich ont donnés de bonnes linéarisation les autres modèles cités dans le tableau 6 n'ont pas satisfait cette condition de linéarisation et ce dans le but d'établir une corrélation appropriée des courbes d'équilibre et d'en décrire la nature. Dans le domaine de l'environnement, plusieurs recherches ont fait appel aux modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich pour représenter au mieux les équilibres d'adsorption pour plusieurs systèmes.

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie, contrairement au modèle de Langmuir, où l'existence d'une valeur de plateau (Q^0) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de ce dernier modèle pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Cr) sur des argiles, le modèle de Dubinin-Radushkevich est plus général, il nous permet en effet de distinguer l'adsorption physique et chimique, [Chakir A et al, 2001].

Les figures 23, 24 et 25 représentent les formes linéarisées des modèles utilisés, les différents paramètres calculés sont regroupés dans le tableau 16.

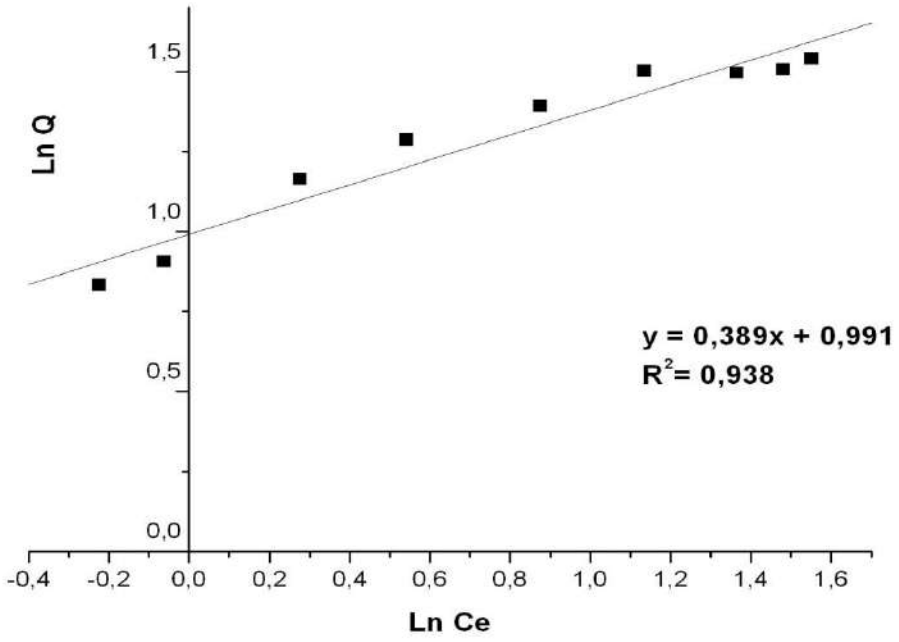


Figure 23 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich nous renseigne sur l'affinité d'adsorption des ions de strontium sur la surface de la montmorillonite sodique. En effet, la valeur de 1/n=0,39 (<1) indique qu'à des concentrations élevées en soluté, l'adsorption serait plus significative.

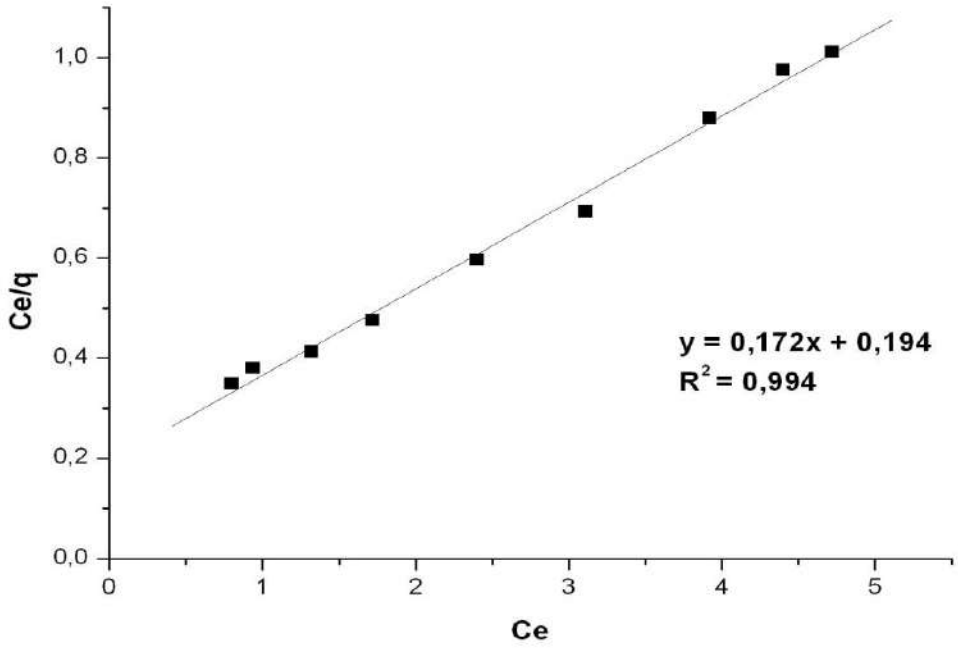


Figure 24 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption q_{max} (5,15 méq/g) et le facteur K_L (1,12 l/mg) relatif à l'énergie apparente d'adsorption.

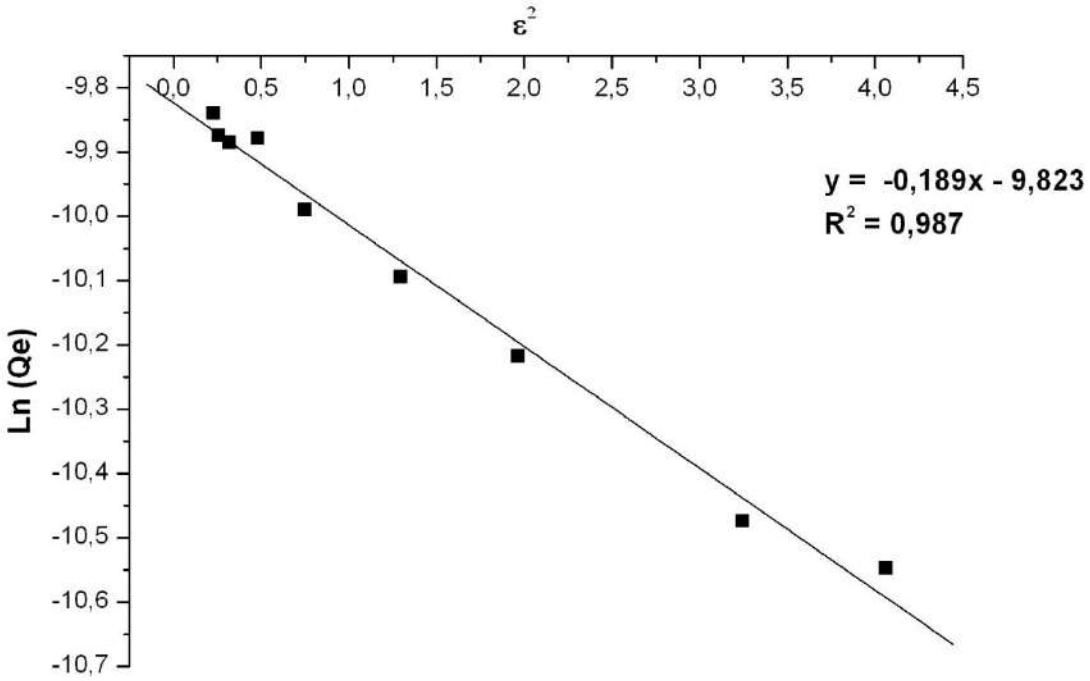


Figure 25 Lissage de l'isotherme avec le modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich nous a permis de calculer les paramètres K, q_{max} et E qui sont respectivement 0,189 mol^2/kJ^2, 4,747 méq/g et 1,6265kJ/mol.

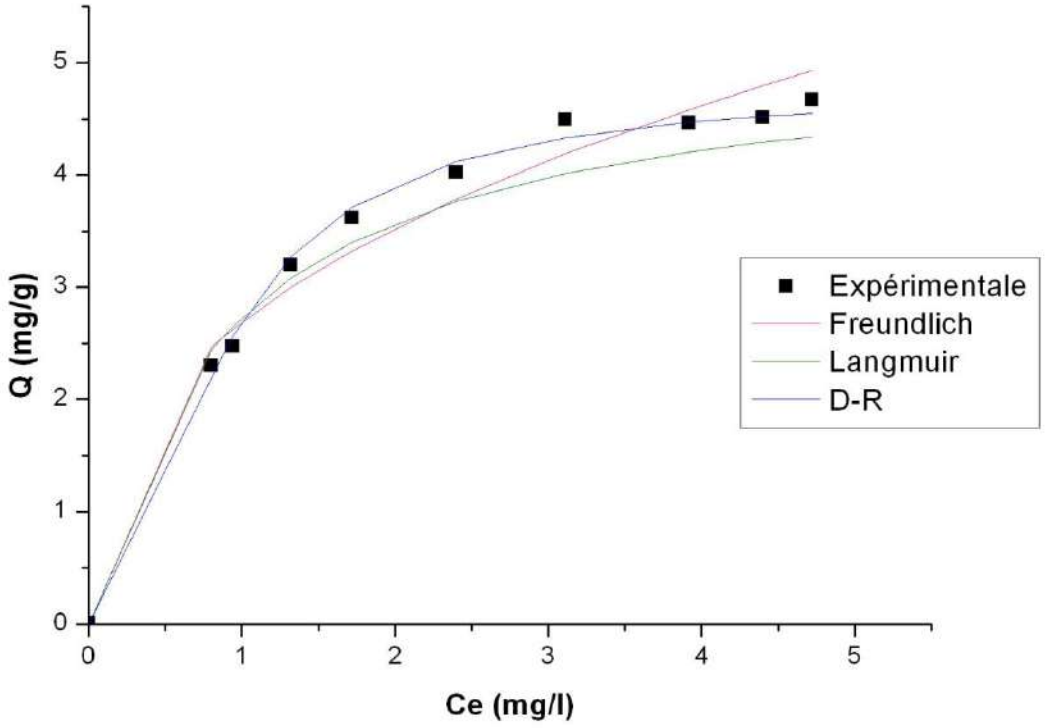


Figure 26 Modélisation des Isothermes de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich.

Au vu des courbes présentées sur la figure 26, nous remarquons que le modèle de Dubinin-Radushkevich est celui qui se rapproche le plus de l'isotherme d'adsorption du strontium sur la montmorillonite sodique avec un coefficient de régression (R^2) avoisine l'unité.

Tableau 16 Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir

Isothermes	**Paramètres du modèle**	
Freundlich	1/n	0.39
	K_F	2.69
	R^2	0.938
Langmuir	q_{max} (méq/g)	5.15
	K_L (1/mg)	1.13
	R^2	0.994
Dubinin-Radushkevich	q_m ($mg.g^{-1}$)	4.75
	K_d (mol^2/kJ^2)	0.19
	E (kJ/mol)	1.63
	R^2	0.987

IV.6.7. Elaboration du traitement à base d'argile

Un éventail d'adsorbants, d'échangeurs ioniques et d'extracteurs sont actuellement développés pour enlever les radionucléides dangereux des déchets nucléaires et eaux souterraines contaminées, [S.F.Marsh et al, 1994].

Bien que beaucoup de précédentes études ont démontré que les divers sels d'acide ferrocyanhydrique, dont la formule est $MFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$, avec M= Li, Na, K, NH_4, augmentent l'excrétion du Césium (Cs) une fois administrée aux rats, les ruminants et l'homme, mais pour la décontamination du strontium les résultats ne sont pas encourageants, [B.J. Howard et al, 1995].

Le traitement préconisé en cas de contamination interne par du strontium, consiste à diminuer l'incorporation par ingestion d'alginate de sodium et à stimuler l'excrétion par administration de gluconate de calcium, lactate de strontium (processus de dilution isotopique) ou de chlorure d'ammonium (acidification favorisant l'excrétion du strontium), [OPRI, 1997].

Les alginates de sodium, après avoir été testés avec succès examiné chez les rats et les sujets humains, sont considérés pour être antidotes prometteurs contre le radio strontium, cependant, les expériences entreprises avec de grands mammifères étaient décevantes, [G. Voigt, 1993].

La recherche d'un agent puissant et non-toxique capable de réduire le transfert de radio strontium vers les tissus des ruminants est importante dans la mesure où la viande et les produits laitiers font partie du régime alimentaire de l'homme.

Dans cette optique, l'utilisation d'une argile traitée (la montmorillonite sodique), qui présente une adsorption rapide pour le Cs et le Sr, [D.T. Karamanis et al, 1997], ainsi qu'une sélectivité élevée envers les cations de concurrence abondants dans l'environnement, [D.T. Karamanis, 1997].

Tous les électrolytes, y compris le strontium, suivent le chemin estomac, intestin grêle, colon et sont principalement absorbés dans l'intestin grêle. Donc n'importe quel traitement potentiel devrait maintenir le strontium à travers la région entière de GI (gastro-intestinal) et causer son excrétion fécale.

a. <u>Milieu gastrique simulé</u>

Pour les essais sur le milieu gastrique simulé nous avons opté pour la composition chimique ci-dessous comme indiquée dans la littérature [J.R. Odilon et al. 2007], afin de reproduire fidèlement ce milieu, l'ajustement des paramètres tels que le pH, la salinité se fera selon les valeurs suivantes :

- chlorure de sodium (NaCl): 0,02 M,
- carbonate de strontium ($SrCl_2$) : 5 ppm,

- chlorure de potassium (KCl) : 0,02 M,
- acide chlorhydrique (HCl): 0,12 M (pH~ 1,7),
- Température : 37°C,
- Quantité : 1 litre.

b. <u>Cinétique gastrique :</u>

Nous remarquons que l'adsorption du strontium diminue fortement au cours du temps ce qui est du à l'acidité du milieu gastrique (Figure 27).

Dans des études précédentes il a été démontré que les feuillets d'argile de montmorillonites restent négativement chargé aux valeurs du pH (≤ 3), parce que la charge positive des bords ne dépasse pas la charge des feuilles. On peut donc conclure que l'adsorption du strontium aux valeurs acides du pH est fortement réduite, du fait que la charge négative restante de l'argile est préférentiellement compensée par les ions H_3O^+, [A.Delgado et al, 1990].

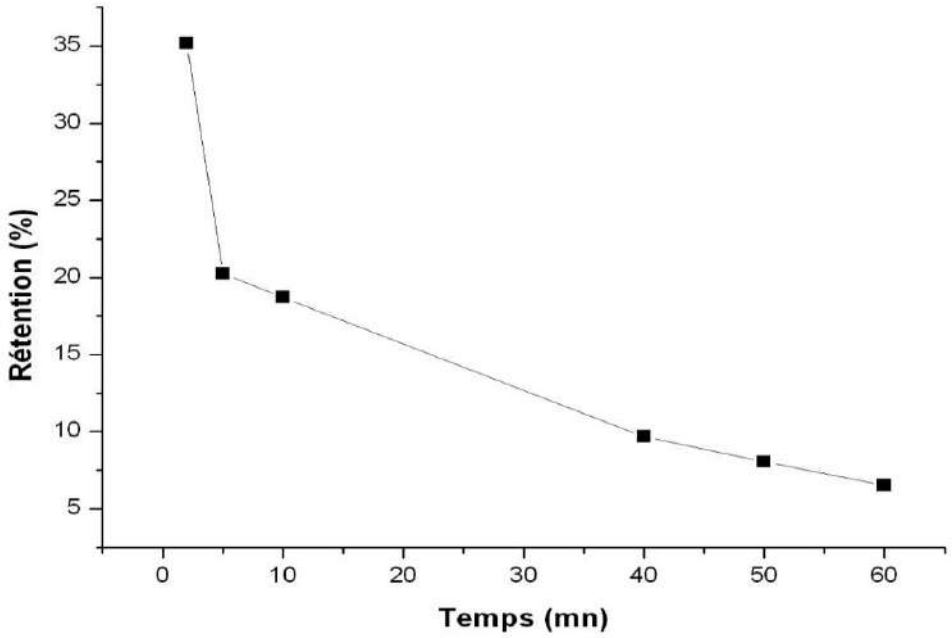


Figure 27 Cinétique gastrique expérimentale.

La désorption du strontium est pratiquement complète à pH (=3), corroborant la sélectivité de l'argile pour les ions H_3O^+, et cette opération se déroule en quelques minutes (Figure 28). Cet épuisement rapide indique une migration rapide des ions H_3O^+ de la solution externe vers les

emplacements d'échange de la couche intercalaire par la seule remise en ordre des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adjacentes.

Un tel transfert des protons d'une molécule d'eau à une autre est évidemment facilité dans une couche intercalaire de l'argile suffisamment remplie par d'autres molécules d'eau, [D.T. Karamanis, 1997].

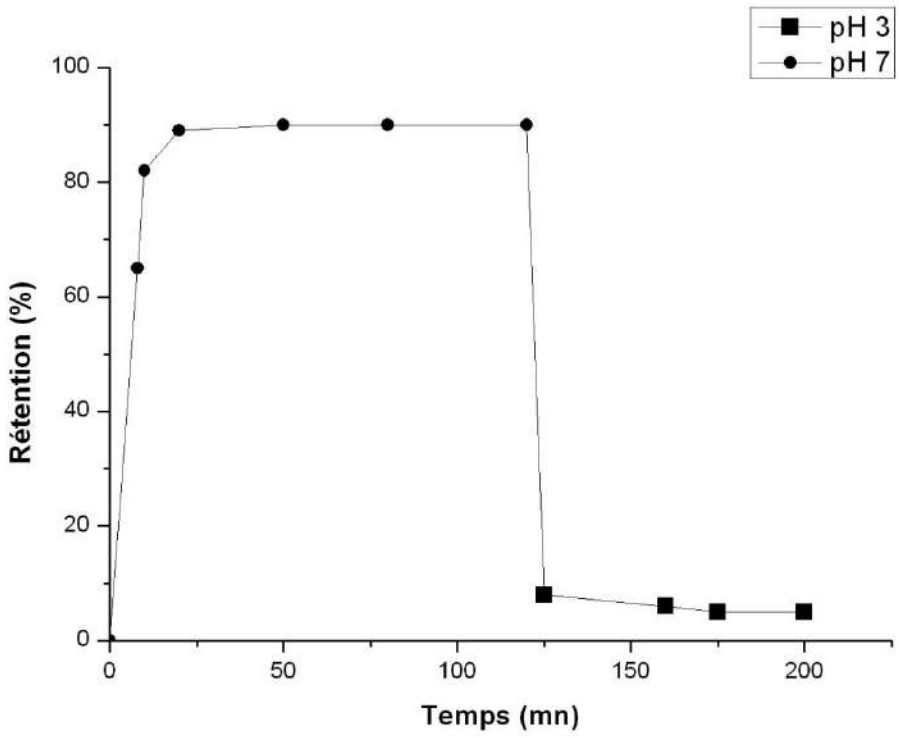


Figure 28 Evolution de la cinétique gastrique en fonction du pH

Pour palier à cette désorption il existe deux possibilités:

- Utiliser des produits antiacides pour compenser l'acidité du milieu gastrique,
- Utiliser des molécules organiques appropriés pour protéger le strontium adsorbé contre l'attaque de l'hydronium.

Produits antiacides :

Le pH du milieu de l'estomac est le seul paramètre qui influe sur l'adsorption du strontium l'argile. En effet le milieu acide de l'estomac neutralise les charges négatives de la surface de l'argile ce qui a pour effet une nette diminution de la capacité d'absorption de l'argile par rapport au taux d'adsorption affiché par ce même adsorbant dans un milieu neutre étudié précédemment.

Pour compenser cette désorption, il est possible de modifier ce paramètre afin d'augmenter le rendement d'élimination du strontium dans le milieu stomacal simulé. Et comme il s'agit d'un milieu gastrique humain nous n'avons pas la possibilité d'utiliser des substances chimiques alcalines pour augmenter le pH. Donc le choix s'est porté sur l'utilisation de médicament à caractère alcalin pour ramener le pH du milieu au voisinage de la neutralité et ainsi mesurer la répercussion sur le rendement d'absorption. Les médicaments antiacides d'action locale utilisés sont : la Rennie à base de carbonate de calcium, le Polysilane Delalande à base d'hydroxyde d'aluminium et la carbonate de potassium, carbonate de sodium. La figure 29 montre l'effet de l'ajout de chaque antiacide sur le pH de l'estomac, [F. Arbaoui, 2009].

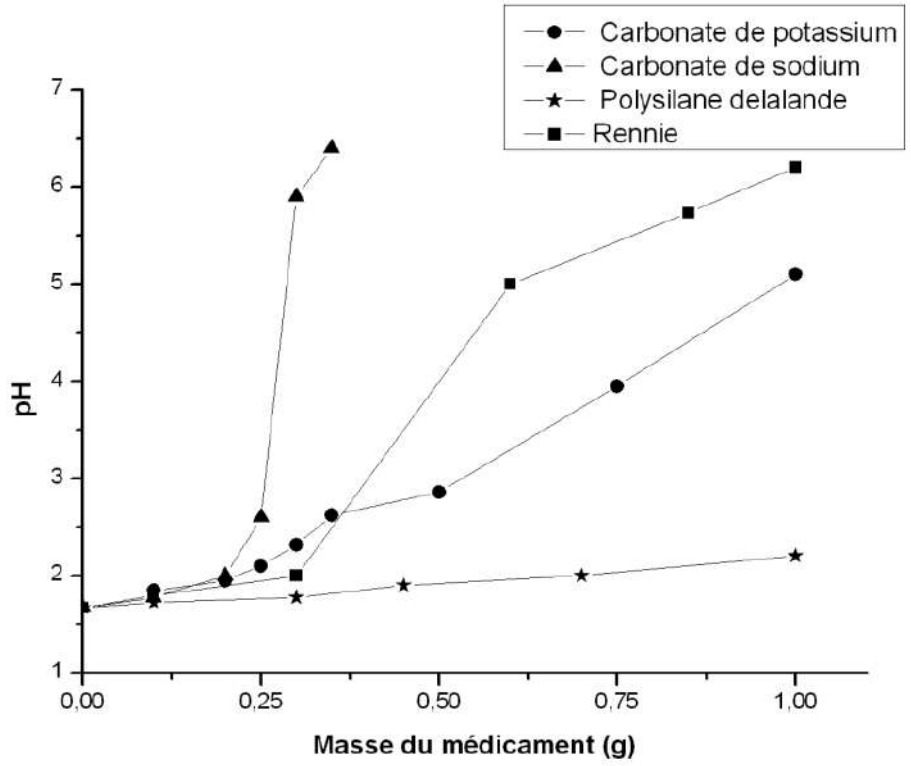


Figure 29 Effet de l'ajout de médicaments antiacides sur le pH, [F. Arbaoui, 2009]

Il est clair, d'après cette figure que les carbonates de sodium améliorent d'avantage le pH de la solution. En effet, une faible quantité de carbonate, augmente le pH de 1,66 jusqu'à la valeur de 5,9.

Molécules organiques :

En vue de diminuer la désorption du strontium dans les milieux acides, l'idée est protéger le strontium adsorbé contre l'attaque de l'hydronium en insérant des molécules organiques dans

l'argile. Ceci implique des modèles d'adsorption de désorption de strontium d'argiles pontées par le glycérol ou l'acide oxalique.

Une possibilité pour empêcher cette désorption est de remplacer une partie de l'eau de la couche intercalaire par des molécules organiques. Ces dernières pourront bloquer le transfert du H_3O^+ dans la couche intercalaire pour éviter la sortie du strontium. En outre, les molécules organiques de couche intercalaire pourraient emprisonner le strontium en posant des contraintes géométriques sur sa désorption, puisque la présence de ces molécules est d'empêcher la libre circulation du strontium dans les micropores. Il y'a aussi la formation de complexes entre ces molécules et le strontium ce qui aura pour effet de réduire la désorption dans les milieux acides, [R.D. Rogers et al, 1994].

Deux molécules répondent à ces conditions, une de la classe de ligands électriquement neutres donneurs d'oxygène et une seconde de la classe de ligands carboxylate à charges multiples.

La première est le glycérol, CH_2 (OH) CH (OH) CH_2 (OH), qui est connu pour former des complexes avec tous les cations métalliques et en particulier avec des ions alcalino-terreux. L'interaction du glycérol avec des montmorillonites été largement décrit dans le passé, [R. Greene-Kelly, 1953].

La seconde est l'acide oxalique, HOOCCOOH, qui est le plus petit acide di carboxylique, qui forme un sel insoluble avec le strontium. Plusieurs études ont rendues compte de la formation des complexes d'acides carboxylique avec la montmorillonite, et il a été prouvé que de telles espèces peuvent résister à la physisorption ou la chimisorption sur les surfaces d'argile, [A.A. Al-Owais, et al, 1986].

Les résultats les plus probants reviennent à l'acide oxalique, en effet une montmorillonite pontée avec cet acide présente un pouvoir de rétention d'environ 24% a pH 3, alors que pour le même pH la montmorillonite non pontée présente un pouvoir de rétention de moins de 5%.

IV.7. Comparaison avec des travaux antérieurs :

Nous présentons dans le tableau 17 une comparaison avec des travaux effectués et soutenus par Mr Arbaoui Fahd au niveau de l'université Yahia Farés de Médéa et qui concerne aussi l'utilisation de l'argile pour l'élimination du radio césium dans un milieu digestif simulé. On remarquera que même si l'approche est identique pour le phénomène d'adsorption, les résultats quant à eux sont différents du fait d'une part que les radio éléments utilisés ont des propriétés chimique et physique distinctes en tout point de vue et d'autre part leurs interaction avec l'argile que ca soit pour la cinétique, les effets des différents paramètres, les résultats des calculs thermo hydrauliques ont des réactions tout aussi différentes.

Tableau 17 Comparaison entre les travaux de Bellabas. M et Arbaoui. F

	Bellabas Mohammed [Mes travaux]	**Arbaoui Fahd [F.Arbaoui, 2009]**
Intitulé du mémoire	Utilisation des argiles algériennes pour l'élimination du radio strontium dans un milieu digestif simule	Elaboration d'un traitement à base d'argile pour l'élimination de radioéléments dans un milieu digestif simule
Support	Bentonite du gisement de Mostaganem	Médicament argileux, le Smecta
Traitement	Purification et homoionisation sodique	Aucun
Radionucléide	^{85}Sr / Strontium	^{134}Cs / Césium
Type d'isotherme	Type I	Type II
Modèle mathématique retenu	Dubinin-Radushkevich	Freundlich-Langmuir
Paramètres thermo hydrauliques	La réaction est endothermique ΔH=11.45 kJ/mol	La réaction est exothermique ΔH=-15,63 KJ.mole^{-1}
Energie d'activation	9.657 kJ/mol < 40 kJ/mol C'est une physisorption	5.927 kJ/mol < 40 kJ/mol C'est une physisorption
Effet du pH	La rétention est proportionnelle au pH	Il y'a une augmentation puis stabilisation dans un palier
Effet de la température	La rétention est proportionnelle à la température	La rétention est inversement proportionnelle à la température
Cation compétiteur	Ca	K
Milieu gastrique simulé	Modèle conventionnel (statique) : NaCl (0,02 M), SrCl2 (5 ppm), KCl (0,02 M), HCl (0,12 M, pH~ 1,7), Température (37°C), 1 litre.	Modèle conventionnel (statique) : NaCl (0,02 M), CsCl (5 ppm), KCl (0,02 M), HCl (0,12 M, pH~ 1,7), Température (37°C), 1 litre.
Qmax	46 méq/100 g	48 méq/100 g

Dans le tableau 18 nous présentons une comparaison avec des travaux effectués et soutenus par Mr Ararem Abderrahmane au niveau de l'université Saad Dahleb de Blida et qui concerne l'étude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifies a base d'une bentonite Algérienne.

Tableau 18 Comparaison entre les travaux de Bellabas.M et Ararem.A

	Bellabas Mohammed [Mes travaux]	**Ararem Abderrahmane [A.Ararem, 2009]**
Intitulé du mémoire	Utilisation des argiles algériennes pour l'élimination du radio strontium dans un milieu digestif simule	Etude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifies a base d'une bentonite Algérienne
Support	Bentonite du gisement de Mostaganem	Bentonite du gisement de Mostaganem
Traitement	Purification et homoionisation sodique	Purification et homoionisation sodique et pontage
Radionucléide	^{85}Sr / Strontium	^{134}Cs / Césium
Type d'isotherme	Type I	/
Modèle mathématique retenu	Dubinin-Radushkevich	Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich
Paramètres thermo hydrauliques	La réaction est endothermique ΔH=11.45 kJ/mol	/
Energie d'activation	9.657 kJ/mol < 40 kJ/mol C'est une physisorption	/
Effet du pH	La rétention est proportionnelle au pH	La rétention est proportionnelle au pH
Effet de la température	La rétention est proportionnelle à la température	Le changement de température du milieu affecte légèrement l'efficacité de rétention
Cation compétiteur	Ca	K
Milieu gastrique simulé	Modèle conventionnel (statique) : NaCl (0,02 M), SrCl2 (5 ppm), KCl (0,02 M), HCl (0,12 M, pH~ 1,7), Température (37°C), 1 litre.	/
Qmax	46 méq/100 g	43 méq/100 g

Conclusion

Cette présente étude avait pour objectif, l'application d'une argile traitée dans l'adsorption de radionucléide présent dans l'environnement.

L'approche pratique n'a touché qu'une partie infime de la gestion des risques radiologiques liés à l'exploitation d'une installation nucléaire. En effet des accidents peuvent avoir des impacts sur l'environnement entre autre la contamination de la nourriture d'une façon directe ou indirecte. On prend l'exemple du lait qui représente l'état général de la chaine alimentaire toute entière, du moment que les ruminants consomment de l'herbe et sont donc directement exposés aux mêmes risques de contamination que les cultures, alors si le lait produit est testé de façon positive par les radiations et cela indique que l'ensemble de la chaine alimentaire est contaminée.

L'idéale serait de veiller à ne pas consommer des produits contaminés, mais dans le cas contraire l'utilisation de produits médicaux pour empêcher les radionucléides d'être ingérer.

Le traitement préconisé en cas de contamination interne par du strontium, consiste à diminuer l'incorporation par ingestion d'alginate de sodium et à stimuler l'excrétion par administration de gluconate de calcium, lactate de strontium ou de chlorure d'ammonium.

Nous avons utilisé une argile traitée pour l'adsorption du strontium dans notre travail, ses capacités d'absorption découlent de sa structure en feuillets superposés, entre lesquels les molécules organiques peuvent se fixer. L'intensité de l'adsorption est fonction de la force de liaison existant entre deux feuillets adjacents. A des doses normales, l'adsorption ne s'exerce pas sur les substances organiques et nutritives, telles que vitamines, oligo-éléments, minéraux et acides aminés, nécessaires à l'équilibre de l'organisme concerné. C'est ce que l'on nomme l'adsorption sélective.

L'argile doit son activité à son fort pouvoir absorbant et sa grande richesse en silice (48%), aluminium (36%) et sels minéraux (14%). Ainsi, l'argile tapisse la muqueuse gastro-intestinale, la protège, aide à sa cicatrisation et absorbe les toxines présentes dans le tube digestif. On utilise l'argile pour toutes les pathologies gastro-intestinales et les infections intestinales.

En adsorption, la montmorillonite sodique s'est montrée particulièrement efficace pour retenir le radio strontium sa capacité maximale d'adsorption dans un milieu neutre a atteint 86 %. Ce résultat montre que ce support peut constituer un adsorbant de choix dans le cas de la valorisation des ressources naturelles.

La représentation des isothermes par les modèles les plus employés, Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich montre une meilleure précision pour le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Le pouvoir de rétention de la montmorillonite sodique dans un milieu neutre a atteint 86 %, mais nous travaillons dans un milieu gastrique simulé dont le pH est très acide (ph = 1.7) ce qui implique que ce pouvoir va en décroissant, et pour contourner cette acidité deux solutions se présentent ; l'une concerne l'ajout de médicaments antiacides et l'autre le pontage de cette montmorillonite par des molécules organiques.

Le travail exécuté dans ce mémoire est une ébauche pour un projet plus important en termes de moyens dans la mesure où l'élargissement de ce travail vers d'autres traitements de l'argile ; le cas de la montmorillonite calcique, de la montmorillonite pontée, et l'étude de leur comportement par rapport au radio strontium ou à d'autres radionucléides et de faire des tests et des essais in-vivo sur des animaux afin de trouver une formulation pharmaceutique qui soit optimale.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. Tatiana Maison, Thèse de doctorat, «Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles», Ecole centrale de Paris, 2011.
2. Yoshitaka Nara, Kazuya Morimoto, Tetsuro Yoneda, Naoki Hiroyoshi, Katsuhiko Kaneko, "Effects of humidity and temperature on subcritical crack growth in sandstone", International Journal of Solids and Structures, 48, 7-8, 2011.
3. AIEA, Fukushima nuclear accident update log, Vienna, update of June 2011.
4. IRSN, " Synthèse des informations disponibles sur la contamination radioactive de l'environnement terrestre japonais provoquée par l'accident de Fukushima Dai-ichi", 2011.
5. A.M. Rebhi, Mémoire de magister, " Evaluation de la rétention du Chrome Hexavalent et Trivalent dans le sol de la région d'Ain Oussera ", E.N.P El Harrach, 2010.
6. Dong Suk Han, Ahmed Abdel-Wahab, Bill Batchelor, "Surface complexation modeling of arsenic (III) and arsenic (IV) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs)", Journal of Colloid and Interface Science, Volume 348, Issue 2, 591-599, 2010.
7. Gildas Komenan Gbassi, Thèse de doctorat, « Aspects physicochimiques de l'encapsulation et de désencapsulation des probiotiques », Université de Strasbourg, 2010.
8. A. Bouzidi, F. Souahi, S. Hanini, "Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical Conditions ‘‘, Elsevier, Journal of Hazardous Materials 184, 640-646, 2010.
9. Peter Watts, Paul Howe, "Strontium and strontium compounds", Concise International Chemical Assessment Document 77, 25-26, World Health Organization, 2010.
10. A. Ararem, Mémoire de magister, "Etude de la rétention du radio césium sur supports argileux modifies a base d'une bentonite Algérienne", Université de Blida, 2009.
11. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, edition90, 2009.
12. Andry Rico Razakamanantsoa, Thèse de Doctorat, « Etudes du comportement hydromécanique, chimique et de la durabilité des géo matériaux d'étanchéité renforcés par ajout de polymères », INSA de Lyon, 2009.
13. F.Arbaoui, Mémoire de Magister, «Elaboration d'un traitement à base d'argile pour l'élimination de radioéléments dans un milieu digestif simule», Université Yahia Farès de Médéa, 2009.
14. J.T. Smith, "The influence of hot particle contamination on 90Sr and 137Cs transfers to milk and on time-integrated ingestion doses", Elsevier, Journal of environmental radioactivity, 1-7, 2009.
15. Yuanyuan Zheng, Thèse de doctorat, «Modélisation et simulation à l'échelle nanométrique de l'effet de température, de pression et des polluants sur l'argile hydratée de type montmorillonite», Université de Lille 1, 2009.
16. S.C. Tsai et al., "cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions", Journal of hazardous materials 161,854-861, 2009.
17. A. Rantavaara, "Ingestion doses in Finland due to 90Sr, 134Cs, and 137Cs from nuclear weapons testing and the Chernobyl accident", Elsevier, Applied Radiation and isotopes 66, 1768-1774, 2008.
18. A. Azbouche, « Techniques Nucléaires PIXE et XRF », Formation continue techniques nucléaires d'analyse, CRNA, 2008.
19. Yves Jannot, "Isothermes de sorption: modèles et détermination", Sorptivimetrie, 3-5, 2008.
20. Imene Bekri-Abbes, Ezzeddine Srasra, « Synthèse et caractérisation d'un hybride organique-inorganique à partir d'une argile Tunisienne par une réaction à l'état solide », African Journal of Science and Technology (AJST), Science and Engineering Series Vol. 9, No. 1, pp. 12 – 19, 2008.
21. Xiushen Ye, Tengyun Liu, Quan Li, Haining Liu, ZhijianWu, "Comparison of strontium and calcium adsorption onto composite magnetic particles derived from Fe3O4 and bis(trimethoxysilylpropyl)amine", Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects 330, 21-27, 2008.
22. A.M. El-Kamash, "Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^{+} and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations", J. Hazard. Mater. 151, 432-445, 2008.
23. F.Moulahcene, Mémoire de magister, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose / montmorillonite », Université de Boumerdes, 2008.
24. Naima Gherbi, Thèse de doctorat, ' Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ', Université de Constantine, 2008.
25. D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos "Efficiency of Al-pillared montmorillonite on the removal of Cs and Cu from aqueous solutions", water research 41, 1897-1906, 2007.
26. Celso de Sousa Figueiredo Gomes, João Baptista Pereira Silva, "Minerals and clay minerals in medical geology", Elsevier, Applied Clay Science 36, 4-21, 2007.

27. Carmen Manole Creangã, Thèse de Doctorat, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)», Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
28. Kouloughli Salim, Thèse de Doctorat, «Etude expérimentale des mélanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET-», Université Constantine, 2007.
29. J.R. Odilon et al., "Salting out of elements Mg and Ca by clay in physiological gastro-intestinal mediums physicochemically simulated", Applied Clay Science 35, 1-10, 2007.
30. Yong Shao, Hoan Nguyen Cong, Journal of Solid State Ionics 178, 1337-1420, 2007.
31. V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, "Ion exchange of some heavy metal ions from polar organic solvents into zeolite", Desalination 211, 238–248, 2007.
32. Jin-Ho Choy, Soo-Jin Choi, Jae-Min Oh, Taeun Park, "Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications", Elsevier, Applied Clay Science 36, 122-132, 2007.
33. A. López-Galindo, C. Viseras, P. Cerezo, "Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products », Elsevier, Applied Clay Science 36, 51-63, 2007.
34. C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras,C. Caramella, "Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations", Elsevier, Applied Clay Science 36, 32-36, 2007.
35. F.Z. Azzouz, Mémoire de magister, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, Université de Tlemcen, 2006.
36. Fabrice Salles, Thèse de doctorat, « Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle, Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques», Université Paris VI- Pierre et Marie Curie, 2006.
37. A. Benchabane, Thèse de doctorat, "Etude du comportement rhéologiques de mélanges argiles – polymères effets de l'ajout de polymères", l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2006.
38. K.L. Konan, Thèse de doctorat," interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium", Université de Limoges, 2006.
39. N. Solovitch-Vella, J.M. Garnier, "Comparative kinetic desorption of 60Co, 85Sr and 134Cs from a contaminated natural silica sand column: influence of varying physicochemical conditions and dissolved organic matter", Environmental Pollution 141(1), 98-106, 2006.
40. Talidi Abdellah, Thèse de doctorat, "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", Université Mohammed V, 2006.
41. Bor-Yann Chen, Yuan-Haun Lee, Wu-Ching Lin, Feng-Huei Lin, King-Fu Lin, "Understanding the characteristics of L-ascorbic acid-montmorillonite Nanocomposite: chemical structure and Biotoxicity", Biomedical engineering. Applications, basis and communications, Vol.18 N°1, 30-36, 2006.
42. Elvan Bascetin, Gulten Atun, "Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite", Applied Radiation and Isotopes 64, 957-964, 2006.
43. César Viseras Iborra, G. Cultrone, P. Cerezo, C. Aguzzi, M.T. Baschini, J. Vallés, A. López-Galindo "Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses", Elsevier, Applied Clay Science 31, 272-281, 2005.
44. S. Roussel-Debet, K. Beaugelin, « Fiche radionucléide : Strontium 90 et environnement»,3-8, IRSN, 2005.
45. Jad Wakim, Thèse de doctorat, « Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
46. Djahid Sahel, N.Souami, « Notions et applications sur le microscope électronique à balayage environnemental ESEM XL 30 FEG », CRNA, 2004.
47. V. Chandramouli, K. Kailasapathy, P. Peiris, M. Jones, " An improved method of microencapsulation and its evaluation to protect Lactobacillus spp in simulated gastric conditions", Journal of Microbiological Methods 56, 27-35, 2004.
48. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Toxicological profile for strontium" U.S. department of health and human services, Public Health Service, Atlanta, 2004.
49. Véronique Lenoble, Thèse de doctorat, « Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », chimie et microbiologie de l'eau, Limoges, 2003.
50. Clefs CEA, « Transfert sol-plante », n°48, 10-11, 2003.
51. Calathea Sandrine, " Transfert sol-plante", 37-38, CEA, 2003.
52. Omar Bouras, Thèse de doctorat, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », chimie et microbiologie de l'eau, Limoges, 2003.
53. R.Calvet, « Le sol : Propriétés et fonctions. Tome 1 : constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Ed. France agricole, 456p, 2003.

54. C. Liu et al., "Effect of temperature on Cs+ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford site", USA. Environ. Sci. Technol. 37, 2640-2645, 2003.
55. Siobhan Staunton, « De la source à l'homme », Institut national de la recherche agronomique (INRA), Montpellier, 2003.
56. L. Le Pluart, Thèse de doctorat, « Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques », INSA de Lyon, 2002.
57. C.Plumelle, " Cours de géotechnique. Définition des roches et des sols ", B6 chapitre 1, 15-17, CNAM Paris –GEOTECHIQUE, 2002.
58. M.A. Slasli, Thèse de doctorat, " Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale" Université de Neuchâtel, 2002.
59. A. Smons, Fiches de radioprotection, 117-120, Service Universitaire de Contrôle Physique des Radiations, Université de Liège, 2002.
60. P.W.Harben, "The industrial minerals handybook. A guide to markets, specifications and prices", 4th ed. Industrial Minerals Information Services, Worcester Park, UK, 2002.
61. A. Roque, Thèse de Doctorat. "Transfert advectif et diffusif de polluants inorganiques dans les barrières d'étanchéité minérales présentées dans les centres de stockage de déchets.", INSA Lyon, 2001.
62. T.D. Small, L.A. Warren, F.G. Ferris, "Influence of ionic strength on strontium sorption to bacteria, Fe (III) oxide, and composite bacteria-Fe (III) oxide surfaces", Appl. Geochem 16(7-8), 939-946, 2001.
63. Y. Lecompte, « Radioecologie et Radiotoxicologie du Strontium 90 », Lyon Pharmaceutique 52, 189-213, 2001.
64. A.Chakir, S.Kacimi, B. Bouchikhi, "Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite", The I.J of Environmental Studies4, 1097-1104, 2001.
65. Hélène Viallis-Terrisse, Thèse de doctorat, « Inter action des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles », Université de Bourgogne, 2000.
66. T. Cole, G. Bidoglio, M. Soupioni, M. O'Gorman, N. Gibson, "Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay". Geochim Cosmochim Ac 64(3), 385-396, 2000.
67. UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly, "Sources and Effects of Ionizing Radiation". Volume I, annex C, Exposures from man-made sources of radiation, 134p, 2000.
68. H. Nguyen Cong, K. El Abbassi, P. Chartier, Electrochemical. Solid-State Letter 3, 192–195, 2000.
69. Colle C, Roussel-Debet C, « Transferts des radionucléides en milieu terrestre », Cours de radioprotection, Saclay, France, 2000.
70. A. Shahild., N.S.Abduljauwad, «Influence of gypsification on engineering behavior of expansive clay». Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 538- 542, 2000.
71. N. Hakem, I. Mhamid, G. Moridis, "Sorption of Cesium and Strontium on Hanford Soil", Journal of Radio analytical Nuclear Chemistry 246(2), 275-278, 2000.
72. N. Castela-Papin, S. Cai, J. Vatier, F. Keller, C.H. Souleau, R. Farinotti, "Drug interactions with diosmectite: a study using the artificial stomach–duodenum model", Elsevier, International journal of pharmaceutics 182, 111-119, 1999.
73. M. Pelletier et al., "Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites", Clay Minerals., 34, 439-445, 1999.
74. Nicola Mascolo, Vito Summa, F. Tateo, "Characterization of toxic elements in clays for human healing use", Elsevier, Applied Clay Science 15, 491-500, 1999.
75. ˇZ. Grahek, I. Eˇskinja, K. Koˇsutic, S. Lulic, K. Kvastek, "Isolation of radioactive strontium from natural samples: separation of strontium from alkaline and alkaline earth elements by means of mixed solvent anion exchange", Analytica Chimica Acta, Volume 379, Issues 1–2, 107-119, 1999.
76. D.T. Karamanis, these Ph.D, "A study of radioactive pollutants binding by pillared layered clays", Ioannina, 1997.
77. D.T. Karamanis, X.A. Aslanoglou, P.A. Assimakopoulos, N.H. Gangas, A.A. Pakou, N.G. Papayannakos, "An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions", Clays and Clay Mineral 45, 707-717, 1997.
78. P. Rollin, « L'industrie nucléaire : réacteurs nucléaires, usines de retraitement, gestion des déchets ». In Galle P, ed. Toxiques nucléaires. Paris : Masson, 23-37, 1997.
79. G. Michon, C. Madelmont, P. Bradier, « Pollutions radioactives de denrées alimentaires d'origine animale : prévisions quantitatives » La dépêche vétérinaire 57, 61-81, 1997.
80. Office de Protection contre les Radiations Ionisantes, « Intervention médicale en cas d'accident radiologique », Rapport du Conseil Scientifique, OPRI, 1997.
81. R. Paulin, "Strontium", In Galle P, ed. Toxiques nucléaires, Paris: Masson, 105-123, 1997.

82. R. Jenkins, R.L. Snyder, "Introduction to x-ray powder diffraction", Wiley Interscience Edition, 1996.
83. B.J. Howard, N.A. Beresford, V.H. Kennedy, C.L. Barnett, "A review of current knowledge of the transfer of radiostrontium to milk and possible countermeasures, Final Report", 65p, 1995.
84. DC. Liu, CN. Hsu, CL. Chuang, "Ion-exchange and sorption kinetics of cesium and strontium in soils", Applied Radiation and Isotopes 46, 839, 1995.
85. R .Zazenski et al.," Talc: occurrence, characterization, and consumer applications", Regul Toxicol Pharmacol. 21, 218–229, 1995.
86. H. Yasuda, S. Uchida, Y. Muramatsu, S. Yoshida, "Sorption of manganese, cobalt, zinc, strontium and cesium onto agricultural soils: statistical analysis on effect on soil properties", Water Air Soil Poll, 83, 85-96, 1995.
87. S.F.Marsh, Z.V.Svitra, S.M.Bowen, "Los Alamos National Laboratory Report, LA- 12654", 1994.
88. Gorgeon Laure, Thèse doctorat, « Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux », Université de Paris 06, 1994.
89. R.D. Rogers, M.L. Jezl, C.B. Bauer, Inorganique Chemistry 33, 5682-5692, 1994.
90. G. Voigt, Sci. Tot. Environ. 137, 205-225, 1993.
91. J.S. Bubik, "Preparation of sterile talc for treatment of pleural effusion", Am. J. Hosp. Pharm 49, 562–563, 1992.
92. W.D. Ehmann, D.E. Vance, "Radiochemistry and nuclear methods of analysis", 531 pp, John Wiley & sons, New York, 1991.
93. A. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, J.M. Bruque, Journal of Colloid, Interface Sci. 113, 203-211, 1990.
94. D.D. Do, "Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering", Imperial College Press volume 2, 1989.
95. M.D. Ballet, Thése de doctorat, « Le strontium 90 : transferts à la biomasse et toxicité pour l'homme », Faculté de pharmacie de Bordeaux, 1988.
96. P. J. Lechler, M. O. Desilets, « A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis », Chemical Geology, vol. 63, 341-344, 1987.
97. A.A. Al-Owais, J.A. Ballantine, J.H. Purnell, J. Mol, Catal. 35, 201-212, 1986.
98. H. Jaffrezic, A. Decarreau, P. Carbonnel, N. Deschamps, « Analyse par activation neutronique du Vanadium, du Chrome, du Hafnium, du Zirconium, du Thallium, du Rubidium, et du Césium dans les argiles, les Zircons et les Feldspaths », Journal of Radioanalytical chemistry Vol. 18, 49-53, 1973.
99. R. Greene-Kelly, 'The identification of montmorillonoids in clay', Journal of soil science, Vol 4, N°2, 1953.