

Synthèse d'une résine composite pour la fixation in situ du 137 Césium en milieu marin

G. GAROFALO*, J.-M. FERNANDEZ** et A. SEBAOUN*

*Université de Toulon et du Var, BP 152, 83130 La Valette-du-Var (France)
 **CEA/DEFS/SERE, Station marine de Toulon, BP 330, 83507 La Seyne-sur-Mer (France)

Résumé:

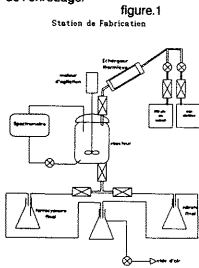
Le choix d'un matériau absorbant le césium et ses isotopes radioactifs en milieu marin est décrit. Les principales caractéristiques souhaitées sont d'ordre rhéologique et cinétique afin de permettre une utilisation en colonne de percolation in situ. Un bon compromis semble être réalisé par une résine composite de polystyrène-divinylbenzène dans laquelle est absorbé un complexe de ferrocyanure de cobalt potassium $K_4Co_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$.

Introduction

Le suivi des concentrations de traceurs radioactifs artificiels comme le césium 137 est devenu une pratique usuelle dans le domaine océanographique. L'évaluation de ces concentrations dans la phase dissoute a été réalisée jusqu'à présent par des techniques batch consistant à prélever de grandes quantités d'eau de mer (100 litres), volume nécessaire pour obtenir un précipité analysable par spectrométrie gamma. Cependant cette technique présente deux inconvénients majeurs, le temps employé pour le piégeage du césium (12 h) et l'encombrement des bateaux liés au stockage de l'eau de mer. Il a donc été envisagé de développer une technique de percolation in situ qui supprime en partie ces impératifs en employant une résine composite échangeuse d'ions capable de concentrer avec la meilleure efficacité le césium 137 contenu dans l'eau percolée.

Partie expérimentale

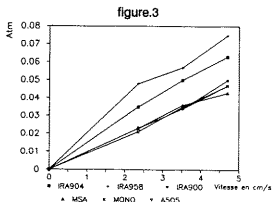
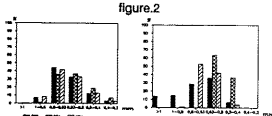
La partie active de l'échangeur est constituée de sels de ferrocyanure de cobalt potassium adsorbés sur les sites de fixation d'une résine échangeuse d'ions anionique. Les caractéristiques de fixation du césium par les résines composites sont fortement dépendantes de la composition du sel adsorbé (1) aussi nous avons procédé à l'installation d'une unité de fabrication automatisée (fig.1), afin de pouvoir étudier tous les paramètres influant sur la qualité de l'embrochage.



Caractéristiques Rhéologiques

La première étape de notre étude nous a conduit à la sélection de la matrice organique anionique, hôte du complexe de ferrocyanure. Un tamisage par voie humide nous a permis de déduire la répartition granulométrique de plusieurs résines anioniques (fig.2). Parmi ces divers supports on note une différence dans la répartition des populations avec en particulier la présence de billes de petite taille (entre 0,2 et 0,4 mm) qui occasionnent des pertes de charge notables pour les débits que nous souhaitons utiliser. Un essai de modélisation de ces pertes de charge a été effectué afin de pouvoir extrapoler nos résultats en colonne de laboratoire à une colonne de taille opérationnelle en mer. Le modèle testé est celui d'Ergun (2).

D'après nos résultats (fig.3) la résine la plus apte à subir une percolation à fort débit est celle qui sans tamisage présente des pertes de charge minimales: A505 > MONO > IRA 900 > MSA > IRA 904 > IRA 958



Opérations d'embrochage

L'embrochage de chacun des supports organiques est réalisé à partir de solutions décimolaires de ferrocyanure de potassium et de nitrate de cobalt, selon un même protocole. Lavage de la résine brute à l'eau distillée, thermostatisation des réactifs, puis ajout dans un premier temps du ferrocyanure de potassium. Le processus de diffusion des ions ferrocyanures $Fe(CN)_6^{4-}$ est suivi par spectrophotométrie ce qui nous permet d'apprécier la fin de la réaction d'échange.

Après un cycle de lavage de la résine imprégnée et suppression du ferrocyanure en excès la deuxième phase de l'embrochage fait intervenir le nitrate de cobalt opération également contrôlée par spectrophotométrie. Un contrôle de la qualité est exercé par absorption atomique de flamme après dissolution d'une fraction de résine par HNO_3 concentré à chaud. Les observations semblent montrer que la structure des résines composites n'est pas homogène selon le support utilisé: seule l'IRA904-KCFC présente une bonne répartition en sel, les autres résines présentant une composition coquille. Le rapport molaire relatif du Fer (5,82 %) au Cobalt (1,07 %) indique un composé dans la stoechiométrie $K_4Co_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$, le potassium qui est l'ion échangeable n'est présent qu'à faible teneur (0,5 %).

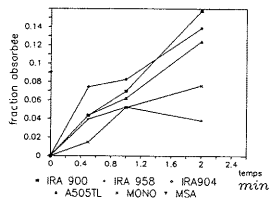
Des travaux antérieurs (3) sur la forme minérale pure du ferrocyanure de cobalt potassium indiquent qu'un tel composé agit par échange de ces ions potassium contenu dans la maille du ferrocyanure (structure cfc) avec les alcalins de rayon ionique plus important qui sont pris au piège de cette maille. Nous pouvons à ce niveau d'étude indiquer l'aptitude à la cristallisation du sel dans l'ordre des supports: IRA904 > MSA > A505 > IRA900 > IRA958 > MONO

Les limitations à l'apparition du sel sont principalement induites par les différentes vitesses de diffusion du nitrate de cobalt qui sont maximales pour les résines de fortes porosité.

Cinétiques d'échange des résines avec le césium

La vitesse d'échange est déterminante pour l'efficacité d'une colonne. C'est dans le but d'optimiser les temps de passage sur la colonne que nous avons décidé de comparer les vitesses d'échange relatives des différentes résines composites (fig.4).

L'étude comparative des cinétiques menée sur les diverses résines polymères KCFC ont été effectuées sur un volume d'eau de mer filtrée à 0,45 micron. Le volume d'eau de mer naturelle est marqué par du césium 137 puis fractionné en volume de 50 cm³ pour évaluer les vitesses d'absorption du césium sur des échantillons de 150 mg de résine (fraction 0,5-0,63 mm).



Résultats

Les résultats obtenus nous permettent de distinguer trois types de résine aux caractéristiques macroporeuses fortes, l'IRA900, l'IRA904 et MSA. Leur structure largement ouverte sur le fluide (pore > 500 nm) permet une diffusion plus rapide des alcalins vers les sites de fixation de l'échangeur qui se comporte comme un tamis moléculaire à l'image des zéolithes. La présence de canaux dans les résines macrotétrées favorise la cristallisation de sels avec une grande surface spécifique (30 m²/g), ce qui explique les cinétiques d'échange. La résine composite à base d'IRA 904 semble la plus adaptée à une technique de percolation d'eau de mer. Sa structure et en particulier son volume de pore supérieur aux autres résines anioniques lui permettent d'être plus facilement accessible à l'électrolyte et favorise la répartition des cristallites de ferrocyanure d'une façon homogène. Les résines de type gel n'offrent pas de structure suffisamment poreuse pour que le complexe ferrocyanure puisse se former tandis qu'une résine de structure vinylique permet une cristallisation du ferrocyanure sur une partie limitée de la bille de résine.

Conclusion

La résine sélectionnée pour la concentration du césium 137 en eau de mer est un composite d'IRA 904-KCFC. Des essais en colonne expérimentale nous ont permis de fixer du césium à l'embrochage du Rhône à partir de 120 litres d'eau de mer. Les rendements de fixation obtenus au bout d'une heure de percolation sont de 50% environ et nous développons actuellement des recherches pour améliorer ce rendement afin de pouvoir adapter des colonnes sur l'Engin Submersible Autonome Polyvalent ESAUP 6000.

Bibliographie:
 (1) Lee E.F.T., Street M., J.Chem.Tech.Biotechnol., 1982, 33A, 333-338.
 (2) Ergun S., Chem.Eng.Prog., 1952, 48 (2), 89.
 (3) Gansseri Valentini, Stella, Cola., J.Radioanal.Nucl.Chem., 1986, 102 (1), 99-110
 Nomenclature:
 cfc: cubique face centrée
 KCFC: Potassium Cobalt Ferrocyanide.
 IRA... produits manufacturés par Rohm et Haas
 A505 produits de la société Furoelite
 MSA, MONO produits de la société Dow Chemical/sp/

Bioaccumulation de Métaux Polluants stables et radioactifs chez le Crabe *Liocarcinus puber* (Crustacé Décapode). Etude à l'échelle cellulaire et subcellulaire

C. CHASSARD-BOUCHAUD

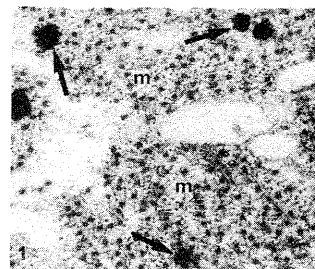
Laboratoire de Biologie et Physiologie des Organismes marins, Université P. et M. Curie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cédex 05 (France)
 Centre de Microanalyse appliquée à la Biologie, 6, rue du Général Sarraill, 94000 Créteil (France)

De nombreux métaux toxiques, présents en Méditerranée, sont susceptibles d'être concentrés par les organismes marins, et notamment par les crustacés, avec des stratégies physiologiques et biochimiques différentes selon les métaux et les organismes considérés. Pour tenter de comprendre les mécanismes d'absorption, d'excrétion et de détoxication éventuelle de ces polluants, les analyses qui permettent une microlocalisation de ces éléments à l'échelle cellulaire et subcellulaire sont nécessaires. Nous disposons actuellement de plusieurs types d'instruments de microanalyse, parmi lesquels il en est deux qui, par leurs performances complémentaires, sont bien adaptés aux études relatives à la pollution (CHASSARD-BOUCHAUD, 1987). Le premier est le microscope ionique (SIMS=Secondary Ion Mass Spectrometry) qui permet de localiser et de photographier les isotopes stables ou radioactifs présents dans une coupe histologique, avec une sensibilité d'environ 0,1 ppm et une résolution latérale de 0,5 µm (CHASSARD-BOUCHAUD, 1989). Cet appareil est associé à un système informatisé de traitement d'images. Le second est la microsonde de Castaing (EMP = Electron Microprobe) qui, avec une sensibilité moins élevée, peut par contre, grâce à son association avec un microscope électronique à transmission, localiser et déterminer la forme chimique des minéraux présents dans les organites.

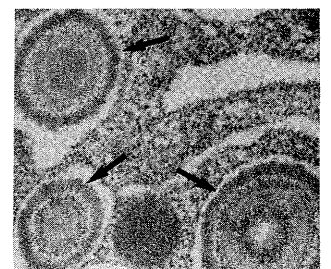
Notre objectif est d'exposer et de comparer les résultats relatifs à la bioaccumulation d'un élément stable, le chrome (⁵²Cr) et d'un élément radioactif, l'uranium (²³⁸U), chez le crabe *Liocarcinus puber*. L'absorption de Cr et de U, par la voie branchiale est pratiquement nulle, alors qu'elle est importante par voie orale; elle est suivie par une immobilisation importante de l'uranium dans la glande digestive qui apparaît comme l'organe principal de bioaccumulation du radionucléide mais qui, par contre, ne concentre pas du tout le chrome. Le tissu cible de bioaccumulation du chrome est le muscle où le métal se concentre en granules denses dans les myofibrilles (Fig. 1). L'exosquelette est aussi un site de stockage des deux métaux, ce qui permet au crabe de se détoxiquer périodiquement lors de ses exuviations.

A l'échelle subcellulaire, on montre que les deux organites cibles de bioaccumulation sont les lysosomes et les sphérocristaux (Fig. 2). Dans les lysosomes, Cr et U sont concentrés et précipités sous forme de phosphate (réaction enzymatique phosphatase acide). Les lysosomes et les sphérocristaux, après piégeage des éléments toxiques, sont ensuite rejetés dans le milieu extérieur, ce qui assure une détoxication du crabe. Par contre, le chrome qui n'est pas séquestré par des organites spécialisés, reste libre dans le cytoplasme et risque d'engendrer des troubles cellulaires plus ou moins importants dans un tissu comme le muscle qui est dépourvu de toute fonction excrétrice.

En conclusion, des métaux tels que le chrome et l'uranium, dissous dans l'eau de mer, pénètrent dans les organismes par des voies diverses et viennent ensuite se fixer provisoirement ou définitivement dans des tissus ou organes cibles, variables selon les éléments, et où ils sont généralement transformés et insolubilisés sous forme de phosphate, en particulier dans les lysosomes. Ces isotopes stables ou radioactifs peuvent être ensuite, soit éliminés par différents processus, soit devenir permanents et susceptibles d'engendrer divers troubles du métabolisme cellulaire.



Muscle. On observe des granules (flèches) qui sont les sites de concentration de Cr, dans les myofibrilles (m). X 42000



Glande digestive. Les sphérocristaux (flèches) sont les sites de concentration de Cr et U. X 33000

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Programme MED POL et a bénéficié d'un soutien financier du MED TRUST FUND en relation avec "the Food and Agriculture Organization of the United Nations". (contrats FRA 24/G et 39/G).

CHASSARD-BOUCHAUD C., 1987. Ion microscope and microprobes in marine pollution research. Analytica Chimica Acta, 195, 307-315.
 CHASSARD-BOUCHAUD C., 1989. New developments in SIMS as applied to Medicine and Biology: a review. EMAG MICRO, 1989, London, Inst. Phys. Conf. Ser., 98, 19; 793-798.