



SOMMAIRE

- Edito.....p.1
- Résines PAN.....p.1-4
- Infos.....p.2

● Edito:

Nous sommes très heureux d'annoncer que nous avons franchi une étape clef de notre projet C.L.I.P.S. 2020 en réalisant avec succès la fabrication de 100kg de résine AMP-PAN. Cette fabrication était une étape déterminante vers l'intégration d'une unité de production permettant de passer à des quantités semi-industrielles (de centaines de kg à quelques tonnes à l'année) de résines PAN sélectives et économiques pour traiter par exemple la décontamination d'effluents. Ces résines sont produites via une plateforme technologique pour réaliser un développement efficient et rapide de résines sélectives répondant aux besoins de nos utilisateurs. Vous trouverez plus d'information dans la suite de cette lettre d'information.

Nous profitons de cette 21^{ème} TKI qui clôt une année 2020 remplie de défis et de bouleversements, pour vous souhaiter de bonnes fêtes de fin d'année! Restez prudents et prenez soin de vous!
Et pour l'année 2021...

Nous devons innover plus que jamais !
Faisons de 2021 l'année de l'Optimisme, de
l'Enthousiasme et de l'Innovation !

Vous pouvez compter sur nous pour répondre au
mieux à vos besoins et nous vous souhaitons Santé,
Bonheur et Succès pour 2021 !
Merci pour votre Confiance, vos Défis et
votre Collaboration !

Les applications standards de la résine AMP-PAN incluent notamment les exemples qui suivent.

La détermination du ratio Cs-134/7 dans les eaux naturelles et en particulier dans l'eau de mer notamment suite à l'accident de Fukushima. Kamenik et al. (4) ont montré qu'il était possible de concentrer le césium contenu dans 100L d'eau de mer acidifiés sur une colonne de 25mL de résine AMP-PAN en moins de 6h avant la mesure par spectrométrie gamma et d'atteindre des activités minimum détectables de 0.15 Bq.m⁻³ pour le Cs-137 et 0.18 Bq.m⁻³ pour le Cs-134 et des rendements chimiques de l'ordre de 90% (détermination par ICP-MS du Cs stable).

La résine AMP-PAN est utilisée en spectrométrie gamma mais aussi par différents groupes (5, 6) en spectrométrie de masse pour la détermination du Cs-135 et du Cs-137.

● Résines PAN

Internalisation et mise à l'échelle de la production des résines PAN chez Triskem

Après plusieurs années de collaboration pour la commercialisation de résines PAN (PolyAcrylNitrile) telles que AMP-PAN, KNiFC-PAN et MnO₂-PAN, initialement développées et produites par le Dr. Sebesta à l'Université Technique Tchèque de Prague (CVUT), Triskem a développé un procédé pour internaliser la production des résines PAN en quantités semi-industrielles. Le but de ce développement a été motivé d'une part par la production interne de résines PAN déjà commercialement disponibles en quantités élevées et de façon éco-responsable et d'autre part, par la recherche et le développement de nouvelles résines PAN répondant aux besoins actuels et futurs du marché. Ces objectifs sont en passe d'aboutir via le projet structurant C.L.I.P.S. 2020, décrit plus bas dans cet article.

Résines PAN

L'utilisation de polymères tels que le PAN pour inclure de très fines particules de composés inorganiques sélectifs a été introduite par Sebesta et al. (1). Sebesta et co-auteurs ont produit et testé un grand nombre de composés inorganiques et organiques (1, 2) en les incluant dans une matrice PAN et résultant en des particules mécaniquement stables de taille bien définie. La matrice polymérique très poreuse et hydrophile permet d'obtenir une cinétique rapide et le taux d'inclusion élevé de la charge active (jusqu'à 85% en masse) permet une capacité élevée pour les éléments ciblés. Les auteurs ont pu montrer que de nombreux composés couvrant une large gamme de sélectivités pouvaient être encapsulés dans le PAN (1).

Le composé inorganique le plus employé dans ce contexte est le phosphomolybdate d'ammonium (ou Ammonium MolybdoPhosphate, AMP), un échangeur cationique connu pour sa très forte sélectivité pour le césium sous de nombreuses conditions et sur lequel est basée la résine AMP-PAN. Sebesta et al. ont montré que la résine AMP-PAN est en terme de cinétique et de capacité en césium similaire à l'AMP pur (3).



Figure 1: Echantillon de résine AMP-PAN produite avec l'unité semi-industrielle.

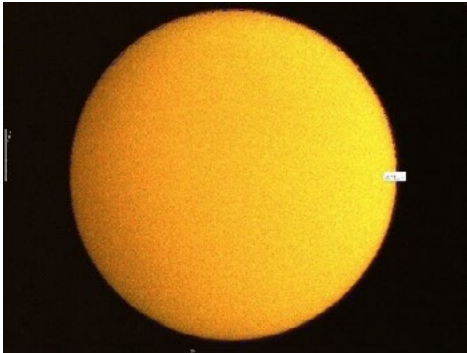


Figure 2: Image d'une bille d'AMP-PAN au microscope

Infos:

1^{ère} Réunion Utilisateurs Virtuelle

Notre première Réunion Utilisateurs virtuelle et mondiale a eu lieu le 24 novembre dernier comme partie du programme de la conférence vCARM (<https://www.npl.co.uk/events/vcarm-2020>) organisée par le Laboratoire de Physique National du Royaume-Uni (NPL). Avec 12 présentations réalisées par des orateurs d'instituts de 9 pays (du Canada à l'Australie), cette réunion était définitivement internationale. Avec 147 participants au total et jusqu'à 105 participants connectés en même temps, des présentations de qualité couvrant de nombreux domaines tels que la surveillance environnementale, le démantèlement, la décontamination, la métallomique et la radiopharmacie, les discussions actives – avec soit des questions directes ou via le Chat – et vos retours positifs, nous considérons que cette réunion a été un véritable succès ! Tous nos remerciements à Ben Russel et l'équipe NPL Events, aux orateurs et à tous les participants !

Vous trouverez les slides présentés lors du vUGM ici : <https://www.triskem-international.com/virtual-users-group-meeting-2020.php>.

Nous évaluons la possibilité d'avoir ce type de réunion une fois par an. N'hésitez pas à envoyer vos commentaires sur ce point à shappel@triskem.fr

Les isotopes du Cs sont fixés et concentrés sur la résine AMP-PAN alors que les autres éléments de la matrice dont les interférences isobariques sont éluées. Le Cs est ensuite élué avec des solutions concentrées de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.e. 1.5M) et l'éluat obtenu est purifié sur une combinaison de résines cationique et anionique permettant la quantification du Cs via ICP-MS/MS ou TIMS par exemple.

Une autre application de la résine AMP-PAN est la rétention de niveaux élevés de Cs-137 dans des échantillons hautement radioactifs avant leur analyse par spectrométrie alpha ou par spectrométrie de masse (7).

Sa cinétique rapide, sa capacité élevée en Cs et sa stabilité non seulement chimique mais aussi radiolytique (pas de détérioration après une exposition jusqu'à 10^6 Gy) permettent d'utiliser la résine AMP-PAN non seulement dans des domaines analytiques mais aussi dans le traitement de déchets et d'effluents hautement radioactifs (8). Brewer et al. (9) ont montré en utilisant des petites colonnes (1.5 mL) que la résine AMP-PAN fixait le Cs dans des déchets liquides acides fortement radioactifs avec des facteurs de décontamination >3000. Dans la continuité de leur projet (10) ils ont transposé la colonne de 1,5ml en 3 colonnes (2 colonnes de 60 mL suivies d'une colonne de 220 mL de garde) sur lesquelles ils ont fait passer 45L d'une solution simulée de déchet acide radioactive contenant une forte concentration de Cs (130 mg/L), de potassium et de sodium. Ce dispositif leur a permis de démontrer la décontamination en Cs de leur déchet liquide.

Le polymère PAN est basé sur le principe CHON (le PAN contient uniquement du Carbone, Hydrogène, Oxygène, et Nitrogène) et est donc compatible avec le procédé d'incinération sans production de cendre. Il a également été établi que les résines PAN pouvaient être immobilisées dans le ciment ou vitrifiées (1).

Les exemples précédents montrent que les composés inorganiques inclus dans le PAN, et notamment AMP, sont des résines utilisables pour des applications aussi bien analytiques qu'à plus grande échelle dans le cadre de la décontamination d'effluents par exemple. Ce dernier exemple gagne en importance avec le nombre croissant d'installations nucléarisées entrant ou déjà en phase de démantèlement. Afin d'aider ses utilisateurs à adresser ces défis, Triskem a choisi d'internaliser et d'intégrer une unité de production semi-industrielle permettant la production de grands volumes de ces résines sélectives.

C.L.I.P.S. 2020

En 2018 Triskem a démarré un projet structurant intitulé "C.L.I.P.S. 2020" ayant pour objectif l'intégration d'une plateforme technologique permettant le développement et la production rapides de nouvelles résines PAN répondant aux besoins et demandes de nos clients. Un second objectif était la mise en place d'une installation permettant la production semi-industrielle de quelques centaines de kg à quelques tonnes de ces résines par an avec un procédé optimisé et éco-conçu (utilisation de solvant non-dangereux, réduction significative du volume d'eau utilisé pendant le procédé, ...).

Ce projet a été l'un des lauréats du "Concours d'innovation 2018, 1^{ère} vague : des projets innovants d'envergure" créé par la BPI (Banque Pour l'Investissement). La région Bretagne ainsi que Rennes Métropole ont aussi soutenu financièrement ce projet.

Dans un premier temps, une « petite » unité de production a été mise en place et validée pour la fabrication des résines PAN analytiques (taille de particules 100 – 600 μm) avec la production de quelques kg de résine par jour.

Plusieurs lots de résines AMP-PAN (4 lots) et KNiFC-PAN (3 lots) ont été produits et validés en parallèle avec des résines produites au CVUT qui ont servies de référence.

Les résines AMP-PAN et KNiFC-PAN produites par Triskem montrent des performances similaires à celles produites au CVUT: pour tous les lots testés (AMP-PAN and KNiFC-PAN) plus de 99% du Cs est retenu sur les colonnes testées dans les conditions données (basées sur les conditions des CA CVUT de chaque résine). Aucune différence significative n'a été observée. Il en va de même pour la capacité dynamique de la résine pour les deux résines AMP-PAN et KNiFC-PAN. Aux incertitudes près, les résines Triskem et CVUT ne présentent pas de différence significative. Les dossiers de validations sont disponibles sur demande.

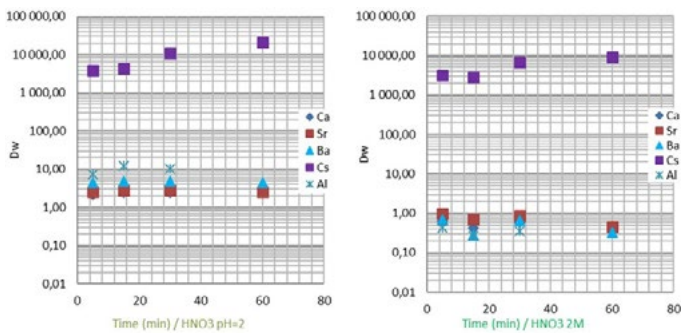


Figure 3: D_w d'éléments sélectionnés à différents temps de contact en milieu HNO_3 0.01M et HNO_3 2M

La Figure 4 montre la distribution des tailles de particules obtenue sur une production Triskem analytique, 100 – 600 μ m d'AMP-PAN. Dans l'exemple présenté, D_{10} est à 131 μ m, D_{50}^1 est à 242 μ m et D_{90} à 443 μ m, avec un coefficient d'uniformité U_c (D_{60}/D_{10}) de l'ordre de 2.1. Des résultats similaires sont obtenus pour la résine KNiFC-PAN. ($D_{50}^1 = 242$ μ m indique que 50% des particules détectées par le système de mesure ont une taille inférieure ou égale à 242

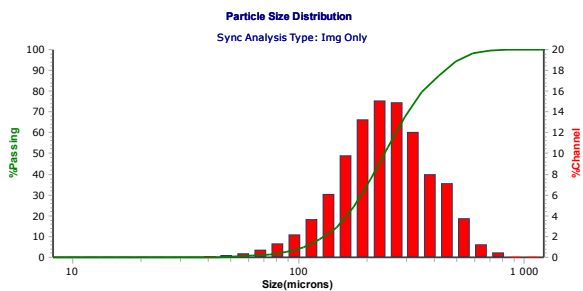


Figure 4: Coefficient de Distribution, D_w d'éléments sélectionnés à différents temps de contact en milieu HNO_3 0.01M et HNO_3 2M

Il a été conclu que les deux résines AMP-PAN et KNiFC-PAN produites avec le procédé mis en place montraient des performances comparables aux résines déjà commercialisées et produites par le CVUT ainsi qu'une distribution de taille de particules conforme. De fait les prochains lots de chaque résine vendue par Triskem seront issus de l'unité de production Triskem.

L'installation semi-industrielle vient d'être déployée et permet actuellement la production de 20kg par jour de résine AMP-PAN présentant une distribution de particules de 1000 μ m. Ce dispositif a été validé via la production de 100kg de résine à raison de 20kg de résine par jour sur 5 jours consécutifs.

La figure 5 présente les distributions de particules observées (sur des échantillons représentatifs prélevés en fin de production le premier et le dernier jour de production respectivement). Sur les cinq jours consécutifs de production de 20kg, la distribution moyenne des particules est reproductible avec un D_{50} de 953 μ m \pm 4.0% (N=5, k=1) et réduite avec un coefficient d'uniformité U_c de 1.2 \pm 4.6% (N=5, k=1) et présente une sphéricité élevée d'environ 97%.

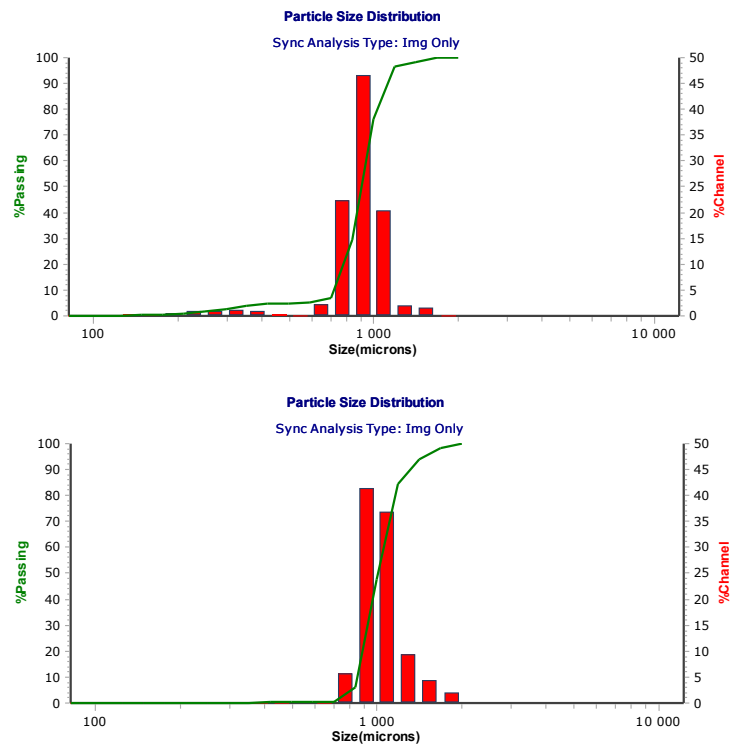


Figure 5: distribution de la taille des particules, TKI AMP-PAN production de 100kg, premier et dernier jour de production

Il est aussi important de noter que cette production de 20kg par jour a été réalisée en utilisant un solvant non-dangereux et non corrosif et un volume d'eau réduit de 90% comparé au procédé initial. Il était important pour Triskem d'intégrer ces deux aspects, sécurité et éco-responsabilité, sur l'internalisation du procédé de production et notamment sur la production semi-industrielle.

Le procédé semi-industriel va être optimisé au cours des prochains mois.

Nous avons vu précédemment qu'un des objectifs du projet C.L.I.P.S. 2020 est le développement de nouvelles résines sur la plateforme technologique, cela concerne des composés inorganiques tels que ZrP, $TiO_2/HTiO$, PAA,... mais également des composés organiques tels que TBP, HDEHP,...

Ces nouvelles résines, tout comme l'AMP-PAN, sont principalement dédiées aux utilisations telles que la décontamination d'effluents radioactifs issus de l'industrie nucléaire ou du démantèlement (par exemple pour l'élimination des isotopes de Sr, Ni, Co,...), des départements de médecine nucléaire, du mining, des industries NORM ... ou de la valorisation et du recyclage d'éléments à haute valeur ajoutée tels que Mo, Terres Rares, Sc,... provenant du mining, du recyclage et des industries nucléaires et non-nucléaires.

En plus des nouvelles charges inorganiques testées, l'utilisation de polymères alternatifs est aussi en cours d'évaluation pour étendre le domaine d'utilisation des résines en fonction de la nature de l'effluent à traiter (par exemple utilisation de PES pour les effluents très alcalins).

Si vous souhaitez de plus amples informations, ou si vous travaillez ou avez un projet sur une séparation ou une problématique de décontamination, n'hésitez pas à nous contacter !



Figure 6: Echantillon de résine AMP-PAN produite avec l'unité semi-industrielle.

Bibliographie:

- [1] John J., Šebesta F., Motl A. (1999) Application of New Inorganic-Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid Radioactive Wastes. In: Choppin G.R., Khankhasayev M.K. (eds) Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. NATO Science Series (Series 2: Environmental Security), vol 53. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4546-6_9
- [2] Vavrinc Mares K, Sebesta F, Properties of PAN-TBP extraction chromatographic material, J Radioanal Nucl Chem (2014) 302:341–345, DOI 10.1007/s10967-014-3297-5
- [3] Šebesta, F., Štefula, V., Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 140, 15–21 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02037360>
- [4] Kamenik J. et al., Fast Concentration of Dissolved forms of Caesium Radioisotopes from Large Seawater Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem., DOI 10.1007/s10967-012-207-4, 2012
- [5] Zhu L. et al., Determination of ultra-low level ^{135}Cs and ^{137}Cs ratio in environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS, Anal. Chem., DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01153, 2020
- [6] Dunne, J. A. et al., Procedures for precise measurements of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atom ratios in environmental samples at extreme dynamic ranges and ultra-trace levels by thermal ionization mass spectrometry, Talanta 174 (2017) 347–356, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.033>
- [7] Maillard, C. et al., Impact of Cesium decontamination on performances of high activity sample analysis, Radiochimica Acta | Volume 105: Issue 7
- [8] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995
- [9] Brewer K.N. et al., AMP-PAN column Tests for the Removal of ^{137}Cs from Actual and Simulated INEEL High-Activity Wastes, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, 959-964
- [10] Herbst R.S. et al., Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX Flowsheet Test to Remove Caesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from INEEL Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000