

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE  
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED N°459)

Unité de recherche CEA de Marcoule – DES/ISEC/DE2D/SEVT/LCLT

# Développement de filtres solides pour un piégeage irréversible de l'iode gazeux et directement convertibles en matrice de conditionnement

Présentée par **Raphaël PENELOPE**  
le **30 Novembre 2022**

Sous la direction d'**Agnès GRANDJEAN**

Devant le jury composé de

Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier  
Bruno AZAMBRE, Enseignant-chercheur, Université de Lorraine  
Lionel MONTAGNE, Professeur, Université de Lille  
Agnès GRANDJEAN, Ingénieure-chercheuse, CEA Marcoule  
Sophie LEGALLET, Enseignante-chercheuse, Université de Bourgogne  
Lionel CAMPAYO, Ingénieur-chercheur, CEA Marcoule  
Alban GOSSARD, Ingénieur-chercheur, CEA Marcoule  
Maxime FOURNIER, Ingénieur-chercheur, CEA Marcoule

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directrice de thèse  
Examinatrice  
Examineur  
Invité  
Invité





# Remerciements

Cela fait maintenant trois ans et trois mois que cette aventure a débuté, et il est désormais temps pour moi de déposer ma casquette de doctorant afin de démarrer un nouveau chapitre de ma vie. Durant cette période, j'ai pu rencontrer moult personnes provenant de différents horizons avec des caractères très variés. A travers ces quelques lignes, je tenais à prendre le temps de les remercier, en particulier pour tous les bons moments passés ensemble. Je m'excuse par avance auprès de ceux dont les noms ne figureront pas dans ces remerciements mais sachez que l'idée de rédiger un second manuscrit pour tous vous remercier comme il le faudrait fait déjà trembler mes petits doigts déjà bien fatigués.

Tout d'abord, je remercie les membres de mon jury de thèse qui ont pris de leur temps pour évaluer ces travaux. Merci à Nicolas DACHEUX, président du jury, Bruno AZAMBRE et Lionel MONTAGNE, rapporteurs, ainsi qu'à Sophie LEGALLET, examinatrice.

Merci au CEA d'avoir pu financer ces travaux et de m'avoir fait confiance durant ces années. Je remercie également l'université de Bourgogne et le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) avec qui j'ai pu collaborer et qui m'ont accueilli chaleureusement.

Cette aventure n'aurait pu avoir lieu sans mes différents encadrants avec qui travailler était un réel plaisir. Sincèrement, je n'aurai pas pu rêver d'une meilleure équipe ! Merci à Alban GOSSARD et Maxime FOURNIER pour leurs ondes positives et leurs remarques qui ont toujours su me donner le sourire. Merci à Agnès GRANDJEAN, une véritable machine de guerre, présente sur tous les fronts, et toujours avec des idées plein la tête. Merci à Lionel CAMPAYO, une vraie bibliothèque humaine, avec qui la cohabitation au quotidien s'est toujours très bien passée. Outre les connaissances scientifiques que tu m'as apporté, je vais désormais pouvoir briller en société en utilisant des mots que personne ne connaît. Enfin, je tiens à vous remercier unanimement d'une part pour votre disponibilité. Bien que je ne vous côtoyais par forcément quotidiennement, vous avez su vous montrer présent lorsque j'avais besoin de votre aide et cela en dépit de vos emplois du temps de ministre. Il est vrai qu'organiser des réunions avec vous quatre simultanément pouvait s'avérer aussi complexe que de mémoriser tous les sigles du CEA. Malgré tout, cela en valait toujours la peine en raison des discussions toujours constructives qui ont permis de faire avancer ces travaux. Je tiens aussi à souligner votre pédagogie et votre sens de l'écoute qui sont des qualités importantes et nécessaires lorsque l'on s'investit autant sur un projet de cette envergure. Pour finir, merci pour votre bonne humeur à toute épreuve !

Quid du LCLT et du LDMC ? Entre ces deux laboratoires, mon cœur balance toujours. Alors pour ne pas avoir à me tirailler, je vais remercier ces derniers en tant qu'une seule et unique entité où j'avais su trouver ma place. Merci à Frédéric ANGELI et à Isabelle GIBOIRE de m'avoir accueilli, ainsi qu'à tous les membres, permanents comme non permanents, pour tous les moments passés ensemble. A mes collègues des premiers jours, Léa, qui mène une double thèse en science et en secrétariat, ainsi qu'Olivier, pour qui l'uranium n'a plus de secret, ce fut un réel plaisir de passer des moments en votre compagnie. Bon courage dans cette dernière ligne droite ! Félicitations au troisième soldat des premiers jours fraîchement diplômé, Dr. Kamallesh. J'espère que tu porteras ton futur projet le plus loin possible.

A mes amis du bus du soir de 18h49, Sophie et Cloé. Grâce à nous, 3 places parmi les 63 disponibles étaient toujours occupées et le conducteur se sentait moins seul. Malheureusement, votre départ à fait

chuter le taux d'activité du bus de 66 % provoquant inéluctablement la fermeture de la ligne. Ces moments en votre compagnie furent fort agréables. Merci à Nicolas et Mélanie pour leurs précieux conseils ainsi que pour les dépannages de dernière minute, notamment lorsque le bus avait décidé de ne pas nous récupérer. Sachez que je m'en veux encore de vous avoir stoppé lors de la dégustation de vos délicieux hamburgers. J'espère tout de même que vous me pardonneriez (je me suis tout de même occupé plusieurs fois de votre chat donc vous n'avez pas le choix que de me pardonner !).

A cet étrange et singulier personnage se prénommant Erik. Une rencontre des plus mémorables dont je ne pouvais faire abstraction dans ces remerciements. Toujours un mot à dire et un débat à ouvrir et cela peu importe le sujet (âmes sensibles s'abstenir). Merci d'avoir partagé avec moi ton immense culture et ta passion du verre. Ne t'en fait pas, le savoir-faire que tu m'as transmis pour élaborer des verres colorés se perpétue de génération en génération. J'espère que les coloriations de tes animaux avancent bien. Outre ce chenapan, je ne peux omettre de remercier Charlène (aka Chachou pour les intimes). Une personne en or, toujours rayonnante et bienveillante, avec qui le courant est tout de suite passé. Ton délicieux mojito me manquera, tout comme les discussions que nous avons eues ensemble. Je te souhaite plein de bonheur pour la suite.

Merci à ce trio légendaire. Les merguez en chef, ou plutôt les fans de l'aligot et de la saucisse de Manu. Taos, Guillaume et Gauthier un grand merci à vous. Nous avons passés des moments inoubliables que ça soit à trois heures du matin avec Manu (le sang) et Natasha, dans des coins paumés à manger de la charcuterie, au stand de tir, à pas d'heure au CEA à faire des footings, ou encore à dormir dans des endroits insolites. Etre ensemble à savourer les plaisirs simples de la vie nous suffisaient amplement. Bonne continuation à vous et bon courage pour la suite (même si nos chemins se croiseront encore).

Merci à Nicole pour ta gentillesse et tes gâteaux de fin d'année qui sont toujours délicieux. Merci à Manon, Loryelle et Jean-Gabou pour votre bonne humeur et vos magnifiques montages photos. Merci à Marie pour ton franc-parler et les histoires drôles dont tu nous fais part. Merci à Rémi pour ta folie des grandeurs. La retraite à 35 ans, je n'y doute pas une seconde. Merci à Lilou, une amie formidable qui est toujours de bonne humeur et bienveillante. Les balades avec Joa vont me manquer. Merci à Camille, un vrai rayon de soleil qui éclaire mon quotidien. J'espère que tu prendras bien soin d'Evoli (je passerai de temps en temps pour vérifier alors attention). Merci à Leith, Morgane, Théo, Norma, Maxime, Pierrette, Manon, Alexandre, François et j'en passe.

Avant de vous laisser en bonne compagnie avec les 200 pages restantes, je tenais à remercier la chose la plus importante à mes yeux, ma famille, qui m'a toujours soutenu. Tout cela, je le fais en partie pour vous, afin que vous soyez fiers de moi !

# Sommaire

---

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>3</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>8</b>
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>11</b>
<b>I. Classification et gestion des déchets radioactifs en France</b> .....	<b>12</b>
1.1. Les déchets nucléaires.....	12
1.2. Gestion des déchets nucléaires en France .....	14
<b>II. Gestion de l'iode radioactif en France : enjeux et solutions envisagées</b> .....	<b>16</b>
2.1. Généralités sur l'iode et isotopes radioactifs générés par les activités anthropiques .....	16
2.2. Gestion de l'iode radioactif en France .....	17
2.3. Contraintes liées à un stockage en couche géologique profonde de l'iode radioactif .....	19
2.4. Conclusion .....	22
<b>III. Etat de l'art des filtres destinés au piégeage d'iode gazeux</b> .....	<b>22</b>
3.1. Filtres à iode à piégeage par physisorption.....	23
3.2. Filtres à iode à piégeage par chimisorption .....	29
3.3. Choix du métal pour un piégeage d'iode par chimisorption .....	35
3.4. Conclusion .....	36
<b>IV. Etat de l'art des matrices de conditionnement élaborées à partir de filtres à iode</b> .....	<b>37</b>
4.1. Les matrices de conditionnement obtenues par traitement direct des filtres sans adjuvantation ..	37
4.2. Les matrices de conditionnement vitreuses .....	40
4.3. Les iodosalinites .....	49
4.4. Les iodoapatites vanado-phosphorées.....	49
4.5. Conclusion .....	51
<b>V. Démarche de la thèse</b> .....	<b>52</b>
<b>Chapitre 2</b> .....	<b>55</b>
<b>I. Synthèses des supports solides par voie liquide</b> .....	<b>56</b>
1.1. Synthèse des supports solides par voie alginate.....	56
1.2. Synthèse des supports solides par émulsion de Pickering .....	61
<b>II. Essais de piégeage d'iode gazeux en conditions statiques des filtres synthétisés</b> .....	<b>64</b>
<b>III. Transformation des filtres chargés d'iode en matrice de conditionnement</b> .....	<b>65</b>
<b>IV. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>66</b>
4.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	66
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
4.3. Microscopie optique .....	68
4.4. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG) .....	69
4.5. Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption de gaz et la méthode BET .....	69
4.6. Pycnométrie à hélium .....	71

4.7. Zétamétrie .....	71
4.8. Traitement d'images .....	73
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>74</b>
<b>I. Structure et composition des supports solides phosphatiques fonctionnalisés par de l'argent métallique .....</b>	<b>75</b>
1.1. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après séchage en étuve .....	76
1.2. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après calcination .....	77
1.3. Conclusion .....	85
<b>II. Structure et composition des supports solides plombeux obtenus par voie alginate .....</b>	<b>86</b>
2.1. Caractérisation des supports solides plombeux synthétisés par voie alginate à partir de PbVP .....	87
2.2. Caractérisation des supports solides plombeux synthétisés par voie alginate à partir de $Pb_2V_2O_7$ .....	89
2.3. Ajustement de la composition des supports Pb- $Pb_2V_2O_7$ .....	92
2.4. Conclusion .....	94
<b>III. Détermination de la fonction active nécessaire au piégeage d'iode gazeux dans le cas des supports plombeux .....</b>	<b>94</b>
3.1. Réactivité de $Pb^0$ vis-à-vis de l'iode gazeux.....	95
3.2. Réactivité de $Pb(NO_3)_2$ et $PbCl_2$ vis-à-vis de l'iode gazeux .....	96
3.3. Réactivité de PbS vis-à-vis de l'iode gazeux .....	97
3.4. Conclusion .....	99
<b>IV. Fonctionnalisation des supports Pb-<math>Pb_2V_2O_7</math>@60% par PbS .....</b>	<b>99</b>
4.1. Fonctionnalisation des supports Pb- $Pb_2V_2O_7$ @60% par « imprégnation » de PbS .....	99
4.2. Fonctionnalisation des supports Pb- $Pb_2V_2O_7$ @60% par formation de PbS « in-situ ».....	102
4.3. Conclusion .....	103
<b>V. Structure et composition des supports solides plombeux obtenus par émulsion de Pickering 104</b>	<b>104</b>
5.1. Variation de la teneur en PbVP des émulsions PbVP@Pickering .....	104
5.2. Ajout de TTAB aux émulsions PbVP@Pickering .....	107
5.3. Conclusion .....	112
<b>VI. Synthèse par voie alginate de filtres plombeux fonctionnalisés par PbS .....</b>	<b>113</b>
6.1. Caractérisation des billes Pb-PbVP obtenues après séchage en étuve .....	113
6.2. Caractérisation des filtres Pb-PbVP obtenus après calcination à différentes températures .....	115
6.3. Conclusion .....	118
<b>VII. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>121</b>
<b>I. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres phosphatiques .....</b>	<b>122</b>
1.1. Taux de capture et caractérisation des filtres phosphatiques après piégeage d'iode .....	122
1.2. Accessibilité de l'iode gazeux au sein des filtres phosphatiques et teneurs en argent métallique .....	130
1.3. Conclusion .....	133
<b>II. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres plombeux .....</b>	<b>134</b>
2.1. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb- $Pb_2V_2O_7$ @60% après piégeage d'iode .....	134
2.2. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb-PbVP après piégeage d'iode .....	137
2.3. Conclusion .....	144

<b>III. Développement d'un banc de capture pour des essais de piégeage d'iode gazeux en conditions dynamiques</b>	<b>144</b>
<b>IV. Conclusion du chapitre</b>	<b>148</b>
<b>Chapitre 5</b>	<b>150</b>
<b>I. Traitement thermique des filtres phosphatiques chargés d'iode</b>	<b>151</b>
1.1. Conversion des filtres Ca-AgP chargés d'iode	151
1.2. Conversion des filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode	155
1.3. Conclusion	161
<b>II. Densification réactive par SPS des filtres plombeux chargés d'iode</b>	<b>161</b>
2.1. Etude du comportement des phases présentes au sein des filtres Pb-PbVP vis-à-vis du traitement par SPS	162
2.2. Conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode	166
2.3. Conclusion	173
<b>III. Conclusion du chapitre</b>	<b>174</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>176</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>182</b>
<b>Annexes</b>	<b>194</b>

# Introduction

---

---

Avec une production annuelle en 2021 d'environ 360 TWh et 56 réacteurs, l'énergie nucléaire représente aujourd'hui en France la principale source de production d'électricité du pays. Afin de limiter le volume de déchets radioactifs générés et pour s'adapter aux évolutions géopolitiques et au mix énergétique à long terme, la France a fait le choix de retraiter ses combustibles nucléaires usés. Cela permet d'en recycler la majeure partie (à hauteur de 96 %). Les déchets ultimes (solutions de produits de fission et d'actinides mineurs) représentent quant à eux les 4 % restant et doivent être traités de façon spécifique afin de réduire les risques liés à leur radiotoxicité. Ces déchets radioactifs de haute activité sont conditionnés au sein d'un verre borosilicaté nommé verre R7T7 et sont destinés à être stockés en couche géologique profonde sur le futur site du projet Cigéo. Ce verre a l'avantage de présenter une bonne tenue à l'irradiation, de bonnes propriétés de durabilité chimique et une incorporation élevée en radionucléides.

Le verre R7T7 est produit en incorporant les solutions de produits de fission et actinides mineurs dans un bain de verre en fusion à 1100 - 1250 °C qui est ensuite coulé dans un conteneur en acier inoxydable finalement scellé. Ce type de procédé n'est toutefois pas applicable à tous les radionucléides comme par exemple les isotopes radioactifs de l'iode qui constituent un effluent gazeux généré lors de l'étape de dissolution des combustibles nucléaires usés. En effet, l'iode a la particularité d'être un composé très volatil ce qui, par conséquent, le rend incompatible avec un procédé de transformation à haute température. A ce jour, le mode de gestion principal de cet iode radioactif gazeux est une dilution isotopique en milieu marin à proximité du site de production de la Hague après recombinaison des vapeurs en milieu basique. Ces rejets sont strictement encadrés par des autorisations dont le niveau est fixé par décret. Néanmoins, certains aspects environnementaux ou éthiques peuvent limiter l'acceptation publique d'un tel mode de gestion. Certains pays comme le Japon se sont d'ailleurs interdits d'avoir recours à une gestion par dilution isotopique. Qui plus est, les usines de retraitement ne disposant pas d'un exutoire marin ne sont pas éligibles à cette solution. Enfin, dans le cas de la France, des évolutions des limitations de rejet plus restrictives ne sont pas non plus à exclure dans les années à venir d'où l'intérêt de proposer un mode de gestion alternatif.

L'alternative envisagée actuellement est un stockage en couche géologique profonde. Cette solution s'appuie sur le consensus qui a émergé pour la gestion des déchets radioactifs suite aux lois de 1991 et de 2006 qui visaient à définir les meilleures solutions pour limiter l'impact de ces matières. Pour cela, il est primordial de réussir à confiner l'iode radioactif gazeux au sein d'une matrice de conditionnement respectant différents critères. Elle doit d'une part pouvoir être élaborée à basse température, ceci afin d'éviter la volatilisation de l'iode. Bien que cette volatilisation puisse être influencée par différents paramètres, une gamme entre 400 et 650 °C est typiquement visée. Il est également souhaitable de former une unique phase iodée incorporée dans sa structure afin de pouvoir prédire et contrôler plus facilement ses propriétés de durabilité chimique. Enfin, une certaine résistance à la dissémination de l'iode dans les conditions hydrodynamiques imposées par les conditions de stockage est requise, ceci afin de ne pas libérer l'iode radioactif dans l'environnement au cours du temps. Des performances proches des verres R7T7, matrice de référence pour le conditionnement des déchets de haute activité, sont un objectif envisagé ( $V_0$  et  $V_R$  d'environ  $3.10^{-2}$  et  $6.10^{-5}$   $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  respectivement en eau pure à 50 °C). Parmi les



matrices étudiées, les verres de phosphate d'argent ainsi que les phases d'apatites se présentent comme des matériaux à fort potentiel.

Avant d'arriver à cette étape de conditionnement de l'iode radioactif gazeux au sein d'une matrice adaptée, il est essentiel de réussir à le piéger sur son site de production. Pour cela, des techniques par voie liquide (piégeage en solution basique, procédé Mercurex, Iodox) et voie sèche (capture sur filtres solides) peuvent être utilisées. Cette dernière reste privilégiée par les industriels du fait de la minimisation supposée de la production de déchets secondaires c'est pourquoi ce postulat a été conservé. Le passage par une voie sèche implique l'utilisation de filtres solides capables de piéger sélectivement l'iode radioactif gazeux. Une variété importante de matériaux a été proposée pour remplir cette fonction comme les metal-organic frameworks, les charbons actifs ou encore les zéolithes. A l'échelle industrielle, dans les usines de retraitement des combustibles usés, des filtres d'alumine ou de silice imprégnés sont utilisés. Néanmoins, dans l'optique d'une conversion de ces filtres chargés d'iode radioactif en matrice de conditionnement respectant les critères définis précédemment, ces derniers devraient subir des étapes de traitement pour servir de point d'entrée aux différentes solutions de conditionnement envisagées (extraction de l'iode, traitements thermomécaniques ...). Plus généralement, dans le contexte de stockage français, il n'existe aujourd'hui pas de solution permettant de chaîner directement la phase de piégeage d'iode gazeux par voie sèche avec la phase de confinement de cet iode dans une matrice de conditionnement apte à être stockée sur le futur site du projet Cigéo.

Ces travaux de thèse ont donc pour objectif de proposer des voies pour résoudre cette problématique en développant de nouveaux filtres à iode directement convertibles en matrices de conditionnement aptes à être stockées. Cela nécessite d'identifier dans un premier temps les potentielles matrices pouvant être utilisées pour cette application. Les verres de phosphate d'argent ainsi que les apatites font partie de ces matériaux à fort potentiel. Il est donc nécessaire de définir et développer des filtres ayant la capacité de piéger sélectivement l'iode gazeux avec cette optique d'obtenir ce type de matrice. Ces filtres devront donc avoir la particularité d'être chimiquement proche de la matrice de conditionnement préalablement choisie afin qu'ils puissent être converti, en un minimum d'étape, en cette dernière. L'étape de chaînage filtre-matrice en un minimum d'étapes est en effet un point clé qu'il est nécessaire de valider pour minimiser la production de déchets secondaires, la similarité de composition filtre-matrice devant permettre d'assurer l'atteinte de cet objectif. Afin d'apporter des réponses à ces problématiques, ce manuscrit de thèse a été structuré de la manière suivante.

Le premier chapitre présente la gestion des déchets radioactifs en France ainsi que le cas particulier de la gestion de l'iode radioactif gazeux et les enjeux associés. Un état de l'art des différents filtres répertoriés dans la littérature ainsi que des matrices de conditionnement élaborées par voie sèche confinant l'iode est ensuite présenté. Un intérêt particulier est porté sur les matrices potentiellement adaptées au contexte de stockage français. Enfin, la démarche mise en place pour mener à bien ces travaux de thèse ainsi que les objectifs visés sont détaillés.

Le second chapitre répertorie les différentes voies de synthèse développées au cours de cette thèse pour l'élaboration de filtres potentiellement aptes à piéger l'iode gazeux ainsi que les techniques de transformation utilisées pour les convertir en matrice de conditionnement. Le protocole des essais de piégeage d'iode gazeux à partir des filtres obtenus ainsi que les techniques de caractérisations employées sont aussi décrits.

Le troisième chapitre s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de supports solides préhensibles (matériau mécaniquement robuste mais n'ayant pas la capacité de piéger l'iode gazeux) dont la composition est un sous-système chimique des matrices de conditionnement visées, identifiées lors du premier chapitre. Deux types de supports sont ainsi étudiés en parallèle avec, d'un côté, les matériaux phosphatiques, précurseurs d'une matrice vitreuse et les matériaux plombeux, précurseurs d'une matrice d'iodoapatite de type céramique. Dans l'optique d'un piégeage irréversible de l'iode gazeux, la fonctionnalisation de ces supports est aussi présentée et permet d'obtenir des filtres à iode.

Le quatrième chapitre se concentre sur les capacités de piégeage d'iode gazeux des filtres synthétisés lors du chapitre précédent. Un niveau de performance au moins équivalent aux filtres industriels est souhaité (environ 100 mg d'iode piégé par gramme de filtre). Ces tests sont réalisés uniquement en conditions statiques mais la conception et le développement d'un banc de capture expérimental permettant de réaliser des essais en conditions dynamiques seront aussi présentés.

Le cinquième chapitre se concentre sur la conversion directe, en une seule étape, des filtres synthétisés chargés d'iode en matrice de conditionnement. Le cas des filtres phosphatiques est étudié au travers de leur vitrification à basse température afin d'obtenir un verre de phosphate d'argent. Concernant les filtres plombeux, une technique de densification réactive sous charge est employée afin d'obtenir une matrice de conditionnement d'iodoapatite.

Les principaux résultats sont finalement regroupés dans une conclusion générale permettant d'ouvrir la discussion sur les limites de ces travaux ainsi que sur les possibles axes d'amélioration et perspectives.

---

---

# Chapitre 1

---

---

## Gestion des déchets radioactifs en France et spécificités de l'iode 129 : enjeux, solutions envisagées et démarche de la thèse

<b>I. Classification et gestion des déchets radioactifs en France</b> .....	<b>12</b>
1.1. Les déchets nucléaires.....	12
1.2. Gestion des déchets nucléaires en France .....	14
<b>II. Gestion de l'iode radioactif en France : enjeux et solutions envisagées</b> .....	<b>16</b>
2.1. Généralités sur l'iode et isotopes radioactifs générés par les activités anthropiques .....	16
2.2. Gestion de l'iode radioactif en France .....	17
2.3. Contraintes liées à un stockage en couche géologique profonde de l'iode radioactif .....	19
2.4. Conclusion .....	22
<b>III. Etat de l'art des filtres destinés au piégeage d'iode gazeux</b> .....	<b>22</b>
3.1. Filtres à iode à piégeage par physisorption.....	23
3.2. Filtres à iode à piégeage par chimisorption .....	29
3.3. Choix du métal pour un piégeage d'iode par chimisorption .....	35
3.4. Conclusion .....	36
<b>IV. Etat de l'art des matrices de conditionnement élaborées à partir de filtres à iode</b> .....	<b>37</b>
4.1. Les matrices de conditionnement obtenues par traitement direct des filtres sans adjuvantation ..	37
4.2. Les matrices de conditionnement vitreuses .....	40
4.3. Les iodosalinites .....	49
4.4. Les iodoapatites vanado-phosphoplombeuses.....	49
4.5. Conclusion .....	51
<b>V. Démarche de la thèse</b> .....	<b>52</b>

L'objectif de ce chapitre est de présenter de manière générale la gestion des déchets radioactifs en France et, en particulier, celle de l'iode radioactif, déchet d'intérêt de ces travaux. Les différentes problématiques liées à la gestion de cet élément ainsi que les solutions de gestion envisagées seront détaillées. Une présentation des différents filtres solides destinés au piégeage d'iode gazeux et des matrices de conditionnement élaborées par voie sèche confinant l'iode permettra ensuite de dresser un état de l'art des recherches susceptibles de conduire à un mode de gestion pérenne. A partir de cette revue bibliographique, le dernier point se focalisera sur la démarche mise en place dans cette thèse qui vise à répondre au mieux aux différents enjeux liés à la réduction de l'impact environnemental de l'iode radioactif. Cela va de sa capture dans les émissaires gazeux de l'usine de retraitement des combustibles nucléaires usés jusqu'à son conditionnement dans une matrice de conditionnement spécifique destinée à un stockage géologique profond.

## **I. Classification et gestion des déchets radioactifs en France**

### **1.1. Les déchets nucléaires**

#### 1.1.1) Définition des déchets nucléaires

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), des déchets sont considérés comme radioactifs lorsqu'ils « contiennent ou sont contaminés par des radionucléides à des concentrations ou des activités supérieures aux niveaux de libération établis par l'organisme de réglementation » [ADD03].

En France, ces déchets sont produits par 5 secteurs d'activités : l'industrie électronucléaire (60,1 %), la recherche (26,9 %), la défense (8,9 %), les industries non électronucléaires (3,4 %) et le médical (0,7 %). Ce dernier secteur utilise des radio-isotopes pour le diagnostic (par exemple la scintigraphie) ou en fait usage pour de la radiothérapie, ou la théranostique [AND22].

#### 1.1.2) Classification des déchets nucléaires en France

La classification des déchets nucléaires se fait selon deux critères : le niveau d'activité qui est exprimé en  $Bq.g^{-1}$  et la période radioactive<sup>1</sup> (ou temps de demi-vie) des radionucléides présents dans les déchets. En France, six catégories sont ainsi identifiées : les déchets à vie très courte (VTC), les déchets de très faible activité (TFA), les déchets de faible et de moyenne activité à vie courte (FMA-VC), les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL), les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) et les déchets de haute activité (HA). Le Tableau 1.1 résume cette classification.

---

<sup>1</sup> La période radioactive correspond au temps au bout duquel l'activité du radio-isotope a diminué de moitié.

Période radioactive* / Activité**	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)	Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
<b>Très faible activité (TFA)</b> < 100 Bq/g	VTC Gestion par décroissance radioactive	TFA Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
<b>Faible activité (FA)</b> entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g		FMA-VC Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	FA-VL Stockage à faible profondeur à l'étude
<b>Moyenne activité (MA)</b> de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g			MA-VL Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
<b>Haute activité (HA)</b> de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g	Non applicable		HA Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)

\*Période radioactive des éléments radioactifs (radionucléides) contenus dans les déchets

\*\* Niveau d'activité des déchets radioactifs

Tableau 1.1 : Classification et modes de gestion des déchets radioactifs [AND22]

La Figure 1.1 précise la répartition en volume et en niveau de radioactivité de ces différents groupes en 2016.

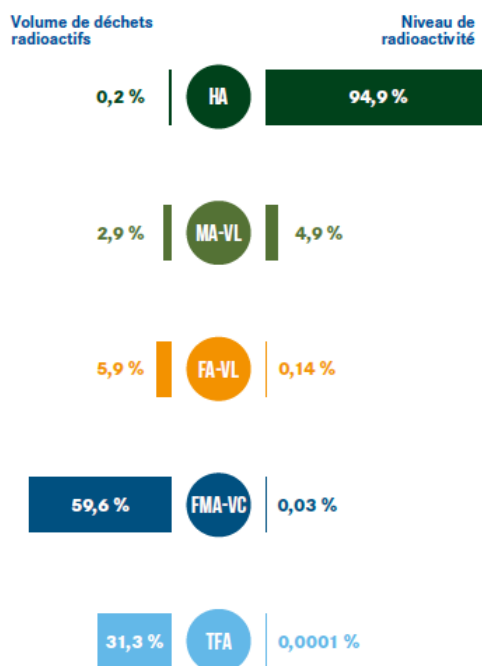


Figure 1.1 : Répartition du volume et du niveau de radioactivité des différents groupes de déchets radioactifs en 2016 [AND22]

Les déchets VTC proviennent principalement du domaine médical. Ils ne représentent qu'une infime partie du pourcentage total des volumes des déchets radioactifs.

Les déchets TFA constituent environ 31 % du volume des déchets radioactifs et 0,0001 % de la radioactivité totale. Leur activité est de l'ordre de la radioactivité de certains milieux naturels comme les sables de Guarapari au Brésil (de l'ordre de 100 Bq.g<sup>-1</sup>). Ils proviennent du démantèlement des installations nucléaires et des industries utilisant des matériaux naturellement radioactifs. Il s'agit principalement de ferraille, de plastique ou de gravats peu contaminés. La France est l'un des rares pays à

ne pas définir de seuil de libération et donc à considérer ces éléments comme des déchets radioactifs et à les gérer puis les stocker de façon spécifique.

Les déchets FMA-VC constituent environ 60 % du volume des déchets radioactifs et 0,03 % de la radioactivité totale. Ils possèdent une activité allant de la centaine au million de  $\text{Bq.g}^{-1}$  avec une période radioactive inférieure à 31 ans. Ce sont des matériaux utilisés pour l'exploitation de l'industrie nucléaire mais aussi pour la maintenance dans les laboratoires de santé ou encore les laboratoires de recherche. Ce groupe contient des déchets tels que des gants, des outils ou des vêtements usagés.

Les déchets FA-VL représentent environ 6 % du volume des déchets radioactifs et 0,14 % de la radioactivité totale. Ces déchets sont faiblement radioactifs (de la dizaine à plusieurs centaines de milliers de  $\text{Bq.g}^{-1}$ ) mais peuvent être actifs pendant plusieurs centaines de milliers d'années. Ils sont constitués des matériaux provenant d'anciens objets radioactifs (montres, détecteurs de fumée ioniques...) ou bien de la déconstruction d'anciennes centrales.

Les déchets MA-VL représentent environ 3 % du volume des déchets radioactifs et 5 % de la radioactivité totale. Ils possèdent une activité allant du million au milliard de  $\text{Bq.g}^{-1}$  avec une période radioactive pouvant atteindre des centaines de milliers d'années. Ils proviennent d'éléments ayant été placés dans des réacteurs nucléaires comme les éléments métalliques qui entourent le combustible ou ceux ayant servis au traitement des effluents liquides.

Les déchets de haute activité représentent moins de 1 % du volume des déchets radioactifs mais quasiment 95 % de la radioactivité totale. Ils ont une activité de plusieurs milliards de  $\text{Bq.g}^{-1}$  et peuvent atteindre une période radioactive de plusieurs centaines de milliers d'années. Certains pays comme la France ou le Japon ont fait le choix de recycler les combustibles usés afin d'y récupérer les matières valorisables à savoir l'uranium et le plutonium. Ceux-ci correspondent à 96 % de la matière d'un combustible usé. Les 4 % restants, composés des actinides mineurs et des produits de fission (aussi nommés déchets ultimes), correspondent aux déchets de haute activité.

## 1.2. Gestion des déchets nucléaires en France

La gestion des déchets nucléaires en France a été confiée à l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) qui, en fonction du type de déchet considéré, exploite différentes installations.

### 1.2.1) Stockage en surface

Les déchets VTC sont entreposés sur leur lieu de production pour une durée maximale de 100 jours. Au-delà de ce délai, ils ne sont plus radioactifs et peuvent être gérés comme des déchets conventionnels.

Les déchets TFA sont envoyés au Centre Industriel de Regroupement d'Entreposage et de Stockage (Cires) dans l'Aube. Selon leur nature, le Cires peut réduire le volume de ces déchets en les compactant à l'aide de presses pour ensuite les placer dans des sacs de grande dimension qui sont stockés dans des alvéoles creusées à quelques mètres de profondeur dans une couche d'argile. Lorsqu'une alvéole est pleine, elle est fermée par une couverture composée de différentes couches.

Les déchets FMA-VC sont envoyés dans le Centre de Stockage de l'Aube (CSA) où ils sont stockés dans des ouvrages en béton armé.

### 1.2.2) Stockage à faible profondeur

Les déchets FA-VL ne possèdent pour le moment aucune filière de gestion à long terme. Leur période radioactive trop élevée les rend incompatibles avec un stockage en surface (temps de surveillance inadapté pour cette structure). Ils sont entreposés sur leurs lieux de production dans l'attente de la définition d'un moyen de stockage adapté. L'ANDRA est en charge de mener des études pour trouver une solution adéquate. La solution envisagée pour le moment est le stockage à faible profondeur. L'idée consiste à placer ces déchets à une vingtaine de mètres de profondeur dans des alvéoles au sein d'une couche d'argile [AND15].

### 1.2.3) Stockage en couche géologique profonde

Les déchets MA-VL et HA n'ont actuellement aucun site de stockage dédié. Ils sont cependant destinés à être stockés en couche géologique profonde du fait de leur période radioactive et de leur activité. Le Centre Industriel de stockage GÉologique (projet Cigéo) permettrait de stocker ces déchets dans des galeries à 500 mètres de profondeur. Le site devrait être implanté entre les départements de la Meuse et de la Haute-Marne. Cette localisation n'est pas anodine car elle a été choisie pour sa couche géologique particulière, le Callovo-Oxfordien (COx). Il s'agit d'une couche sédimentaire qui s'est formée il y a 155 millions d'années et qui est majoritairement composée d'argile. Cette formation possède des pores de petites tailles (0,5 à 100 nm) conférant des propriétés d'imperméabilité à la roche et a également une forte capacité de sorption [ROB08]. La couche géologique du futur site Cigéo représente donc une barrière naturelle vis-à-vis de la migration des radionucléides dont le retour à la biosphère est ainsi retardé. Il est estimé qu'environ 10 000 m<sup>3</sup> de déchets HA pourront y être stockés (~ 56 000 colis) et 73 000 m<sup>3</sup> pour les déchets MA-VL (~ 176 000 colis) [IRS17]. La Figure 1.2 représente une vue artistique en 3D du projet Cigéo.

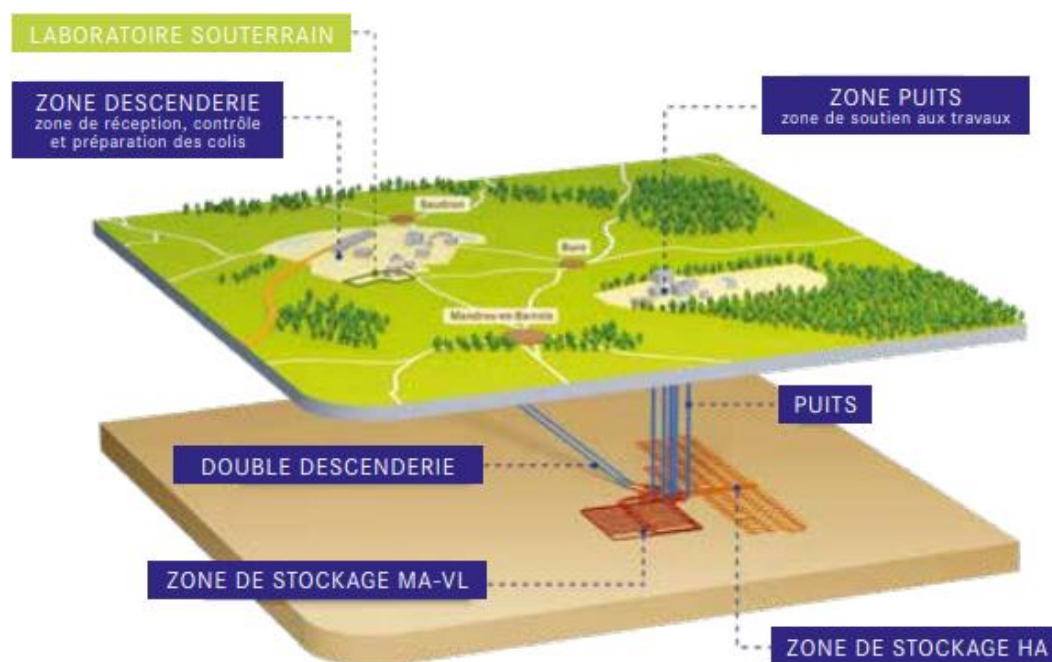


Figure 1.2 : Représentation 3D du projet Cigéo [AND19-a]

## II. Gestion de l'iode radioactif en France : enjeux et solutions envisagées

### 2.1. Généralités sur l'iode et isotopes radioactifs générés par les activités anthropiques

#### 2.1.1) Cycle naturel et caractéristiques physico-chimiques de l'iode

L'iode, élément de numéro atomique 53, appartient à la famille des halogènes. Il possède 37 isotopes (de nombres de masse 108 à 144) qui sont tous radioactifs, à l'exception de l'iode 127 qui est stable et naturellement présent sur Terre. On en trouve dans tous les milieux à savoir les sols, les roches, l'atmosphère, ou bien la mer qui représente pour sa part le plus grand réservoir en iode avec une concentration moyenne d'environ  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  [FUG15] [TSU71] [BAR60]. C'est un élément essentiel pour l'être humain puisqu'il permet à la thyroïde de produire des hormones qui contribuent au développement cellulaire des fœtus mais aussi à la régulation de la température corporelle et au fonctionnement du métabolisme énergétique. En déficit ou en excès, il peut avoir de graves conséquences sur l'organisme [SMY21] [FAR19] [SUN14].

A température ambiante, l'iode se présente sous la forme d'un solide cristallin à forte tension de vapeur. Il peut prendre de nombreux degrés d'oxydation (-I ; 0 ; +I ; +III ; +V ; +VII) et fait partie des éléments à grand rayon atomique (0,22 nm). On peut le trouver sous différentes formes d'oxydes comme IO, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou I<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [TIE12] [LID08].

L'iode présent dans l'environnement suit un « cycle global » entre la mer, l'atmosphère et les sols [FUG15]. Dans les océans, il est principalement sous la forme d'iodure (I<sup>-</sup>) et d'iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Une partie de cet iode se volatilise dans l'atmosphère sous la forme de composés organiques produits par les organismes marins vivants. On y trouve de l'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I) ou de l'iodoéthane (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) mais aussi de l'iode moléculaire (ou diiode) (I<sub>2</sub>) [SAI12]. Par ailleurs, ces composés organiques se photodissocient<sup>2</sup> pour former de l'iode atomique (I). C'est grâce aux précipitations que l'iode retourne dans les sols, où les formes IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup> sont majoritaires.

#### 2.1.2) Flux d'iode radioactif généré

La France a fait le choix de traiter les combustibles nucléaires usés afin d'en récupérer les matières valorisables mais aussi afin de réduire le volume des déchets radioactifs produits. Après leur séjour en piscine pendant plusieurs années afin de diminuer leur température et leur radioactivité, les crayons de combustibles usés sont découpés en tronçons puis dissous dans de l'acide nitrique à chaud. Durant ce processus, le ciel gazeux généré au-dessus du réacteur de dissolution contient des oxydes d'azote mais aussi des produits de fission peu solubles et volatils dans ces conditions comme l'iode. A ce stade, le principal radio-isotope de l'iode est <sup>129</sup>I qui possède une période radioactive de 15,7 millions d'années et une activité de  $6,7 \times 10^6 \text{ Bq.g}^{-1}$  (déchet MA-VL) [IRS01] [IRS02]. La réaction de formation de l'iode gazeux durant ce processus est la suivante [SAK96] :

---

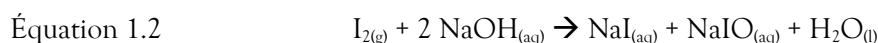
<sup>2</sup> Rupture d'une ou de plusieurs liaisons d'une molécule par un photon.





La forme iodure employée dans cette équation est utilisée pour représenter l'iode qui est souvent considéré comme étant sous forme d'iodure de césium (CsI) dans les combustibles usés.

Aujourd'hui, sur le site de La Hague, l'iode radioactif gazeux généré au cours de la dissolution des combustibles usés est piégé dans une colonne de lavage à la soude afin d'être transformé en iodure de sodium (NaI) et en hypoiodite de sodium (NaIO) (Équation 1.2). Une quantité minoritaire d'iodate de sodium est aussi formée (Équation 1.3) [LAC10] :



A l'issue de la dissolution du combustible, plusieurs étapes de séparation et purification permettent de récupérer l'uranium et le plutonium pour fabriquer de nouveaux combustibles. Pour leur part, les produits de fission et actinides mineurs sont vitrifiés dans un verre borosilicaté. Au cours de ces étapes, une fraction non négligeable d'iode est également retrouvée dans les émissaires gazeux de ces ateliers de l'usine de retraitement (séparation et vitrification).

En France, on estime que pour une année, environ 800 tonnes de combustibles usés sont retraitées ce qui génère environ 234 kg d'iode [CAM20]. Suite à la dissolution des combustibles usés, seul l'isotope 129 à hauteur de 82% et l'isotope 127 à hauteur de 18% restent présents.

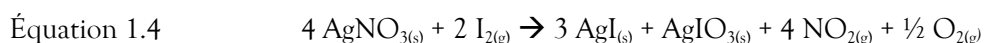
## 2.2. Gestion de l'iode radioactif en France

### 2.2.1) Gestion actuelle de l'iode radioactif

A la suite du piégeage de l'iode par colonne de lavage à la soude, celui-ci est géré par dilution isotopique ce qui se traduit par un rejet en milieu marin. Ce mode de gestion est réglementé par une limite de rejet de 2,6 TBq.an<sup>-1</sup> valable pour l'ensemble du site de retraitement des combustibles nucléaires usés de La Hague [ORA20]. Les rejets des dernières années sont environ deux fois plus faibles que la limite imposée (rejet de 1,26 TBq en 2020, 1,73 TBq en 2019 et 1,31 TBq en 2018).

Bien que la dilution isotopique soit le mode de gestion principal de l'iode au niveau de l'atelier de dissolution (près de 96 % de l'inventaire total en iode est concerné), d'autres modes sont utilisés pour gérer la fraction d'iode résiduel (moins de 4 % de l'inventaire) avant rejet atmosphérique :

- Entre 2 et 3 % de cet iode sont piégés sur des filtres solides. Ces derniers sont des billes d'alumine millimétriques imprégnées de nitrate d'argent. Elles peuvent être chargées à 12 % en masse de nitrate d'argent pour capter jusqu'à 100 mg d'iode par gramme de filtre [CAM20] [VAU11]. L'argent possède une très bonne réactivité vis-à-vis de l'iode gazeux ce qui permet de former de l'iodure d'argent (AgI) et de l'iodate d'argent (AgIO<sub>3</sub>) (en proportion minoritaire) selon l'équation ci-dessous :



Pour l'instant, ces filtres solides, une fois saturés en iode, sont stockés sur le site de La Hague dans l'attente de la définition d'une filière de gestion.

- Moins de 1 % de l'inventaire est finalement rejeté dans l'atmosphère. Cette contribution correspond à l'iode qui n'a pas été capté par les filtres. Comme pour la dilution isotopique en

milieu marin, ce rejet est réglementé. La limite imposée est de 0,018 TBq.an<sup>-1</sup>, valeur largement supérieure aux rejets enregistrés lors de ces dernières années (0,00568 TBq en 2020) [ORA20].

- Compte tenu des incertitudes de certaines mesures, le bilan matière de l'iode au niveau de l'usine (différence entre le flux entrant via les combustibles usés et la somme des rejets et des quantités fixées sur les filtres) fait apparaître que moins de 1 % de l'inventaire serait incorporé dans les verres R7T7 (verres borosilicatés utilisés pour le confinement des déchets de haute activité). Il n'a cependant jamais été réalisé de dosage de l'iode dans le verre réel pour confirmer ou infirmer cette valeur (elle correspondrait à une teneur en iode dans ces verres inférieure à 10 ppm massiques).

Le Tableau 1.2 résume les différents modes de gestion de l'iode provenant du retraitement des combustibles usés.

Mode de gestion	Dilution isotopique	Piégeage sur filtres solides	Rejet atmosphérique	Incorporation dans les verres R7T7
Proportion en iode	96 %	Entre 2 et 3 %	Moins de 1 %	Moins de 1 %

Tableau 1.2: Récapitulatif des modes de gestion de l'iode radioactif issu du retraitement des combustibles usés

### 2.2.2) Gestion par stockage en couche géologique profonde

Le projet Cigéo qui est en cours d'évaluation offre une nouvelle alternative pour la gestion de l'iode radioactif, celle de son stockage. Le passage par un stockage en couche géologique profonde nécessite de pouvoir capter préalablement la totalité de l'inventaire en iode dans les différents ateliers de l'usine de retraitement. Le piégeage de cet iode peut se faire par voie liquide via différents procédés (Mercurex, Iodox, séparation poussée par lavage réducteur ...) [RIL16] [TRE83] ou par piégeage en voie sèche avec l'utilisation de filtres solides. Ces deux modes de piégeage sont adaptés à une séquestration de l'iode à partir d'une forme gazeuse de l'élément qui est la forme dominante qui sera rencontrée dans l'usine de retraitement dans l'hypothèse où une gestion par rejet marin ne serait plus privilégiée.

Afin de minimiser les déchets secondaires qui doivent être traités, les modes de capture en voie sèche sur filtres solides sont parfois perçus comme plus avantageux par rapport aux procédés utilisant des liquides par les industriels. Il a donc été choisi de se focaliser sur ce type de procédé de piégeage.

En raison de leurs grandes surfaces d'échange ( $\geq$  dizaine de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) qui sont un avantage pour un piégeage efficace de l'iode mais qui peuvent favoriser sa dissémination, les filtres ne sont pas adaptés à un stockage en l'état. De plus, leur compatibilité avec le site de stockage peut-être un facteur limitant. Les billes d'alumine utilisées à La Hague afin de piéger l'iode gazeux en sont un bon exemple puisque le potentiel de l'eau souterraine du milieu Callovo-Oxfordien est évalué à - 0,17 V à 25 °C [FRA20] alors que celui du couple AgI/Ag est de - 0,15 V à 25 °C [LID08] [ATK90]. Dans ces conditions, l'instabilité d'AgI lié à la réduction d'Ag<sup>+</sup> en argent métallique provoquerait la formation d'ions iodure qui pourraient se disperser dans l'environnement :  $AgI_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + I_{(aq)}$ . Ainsi, dans l'optique d'un stockage en couche géologique profonde de l'iode radioactif, il est préférable de transformer les filtres piégeant l'iode en matrice de conditionnement qui doit être compatible avec un stockage en profondeur, notamment en terme de comportement à long terme.

## 2.3. Contraintes liées à un stockage en couche géologique profonde de l'iode radioactif

### 2.3.1) Contraintes liées à l'élaboration de la matrice de conditionnement

Quatre contraintes liées à l'élaboration d'une matrice de conditionnement de l'iode doivent être prises en considération.

Il y a tout d'abord sa température d'élaboration. En effet, l'iode est un élément très volatil or, seul un traitement thermique est envisageable pour aboutir à des matrices de conditionnement efficaces telles que celles décrites par la suite (cf. Chapitre 1 - Partie IV). Par exemple, dans le cas de l'iodure d'argent, forme sous laquelle se présente l'iode sur les filtres solides actuellement utilisés à La Hague, il est nécessaire de travailler en dessous de 700 °C puisqu'au-delà, une volatilisation significative de l'iode a lieu [GAR11].

La seconde contrainte concerne la compatibilité entre les matériaux de piégeage de l'iode et la matrice de conditionnement destinée à être stockée en couche géologique profonde. Les filtres employés pour le piégeage d'iode gazeux doivent en effet être chimiquement proche de la matrice de conditionnement visée afin de pouvoir être transformés en un minimum d'étapes, en minimisant l'ajout d'adjuvants.

La troisième contrainte est le taux d'incorporation en iode qui doit être le plus élevé possible afin de minimiser le volume de matrice finale. Un calcul du nombre total de colis nécessaire à la gestion de l'iode pour une année peut être effectué pour un taux d'incorporation de 5 %<sub>mass</sub>, valeur basse rencontrée parmi les matrices de conditionnement potentielles. Les conteneurs standards de déchets vitrifiés pouvant contenir 180 L de verre, ce volume sera utilisé pour l'estimation. En supposant que la matrice de conditionnement a une masse volumique de 2,8 g.cm<sup>-3</sup> (masse volumique d'un verre R7T7), 25 kg d'iode pourraient alors être conditionnés par colis. Sur une année, environ 234 kg d'iode sont générés par l'usine Orano de La Hague ce qui nécessiterait la production de 10 colis. A titre de comparaison, environ 630 colis CSD-V (Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés) sont produits par an pour conditionner l'ensemble des produits de fission et actinides mineurs issus du traitement du combustible usé [AND06]. Au vu du faible nombre de colis estimé pour le conditionnement de l'iode, le taux d'incorporation pourrait finalement ne pas être un paramètre dimensionnant majeur pour le développement de la matrice dès lors que celui-ci est supérieur ou égal à 5 %<sub>mass</sub> et/ou que la masse volumique de cette dernière est supérieure à 2,8 g.cm<sup>-3</sup>.

La dernière contrainte relative à la fabrication de la matrice de conditionnement est la faisabilité à une échelle industrielle du procédé. Cette contrainte englobe en particulier les spécificités d'une mise en œuvre en milieu radioactif (niveau de protection radiologique adapté, manutention et maintenance en boîte à gants ou chaîne blindée ...).

### 2.3.2) Contraintes liées au stockage en profondeur

Deux contraintes principales liées au stockage en profondeur doivent être prises en considération.

La première contrainte est liée à la stabilité thermique de la matrice. Celle-ci doit être stable jusqu'à 90 °C, température maximale estimée au sein des alvéoles du site de stockage Cigéo [AND19-b]. En effet, il est possible que les colis contenant l'iode soient situés à proximité de colis contenant des radionucléides

thermogènes<sup>3</sup> comme par exemple du césium 137 (puissance thermique de  $0,3 \text{ W.g}^{-1}$ ) ou du curium (puissance thermique de  $2,5 \text{ W.g}^{-1}$ ) [CAM03]. A titre de comparaison, l'iode 129 est exclu des radionucléides thermogènes de par sa faible puissance thermique de seulement  $2,1 \times 10^{-7} \text{ W.g}^{-1}$  [LEM13].

La deuxième contrainte concerne la durabilité chimique de la matrice. Elle se réfère à la vitesse de dissolution en milieu aqueux de ses éléments constitutifs. Deux paramètres sont généralement utilisés en France afin de quantifier cette propriété [GOD14] [FOU16] :

- La vitesse initiale d'altération ( $V_0$ ) qui se caractérise par un régime de dissolution congruent<sup>4</sup> gouverné dans le cas d'un verre par l'hydrolyse du réseau vitreux.
- La vitesse résiduelle d'altération ( $V_R$ ) qui représente la vitesse atteinte après qu'une couche passivante protectrice se soit formée en surface du matériau limitant le transport des éléments (elle est alors inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la vitesse initiale d'altération).

La Figure 1.3 schématise les cinétiques d'altération ainsi que les mécanismes prépondérants dans le cas où une matrice vitreuse borosilicatée est altérée en solution aqueuse.

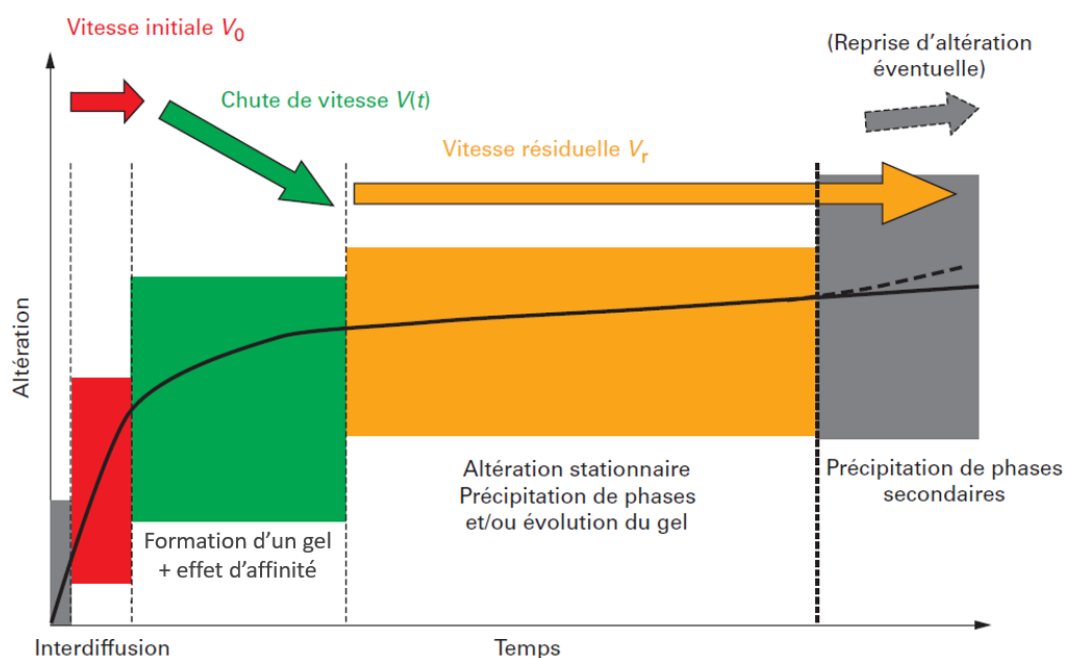


Figure 1.3 : Représentation schématique des cinétiques d'altération et des mécanismes prépondérants lors de l'altération d'une matrice de conditionnement vitreuse en solution aqueuse [GOD14]

Des vitesses d'altération élevées traduisent une solubilisation rapide des radionucléides les moins retenus dans les pellicules d'altération et donc une faible durabilité chimique. Dans la pratique, le terme source de relâchement en iode dépendra également de la surface de matériau exposée aux différents vecteurs de dissémination tels que l'eau. Il faudra donc que la matrice de conditionnement présente une surface d'échange la plus faible possible. Il est à noter que même si ce scénario d'altération a été formalisé pour des colis de déchets vitrifiés de haute activité, il reste valable dans une certaine mesure pour d'autres types de matrices. En effet, selon les conditions d'altération, la plupart des matrices de conditionnement se caractérisent par une phase initiale d'altération avec une vitesse élevée qui va ensuite diminuer dans le

<sup>3</sup> Caractère à produire de la chaleur. Le pouvoir thermogène se quantifie par la puissance thermique (en watt) par gramme d'isotope.

<sup>4</sup> Régime où les éléments constitutifs du matériau sont relâchés en solution avec la même vitesse.

temps au fur et à mesure du développement de freins au transport des éléments (pellicules d'altération ...). On distingue in-fine un régime initial d'altération d'un régime à long terme.

L'iode 129 a une période radioactive de 15,7 millions d'années et est très mobile dans les milieux géologiques [AMA05] [FIG05]. Cette période et cette mobilité en font l'un des principaux contributeurs à la dose à l'exutoire<sup>5</sup> d'un site de stockage comme le projet Cigéo selon les modélisations de l'ANDRA (et ce bien que la couche argileuse du Callovo-Oxfordien soit peu perméable à l'eau). La Figure 1.4 représente la contribution de chaque radionucléide à la dose de rayonnement totale émise à l'exutoire au cours du temps pour des colis CSD-V de verres R7T7<sup>6</sup> dans le cadre d'un scénario dit d'évolution normale. Ces modélisations s'appuient sur la présence supposée d'iode 129 dans les colis de verres R7T7 à une concentration de 10 ppm massiques [AND05].

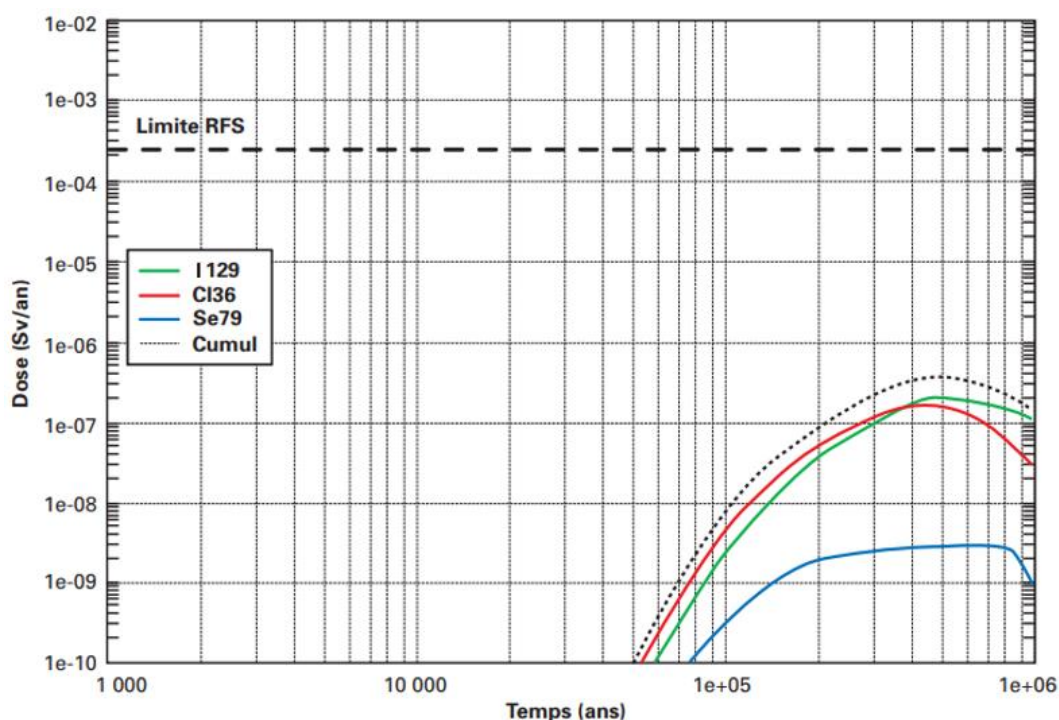


Figure 1.4 : Modélisation de la dose de rayonnement émise à l'exutoire de Saulx au cours du temps pour le projet Cigéo en considérant des colis de verres R7T7 au sein desquels 1% de l'inventaire en iode (i.e. 10 ppm massique) est présent dans la matrice vitreuse [AND05]

Les calculs montrent que l'iode 129 est le principal contributeur de la dose à l'exutoire après 400 000 ans. Le cumul de l'impact des radionucléides (courbe en pointillé noir) reste dans ces conditions très largement inférieur à la limite RFS (Règle Fondamentale de Sûreté) qui est de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ Sv.an}^{-1}$ . Dans l'hypothèse où 100 % de l'inventaire en iode serait présent dans les colis de verres R7T7 sans modifier leurs propriétés de durabilité chimique, la dose maximale à l'exutoire approcherait d'un facteur 10 la limite RFS. Afin de ne pas dépasser cette limite, la matrice de conditionnement doit donc avoir des propriétés de durabilité chimique proches de celles d'un verre R7T7. Dans l'eau pure à 50 °C, son  $V_0$  est d'environ  $3.10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et son  $V_R$  d'environ  $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  [GOD14]. Ces valeurs correspondent à la vitesse de dissolution du verre calculée sur la base du relâchement d'un élément traceur de l'altération (bore dans ce cas), c'est-à-dire

<sup>5</sup> En hydrologie, ce terme est utilisé désigner l'issue (ou l'une des issues) d'un système physique (élémentaire ou complexe) traversé par un fluide en mouvement.

<sup>6</sup> Verres borosilicatés utilisés pour le confinement des déchets de haute activité.

d'un élément non retenu au sein de la pellicule d'altération et ne précipitant pas en solution pour les conditions d'altération visées.

Lorsque la notion de durabilité chimique est discutée, il est important de savoir si la matrice en question est multiphasique ou non. Le cas échant, des différences de propriétés physico-chimiques locales peuvent apparaître et ainsi modifier grandement les vitesses d'altération. Par conséquent, il est important que la matrice de conditionnement visée soit homogène ou, du moins, puisse à minima incorporer l'iode dans une unique phase iodée.

Ainsi, bien que les verres R7T7 industriels ne soient pas une matrice adaptée au conditionnement spécifique de l'iode en raison d'une température d'élaboration trop élevée (qui engendre une volatilisation importante de l'iode) et de la faible solubilité de l'iode au sein de ces verres [ADV08] [DAR99], il permet de poser les bases de la durabilité chimique que devra présenter une future matrice de conditionnement spécifique à l'iode.

## 2.4. Conclusion

L'iode radioactif gazeux issu du retraitement des combustibles nucléaires usés est aujourd'hui, en France, principalement géré par dilution isotopique en milieu marin (environ 96 % de l'inventaire). Ce mode de gestion est toutefois questionné en terme d'acceptation publique et une potentielle diminution des limites des rejets n'est pas à exclure pour les années à venir. Des réflexions autour d'une voie de gestion alternative de l'iode radioactif gazeux ont été menées et ont permis de positionner le stockage en couche géologique profonde comme une voie de gestion alternative pérenne. Cela nécessite néanmoins de pouvoir piéger préalablement l'iode radioactif gazeux dans les ateliers de l'usine de retraitement des combustibles usés. Pour cela, des techniques par voie sèche faisant appel à des filtres solides piégeant l'iode radioactif gazeux peuvent être utilisées. En revanche, ces filtres, une fois chargés d'iode, ne peuvent être stockés en l'état dans le milieu géologique puisque l'iode s'y disséminerait en raison de leurs surfaces d'échange élevées et de la forme adoptée par l'iode dans les filtres actuels. Une étape supplémentaire de transformation de ces filtres chargés d'iode en matrice de conditionnement est donc nécessaire.

Plusieurs contraintes doivent être considérées afin que la potentielle matrice de conditionnement soit adaptée pour cette application. Elle doit notamment avoir une faible température d'élaboration afin de ne pas volatiliser l'iode radioactif et des propriétés de durabilité chimique proches de celles des verres R7T7 pour que la limite RFS d'un futur site de stockage tel que Cigéo ne soit pas dépassée. En outre, une compatibilité entre les filtres ayant servi au piégeage d'iode en voie sèche et le procédé d'élaboration de la matrice de conditionnement sera à rechercher.

## III. Etat de l'art des filtres destinés au piégeage d'iode gazeux

Le confinement de l'iode au sein d'une matrice de conditionnement nécessite de pouvoir le capturer en amont, de façon spécifique, à partir des émissaires gazeux générés lors du retraitement des combustibles nucléaires usés. La capture par voie sèche s'appuie sur l'emploi de filtres solides qui, pour assurer leur rôle, doivent être réactifs vis-à-vis de cet élément (piégeage possible même à de faibles concentrations) et ce sélectivement (la présence d'autres composés ne doit pas altérer l'efficacité des filtres). Enfin, la nature des liaisons entre les sites actifs des filtres et l'iode doit être la plus forte possible afin d'éviter la désorption de

ce dernier. En vue de déterminer quels types de filtres sont les plus adaptés pour cette application, une revue de la littérature sur ce sujet a été conduite et a fait l'objet d'une publication (Annexe 1). Leurs performances, avantages et inconvénients sont discutés ci-après. Le choix des articles retenus s'est basé préférentiellement sur des études à application nucléaire et orientées vers la capture d'iode moléculaire qui est la principale forme d'iode présente dans les émissaires gazeux des usines de retraitement des combustibles usés. Certaines études se sont intéressées au piégeage d'iode organique (simulé par CH<sub>3</sub>I) qui est une forme minoritaire de ces mêmes émissaires. Ces résultats sont aussi présentés.

### 3.1. Filtres à iode à piégeage par physisorption

#### 3.1.1) Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux poreux (taux de porosité > 50 % volumique), constitués d'empilements de feuillets carbonés provenant de différentes sources (bois, charbon ...). Ils sont caractérisés par une large gamme de surface spécifique (300 à 4000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), une grande capacité d'adsorption et une porosité modulable allant du micro (< 2 nm) au macropore (> 50 nm). Généralement, leur répartition porale est polydispense avec de petits pores (« adsorption pores ») reliés à de plus gros pores (« feeder pores ») traversant le matériau. Ces caractéristiques font des charbons actifs des matériaux à fort pouvoir adsorbant. Ils sont utilisés dans des applications diverses comme le traitement des eaux [JJA21] ou en tant qu'électrodes pour batteries [SIM20]. Ce pouvoir adsorbant est aussi exploité pour le piégeage d'iode gazeux aussi bien sous forme organique que moléculaire [RAM13]. Toutefois, ces matériaux sont sensibles à l'humidité puisque les molécules d'eau ont tendance à se positionner sur les sites de capture utilisés pour l'iode (correspondant à la porosité interne) ce qui réduit considérablement leur efficacité en milieu humide [CHU16] [BOE94]. Afin d'assurer un piégeage efficace vis-à-vis de l'iode tout en évitant les effets de compétition avec l'eau, des traitements par de l'hydroxyde de potassium (KOH) sont employés.

#### a) Traitement avec KOH

Les principaux travaux sur les charbons actifs activés par KOH pour la capture d'iode gazeux ont été réalisés par l'équipe de H. Sun de l'université technologique de Lanzhou (Chine), et visent à augmenter significativement la surface spécifique. Un charbon actif commercial a été chauffé à 800 °C durant 2 h sous argon en présence de KOH pour former un filtre à iode [SUN15] :



Ce traitement correspond à une activation chimique<sup>7</sup> avec, au-dessus de 700 °C, une décomposition partielle de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui génère du CO<sub>2</sub> contribuant à la formation de pores. Le filtre obtenu présente une structure homogène sous forme d'agglomérats carbonés de 20 nm interconnectés. Une distribution porale micro (< 2 nm) et mésoporeuse (entre 2 et 50 nm) homogène permet d'atteindre une surface spécifique de 1973 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poral de 1,15 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. L'exposition de ce filtre à de l'iode moléculaire en conditions statiques durant 6 h à 77 °C conduit à un taux de capture 3760 mg d'iode par gramme de filtre (mg.g<sup>-1</sup>). Les caractérisations post-capture indiquent que l'iode se présente sous forme I<sub>2</sub> au sein du filtre. Cela correspond à un piégeage d'iode par physisorption caractérisé par des interactions faibles (Van der Waals) entre l'adsorbant et l'adsorbat [THO15] [BRU83]. D'autres travaux réalisés par la même équipe

---

<sup>7</sup> Traitement en une seule étape où après broyage du précurseur, celui-ci est chauffé (500 à 900 °C) avec un agent chimique (acide phosphorique, chlorure de zinc ...) afin de générer de la porosité.

ont confirmé les taux de capture élevés obtenus pour ce type de filtre activé au KOH avec la mise en évidence du rôle fondamental de la surface spécifique et du volume poral [SUN17] [SUN19]. Dans les mêmes conditions expérimentales de capture que précédemment, des taux de 2620 et 6460  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ont été mesurés pour des filtres ayant respectivement des surfaces spécifiques de 2751 et 3072  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ainsi que des volumes poreux de 1,34 et 1,84  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Bien que ces filtres aient l'avantage de présenter des taux de captures élevés, leur immersion dans un solvant organique provoque le relargage de la totalité de l'iode en lien avec la faiblesse du mode de fixation par physisorption.

#### b) Défauts des charbons actifs

Les charbons actifs ont la particularité de présenter de faibles températures d'auto-inflammation pouvant, dans certains cas, être inférieures à 100 °C [RAM13] [BOW71] [BUE14]. De plus, au contact de certains composés comme les NO<sub>x</sub>, leurs capacités de capture est fortement réduite (du fait de leur faible sélectivité) et des composés à caractère explosif peuvent se former [HUV18]. Par conséquent, l'utilisation de ces filtres dans les ateliers de dissolution des combustibles nucléaires usés est proscrite en raison de températures supérieures à 100 °C et de la présence de NO<sub>x</sub> dans les émissaires gazeux.

#### c) Conclusion sur les charbons actifs

Les filtres à base de charbons actifs traités par du KOH se présentent comme des matériaux à taux de capture élevés (jusqu'à 6460  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) grâce à l'augmentation significative de la surface active. Malgré des taux de capture élevés, les charbons actifs ne semblent néanmoins pas adaptés pour une utilisation en usine de retraitement des combustibles nucléaires usés puisqu'ils présentent de faibles températures d'auto-inflammation et une sensibilité aux NO<sub>x</sub>.

### 3.1.2) Les graphènes

Les graphènes sont des matériaux 2D composés d'une monocouche de carbone à structure hexagonale. Lors de ces 20 dernières années, les recherches réalisées sur ces matériaux ont crû de façon importante en raison de leurs propriétés physiques remarquables. Ils peuvent en effet atteindre une mobilité électronique intrinsèque de l'ordre de  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [BOL08], un module de Young d'une dizaine de TPa [LEE08] ou encore une surface spécifique d'environ 1200  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [XIE13]. De nombreuses applications peuvent être envisagées aussi bien dans le milieu de l'énergie, avec par exemple l'amélioration des performances des batteries lithium-ion [KUM19], que dans le domaine médical avec la possibilité de détecter des tumeurs cancéreuses peu développées [PRI18]. Grâce à leurs surfaces spécifiques élevées, leur structure poreuse modulable et leur stabilité thermique élevée (> 700 °C), ces matériaux s'avèrent intéressants pour le piégeage d'iode gazeux.

#### a) Efficacité de capture d'iode moléculaire

La capture d'iode moléculaire par du graphène est directement liée à la surface spécifique développée. En effet, du graphène brut (sous forme de poudre) avec une surface spécifique de 400  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  présente une capacité de piégeage d'iode de 892  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (test réalisé à 70 °C dans une enceinte fermée contenant des billes d'iode) [SCO15]. Du graphène sous forme d'aérogel (formé via un traitement hydrothermal en autoclave à partir du matériau brut) avec une surface spécifique de 508  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  piège environ 1100  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  dans les mêmes conditions. Le graphène semble donc avoir une capacité de piégeage de l'ordre de 2,2  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ . Ce résultat est confirmé par une autre étude à partir de graphène poreux obtenu par



traitement chimique en solution puis activation chimique par KOH [SUN18]. Ce matériau possédant une surface spécifique de  $1755 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  présente une capacité de  $4110 \text{ mg.g}^{-1}$  dans les mêmes conditions que précédemment mais pour une température de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

b) Stabilité thermique après capture d'iode

Afin d'examiner la stabilité thermique des filtres synthétisés par Scott et al., des tests thermogravimétriques ont été menés à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [SCO15]. Dans le cas du graphène brut, une perte de masse de  $45 \%$  a été mesurée entre  $70$  et  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  correspondant à la quantité totale d'iode préalablement capturée. Pour l'aérogel, une perte de masse totale d'environ  $20 \%$  a été mesurée entre  $50$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette perte provient de l'iode présent en surface et dans les macropores. Entre  $200$  et  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , une perte supplémentaire de  $10 \%$  est mesurée due à la volatilisation d'iode présent dans les mésopores. Par ailleurs, des analyses par Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) indiquent que l'iode se présente sous forme  $\text{I}_2$  dans la structure, traduisant un phénomène de capture par physisorption. D'après les auteurs, les filtres à base de graphènes chargés en iode sont thermiquement stables à condition de favoriser une porosité à base de mésopores sans quoi, une grande partie voire la totalité de l'iode se volatilise pour des températures inférieures à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une telle microstructure semble cependant complexe à réaliser et la stabilité thermique résultante reste modeste. Cet état de fait montre les limites du piégeage de l'iode par physisorption.

c) Conclusion sur les graphènes

De manière similaire aux charbons actifs, les graphènes sont capables de piéger l'iode à des teneurs élevées (jusqu'à  $4110 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Cependant, la totalité s'adsorbe par physisorption ce qui peut être rédhibitoire pour la rétention de l'iode lors d'une élévation de température. En effet, à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , la quasi-totalité de l'iode capté en amont est désorbée. Ces filtres restent peu documentés pour des applications dans le domaine nucléaire d'où l'absence de données concernant la capture d'iode dans des milieux complexes (milieu humide ou en présence d'autres gaz tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , ou encore  $\text{NO}_2$ ). Dans la perspective d'une transformation ultérieure en matrice de conditionnement pour laquelle des traitements thermiques seraient nécessaires, leur utilisation semble difficilement envisageable.

### 3.1.3) Les Metal-organic frameworks (MOFs)

Les metal-organic frameworks (MOFs) sont des matériaux cristallins hybrides organique-inorganique. Ils sont constitués de clusters et/ou d'ions métalliques reliés entre eux par des ligands organiques, l'ensemble formant des réseaux organisés. Ils peuvent être de plusieurs dimensions (1D, 2D ou 3D) et leurs surfaces spécifiques peuvent être très élevées (jusqu'à  $10^4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ce sont des réseaux coordonnés contenant des cavités et des pores de tailles modulables leur permettant d'accepter sélectivement des composés hôtes dans leurs structures, d'où leur intérêt pour la capture et le stockage de gaz [FAN21] [LI19]. Leurs structures versatiles leur permettent de plus d'être utilisés dans de multiples domaines comme en médecine pour l'administration de médicaments [LAW21] ou en catalyse [DHA18].

a) Efficacité de capture d'iode gazeux des ZIF-8 et HKUST-1

La littérature recense de nombreux MOFs pour le piégeage d'iode gazeux mais les ZIF-8 (Zeolite imidazolate frameworks) et les HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) (aussi nommés Cu-BTC) restent les plus étudiés. Les ZIF-8 sont constitués d'atomes de zinc en coordinance tétraédrique lié à des ligands organiques imidazole ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$ ). Les HKUST-1 possèdent quant à eux des

atomes de cuivre en coordinance octaédrique lié à des ligands d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique ( $C_9H_6O_6$ ). Les cations métalliques présents dans ces MOFs peuvent toutefois être substitués par d'autres éléments comme du cobalt ou du fer.

Les travaux de Sava et al. ont montré qu'il était possible de piéger jusqu'à  $1250 \text{ mg.g}^{-1}$  d'iode avec des ZIF-8 lorsque ces derniers sont enfermés dans une enceinte étanche contenant des billes d'iode à  $77 \text{ °C}$  [SAV11-a]. Ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux pour des conditions de capture identiques (taux de capture d'environ  $1200 \text{ mg.g}^{-1}$ ) [SAV17] [CHA11]. Le taux de capture de ces filtres peut par ailleurs être augmenté en modifiant leur composition et leur structure. Les travaux de Wang et al. en sont un bon exemple puisqu'ils ont développé des ZIF-8 à structure 2D (structure en feuillets) à l'aide de glycérol ayant la capacité de piéger  $2000 \text{ mg.g}^{-1}$  de  $I_2$  (test en conditions statiques à  $80 \text{ °C}$  durant 10 h) [WAN22]. Une autre étude démontre la possibilité d'atteindre  $4540 \text{ mg.g}^{-1}$  pour des ZIF-8 dopés par de l'azote pour lesquels la porosité interne a été augmentée [MIE21] (surface spécifique de  $1938 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et volume poral de  $1,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  contre environ  $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $0,57 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour des ZIF-8 classiques [LEE15]).

Les MOFs se présentent sous forme de poudre et leur utilisation peut être problématique à une échelle industrielle pour certains types d'application comme l'utilisation en lits fixes notamment en raison des pertes de charge liées à cette forme<sup>8</sup>. L'utilisation de filtres préhensibles est alors privilégiée pour éviter ce type de problème. Yu et al. ont synthétisé des matériaux hybrides solides se présentant sous forme de billes à base de ZIF-8 et de polyacrylonitrile [YU21]. Ces filtres, après piégeage d'iode à  $75 \text{ °C}$  durant 8 h, révèlent un taux de capture de  $4150 \text{ mg.g}^{-1}$  contre  $2340 \text{ mg.g}^{-1}$  pour les ZIF-8 classiques. D'après les auteurs, la synergie ZIF-8 + polymère permet une meilleure « propagation » de l'iode à l'intérieur des filtres en comparaison des ZIF-8 sous forme de poudre d'où un taux de capture plus élevé. Malgré tout, les analyses post-capture de ces billes indiquent que l'iode reste piégé sous forme  $I_2$  (physisorption) et qu'il est relargué dès  $150 \text{ °C}$ . Cette problématique de préhensibilité a aussi été étudiée par Tang et al. en créant une membrane mixte ZIF-8/polyethersulfone [TAN20-a]. Après piégeage d'iode durant 8 h (température non spécifiée), un taux de capture de  $1387 \text{ mg.g}^{-1}$  est obtenu contre  $876 \text{ mg.g}^{-1}$  pour des ZIF-8 sous forme de poudre.

Des filtres sphériques millimétriques préhensibles composés de HKUST-1 et de polymères ont aussi été développés [ZHA19] [VAL18]. Après exposition à de l'iode moléculaire en conditions statiques à  $75 \text{ °C}$ , ces filtres peuvent atteindre un taux de capture de  $639 \text{ mg.g}^{-1}$  là où la poudre de HKUST-1 peut atteindre  $377 \text{ mg.g}^{-1}$ . L'immersion de ces filtres hybrides chargés d'iode dans de l'éthanol provoque la désorption de cet élément qui, comme pour les ZIF-8, est piégé par physisorption.

#### b) Autres MOFs pour le piégeage d'iode gazeux

Même s'il a été choisi d'aborder le cas des MOFs au travers des ZIF-8 et HKUST-1 qui apparaissent comme les plus documentés, l'examen de la littérature permet en réalité de recenser plus d'une cinquantaine de filtres à base de MOFs destinés au piégeage d'iode gazeux (UiO-66, MIL-101, Nu-1000, MIL-53 ...) [ZHA22] [XIE19] [HUV18]. Ces filtres présentent plusieurs points communs avec les ZIF-8 et les HKUST-1 comme des surfaces spécifiques supérieures à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , des taux de capture en iode dépassant les  $1000 \text{ mg.g}^{-1}$  et un piégeage de l'iode par physisorption. Ces MOFs sont généralement utilisés en tant

---

<sup>8</sup> Chute de pression d'un gaz due aux frottements contre différentes surfaces (gaine, échantillon ...).

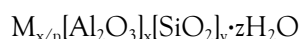
que filtres réutilisables pour le piégeage d'iode gazeux (captage temporaire ou tampon [WAN18] [SMA19] [JIA18]).

c) Conclusion sur les MOFs

Les MOFs représentent une catégorie de matériau très vaste et un certain nombre d'entre eux ont été étudiés pour le piégeage d'iode gazeux. Certains, comme les ZIF-8, peuvent piéger l'iode moléculaire à des teneurs élevées ( $> 4000 \text{ mg.g}^{-1}$ ). De même que pour les autres MOFs existants, l'iode est piégé au sein des filtres sous forme  $\text{I}_2$  ce qui relève d'une capture par physisorption. Dans certains cas, cela peut être perçu comme un avantage de par la possibilité de pouvoir réutiliser ces filtres après désorption de l'iode (par élévation en température ou immersion dans un solvant organique). En revanche, ils ne peuvent pas se prêter à une transformation directe en matrice de conditionnement par traitement thermique.

3.1.4) Les zéolithes « all-silica »

Les zéolithes sont des matériaux cristallisés microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates à structure tridimensionnelle [ROU99]. Elles sont constituées de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$  reliés entre eux par des oxygènes pontants. Des molécules d'eau et différents cations peuvent être présents dans la structure ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...), ceci afin d'assurer l'électroneutralité. La formule générale d'une zéolithe peut s'écrire comme :



avec M un cation quelconque de valence n.

Les différents contre-ions présents au sein des cavités sont mobiles dans la structure et peuvent être échangés. Les zéolithes sont des matériaux couramment utilisés dans plusieurs applications comme la catalyse [CEJ20], le stockage d'énergie [FEN21] ou encore le traitement de l'eau [RAD21]. La structure cristalline, le ratio Si/Al et les contre-ions présents dans les zéolithes influent directement leurs capacités d'échange avec les composés auxquels elles sont exposées. Leur porosité ainsi que la taille de leurs cavités permettent d'intégrer de nombreux composés différents, aussi bien des molécules neutres que des ions chargés (par échange d'ions). Pour cette raison, elles ont été considérées comme media de capture potentiel pour l'iode gazeux.

Les zéolithes « all silica » développées par l'équipe de Pham et al. sont des gels de silice cristallisés composés uniquement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ce qui se traduit par un rapport Si/Al convergeant vers l'infini [PHA16]. Pour évaluer les performances de ces filtres, des tests de capture de  $\text{I}_2$  en conditions dynamiques à température ambiante ont été menés sous différentes atmosphères : air sec, air humide et en conditions représentatives des ateliers de dissolution (vapeurs de  $\text{I}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  en plus de ses produits de décomposition et Ar). Leurs résultats sont résumés en Figure 1.5.

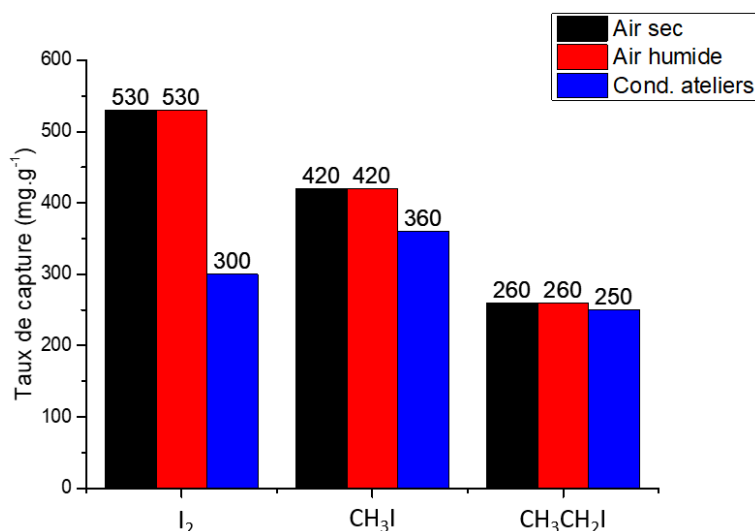


Figure 1.5 : Taux de capture en iode des zéolithes « all-silica » sous différentes atmosphères [PHA16]

Sous air sec et humide, les taux de capture en I<sub>2</sub> valent 530 mg.g<sup>-1</sup> et dans le cas des conditions d'ateliers 300 mg.g<sup>-1</sup>. Pour ces dernières conditions, les performances de ces filtres chutent de 43 %. Aucune explication quant à cette diminution n'est donnée par les auteurs. Il peut néanmoins être supposé des effets de compétition entre l'iode et d'autres composés ou encore une modification structurale des filtres dans les conditions d'utilisation testées (i.e. modification de l'accessibilité aux sites de capture).

La capture de composés iodés organiques (CH<sub>3</sub>I et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I) a aussi été testée dans les mêmes conditions expérimentales. Pour CH<sub>3</sub>I, les capacités varient de 420 (air sec et humide) à 360 mg.g<sup>-1</sup> (conditions d'ateliers) et pour CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I, elles varient de 260 (air sec et humide) à 250 mg.g<sup>-1</sup> (conditions d'ateliers). Les mêmes tendances que pour la capture de I<sub>2</sub> sont donc conservées. Des tests thermogravimétriques sous atmosphère d'azote ont mis en évidence une propension à la désorption de l'iode. En dessous de 50 °C, aucune désorption ne se produit. Aux alentours de 125 °C, environ la moitié de l'iode préalablement capturé se désorbe et à 175 °C, la totalité est désorbée. Ces résultats démontrent que l'iode est faiblement lié à la structure, ce qui est compatible avec un mode de fixation par physisorption.

### 3.1.5) Conclusion sur les filtres à iode à piégeage par physisorption

Les principaux filtres piégeant l'iode gazeux par physisorption sont les charbons actifs, les graphènes, les MOFs et les zéolithes. Tous présentent des taux de capture en iode importants avec un maximum atteint expérimentalement pour les charbons actifs à 6460 mg.g<sup>-1</sup>. En revanche, l'iode reste peu lié aux filtres. En effet, une faible élévation en température (100 - 200 °C) provoque la désorption partielle voire totale de l'iode. L'évaluation des efficacités de ces filtres, quelle que soit leur nature (charbons actifs, MOFs ...), en présence de contaminants n'a pas été investiguée. De manière générale, ces filtres se caractérisent par une faible stabilité thermique dû à la physisorption induisant la volatilisation de l'iode à basse température. Ce point serait par ailleurs problématique dans l'optique d'une transformation de ces filtres en matrice de conditionnement par traitement thermique.

## 3.2. Filtrés à iode à piégeage par chimisorption

### 3.2.1) Les zéolithes

#### a) Les zéolithes LTA

Parmi les différentes zéolithes utilisées pour la capture d'iode, on trouve les zéolithes LTA nommées « Linde type A » (ou zéolithes A) [DRI16]. De toutes les zéolithes qui seront discutées, celles-ci possèdent le ratio Si/Al le plus faible avec une valeur de 1. Dans une étude réalisée par Bash et al., des zéolithes A dopées avec différents alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ ) ont été examinées pour la capture d'iode moléculaire [BAS07]. En fonction du cation utilisé, il a été possible de piéger respectivement 530, 220, 140, 100 et 30  $\text{mg.g}^{-1}$  d'iode en plaçant ces zéolithes dans une enceinte fermée contenant des billes d'iode à 110 °C durant 3 jours. Les auteurs supposent que la taille des cations est à l'origine de ces différences. En incorporant un cation plus volumineux, la taille des cavités diminue réduisant ainsi l'accessibilité à l'iode. Des analyses par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) ont permis de révéler un piégeage d'iode par physisorption en présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , un piégeage concomitant par physisorption et chimisorption en présence de  $\text{K}^+$  (formation de KI) et un piégeage par chimisorption en présence de  $\text{Rb}^+$  (formation de RbI). Les auteurs n'ont pas pu établir de conclusion pour  $\text{Cs}^+$  étant donné la faible quantité d'iode piégé dans ce cas.

#### b) Les faujasites à l'argent

Les faujasites, lorsqu'elles sont échangées avec  $\text{Ag}^+$ , peuvent être utilisées en tant que filtre pour la capture d'iode gazeux. Choi et al. ont étudié des faujasites substituées à l'argent à différentes teneurs (0, 10, 20 et 30 %<sub>mass</sub>) pour la capture d'iode organique [CHO01]. Leurs essais ont été réalisés dans un four à température contrôlée balayé par un mélange de gaz  $\text{CH}_3\text{I}/\text{N}_2$  dans de l'air (4  $\text{L.min}^{-1}$  sous 1 bar). Pour les quatre teneurs en argent testées, les performances de capture à 100 °C révèlent des taux de capture en iode respectifs d'environ 110, 180, 220 et 250  $\text{mg.g}^{-1}$  (Tableau 1.3)

	% <sub>mass</sub> en argent des faujasites			
	0	10	20	30
Diamètre poral moyen (Å)	24,5	24,4	23,4	23,6
Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$7,99.10^2$	$7,95.10^2$	$7,20.10^2$	$6,99.10^2$
Volume poral des micropores ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )	$2,37.10^{-4}$	$2,05.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,83.10^{-4}$
Taux de capture à 100 °C ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	110	180	220	250
Taux de capture à 400 °C ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	40	130	170	190

Tableau 1.3 : Caractéristiques physiques et taux de capture en iode à 100 °C des faujasites en fonction du pourcentage massique en argent [CHO01]

On peut constater une augmentation de la capacité de capture en fonction de la teneur en argent qui s'explique par l'augmentation de la quantité de sites actifs disponibles pour l'iode. Par ailleurs, les auteurs indiquent la formation du composé AgI (sauf pour la faujasite à 0 %<sub>mass</sub> d'argent) qui est caractéristique d'un phénomène de chimisorption. Lors d'une augmentation de la température (175, 235 et 400 °C), les taux de capture diminuent de façon quasi linéaire. Les teneurs en iode mesurées à 400 °C sont d'environ 40, 130, 170 et 190  $\text{mg.g}^{-1}$  pour 0, 10, 20, 30 %<sub>mass</sub> d'argent respectivement.

c) Les mordénites au bismuth

Les mordénites sont des zéolithes possédant un ratio Si/Al supérieur ou égal à 5. Le département de chimie et biologie de l'Université du Missouri a développé des mordénites imprégnées au bismuth à différentes proportions massiques (0, 1, 5, 10 et 15 %<sub>mass</sub>) pour le piégeage d'iode [ALM20]. Le choix de cet élément s'appuie sur la capacité du bismuth à pouvoir former des composés iodés tels que BiOI ou BiI<sub>3</sub> [HAN19] [YAN15] [CHO15-a]. Les analyses post-capture des filtres chargés d'iode (conditions statiques à 200 °C) indiquent une évolution croissante de l'iode piégé jusqu'à 5 %<sub>mass</sub> de bismuth (210, 350 et 538 mg.g<sup>-1</sup> pour 0, 1, et 5 %<sub>mass</sub> de bismuth respectivement) puis une décroissance pour 10 et 15 %<sub>mass</sub> de bismuth (450 et 415 mg.g<sup>-1</sup> respectivement). Une teneur en bismuth de 5 %<sub>mass</sub> correspond donc à la capacité maximale de ces filtres. Aucune explication face à ce changement de comportement n'est proposée par les auteurs.

L'analyse thermogravimétrique des filtres à 5 %<sub>mass</sub> de bismuth chargés d'iode indique une perte de masse d'environ 43 % à 200 °C qui semble correspondre à de la désorption d'iode physisorbé. Les analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ne permettent pas de confirmer la formation de composés tels que BiOI ou BiI<sub>3</sub>. De plus, les résultats obtenus par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) indiquent des pics attribués à de l'iode moléculaire et non à des iodures de bismuth. Enfin, l'immersion de ces filtres dans de l'eau déionisée pendant 24 h révèle une perte en iode de 36 %, valeur proche de la proportion d'iode physisorbé.

d) Les mordénites à l'argent

Dès les années 80, le Pacific Northwest National Laboratory s'est intéressé aux mordénites à l'argent [SCH83]. A l'aide d'un banc de capture où de l'iode organique était mélangé à de l'air, l'efficacité de ces filtres en fonction de plusieurs paramètres comme la température (86 à 200 °C), le débit du mélange de gaz (3,75 à 15 ml.min<sup>-1</sup>) ou encore la présence de NO et NO<sub>2</sub> a été étudiée. Leurs résultats indiquent que la capacité maximale de capture des filtres évolue de façon proportionnelle à la température et est inversement proportionnelle au débit du gaz et à la quantité de NOx. Dans les conditions optimales (200 °C, débit du gaz de 3,75 m.min<sup>-1</sup>, sans NOx), il a été possible de piéger 217 mg.g<sup>-1</sup> d'iode. Les raisons pour lesquelles ces paramètres influent sur le taux de capture ne sont pas précisées par les auteurs. Toutefois, l'augmentation du débit du gaz conduit automatiquement à une diminution du temps de contact entre l'iode et les sites actifs ce qui pourrait expliquer la décroissance observée en fonction de ce paramètre. En revanche, pour la température, il est plus difficile d'émettre une hypothèse et ce, d'autant plus que les travaux de Choi et al. sur les faujasites à l'argent indiquent un effet inverse de la température sur le taux de capture [CHO01].

L'impact de contaminants sur ces filtres a été étudié de façon théorique par Chibani et al. via le calcul des énergies d'interaction entre ces filtres et différents gaz (H<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>3</sub>I et I<sub>2</sub>) à l'aide de la méthode « density functional theory » (DFT) [CHI16]. Différents ratios Si/Al ont été investigués (5, 11, 23 et 47), ratio modulant en réalité la quantité d'argent dans la structure étant donné que la substitution Si → Al nécessite l'ajout d'un compensateur de charge (Ag<sup>+</sup>) pour conserver l'électroneutralité. D'après leurs résultats, plus la teneur en argent augmente (diminution de Si/Al), plus les interactions avec I<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I sont fortes contrairement à CO et H<sub>2</sub>O. Ces résultats sont partagés avec Jabraoui et al. où I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I et différents hydrocarbures ont été considérés [JAB19]. Il est toutefois important de prendre du recul sur ces travaux théoriques qui ont été réalisés à 0 K pour des systèmes idéaux. Ainsi, des résultats expérimentaux pourraient partiellement différer de ces conclusions.

Certains travaux montrent une sensibilité de ces filtres aux conditions d'entreposage avant utilisation avec une diminution des capacités de capture en fonction du temps, de l'humidité relative, voire de la présence de NOx [JUB12] [PAT14-a]. Le phénomène à l'origine de ce vieillissement reste en revanche mal compris à l'heure actuelle.

e) Conclusion sur les zéolithes

Qu'il s'agisse du piégeage de I<sub>2</sub> ou de CH<sub>3</sub>I, aussi bien en conditions statiques que dynamiques, les zéolithes s'avèrent efficaces puisque les taux de capture des différents filtres se situent principalement entre 150 et 550 mg.g<sup>-1</sup>. En présence de certains cations (zéolithes LTA avec Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> ainsi que les mordénites au bismuth), l'iode est principalement piégé par physisorption ce qui justifie la faible rétention de ce dernier lors d'une élévation en température. Les filtres correspondants ne sont donc pas adaptés pour être transformés en matrice de conditionnement par traitement thermique. En revanche, en présence de Rb<sup>+</sup> (zéolithes LTA avec Rb<sup>+</sup>) et de Ag<sup>+</sup> (faujasites et mordénites à l'argent), l'iode est piégé par chimisorption. Bien qu'aucun test de désorption n'a été réalisé sur ces filtres, certains essais de piégeage ont été réalisés à plus de 150 °C et se sont avérés concluants (≥ 130 mg.g<sup>-1</sup>). Une attention particulière doit néanmoins être portée à l'éventuelle présence d'espèces compétitrices comme les NOx qui s'est révélée être délétère dans le cas des mordénites à l'argent.

3.2.2) Les aérogels de silice à l'argent

Les aérogels sont des matériaux semi-rigides très poreux et constitués à plus de 90 % d'air. Ils sont élaborés à partir de gels, par substitution du liquide qu'ils contiennent par du gaz. Ils possèdent une grande surface spécifique (pouvant dépasser les 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et peuvent être créés à partir de différents composés comme la silice, le carbone ou des oxydes métalliques. Les aérogels à base de silice sont les plus courants. Ils possèdent de faibles masses volumiques (0,03 - 0,2 g.cm<sup>-3</sup>) et des taux de porosité pouvant atteindre 99 %. Ils peuvent être utilisés comme isolants thermiques [LI21], pour le traitement de l'eau [GAN21] ou encore pour stocker de l'énergie [HOO20].

a) Les aérogels de silice greffés par des groupements thiol puis fonctionnalisés à l'argent

Les aérogels à l'argent présentés ici ont été synthétisés par greffage d'aérogels commerciaux à base de silice par des groupements thiol [MAT11]. Ces groupements ont ensuite été fonctionnalisés par de l'argent métallique grâce à une imprégnation dans du nitrate d'argent pour ensuite être réduit par du H<sub>2</sub>. Ce filtre a pu être testé en conditions dynamiques à 150 °C pour la capture de I<sub>2</sub> en présence d'air humide sur une durée de 11 jours [STR11]. Une capacité de capture d'environ 480 mg.g<sup>-1</sup> a été obtenue et la quasi-totalité de l'iode est piégé par chimisorption en formant AgI (moins de 10 mg.g<sup>-1</sup> piégé par physisorption). D'autres études ont abouti à des taux de capture plus faibles avec environ 370 mg.g<sup>-1</sup> d'iode piégé pour les mêmes conditions expérimentales [SHE22] [CHO21]. Cette variabilité n'a cependant pas été expliquée par les auteurs. Elle pourrait trouver son origine dans des taux de fonctionnalisation différents. La capture d'iode organique a aussi été étudiée pour ce type de filtre. D'après les résultats de Tang et al., il est possible de piéger 147 mg.g<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>I par chimisorption à 150 °C au bout de 12 jours [TAN20-b]. Pour leur part, Bruffey et Jubin ont réussi à piéger 250 mg.g<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>I [BRU19] à 150 °C durant 25 jours.

Tout comme pour les mordénites à l'argent, certaines études montrent une sensibilité de ces filtres au vieillissement avec une diminution des capacités de capture en fonction du temps, de l'humidité relative, voire de la présence de NOx [CHO21]. Le phénomène à l'origine de ce vieillissement correspond à une

oxydation des groupements thiol suivi d'une réaction avec l'argent métallique pour former un mélange  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{S}$  [SHE22]. Après exposition à des vapeurs d'iode, il existe également une certaine réversibilité de la capture avec un relargage dont l'intensité dépend du type d'atmosphère [PAT14-b] [BRU15]. Ce relargage est directement lié à la dégradation des filtres.

b) Les aérogels aluminosilicatés imprégnés à l'argent

Afin de s'affranchir de l'étape de greffage par des groupements thiol et pour améliorer la stabilité de ces aérogels durant la phase d'entreposage avant utilisation, Riley et al. ont développé d'autres aérogels avec deux compositions distinctes :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaAlSiO}_4$  [RIL17]. Dans le premier cas ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), l'absence de fonction thiol rend l'imprégnation par  $\text{AgNO}_3$  peu efficace. Cela implique que peu de sites actifs à l'argent sont présents en surface ce qui limite la capture d'iode. Pour le deuxième cas ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), une imprégnation par  $\text{AgNO}_3$  en l'absence de fonction thiol est possible puisque les ions  $\text{Ag}^+$  peuvent substituer partiellement les ions  $\text{Na}^+$  par un phénomène d'échange cationique. Les résultats des tests de capture menés dans une enceinte fermée et saturée en iode à 150 °C donnent un taux de capture de 517  $\text{mg.g}^{-1}$ . Enfin, les auteurs ont comparé les efficacités obtenues selon la spéciation de l'argent, cationique ou métallique. Dans le second cas, un taux de capture de 550  $\text{mg.g}^{-1}$  est mesuré. Les auteurs n'expliquent pas cette différence dont l'origine pourrait être multifactorielle (variabilité du taux de fonctionnalisation, nature des interactions vapeur d'iode/argent différentes selon la forme d'argent impliquée ...). Comparativement aux filtres comportant des groupements thiol, les propriétés de vieillissement des filtres  $\text{NaAlSiO}_4$  n'ont pour le moment pas été étudiées.

c) Conclusion sur les aérogels de silice à l'argent

Les aérogels de silice à l'argent greffés avec des groupements thiol s'avèrent efficaces pour le piégeage d'iode gazeux aussi bien sous forme moléculaire que sous forme organique (taux de capture de 480 et 147  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour des essais réalisés en conditions dynamiques). De plus, l'argent présent au sein de ces filtres permet de piéger l'iode en quasi-totalité par chimisorption en formant  $\text{AgI}$ . Leur efficacité de capture est néanmoins sensible aux conditions d'entreposage avant piégeage d'iode car les groupements thiol ont tendance à s'oxyder et à former  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ag}_2\text{S}$  après réaction avec l'argent métallique. On notera également que la capacité de rétention de l'iode piégé lors d'une élévation en température n'a jamais été investiguée. Par ailleurs, des tests de vieillissement de ces filtres après piégeage d'iode révèlent que ce dernier peut être remobilisé (jusqu'à 43 %) selon le type d'atmosphère. Des travaux sont en cours pour essayer de s'affranchir de la présence des groupements thiol et améliorer la stabilité de ces filtres.

3.2.3) Les billes de silice et d'alumine fonctionnalisées à l'argent

Les filtres à base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ) imprégnés avec du nitrate d'argent font partie des premiers matériaux à avoir été développés dans le but de piéger l'iode gazeux [HAE07]. Ces filtres sont aujourd'hui couramment utilisés à l'échelle industrielle en France ou encore au Japon dans les usines de retraitement des combustibles nucléaires usés. Ces filtres imprégnés de nitrate d'argent réagissent avec les vapeurs d'iode par chimisorption en formant de l'iodure et de l'iodate d'argent ( $\text{AgI}$  et  $\text{AgIO}_3$  respectivement).

a) Les billes de silice à l'argent

Les filtres solides à base de silice imprégnés au nitrate d'argent ont été développés en Allemagne dans les années 70 pour être initialement utilisés dans l'usine de retraitement de Karlsruhe (WAK) (arrêt en 1992)



suite à une réglementation limitant les rejets en iode dans l'atmosphère [HER96]. Ces filtres commercialisés sous l'appellation AC-6120 se présentent sous la forme de billes de 1 à 2 mm de diamètre et se caractérisent par une surface spécifique allant de 65 à 110 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, une distribution porale entre 20 et 40 nm et une teneur maximale en argent de 12 %<sub>mass</sub> [HAE07]. Ils présentent des efficacités (définies par  $(1-(C/C_0)) \times 100$  où C et C<sub>0</sub> sont les concentrations en iode en amont et aval des filtres respectivement) supérieures à 99 % à l'échelle du laboratoire pour des tests réalisés sur des lits de capture en présence de I<sub>2</sub> mélangé à de l'air contenant du NO<sub>2</sub> (1 à 5 %) [WIL77]. En présence d'un très fort taux d'humidité, l'efficacité chute drastiquement passant de plus de 99 % (70 % d'humidité relative) à 27 % (100 % d'humidité). Ces filtres restent néanmoins très performants et on fait leurs preuves en conditions réelles, notamment au sein de l'usine WAK puisqu'ils ont permis la purification des circuits de ventilation avec une efficacité minimale de 90 % [HER96].

b) Les billes d'alumine à l'argent

Les filtres en alumine imprégnés au nitrate d'argent ont été élaborés par le Japon pour l'usine de retraitement de Tokai (arrêt en 2014) dans les années 80 [HAE07]. Ces filtres, sous forme de particules sphériques d'environ 2 mm de diamètre, sont capables d'incorporer jusqu'à 24 %<sub>mass</sub> d'argent et possèdent des propriétés physiques similaires aux billes de silice à l'argent. Les expériences à l'échelle du laboratoire ont prouvé qu'à 150 °C, pour des conditions dynamiques avec un flux d'air contenant CH<sub>3</sub>I, il était possible de capturer jusqu'à 100 mg.g<sup>-1</sup> d'iode pour des filtres contenant 10 %<sub>mass</sub> d'argent et 230 mg.g<sup>-1</sup> d'iode dans le cas d'une teneur en argent de 24 %<sub>mass</sub> [FUK96]. Les effets des NO<sub>x</sub> sur ces filtres ont aussi été investigués. L'ajout de NO<sub>2</sub> à hauteur de 1,5 % volumique dans le mélange gazeux ne provoque pas d'effet notable sur leur efficacité. Contrairement aux billes de silice à l'argent, le taux d'humidité n'est pas un facteur aussi limitant puisqu'une efficacité de plus de 95 % est conservée pour un taux d'humidité relative de 95 % [KIK78].

c) Conclusion sur les silices et aluminés fonctionnalisés à l'argent

Les billes d'alumine et de silice fonctionnalisées à l'argent se caractérisent par des taux de capture d'iode allant de 100 à 250 mg.g<sup>-1</sup> et possèdent la particularité de résister au NO<sub>x</sub> (la présence de NO peut néanmoins légèrement diminuer ces efficacités). Contrairement aux billes de silice, les billes d'alumine à l'argent conservent leurs propriétés de capture dans des conditions saturées en eau. Ces deux filtres sont/ont été utilisés à l'échelle industrielle en raison de leur bonne tenue dans les conditions d'exploitation des usines de retraitement des combustibles nucléaires usés.

3.2.4) Les charbons actifs fonctionnalisés par de la TEDA

La fonctionnalisation des charbons actifs par de la triéthylènediamine (TEDA) a été investiguée par Chun et al. à travers différents modèles [CHU16], afin d'abaisser l'énergie de dissociation de CH<sub>3</sub>I en CH<sub>3</sub><sup>+</sup> et I<sup>-</sup>, étape limitante nécessaire à la chimisorption d'iode organique (~ 0,2 eV en présence de TEDA contre 2,3 eV sans TEDA). La chimisorption de I<sup>-</sup> s'effectue par la formation d'un sel d'ammonium entre lui-même et le complexe TEDA-CH<sub>3</sub> via une liaison ionique. Ces réactions se produisent aussi bien dans des conditions sèches qu'humides.

Les travaux de Ho et al. confirment ces résultats puisque des charbons actifs imprégnés de TEDA (1,5 et 3,7 %<sub>mass</sub>) piègent l'iode à des teneurs plus élevées qu'en son absence pour des tests réalisés en conditions dynamiques à 30 °C avec un mélange gazeux de N<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>I de débit 100 mL.min<sup>-1</sup> [HO19]. Pour une

concentration en  $\text{CH}_3\text{I}$  de 10 ppm volumique et en présence de TEDA, un taux de capture moyen de  $46 \text{ mg.g}^{-1}$  est mesuré contre  $21 \text{ mg.g}^{-1}$  en son absence. Avec une humidité relative (HR) de 90 %, le taux de capture des filtres avec du TEDA diminue jusqu'à atteindre environ  $32 \text{ mg.g}^{-1}$  contre un taux nul en son absence. Ceci révèle l'importance de cette imprégnation en présence d'humidité. A une concentration en  $\text{CH}_3\text{I}$  de 400 ppm volumique, la tendance est conservée mais les taux de capture sont globalement plus élevés (de l'ordre de  $100 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Une autre étude s'est penchée sur l'impact de la température [PAR01]. Park et al. ont travaillé sur un charbon actif à base de noix de coco en l'absence et en présence de TEDA ( $6,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$ ) qui ont été testés sur un lit de capture via un flux gazeux de  $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{I}$  (débit de  $4 \text{ L.min}^{-1}$ ) à différentes températures (30 à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Des tests de désorption ont aussi été menés pour des température similaires. Les résultats pour une concentration en iode de  $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  sont présentés ci-dessous.

Température ( $^\circ\text{C}$ )	Charbon actif sans TEDA			Charbon actif avec de la TEDA		
	Taux de capture ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Teneur en iode après désorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Iode résiduel après désorption (%)	Taux de capture ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Teneur en iode après désorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Iode résiduel après désorption (%)
30	529	105	20	470	199	42
50	350	41	12	320	172	54
75	161	15	9	215	141	66
100	74	8	11	155	115	74
170	32	10	31	123	100	81
250	21	11	52	105	89	85

Tableau 1.4 : Taux de capture en iode et teneur/fraction en iode résiduel après désorption des filtres avec et sans TEDA en fonction de la température [PAR01]

En dessous de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , les filtres avec de la TEDA piègent l'iode à des teneurs moins élevées qu'en son absence (ce qui est contradictoire avec les résultats de Ho et al. [HO19]). En revanche, au-delà de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , cette tendance s'inverse et s'accompagne d'une diminution globale du taux de capture en lien avec un piégeage d'iode par physisorption qui devient de moins en moins efficace lorsque la température augmente. Toutefois, en présence de TEDA, le pourcentage d'iode résiduel après désorption est élevé ( $> 50 \text{ \%}$  sauf à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et croît avec la température. Cela s'explique par un piégeage d'iode en partie par chimisorption dans ce cas. Ainsi, la présence de TEDA permet d'avoir des charbons actifs piégeant l'iode à des teneurs plus élevées qu'en son absence (sauf en dessous de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et permet d'en piéger une fraction par chimisorption.

### 3.2.5) Conclusion sur les filtres à iode à piégeage par chimisorption

Les principaux filtres piégeant l'iode gazeux par chimisorption sont les zéolithes, les aérogels de silice à l'argent, les billes de silice ou d'alumine fonctionnalisés à l'argent et les charbons actifs fonctionnalisés par de la TEDA. Concernant les zéolithes, de nombreuses compositions ont été envisagées, lesquelles se distinguent notamment par leur rapport Si/Al et/ou la nature des cations présents au sein de leur structure. En présence de cations peu volumineux comme  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , ces filtres sont capables de piéger l'iode uniquement par physisorption à des teneurs élevées de l'ordre de  $500 \text{ mg.g}^{-1}$ . En substituant ces cations par des cations plus volumineux comme  $\text{K}^+$  ou  $\text{Rb}^+$ , l'iode peut être partiellement piégé par chimisorption mais les teneurs restent toutefois modérées ( $\sim 100 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Ce piégeage simultané de l'iode

par physisorption et chimisorption est partagé par les charbons actifs fonctionnalisés par de la TEDA. La fraction d'iode physisorbée diminue toutefois lorsque la température augmente et des taux de capture de 470 à 105 mg.g<sup>-1</sup> peuvent être obtenus pour des températures respectives de 30 et 250 °C.

Les filtres capables de piéger l'iode gazeux exclusivement par chimisorption décrits précédemment sont fonctionnalisés par de l'argent comme dans le cas des aérogels, des zéolithes, ou encore des billes de silice et d'alumine. Concernant les zéolithes, des taux de capture d'environ 200 mg.g<sup>-1</sup> peuvent être obtenus. Pour les aérogels, il a été possible d'atteindre des taux de capture de 480 et 147 mg.g<sup>-1</sup> pour le piégeage de I<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I respectivement. Ces deux familles de filtres sont toutefois sensibles aux NO<sub>x</sub>, ce qui est moins le cas des billes d'alumine ou de silice qui ont déjà prouvé leur efficacité en condition réelles au sein des usines de retraitement de combustibles usés. Ces billes peuvent présenter des taux de capture allant de 100 à 250 mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.3. Choix du métal pour un piégeage d'iode par chimisorption

De nombreux filtres à iode décrits dans la littérature utilisent la réactivité de certains métaux ou cations pour assurer le piégeage d'iode gazeux par chimisorption dès lors que ce mode de capture est privilégié (filtres à usage unique). Ces métaux ou cations constituent la fonction active des filtres et peuvent interagir avec l'iode gazeux en formant un sel pour lequel la spéciation majoritaire de l'iode est la forme iodure (I<sup>-</sup>). Cela peut se traduire par l'équation générique suivante (où M est un élément métallique) :



Afin de mieux identifier les affinités entre différents cations métalliques et l'iode, Riley et al. ont étudié leurs réactivités [RIL20]. Les enthalpies libres de formation ( $\Delta G$ ) entre les formes iodure ou oxyde de différents éléments ont été comparées. En effet, dans les conditions d'utilisation de ces filtres, la présence simultanée d'oxygène et d'iode induit de fait une compétition pour l'obtention d'une forme oxyde ou iodure. Ces calculs ont été effectués entre 25 et 500 °C pour 65 espèces de cations métalliques. Seulement 14 d'entre elles possèdent des plages de température où la formation de composés iodés est favorisée par rapport aux oxydes métalliques (Cs<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>). Les résultats obtenus par les auteurs sont résumés dans le tableau suivant :

Cations pour lesquels les composés iodés sont les plus stables de 25 à 500 °C

Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
<b>Cations pour lesquels les composés iodés sont les plus stables sur des gammes de température spécifiques</b>							
400 à 500 °C	25 à 325 °C	25 à 100 °C	25 à 150 °C	25 à 400 °C	à 25 °C		
Tl <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>		

Tableau 1.5 : Cations métalliques pour lesquels les enthalpies libres de formation des composés iodés sont les plus stables par rapport aux formes oxydes [RIL20]

Ces résultats montrent que de nombreux éléments peuvent potentiellement être utilisés pour piéger l'iode. Cependant, l'étude n'est basée que sur les enthalpies libres de formation des iodures ou oxydes correspondants. Elle ne prend pas en considération l'impact des autres espèces potentiellement présentes dans les émissaires gazeux (H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> ...) des usines de retraitement des combustibles usés et le produit de leur réaction sur la fonction active du filtre (hydroxydes, nitrates ...). En outre, elle ne tient compte que

de la dimension thermodynamique en supposant l'absence d'une limitation cinétique. En dépit de ces limites, ces travaux sont en accord avec plusieurs résultats de la littérature. Dans le cas des zéolithes LTA (cf. Chapitre I – Partie 3.2.1a)), il avait été démontré la présence de KI et RbI ainsi que l'absence de LiI et NaI ce qui concorde avec les calculs thermodynamiques ci-dessus. Le cas le plus probant reste celui des filtres contenant de l'argent cationique (ainsi que métallique) où, dans tous les cas décrits ici, l'iode est piégé par chimisorption en formant AgI.

Finale­ment, un bon accord peut être constaté entre les résultats expérimentaux de la littérature et ces considérations thermodynamiques c'est pourquoi, le choix d'une fonction active à base de cation métallique capable de réagir avec l'iode gazeux peut être guidé par ces dernières.

### 3.4. Conclusion

Les différents filtres envisagés pour le piégeage d'iode gazeux peuvent se décomposer en deux grandes familles : ceux impliquant un piégeage par physisorption et ceux par chimisorption. Les premiers, principalement composés des charbons actifs, des graphènes et des MOFs, ont la particularité de posséder des surfaces spécifiques élevées ( $> 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui leur permet de piéger l'iode avec des taux de capture importants ( $> 1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), pouvant même atteindre  $6460 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  pour les charbons actifs. Malheureusement, l'intégralité de ces filtres, à l'exception des charbons actifs fonctionnalisés au TEDA, piègent l'iode uniquement par physisorption. Par conséquent, au-delà de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , ces filtres perdent l'intégralité de l'iode initialement piégé ce qui restreint leur utilisation pour un conditionnement direct en matrice de conditionnement par un procédé thermique. Concernant les charbons actifs fonctionnalisés au TEDA, bien qu'une partie de l'iode soit chimisorbée, une part importante d'à minima 15 % de la teneur initialement piégée reste physisorbée.

Les filtres piégeant l'iode par chimisorption regroupent plusieurs matériaux à base aluminosilicatée allant de compositions purement siliceuses à des matrices essentiellement alumineuses (zéolithes, aérogels de silice ou billes de silice et d'alumine). Ils se distinguent par la présence de fonctions actives, notamment à base d'argent (sous forme métallique et cationique). Ces filtres sont capables de piéger l'iode par chimisorption à des teneurs pouvant atteindre  $480 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  dans le cas des aérogels de silice à l'argent. D'autres cations comme  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou encore  $\text{K}^+$  ont été testés dans le cas des zéolithes mais la fixation de l'iode s'effectue quasi intégralement par physisorption au même titre que les filtres ne présentant pas de fonction active. En revanche, en présence de  $\text{Rb}^+$ , l'iode est piégé par chimisorption.

Dans l'optique d'obtenir des filtres directement transformables en matrice de conditionnement, il semble primordial de se tourner vers des filtres disposant de fonctions actives permettant une immobilisation de l'iode par chimisorption au sein de phases présentant un certain degré de stabilité en température. Il en va ainsi des aérogels de silice à l'argent, des faujasites et des mordénites à l'argent ou des billes de silice et d'alumine à l'argent. Bien que l'argent soit le principal site actif décrit dans la littérature, d'autres cations métalliques comme  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  pourraient potentiellement être utilisés selon les cas de figure rencontrés.

## IV. Etat de l'art des matrices de conditionnement élaborées à partir de filtres à iode

Les potentielles matrices de conditionnement compatibles avec la transformation de filtres pour le stockage d'iode doivent satisfaire un certain nombre de critères en lien avec les propriétés des composés iodés et les conditions de stockage qui sont rappelés ci-après :

- Leur température d'élaboration doit être la plus faible possible afin de minimiser la volatilisation d'iode lors de la transformation des filtres en matrice. Des températures seuil peuvent être définies en fonction de la forme sous laquelle se présente l'iode au sein des filtres. Par exemple, sous sa forme AgI, la température de traitement thermique sera limitée à 700 °C [CHA18].
- Leur taux d'incorporation en iode doit être d'au moins 5 %<sub>mass</sub> et/ou la masse volumique de la matrice doit être supérieure à 2,8 g.cm<sup>-3</sup> afin de minimiser le nombre de colis à produire.
- Leur durabilité chimique doit être la plus élevée possible pour assurer le confinement de l'iode sur le long terme. Afin de rester inférieur à la dose de rayonnement admissible à l'exutoire d'un site de stockage potentiel comme Cigéo (2,5.10<sup>-4</sup> Sv.an<sup>-1</sup>), des propriétés semblables à celles des verres R7T7 sont visées (V<sub>0</sub> de 3.10<sup>-2</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> et V<sub>R</sub> de 6.10<sup>-5</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 50 °C en eau pure). Cependant, en se référant à la limite RFS (Figure 1.4), une marge existe en termes de durabilité chimique. On retiendra ici arbitrairement une valeur seuil de vitesse résiduelle à 50 °C en eau pure de 6.10<sup>-4</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> comme critère d'acceptabilité d'une matrice de conditionnement spécifique de l'iode (l'altération de la matrice en régime résiduel étant ici implicitement supposé contribuer au premier ordre au terme source de relâchement si tant est que ce régime soit mis en évidence).
- La surface d'échange avec le milieu extérieur doit être la plus faible possible afin de minimiser le relâchement des éléments en solution. Ceci se traduit par une masse volumique apparente proche de la masse volumique théorique (i.e. taux de porosité résiduel le plus faible possible). L'absence de porosité ouverte est en particulier souhaitable et équivaut à un taux de densification (rapport entre la masse volumique apparente et la masse volumique théorique) supérieur à 92 % [BER05-a].

Afin d'identifier une potentielle matrice de conditionnement élaborée par voie sèche respectant les critères précisés ci-dessus, une revue de la littérature sur ce sujet a été réalisée. Certains travaux traitent de la transformation directe de filtres chargés d'iode quand d'autres utilisent des précurseurs commerciaux (comme AgI) pour développer des matrices de conditionnement. Les deux cas seront présentés.

### 4.1. Les matrices de conditionnement obtenues par traitement direct des filtres sans adjuvantation

#### 4.1.1) Densification réactive des aérogels de silice à l'iodure d'argent

Dans l'optique d'un confinement de l'iode, Matyas et al. ont étudié la densification d'aérogels de silice contenant de l'iodure d'argent [MAT16]. Deux techniques de densification ont été testées : un traitement par HUP (Hot Uniaxial Pressing) à 1200 °C sous 29 MPa et un traitement par HIP (Hot Isostatic Pressing) à 1200 °C sous 207 MPa. A la suite du traitement par HUP, une porosité ouverte du matériau de près de 17 % a été mesurée ainsi qu'une perte en iode de 7 % par rapport à la quantité initiale. Dans le cas du

procédé par HIP où le matériau est confiné dans une enceinte métallique, une densification de 100 % a été obtenue et aucune volatilisation d'iode n'a été détectée. De fait, le traitement par HIP semble plus adéquat pour densifier ces aérogels de silice chargés d'iode. Les caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB) des matériaux frittés indiquent la présence d'inhomogénéités au sein de la microstructure ainsi que la présence d'iodure d'argent. A partir de ces mêmes filtres, Asmussen et al., ont réalisés une transformation par SPS (Spark Plasma Sintering) à 1200 °C sous 70 MPa en présence d'argon [ASM19]. Une matrice hétérogène à base de silice enrobant l'iodure d'argent a été obtenue. Les propriétés de durabilité chimique de cette matrice ont été étudié à 90 °C à différents pH (7, 9 et 11) en eau renouvelée. En se basant sur l'élément le plus relâché en solution, à savoir le silicium, des vitesses d'altération de l'ordre de 1 à 10 g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup> ont été calculées. Ces valeurs ne retranscrivent pas nécessairement la vitesse d'altération « réelle » du matériau car la démonstration du caractère traceur du silicium dans ce système n'est pas assurée. En effet, celui-ci est susceptible d'être retenu dans des gels d'altération [GOD14] dont l'absence n'est pas démontrée. Dans ces cas, la vitesse d'altération du matériau serait plus élevée.

Les traitements d'aérogels de silice à l'iodure d'argent par HIP à 1200 °C sous 207 MPa et par SPS à 1200 °C sous 70 MPa permettent d'obtenir des matrices de conditionnement sans volatilisation d'iode. Celles-ci sont toutefois hétérogènes et comportent de l'iodure d'argent résiduel incompatible avec un stockage en couche géologique du COx puisque le potentiel réducteur imposé par celui-ci conduit à la remobilisation de l'iodure d'argent en argent métallique et en ions iodure, mobiles dans l'environnement.

#### 4.1.2) Densification des mordénites à l'iodure d'argent

Le laboratoire d'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) a développé des matrices spécifiques à l'iode à partir de mordénites à l'argent [JUB14]. Des tests de densification préalables par HUP ont montré que les matériaux obtenus sont très friables c'est pourquoi cette voie n'a pas été étudiée davantage. Un procédé par voie HIP a alors été investigué en raison de pressions applicables plus élevées [JUB14] [ASM19]. Il s'avère que les matériaux obtenus par HIP à 525 °C et sous 175 MPa (dans des conteneurs en inox) à partir de mordénites à l'iodure d'argent sont compacts et non friables. De plus aucune volatilisation d'iode n'a été détectée. En revanche, la mordénite initiale se transforme en un assemblage minéralogique complexe : une zone amorphe, du SiO<sub>2</sub> cristallisé et de l'AgI. Dans le cas où une température de 700 °C est appliquée, les mêmes résultats sont obtenus mais une partie de l'iode se trouve également sous forme Ag(IO<sub>4</sub>). Les propriétés de durabilité des matrices synthétisées à 525 et 700 °C ont été étudiées en eau renouvelée à 90 °C pour trois pH (7, 9 et 11). En se basant sur les éléments les plus relâchés en solution à savoir Ag (qui forme principalement des particules insolubles [ASM19]) et Si, des vitesses d'altération de l'ordre de 0,1 à 1 g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup> ont pu être calculées. Dans les deux cas, le caractère traceur de ces éléments n'est pas acquis. C'est notamment le cas pour l'argent qui apparait présent dans des phases néoformées dans les matériaux post-altération. La vitesse d'altération « réelle » de la matrice pourrait donc être sous-estimée.

Afin de transformer des mordénites à l'iodure d'argent en matrice de conditionnement, des essais HIP ont été menés. Les résultats indiquent aucune volatilisation d'iode et celui-ci reste essentiellement sous forme d'iodure d'argent. La présence de ce dernier ne permet toutefois pas d'envisager le stockage de ces matrices en couche du COx.

#### 4.1.3) Traitement par HIP des billes de silice et d'alumine à l'iodure d'argent

Afin de transformer les filtres se présentant sous forme de billes de silice et d'alumine chargés d'iodure d'argent, des procédés basés sur la technologie HIP ont été utilisés. Wada et al. ont ainsi réussi à densifier des billes de silice contenant 13,2 %<sub>mass</sub> d'iode en appliquant une température de 750 °C sous 100 MPa [WAD04]. Ceci a permis de réduire d'environ 48 % le volume initial et d'obtenir une matrice multiphasique contenant SiO<sub>2</sub>, Ag et AgI. Dans le cas des billes d'alumine, un traitement à 1200 °C sous 175 MPa a pu être utilisé [MAS16]. Dans ces conditions, un matériau multiphasique composé d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'AgI a alors été obtenu. L'analyse de la structure interne de cette matrice indique que l'iodure d'argent se trouve principalement au cœur de la matrice et que l'alumine se situe plutôt vers l'extérieur ce qui correspond à une structure cœur-coquille avec de l'iodure d'argent enrobé par de l'alumine. Par ce biais, les auteurs ont réussi à obtenir une matrice dense à 85 %. Toutefois, en appliquant un prétraitement à 400 °C sous vide des précurseurs, il est possible d'obtenir une densification de 95 % ce qui révèle une porosité alors essentiellement fermée. Que ce soit pour les matrices en alumine ou en silice, aucune trace d'iode volatilisé n'a été mise en évidence. En revanche, aucune information concernant leurs propriétés de durabilité chimique n'est disponible et l'iode demeure sous forme d'iodure d'argent à la suite des traitements.

Les filtres à base de silice et d'alumine contenant de l'iodure d'argent peuvent être transformés en matrice de conditionnement par traitement HIP à 750 °C sous 100 MPa et à 1200 °C sous 175 MPa respectivement, sans volatilité apparente. Les matrices ainsi obtenues sont multiphasiques et l'iodure d'argent reste la phase d'accueil de l'iode à l'issue du traitement. Rappelons que cette phase pourrait ne pas être stable dans les conditions d'un stockage en couche géologique du CO<sub>x</sub>.

#### 4.1.4) Conclusion sur les matrices de conditionnement obtenues par traitement direct des filtres sans adjuvantation

Les différentes matrices de conditionnement synthétisées à partir des billes de silice et d'alumine, d'aérogels de silice et de mordénites à l'iodure d'argent sont majoritairement obtenues par des procédés de densification sous charge. Ceux-ci présentent l'avantage de pouvoir effondrer la porosité de ces filtres dans des gammes de température compatibles avec la stabilité thermique de ces matériaux. Le recours à une encapsulation dans un conteneur métallique déformable à chaud est cependant quelques fois nécessaire pour éviter les phénomènes de volatilisation (cas du HIP). Dans ces conditions, des monolithes denses, dépourvus de porosité ouverte ont été formés sans volatilisation significative d'iode. Toutefois, les matrices obtenues sont multiphasiques et contiennent de l'iodure d'argent qui pourrait ne pas être adapté à un stockage en couche géologique profonde comme celui envisagé pour le projet Cigéo. La performance de confinement dépendrait alors de la qualité de l'enrobage des particules d'iodure d'argent (i.e. leur accessibilité) et de la durabilité des phases « enrobantes ». Néanmoins, les vitesses d'altération calculées pour certaines de ces matrices restent élevées en comparaison des verres R7T7 (entre 0,1 et 10 g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>). Elles pourraient par ailleurs être sous-estimées car le caractère traceur des éléments retenus pour le calcul des vitesses n'est pas assuré.

## 4.2. Les matrices de conditionnement vitreuses

### 4.2.1) Les matrices à base de verres borosilicatés

#### a) « Vitrification » de billes d'alumine chargées d'iode dans un verre borosilicaté

Revisitant le principe d'un enrobage par un liant vitreux, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a étudié la gestion de billes d'alumine chargées en iode telles que celles actuellement utilisées à La Hague [CAM17]. Pour cela, une fritte de verre borosilicatée CE57 (composition en Annexe 2) a été traitée thermiquement (600 à 630 °C) avec différentes proportions de billes pour obtenir un enrobage de celles-ci. Il s'avère que quelles que soient les conditions, le monolithe obtenu reste hétérogène et l'enrobage peu efficient. La température de Littleton<sup>9</sup> de la fritte CE57 étant trop élevée, il a été décidé de modifier sa formulation (fritte CE57', composition en Annexe 2) pour l'abaisser. Malgré cela, en présence d'AgI et après traitement thermique à 600 °C, une perte en iode a été mise en évidence. Celle-ci est associée à un phénomène de dévitrification.

#### b) « Vitrification » d'iode moléculaire dans des verres borosilicatés nucléaires simulés

L'iode ne peut être incorporé au sein des verres borosilicatés à vocation nucléaire à cause de leur température d'élaboration élevée (~ 1100 °C) incompatible avec la stabilité thermique de l'iode qui se volatilise dans de telles conditions. Malgré tout, Jolivet et al. ont démontré qu'il était possible d'incorporer de l'iode dans des simulants des verres nucléaires en système clos [JOL20]. Deux simulants ont été utilisés à savoir le verre ISG (International Simple Glass, simulant proche des verres R7T7) et le verre NH (simulant des verres de faible activité) (compositions en Annexe 2). L'un des verres simulants ainsi que des billes d'iode sont introduits dans une capsule en Pt scellée. Le système est mis sous pression (0,5 à 2,0 GPa) et chauffé (1300 à 1500 °C) puis refroidi par trempe dans l'eau. Dans le cas du verre ISG, l'iode a pu être incorporé à une teneur maximale de 1,9 %<sub>mol</sub> (3,7 %<sub>mass</sub>) contre 2,5 %<sub>mol</sub> (4,7 %<sub>mass</sub>) pour le verre NH. Suite au traitement thermique, de l'iode est récupéré sur les parois de la cellule (essais réalisés en excès d'iode). Les auteurs indiquent que l'incorporation d'iode est favorisée lorsque la pression appliquée augmente de même que pour la teneur initiale en sodium au sein du verre simulé [MOR21]. L'altération de ces verres a été étudiée uniquement en phase vapeur [ZHA21] (i.e. matrices non immergées en solution) et ne peuvent donc être directement comparées à des mesures réalisées en solution. Toutefois, ces verres étant des simulants des verres nucléaires et donc des verres R7T7 (dans le cas du verre ISG), on peut supposer que leurs propriétés de durabilité chimique sont du même ordre de grandeur que ces derniers, sous réserve de l'impact de la présence d'iode dans ces verres. Finalement, le facteur limitant de ce type de matrice serait leur faisabilité à l'échelle industrielle étant donné que ce procédé nécessite actuellement un recours d'iode en excès qui constitue alors un déchet secondaire. Qui plus est, la taille des échantillons pouvant être obtenus pour ces niveaux de pression est de l'ordre de grandeur du gramme ce qui imposerait un changement d'échelle pour être suffisamment attractif. A titre de comparaison, pour un procédé comme le HIP qui fonctionne également en milieu clos et sous pression mais avec un niveau de pression plus faible, il est possible d'obtenir des pièces de plusieurs centaines de kilos.

---

<sup>9</sup> Température à laquelle un verre se déforme sous son propre poids. Le verre est alors malléable mais ne fond pas.



c) « Vitrification » d'iodure d'argent dans des verres borosilicatés

Différents laboratoires chinois se sont intéressés à l'incorporation d'iodure d'argent au sein de verres borosilicatés. En partant de différents oxydes, à savoir  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$  et  $SiO_2$  (teneurs variables), Wu et al. ont été en mesure d'incorporer partiellement de l'AgI (pour une teneur initiale introduite de 15 %<sub>mass</sub>) [WU22]. Pour cela, les réactifs ont été précompactés à 10 MPa puis traités thermiquement à 500, 550 et 600 °C durant 6 h (vitesse de chauffe de 5 °C.min<sup>-1</sup>) et refroidis à 1 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à température ambiante. Bien qu'aucune trace d'iode volatilisé n'ait été mise en évidence et que les verres formés incorporent de l'iode dans leur structure, une partie de l'iodure d'argent initial reste néanmoins intègre. La teneur en AgI cristallin résiduel diminue toutefois lorsque la température de palier augmente. Ces résultats sont similaires à d'autres travaux où les mêmes réactifs (à des teneurs différentes) ainsi que les mêmes traitements thermiques ont été appliqués [YAN21-a] [YAN21-b] [HE22] [WAN21] [WEI20]. Il est à noter qu'en fonction des proportions relatives en  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$  et AgI, l'iodure d'argent peut être intégralement dissous dans le verre [YAN21-c] [LIU21]. Parmi ces travaux, certains se sont intéressés à l'étude des propriétés de durabilité chimique des matrices obtenues [YAN21-b] [YAN21-c] [LIU21] [HAN21]. En se basant sur le relâchement d'iode en solution pour des essais réalisés à 70 ou 90 °C durant 7 jours en eau déionisée, des vitesses de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup> ont été calculées. Les auteurs ne recensent toutefois aucune information sur les potentiels autres éléments dissous en solution (B, Zn, Ag ...). Par ailleurs, en présence d'argent, l'iode pourrait ne pas être considéré comme élément traceur au vu du faible produit de solubilité d'AgI dans l'eau ( $K_{sp} = 8,52 \times 10^{-17}$  à 25 °C [LID08]) qui aura par conséquent tendance à précipiter. En l'état, il est difficile de discuter des valeurs de vitesse obtenues.

d) Conclusion sur les matrices en verre borosilicatés

A partir de billes d'alumine chargées d'iode et de frites de verre borosilicaté, des matrices hétérogènes comportant de l'iodure d'argent ont été obtenues via des traitements thermiques à 600 et 630 °C. D'autres matrices à base de  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$  et  $SiO_2$  ont été synthétisées par traitement thermique (500 à 600 °C) et ont permis, dans certains cas, d'obtenir des matrices incorporant en totalité l'iode dans leur structure. Aucune trace d'iode volatilisé n'a de plus été mise en évidence. Les vitesses d'altération de certaines de ces matrices, mesurées en eau déionisée durant 7 jours, sont de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup> sur la base du relâchement en iode. Ces valeurs restent toutefois questionnables car aucune démonstration du caractère traceur de l'altération n'est apportée pour l'iode. L'incorporation d'iode en système clos au sein de verres nucléaires simulés a aussi été menée à l'aide de traitements thermiques sous charge (1300 à 1500 °C, 0,5 à 2,0 GPa). Une incorporation maximale en iode de 2,5 %<sub>mol</sub> a été mesurée. De l'iode est toutefois récupéré sur les parois de l'enceinte après transformation. Bien que l'altération en phase vapeur de ces matrices ne permet pas de conclure sur leurs propriétés de durabilité chimique en conditions saturées, la composition de certaines, proches de celle des verres R7T7, laisse supposer des propriétés du même ordre que cette dernière. Ce type d'élaboration semble toutefois difficilement applicable à une échelle industrielle.

4.2.2) Les verres d'oxy-iodure de bismuth et de plomb

Une matrice vitreuse d'oxy-iodure de bismuth et de plomb a été développée par des équipes japonaises pour le conditionnement de l'iode [MUK09]. Afin d'élaborer cette matrice, plusieurs étapes sont nécessaires. Un filtre primaire ayant préalablement capté de l'iode gazeux est soumis à un flux de  $H_2$  provoquant la désorption de l'iode (étape de régénération du filtre primaire). Ce dernier est alors capté

par un filtre secondaire composé de  $\text{BiPb}_2\text{O}_2\text{NO}_3$  par échange avec l'ion nitrate afin de former  $\text{BiPbO}_2\text{I}$ . Cet échange anionique peut être représenté par la réaction suivante :



Finalement, le composé obtenu est mélangé avec ZnO puis vitrifié à 540 °C (rampe et durée de palier/refroidissement non décrits) afin d'obtenir un verre homogène de composition molaire  $\text{Bi}_{19,98}\text{Pb}_{22,10}\text{Zn}_{1,61}\text{I}_{1,0}\text{O}_{54,5}$  contenant 2 %<sub>mass</sub> d'iode. Selon les auteurs, la température de vitrification est assez basse pour ne pas volatiliser l'iode. Les propriétés de durabilité chimique de ces verres ont aussi été étudiées cependant, les résultats sont peu exploitables puisqu'il n'est pas possible d'en extraire des vitesses d'altération sur des temps définis. On peut toutefois relever que pour des tests réalisés à température ambiante et en milieu réducteur, les auteurs ont mis en évidence la formation d'une pellicule d'altération favorisant la rétention de l'iode, notamment pour des pH relativement basiques.

L'élaboration d'une matrice vitreuse de composition molaire  $\text{Bi}_{19,98}\text{Pb}_{22,10}\text{Zn}_{1,61}\text{I}_{1,0}\text{O}_{54,5}$  est possible par traitement thermique à 540 °C d'un filtre de composition  $\text{BiPbO}_2\text{I}$  sans volatilisation d'iode. En revanche, la teneur en iode reste faible (2 %<sub>mass</sub>) et les données sur les propriétés de durabilité chimique sont parcellaires. Cette matrice peut néanmoins s'avérer pertinente à condition que le filtre initial  $\text{BiPb}_2\text{O}_2\text{NO}_3$  soit capable de piéger l'iode gazeux en conditions réelles.

#### 4.2.3) Les matrices vitreuses à base de bismuth et d'iode

##### a) Vitrification des mordénites à l'iodure d'argent dans un verre de bismuth

A partir d'une fritte de verre commerciale appartenant au ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ , Mowry et al. ont développé une matrice incluant des mordénites à l'iodure d'argent [MOW15]. Un traitement thermique à 600 °C des précurseurs (22 %<sub>mass</sub> mordénite + 78 %<sub>mass</sub> de fritte) préalablement compactés sous 70 MPa permet d'obtenir un monolithe dense sans volatilisation d'iode. A l'issue du traitement, deux phases peuvent être distinguées : une zone amorphe de même composition que la fritte de verre et une phase cristalline caractéristique de la mordénite à l'iodure d'argent. Ce procédé peut être assimilé en définitive à un enrobage des mordénites par le verre puisqu'aucune réaction chimique ne se produit lors du traitement thermique. L'absence d'iode volatilisé lors du traitement thermique confirme le rôle de barrière physique assuré par le verre. Des vitesses d'altération de l'ordre de  $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$  en solutions aqueuses à pH 7 et 3 (conditions dynamiques, 25 à 60 °C, durée d'une semaine au maximum) ont été calculées sur la base du relâchement en silicium (élément non traceur). Cette valeur est toutefois représentative des propriétés du verre seul puisque le composite est principalement constitué de celui-ci en périphérie. En revanche, les mordénites à l'iodure d'argent se dégradent rapidement lorsqu'elles sont en contact avec les solutions altérantes.

Garino et al. ont utilisé les mêmes réactifs à des ratios différents (20 %<sub>mass</sub> mordénite + 80 %<sub>mass</sub> fritte) en ajoutant 5 %<sub>mass</sub> d'excès d'argent métallique afin de piéger les éventuelles vapeurs d'iode qui se volatiliserait lors du traitement [GAR11]. Après mélange des précurseurs, ceux-ci sont compressés par pression uniaxiale sous 70 MPa afin de former des pastilles qui sont ensuite chauffées à 550 °C pendant 1 h. La matrice obtenue est multiphasique et présente une phase amorphe, une phase de  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  ainsi que de la mordénite contenant de l'iodure d'argent. La matrice se présente sous la forme d'un composite cœur/coquille avec au centre, la mordénite et autour, le verre englobant. Aucune trace d'argent métallique n'a été mise en évidence ce qui implique qu'il a été converti en AgI ou incorporé dans le verre au cours

du processus. Des tests de durabilité chimique sur une durée de 7 jours en eau déionisée à 90 °C ont été réalisés. Toutefois, la configuration cœur/coquille permet en réalité d'étudier uniquement le comportement de l'enrobage vitreux et non de la phase iodée. Dans cette configuration, la performance de confinement est en effet assurée par la qualité de l'enrobage.

b) Vitrification de MOFs chargés d'iode en verre au bismuth

La transformation de ZIF-8 et de HKUST-1 chargés d'iode en matrice de conditionnement a été investiguée par Sava et al. par l'intermédiaire d'un enrobage à l'aide de deux frites de verre, l'une de composition  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  et l'autre de composition  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  [SAV11-b]. Afin d'élaborer les matrices, il est nécessaire de former des pastilles par compression uniaxiale à froid. Pour cela, les auteurs mélangent l'une des frites de verre (80 %<sub>mass</sub>) avec l'un des MOFs (10 %<sub>mass</sub>) et de l'argent métallique (10 %<sub>mass</sub>) et une étape d'homogénéisation est réalisée par broyage au mortier. La présence d'argent est justifiée pour recombinaison des potentielles vapeurs d'iode qui s'échapperaient lors des traitements thermiques par formation d'AgI. Les pastilles sont ensuite traitées thermiquement à 500 °C ce qui permet de former des monolithes denses et cohésifs. Les auteurs indiquent que lors des différents traitements thermiques, aucune trace d'iode volatilisé n'est détectée. En comparant les différentes phases obtenues, de l'argent métallique et de l'AgI sont présents dans toutes les matrices. De plus, avec la fritte  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ , une zone amorphe existe contrairement à la fritte  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  où uniquement des phases cristallines coexistent. Les analyses thermogravimétriques réalisées à 500 °C sur ces matrices prouvent qu'elles sont thermiquement stables puisque des pertes de masse inférieures à 1 % ont été mesurées. Enfin, des tests de durabilité chimique ont été réalisés dans de l'eau déionisée à 90 °C durant 7 jours. Sur la base du relâchement en iode (élément non traceur), des concentrations de 0,3 et 97 mg.L<sup>-1</sup> ont été mesurées pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  respectivement. Le relâchement d'iode plus élevé dans cette dernière s'explique par la présence de cristaux de  $\text{BiI}_3$  qui sont partiellement solubles dans l'eau [ROB78].

c) Conclusion sur les matrices vitreuses à base de bismuth

La vitrification de mordénites à l'iodure d'argent avec une fritte de verre de composition  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  permet d'obtenir des matrices de conditionnement multiphasiques avec un enrobage des filtres. Cependant, que l'on vitrifie à 550 ou 600 °C, de l'iodure d'argent reste présent dans ces matrices. Les études de tenue à la lixiviation ont été menées uniquement sur les phases enrobantes vitreuses (qui ne contiennent pas d'iode) ainsi que sur des temps trop courts (7 jours maximum) pour permettre de statuer sur l'existence éventuelle d'un régime résiduel. A partir de ZIF-8 et de HKUST-1 chargés d'iode, différentes matrices de conditionnement vitreuses au bismuth ont été synthétisées. Pour cela, deux frites de compositions  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  ont été utilisées. Après ajout d'argent métallique aux systèmes et traitements thermiques à 500 °C, les matrices obtenues sont multiphasiques et contiennent toutes de l'AgI. Ainsi, quel que soit le cas considéré, de l'iodure d'argent reste présent ce qui rend incompatible le stockage de ces matrices vitreuses à base de bismuth en couche géologique profonde dans le cadre du projet Cigéo, la qualité des enrobages des particules d'iodure d'argent pouvant être difficilement garantie.

#### 4.2.4) Les verres de phosphates d'argent à l'iode

##### a) Avantages des verres de phosphates d'argent

Les verres de phosphates ont la particularité de pouvoir être élaborés à de faibles températures en comparaison des verres borosilicatés habituellement utilisés pour l'immobilisation des déchets radioactifs (700 °C contre 1100 °C en moyenne pour des verres de type R7T7) [DAR99] [PLO00]. De plus, en présence d'iodure d'argent, ces verres peuvent être formés sur un large domaine de composition comme en témoigne le diagramme ternaire AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présenté en Figure 1.6.

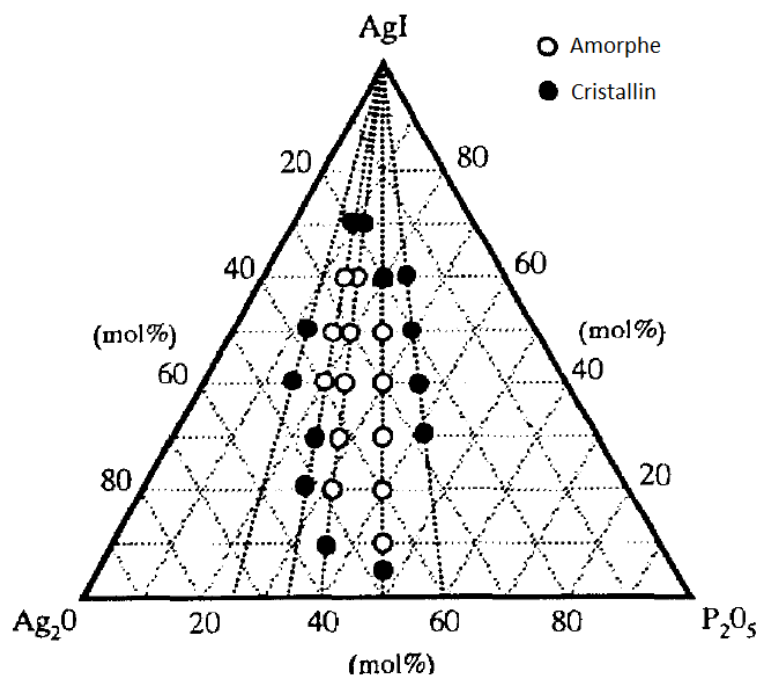


Figure 1.6 : Diagramme ternaire AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (350 °C) [FUJ99]

Il est en effet possible d'observer qu'un verre homogène peut être obtenu pour une teneur équivalente en AgI variant de 10 à 60 %<sub>mol</sub>. Par ailleurs, ces verres peuvent être obtenus directement à partir d'AgI qui est l'une des formes les plus retrouvées sur les filtres solides utilisés pour la capture d'iode gazeux. Ces trois atouts font des verres de phosphates d'argent des candidats intéressants dans l'optique d'élaborer une matrice de conditionnement homogène obtenue par traitement thermique de filtres à base d'AgI, sans volatilisation d'iode.

##### b) Vitrification d'iodure d'argent en verre de phosphates d'argent à l'iode

Dès 1999, des travaux ont été réalisés pour élaborer des verres à basse température incorporant de l'iode [FUJ99]. Avec un mélange contenant Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ag<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2) et une teneur en AgI allant de 40 à 50 %<sub>mol</sub>, il a été possible d'élaborer des verres homogènes dès 350 °C sans volatilisation d'iode. Des tests de durabilité chimique sur plus de 50 jours ont été effectués dans différents milieux d'altération. Les conditions de ces tests ne permettent malheureusement pas de déterminer des valeurs de vitesse au sens de celles obtenues pour un verre de conditionnement de déchets de haute activité français. Il a néanmoins été observé la formation d'une pellicule d'iodure d'argent en surface du verre, apte à ralentir le relâchement d'iode en eau pure en conditions aérobies.

D'autres travaux se sont penchés sur les propriétés de ces verres [LEM13]. Différentes compositions ont pu être élaborées en préparant dans un premier temps une fritte appartenant au système Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui,

après broyage, est traitée thermiquement avec AgI à 650 °C, le tout sans volatiliser d'iode. Les compositions étudiées sont les suivantes :  $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$  ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ ),  $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$ ),  $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2$ ) et  $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 3$ ) avec des teneurs en iode variant entre 6 et 20 %<sub>mass</sub>. Les analyses micro et macroscopiques révèlent la présence de cristaux pour des ratios molaires  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 2$ . Pour des ratios  $< 2$ , les verres obtenus sont homogènes. En dépit d'une température d'élaboration différente, ces résultats concordent avec le diagramme ternaire présenté précédemment (Figure 1.6).

Les propriétés de durabilité chimique des verres homogènes obtenus à savoir 31,0AgI-69,0AgPO<sub>3</sub> et 28,7AgI-71,3Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (compositions en Annexe 2), ont été étudiées dans de l'eau pure en mode statique à 50 °C sur une durée de 6 jours. Sur la base du relâchement en phosphore, il a été calculé respectivement des valeurs de  $V_0$  de 25 et 8,4 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Ces vitesses sont très largement supérieures à celles obtenues avec les verres de type R7T7 pour les mêmes conditions (3.10<sup>-2</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). Par ailleurs, il n'a pas été mis en évidence de régime de chute de vitesse pouvant laisser penser à l'établissement d'un régime résiduel pour des durées d'altération plus longues. Il semble ainsi difficile de considérer ces verres de phosphates d'argent en tant que matrices potentielles pour le conditionnement de l'iode en l'état.

#### c) Conclusion sur les verres de phosphates d'argent à l'iode

Les verres de phosphates d'argent peuvent être élaborés à de faibles températures (< 700 °C) et peuvent incorporer l'iode de façon homogène, quantitative et sans aucune volatilisation. En revanche, en présence d'iode, les durabilités chimiques de ces verres sont assez limitées avec des valeurs de  $V_0$  (~ 10 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) largement supérieures à celle des verres de type R7T7 (3.10<sup>-2</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). De plus, aucun régime résiduel n'est observé.

#### 4.2.5) Ajout de réticulants dans les verres de phosphates d'argent à l'iode

Dans l'optique d'améliorer les propriétés de durabilité chimique des verres de phosphates d'argent à l'iode, des études se sont concentrées sur la modification de leur composition.

##### a) Ajout d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jouant le rôle d'agent de réticulation<sup>10</sup> [LEM13] [LEM14], s'incorpore dans les verres phosphatiques et améliore la connectivité du réseau vitreux grâce à une conformation octaédrique privilégiée dans ce type de verre [MET01] [MOR09]. Les matériaux élaborés lors de ces travaux afin d'insérer de l'alumine ont été synthétisés en deux étapes avec d'abord, le mélange des composés du ternaire  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  à 1000 °C, puis par fusion avec AgI du produit précédemment obtenu (après broyage) à 650 °C. Sur la base des travaux précédents, seuls les systèmes à base de AgI-AgPO<sub>3</sub> et AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ont été investigués car ils conduisent à des verres homogènes (ratios molaires  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 2$ ). Les systèmes étudiés sont donc AgI-AgPO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (compositions en Annexe 2).

Des matériaux partiellement cristallisés sont obtenus dans les deux cas. Les phases cristallisées correspondent à des phosphates d'aluminium de composition Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub> ou AgAlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Il est à noter que ces cristallisations sont absentes des verres sans iodure d'argent. L'insertion d'AgI dans le réseau vitreux conduit donc à une exclusion de l'agent de réticulation. Cette exclusion de l'aluminium liée à la

---

<sup>10</sup> Oxyde ajouté en faible proportions qui augmente le nombre de liaisons au sein du réseau vitreux afin d'améliorer certaines propriétés dont la tenue à l'altération.

présence d'AgI a été confirmée par Yang et al. [YAN17]. La limite d'incorporation à 650 °C de l'alumine au sein de ces verres a pu être déterminée à 0,4 %<sub>mol</sub>.

Les propriétés de durabilité chimique de ces matériaux ont aussi été étudiées en mode statique dans de l'eau pure à 50 °C sur une durée de 6 jours. Du fait de la faible proportion d'alumine « utile » (celle qui contribue efficacement à la réticulation du réseau vitreux par rapport à la fraction exclue au sein des cristallisations), peu d'amélioration de la durabilité chimique est observée (les valeurs de vitesse restent dans le même ordre de grandeur que pour les systèmes sans alumine). Là encore, aucun régime résiduel d'altération n'a pu être mis en évidence pour les conditions opératoires. Les propriétés de durabilité chimique ainsi que les températures de transition vitreuse<sup>11</sup> ( $T_g$ ) des verres de phosphates d'argent à l'iode avec et sans alumine sont résumées dans le Tableau 1.6.

	AgI-AgPO <sub>3</sub>	AgI-AgPO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$T_g$ (°C)	128	120	118	123
$V_0$ (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	25	35	8,4	6,0

Tableau 1.6 :  $T_g$  et propriétés de durabilité chimique des verres de phosphates d'argent à l'iode avec et sans alumine [LEM13]

b) Ajout d'oxyde de niobium (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

L'ajout d'un autre agent de réticulation à savoir l'oxyde de niobium (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a été étudié afin d'améliorer les propriétés des verres de phosphates d'argent à l'iode [CHA18] [CHA19]. Le niobium étant plus polarisable que l'aluminium (notamment grâce à sa taille plus élevée), une meilleure solubilité de ce premier dans la phase vitreuse est attendue (et donc indirectement de meilleures propriétés physico-chimiques). Comme pour les verres dopés en alumine, ces matériaux sont élaborés en deux étapes avec un premier chauffage à 900 °C des précurseurs Ag(NO<sub>3</sub>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puis un deuxième chauffage à 650 °C de la fritte précédente broyée avec AgI. Ce protocole permet de former des matériaux avec 12 %<sub>mass</sub> d'iode sans volatilisation. Les systèmes étudiés sont AgI-AgPO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (compositions en Annexe 2). Les verres ainsi obtenus sont homogènes avec des limites d'incorporation en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 1,6 %<sub>mol</sub> pour AgI-AgPO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 2,4 %<sub>mol</sub> pour AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Concernant la durabilité chimique de ces verres, des tests ont été réalisés en condition statique en eau pure à 50 °C sur des durées de 3 jours. Cela a permis de déterminer une valeur de  $V_0$  sur la base du relâchement en phosphore de 1,5 et 5,2 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> pour AgI-AgPO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivement. En comparaison des autres verres phosphatiques déjà présentés, ceux-ci possèdent de meilleures propriétés de durabilité chimique bien qu'elles restent insuffisantes en comparaison des verres R7T7.

Les propriétés de durabilité chimique ainsi que les  $T_g$  des verres phosphatiques à l'argent et à l'iode contenant de l'oxyde de niobium sont résumées dans le Tableau 1.7.

<sup>11</sup> Température au-delà de laquelle un verre acquiert une viscosité permettant à ses éléments constitutifs de présenter une faible mobilité. Le verre est alors dans un transitoire entre une phase solide et une phase liquide.

	AgI-AgPO <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
T <sub>g</sub> (°C)	161	138
V <sub>0</sub> (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )	1,5	5,2

Tableau 1.7 : T<sub>g</sub> et V<sub>0</sub> des verres de phosphates d'argent à l'iode en présence d'oxyde de niobium [CHA18]

c) Conclusion sur l'ajout de réticulants dans les verres de phosphates d'argent à l'iode

Les travaux s'intéressant à l'incorporation de l'alumine au sein des verres de phosphates d'argent à l'iode ont mis en évidence l'impossibilité d'incorporer l'alumine de façon homogène dans ces verres en présence d'iode au-delà de 0,4 %<sub>mol</sub>. Il en résulte un impact négligeable sur ses propriétés de durabilité chimique en comparaison de ces mêmes verres sans alumine. En revanche, il est possible d'incorporer de l'oxyde de niobium dans ces verres jusqu'à une teneur de 2,4 %<sub>mol</sub>. Dans ce cas, il a été constaté des améliorations de la T<sub>g</sub> et de la vitesse initiale d'altération (~ 1 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). Cette dernière reste toutefois élevée par rapport aux objectifs visés.

4.2.6) Les verres phosphomolybdiques au niobium à l'iode

L'incorporation d'agents de réticulation dans les verres de phosphates d'argent à l'iode améliore les valeurs de T<sub>g</sub>. Cependant les gains en terme de propriétés de durabilité chimique restent trop limités par rapport aux objectifs visés. Un autre moyen envisagé pour améliorer ces propriétés a donc été d'ajouter un second formateur de réseau<sup>12</sup> dans le verre, autre que le phosphore, pour modifier les équilibres en solution. En effet, dans le cas de verres purement phosphatiques, les valeurs de pH acides obtenues (~ 2,5 – 3,0) en eau pure ont été perçues comme l'une des raisons essentielles expliquant l'absence de régime résiduel lié à la mise en place d'une pellicule d'altération protectrice. Le choix s'est porté sur l'oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) [CHA18] [CHA19]. Ces matériaux sont élaborés de la même façon que les verres réticulés avec l'alumine ou l'oxyde de niobium et le mode opératoire pour la mesure de V<sub>0</sub> est identique.

Ainsi, un verre phosphomolybdique au niobium et à l'iode a été élaboré dans le système AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (composition en Annexe 2). Ce verre homogène présente une T<sub>g</sub> de 203 °C et un V<sub>0</sub> de 1,1 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> (sur la base du relâchement en phosphore) pour un pH de 5,9. Pour la première fois, l'établissement d'un régime résiduel a aussi été observé et une vitesse de 3,9.10<sup>-3</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> a été mesurée à 50 °C en eau pure (sur la base du relâchement en molybdène) pour un pH de 6,2. Ceci constitue un net progrès par rapport aux autres compositions vitreuse à base de phosphate d'argent (cf. Chapitre 1 – Partie 4.2.4) et 4.2.5)). De fait, les auteurs de ces travaux ont ensuite évalué la vitesse d'altération de ce verre dans une eau synthétique plus représentative des conditions de stockage, à 50 °C dans des conditions propices au développement d'un régime résiduel. Il a finalement été déterminé une valeur de 20 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, valeur 10<sup>4</sup> fois supérieure aux résultats obtenus en eau pure. Cette dégradation des performances de confinement s'explique par la présence d'ions chlorure dans la solution altérante qui induit la complexation de l'argent relâché en solution sous forme AgCl. En effet, pour une eau synthétique sans chlore, les mêmes propriétés de durabilité chimique qu'en eau pure sont obtenues. Toutefois, ces expériences ont été réalisées en milieux aérobie (milieu oxydant). Or, au sein de la couche géologique du CO<sub>x</sub>, le milieu sera anaérobie et le potentiel de l'eau souterraine est évalué à - 0,17 V à 25 °C. Ce dernier point est important puisque le couple AgCl/Ag (AgCl<sub>(s)</sub> + e<sup>-</sup> ↔ Ag<sub>(s)</sub> + Cl<sub>(aq)</sub><sup>-</sup>) a un potentiel de 0,22 V à

<sup>12</sup> Composé pouvant former à lui seul un verre.

25 °C [LID08]. Dans ces conditions, la complexation de l'argent par le chlore ne se produit pas c'est pourquoi, des performances voisines de celles mesurées en eau pure sont attendues et ont été retrouvées.

La substitution du phosphore à hauteur de 50 % par du molybdène ainsi que la présence simultanée du niobium améliore les propriétés de durabilité chimique des verres de phosphate d'argent. En eau pure, des valeurs de  $V_0$  de  $1,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et de  $V_R$  de  $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ont été obtenues. En revanche dans une eau du COx et en milieu aérobie, la vitesse d'altération augmente de façon très importante en raison de la présence de chlore et de la formation consécutive d'AgCl. Toutefois, en milieu anaérobie et réducteur, plus proche de la réalité du site de stockage Cigéo, des performances analogues à celles mesurées en eau pure sont retrouvées. Bien que moins durable qu'un verre borosilicaté de type R7T7, ces verres, capables d'incorporer de l'iode dans leur structure vitreuse sans volatilisation, présentent une durabilité chimique intéressante par rapport à l'objectif visé.

#### 4.2.7) Conclusion sur les matrices de conditionnement vitreuses

De nombreux travaux se sont intéressés au confinement de l'iode au sein de matrices de conditionnement vitreuses. Dans le cas des matrices borosilicatées obtenues, c'est en présence d'iodure d'argent commercial que les résultats sont les plus encourageant au détriment des billes d'alumine à l'iodure d'argent ou encore de l'iode moléculaire commercial. Grâce à des traitements réalisés entre 500 et 600 °C, il a été possible d'obtenir des matrices multiphasiques qui incorporent l'iode dans la phase vitreuse. Dans ces cas, des teneurs initiales d'AgI de 15 %<sub>mass</sub> ont été introduites ce qui, sous réserve d'une volatilité négligeable, permet d'incorporer des teneurs en iode élevées au sein de ces verres. Quelques essais de lixiviation de ces matrices ont été réalisées à 70 °C durant 7 jours (milieu environnant non indiqué) mais les résultats sont difficilement exploitables. Des tests complémentaires afin de déterminer l'existence éventuelle d'un régime résiduel seraient nécessaires afin de confirmer ou non la possibilité de stocker ce type de matrice en couche géologique profonde.

Des verres de bismuth à l'iode ont aussi été développés à partir de mordénites à l'iodure d'argent et de MOFs (ZIF-8 et HKUST-1) chargés d'iode moléculaire. Dans le cas de ces derniers, de l'argent métallique doit être ajouté aux systèmes avant traitement thermique à 500 °C afin de piéger les vapeurs de I<sub>2</sub> en AgI. Dans tous les cas, des matrices de conditionnement multiphasiques comportant de l'iodure d'argent sont formées. A l'inverse, dans le cas des verres d'oxy-iodure de bismuth et de plomb, une matrice vitreuse homogène incorporant de l'iode à 2 %<sub>mass</sub> peut être obtenue. Pour cela un filtre de composition BiPbO<sub>2</sub>I est traité thermiquement à 540 °C sans aucune volatilisation d'iode.

C'est dans le cas des verres phosphomolybdiques au niobium et à l'iode que les résultats sont les plus prometteurs. En tirant parti de la faible température d'élaboration des verres de phosphates d'argent (< 700 °C) qui permet d'éviter la volatilisation d'iode, il est possible d'obtenir un verre homogène incorporant l'iode dans une unique phase vitreuse pour une teneur en AgI initiale de 19,1 %<sub>mol</sub>. De plus, des tests de lixiviation en eau pure à 50 °C permettent d'établir une valeur de  $V_R$  de  $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  sur la base du relâchement en molybdène. Le comportement de cette matrice a aussi été étudiée en eau synthétique du COx en milieu anaérobie et réducteur et les mêmes propriétés de durabilité chimique qu'en eau pure sont retrouvées. Les verres phosphomolybdiques au niobium semblent ainsi être des candidats à fort potentiel pour le stockage de l'iode en couche géologique profonde bien que son  $V_R$  reste supérieur à celui des verres R7T7 ( $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ).



### 4.3. Les iodosodalites

Bruffey et al. se sont intéressés au développement de iodosodalites pour le conditionnement d'iode à partir de différentes zéolithes à savoir : des zéolithes LTA à l'argent, des faujasites à l'argent et des mordénite à l'argent [BRU16]. Suite au piégeage d'iode gazeux par chimisorption à partir de ces différents filtres, des essais de transformation par HIP à 900 °C sous différentes pression (175 à 300 MPa) ont été réalisés. Dans le cas des zéolithes LTA et des faujasites, des matrices de composition  $Ag_8(AlSiO_4)_6I_2$  ont été obtenues et aucune trace d'AgI résiduel n'a été mis en évidence. Dans le cas des mordénites à l'argent, il n'a pas été possible d'obtenir une iodosodalite. D'après les auteurs, ce résultat serait lié au rapport Si/Al qui, dans le cas des mordénites, n'est pas adapté pour former une iodosodalite. Maddrell et al. ont aussi étudiés la synthèse d'une iodosodalite à partir de zéolithes LTA à l'argent chargés d'iode [MAD19] [MAD15]. Suite à différents traitements par HIP à 750 °C et 900 °C sous 100 MPa, il a été possible d'obtenir une matrice de composition  $Ag_8(AlSiO_4)_6I_2$ . En revanche, de l'iodure d'argent reste présent à la suite des transformations. Des tests de durabilité chimique ont été menés à 90 °C durant 90 jours dans de l'eau déionisé en présence de différents éléments à savoir Fe, Cu ou Ni [MAD19]. Ces résultats ont permis de mesurer une vitesse d'altération de l'ordre de  $10^{-2} \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  sur la base du relâchement en silicium, élément le plus relâché en solution.

D'autres travaux se sont intéressés à la transformation par HIP de 900 à 1100 °C sous 200 MPa du réactif  $NaAlSiO_4$  en présence de NaI ou d'AgI [MAD04]. Dans les deux cas, des iodosodalites de compositions respectives  $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$  et  $Na_6Ag_2(AlSiO_4)_6I_2$  sont obtenues mais des résidus de NaI et AgI restent présents. Dans le cas où les réactifs  $SiO_2$ ,  $NaAlO_2$  et NaI sont mélangés en proportion stoechiométrique, compactés puis chauffés sous atmosphère d'azote à 800 °C, une iodosodalite de composition  $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$  est obtenue [NAK01]. Les essais de durabilité chimique en eau pure en présence de NaCl à pH 8 et 12,5 ont permis de mettre en évidence une vitesse d'altération de l'ordre de  $10^{-2} \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  sur la base du relâchement en sodium qui est l'élément le plus relâché en solution.

Les iodosodalites sont principalement obtenues par traitement par HIP de différents réactifs comme des zéolithes à l'argent chargées d'iode ou encore  $NaAlSiO_4$  en présence de NaI ou AgI. Des compositions variées de matrices peuvent être obtenues comme  $Ag_8(AlSiO_4)_6I_2$ ,  $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$  encore  $Na_6Ag_2(AlSiO_4)_6I_2$ . Par ailleurs, en fonction des conditions expérimentales appliquées, des traces de NaI et d'AgI résiduels peuvent être présents. Dans le cas où les réactifs  $SiO_2$ ,  $NaAlO_2$  et NaI sont compactés puis chauffés à 800 °C, la matrice  $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$  peut être obtenue. Une vitesse d'altération en eau pure de l'ordre de  $10^{-2} \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  a pu être mesurée sur la base du relâchement en sodium. L'absence d'information sur une potentielle chute de vitesse d'altération au cours du temps induit une réserve sur l'intérêt de ce mode de conditionnement dans le contexte français d'un stockage en couche géologique profonde.

### 4.4. Les iodoapatites vanado-phosphoplombeuses

#### 4.4.1) Avantages des apatites

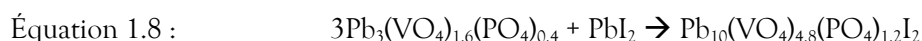
Il y a de cela 2 milliards d'années, des réactions de fission nucléaire spontanées se sont produites dans le gisement d'uranium d'Oklo (au Gabon) créant par conséquent des produits de fissions similaires à ceux formés lors de la fission du combustible nucléaire anthropique. Ces derniers ont cependant été retenus dans la couche géologique notamment grâce à leur incorporation dans des minéraux hôtes comme les

apatites. Cette rétention sur de telles échelles de temps est la preuve de la stabilité chimique et thermique des apatites au sein de la couche géologique de même que de leur stabilité face aux dégâts d'irradiation. C'est à la suite de cette découverte qu'il a été envisagé d'utiliser les apatites en tant que matrice de conditionnement, notamment pour l'iode.

Les apatites sont une famille de composés de formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6Z_2$ . Leur structure cristalline contient généralement des cations divalents représentés par  $Me^{2+}$  ( $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ...), des groupements anioniques trivalents  $XO_4^{3-}$  ( $VO_4^{3-}$ ,  $PO_4^{3-}$  ...) et des anions monovalents  $Z^-$  ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ...). Les apatites ont la particularité de pouvoir tolérer un grand nombre de substitutions tout en conservant la même structure cristalline [BELO2]. C'est en partie grâce à cette propriété qu'elles sont aujourd'hui considérées comme des matrices de conditionnement potentielles [CAR97].

#### 4.4.2) Synthèse et densification de l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse

L'ion iodure est très volumineux en comparaison d'autres ions halogénures tels que l'ion fluorure (F) ou chlorure (Cl) (rayons ioniques respectifs de 2,20 Å contre 1,33 et 1,81 Å) c'est pourquoi, la taille des sites cristallographiques d'une apatite pouvant accueillir l'iode doit être adaptée. Ceci nécessite d'introduire des cations  $Me^{2+}$  et des anions  $XO_4^{3-}$  volumineux ( $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ...), d'où le choix du plomb ( $Pb^{2+}$ ) et des groupements vanadate ( $VO_4^{3-}$ ) [AUD95]. L'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse de composition  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$  peut-être synthétisée selon la réaction suivante [AUD06]:



Le frittage réactif par HIP à partir de  $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$  (noté par la suite PbVP) et de  $PbI_2$  à 600 °C sous 120 MPa, pour un ratio molaire PbVP/ $PbI_2$  de 3/1, permet d'obtenir une iodoapatite dense à 94 % (correspondant à un mode de porosité essentiellement fermée). Deux phases secondaires à savoir, une phase de vanadate de plomb et un oxy-iodure de plomb ont aussi été observées. Cela est dû à la sous-stœchiométrie en plomb et en iode de l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse qui induit un excès du précurseur  $PbI_2$  pour le ratio molaire utilisé. En revanche, pour un ratio PbVP/ $PbI_2$  de 4/1, une unique phase d'iodoapatite a été obtenue. Celle-ci présente un taux de densification de 92 % (seuil minimal de fermeture de la porosité ouverte).

Le frittage réactif par SPS a aussi été utilisé pour former l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse [GAL10]. A partir de PbVP et de  $PbI_2$ , des pastilles d'iodoapatite denses à 97 % et ne présentant aucune hétérogénéité structurale ont été obtenues à 450 °C sous 40 MPa. En revanche, bien que la composition soit globalement homogène, des traces de  $PbI_2$  ont été détectées au sein de macropores fermés ce qui relève d'une légère sous-stœchiométrie de l'iodoapatite et de l'utilisation d'un ratio molaire initial PbVP/ $PbI_2$  trop faible.

#### 4.4.3) Propriétés de durabilité chimique de l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse

Plusieurs études concernant les propriétés de durabilité chimique de l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse ont été menées. En eau pure à 90 °C, une vitesse initiale de  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  a été calculée sur la base du relâchement en iode, traceur de l'altération pour ce matériau [GUY02] [ZHA18]. La vitesse d'altération initiale augmente d'un facteur 1,5 par portion de 10 °C et présente un minimum sur une plage de pH allant de 5 à 8. En milieu acide, cette vitesse augmente d'environ un ordre de grandeur par unité de pH. La même tendance est observée pour les milieux alcalins mais elle est moins

prononcée. Enfin, une étude de durabilité chimique dans des conditions propices au développement d'un régime résiduel, d'une durée de 4 ans, a permis de calculer une valeur de  $V_R$  à 90 °C de  $2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  [CAM15]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle des verres R7T7 pour les mêmes conditions ( $5.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) [CAM20].

#### 4.4.4) Conclusion sur les iodoapatites vanado-phosphoplombeuses

Les apatites ont la particularité de pouvoir incorporer de nombreux éléments dans leur structure dont un grand nombre de radionucléides. A partir des précurseurs de PbVP et de  $\text{PbI}_2$ , il a été possible d'élaborer des iodoapatites vanado-phosphoplombeuses grâce à des techniques de frittage réactif par HIP et SPS. Dans ces cas, les matériaux obtenus sont denses à au moins 92 % (seuil d'élimination de la porosité ouverte) et homogènes. Par ailleurs, aucune volatilisation d'iode n'a été détectée. Des essais d'altération en eau pure à 90 °C indiquent un  $V_0$  de  $2,4.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et un  $V_R$  de  $2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  ce qui remplit les critères de performance à l'altération initialement visés.

## 4.5. Conclusion

De nombreuses matrices de conditionnement directement formées à partir de filtres utilisés pour la capture d'iode gazeux ont été élaborées, sans adjuvantation préalable. En transformant des aérogels de silice, des mordénites ou encore des billes de silice et d'alumine contenant de l'iodure d'argent via différentes techniques (HUP, HIP et SPS), des matrices multiphasiques dépourvues de porosité ouverte ont été obtenues. Malgré l'absence d'iode volatilisé, celles-ci comportent de l'iodure d'argent résiduel. Par conséquent, leur stockage en couche géologique du COx pose question car il est difficilement envisageable de faire reposer la performance de confinement d'un élément impactant sur la dose à l'exutoire du site sur une phase intrinsèquement peu durable dans de telles conditions (puisque l'iode se disséminerait en raison du potentiel réducteur imposé par le milieu). La performance de confinement serait en définitive très dépendante de la qualité de l'enrobage de l'iodure d'argent ce qui paraît complexe à garantir.

Une autre stratégie de conditionnement consiste à avoir recours à des adjuvants destinés à former des verres homogènes incorporant l'iode. Plusieurs candidats potentiels existent pour ce cas de figure. Les verres de bismuth élaborés par traitement thermique entre 500 et 600 °C à partir de MOFs (ZIF-8 et HKUST-1) ou de mordénites chargés d'iode ne permettent pas d'obtenir des matrices de conditionnement incorporant l'iode de façon homogène dans leur structure. En revanche, il est possible de former un verre homogène d'oxy-iodure de bismuth et de plomb à partir d'un filtre de  $\text{BiPbO}_2\text{I}$ . Toutefois, ce type de matrice n'incorpore l'iode qu'à 2 %<sub>mass</sub> et aucune information concernant ses propriétés de durabilité chimique n'est recensée. Les matrices en verres borosilicatés obtenues à partir d'AgI présentent un intérêt particulier puisqu'elles incorporent, dans certains cas, l'iode dans leur structure (i.e. absence de particules d'AgI cristallisé) sans volatilisation de ce dernier. Des essais de lixiviations ont été réalisés sur certaines de ces matrices mais il est difficile de comparer ces résultats aux données disponibles pour les verres R7T7. Une autre voie possible est l'incorporation de  $\text{I}_2$  au sein de verres d'intérêt pour des applications nucléaires en système clos et sous charge. Notons que la composition chimique de ces verres peut se rapprocher, pour certains, de celle des verres R7T7. Il est par conséquent attendu que leurs propriétés de durabilité chimique soient du même ordre de grandeur, sous réserve de l'impact de la présence d'iode. La synthèse de ces verres nécessite cependant de travailler en système clos

avec un excédent d'iode qui n'est pas incorporé dans le verre. Un tel mode de synthèse devra être adapté pour envisager un conditionnement d'iode radioactif.

Les verres phosphomolybdiques au niobium et à l'iode sont des matériaux à fort potentiel. Ils peuvent être obtenus à partir d'AgI (matrice vitreuse incorporant 19,1 %<sub>mol</sub> d'AgI obtenue sans volatilisation d'iode) et les données de durabilité chimique présentes dans la littérature permettent de se prononcer par rapport aux critères exprimés pour un conditionnement de l'iode dans le contexte de cette thèse. Des tests réalisés en eau pure et en eau du CO<sub>x</sub> à 50 °C ont permis de calculer un  $V_0$  de  $1,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et un  $V_R$  de  $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Bien que ses propriétés de durabilité chimique restent moins performantes que celle des verres R7T7, la matrice phosphomolybdique au niobium est, parmi les différentes matrices vitreuses recensées, celle respectant le plus les contraintes initialement établies.

En dehors des matrices vitreuses, différentes matrices cristallisées ont été étudiées pour un conditionnement spécifique de l'iode. Des iododolites de compositions variées, principalement obtenues par HIP, ont été synthétisées. Certaines d'entre elles présentent toutefois des traces d'iodure d'argent résiduel. L'absence potentielle de chute de vitesse d'altération à long terme rend néanmoins difficile toute projection sur leur potentiel pour un stockage en couche géologique du CO<sub>x</sub>. En revanche, les iodoapatites vanado-phosphoplombeuses se présentent comme des candidats intéressants pour cette application. Elles ont pu être synthétisées par densification réactive par HIP (600 °C sous 120 MPa) et SPS (450 °C sous 40 MPa) sans volatilisation d'iode, avec des taux de densification allant jusqu'à 97 %, c'est à dire correspondant à une porosité essentiellement fermée. Des tests de lixiviation en eau pure à 90 °C ont permis de calculer un  $V_0$  de  $2,4.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et un  $V_R$  de  $2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Ces vitesses sont similaires à celles déterminées pour les verres R7T7 pour les mêmes conditions.

## V. Démarche de la thèse

La gestion actuelle de l'iode radioactif gazeux issu du retraitement des combustibles nucléaires usés repose essentiellement sur un rejet en mer soumis à une autorisation légale réglementée. Ce mode de gestion suscite cependant des interrogations en terme d'acceptation publique et n'est pas à l'abri d'une potentielle diminution des autorisations de rejet. Ces éléments contextuels expliquent pour une bonne part les efforts consacrés à la recherche de solutions de gestion alternatives.

A ce titre, le conditionnement de l'iode en vue d'un stockage en couche géologique profonde apparaît comme une solution envisageable. Pour cela, une matrice de conditionnement présentant des propriétés de durabilité chimique élevées est requise afin de minimiser la migration de l'iode et son retour à la biosphère. Dans le contexte français du projet Cigéo, des propriétés de durabilité proches de celles des verres R7T7 sont visées. Un état de l'art des différentes matrices potentielles a donc été conduit. En écartant les matrices pour lesquelles les données sont parcellaires et/ou ne pouvaient pas être exploitées, il ressort de cette étude que deux matrices présentent des caractéristiques intéressantes :

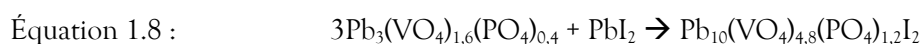
- L'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse obtenue par frittage réactif par HIP et SPS à 600 et 450 °C respectivement, qui présente un  $V_0$  de  $2,4.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et un  $V_R$  de  $2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (eau pure à 90 °C) sur la base du relâchement en iode, traceur de l'altération pour ce système : ces vitesses sont du même ordre de grandeur que celles des verres R7T7.
- Le verre phosphomolybdique au niobium et à l'iode obtenu par vitrification à 650 °C qui présente un  $V_0$  de  $1,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  et un  $V_R$  de  $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (eau pure et eau du CO<sub>x</sub> en milieu anaérobie à

50 °C) sur la base du relâchement en phosphore et en molybdène respectivement : malgré des propriétés de durabilité légèrement inférieures par rapport à l'objectif visé (cf. Chapitre 1 – Partie IV), cette matrice respecte les autres critères considérés d'où l'intérêt portée à celle-ci.

Même si les propriétés de durabilité chimique sont un point clé pour le conditionnement ultérieur de l'iode en couche géologique profonde, d'autres facteurs doivent également être pris en compte. En effet, il ne peut être fait abstraction des étapes en amont du procédé de conditionnement avec en particulier la question du chaînage entre le piégeage d'iode gazeux et l'obtention d'une matrice de conditionnement. En fonction des matériaux considérés, ce chaînage peut impliquer différentes étapes de traitements/transformations (récupération de l'iode sur un filtre secondaire après désorption du filtre primaire, prétraitement afin d'obtenir un composé compatible avec un procédé de conditionnement ...). Afin de simplifier l'ensemble du processus et pour potentiellement minimiser la production de déchets secondaires, il est souhaitable de réaliser un chaînage direct entre le piégeage d'iode gazeux et l'élaboration d'une matrice de conditionnement. Dans cette optique, le media utilisé pour assurer le piégeage d'iode doit alors pouvoir être considéré comme un précurseur de la matrice de conditionnement.

Le traitement de l'iode radioactif présent dans les émissaires gazeux des usines de retraitement du combustible usé peut faire appel à des procédés par voie liquide ou par voie sèche. Dans le contexte industriel français, ce sont ces derniers qui sont privilégiés pour une gestion de l'iode par conditionnement. Ceci implique l'obtention de la matrice de conditionnement par transformation directe de filtres solides chargés d'iode et, dans l'idéal, sans ajout d'adjuvant. Compte tenu des données disponibles pour les deux matrices de conditionnement retenues (iodoapatite vanado-phosphoplombeuse et verre phosphomolybdique au niobium et à l'iode), ce sont exclusivement des procédés thermiques qui seront mis en œuvre pour leur synthèse (HIP, SPS, vitrification). Une fixation de l'iode sur les filtres par chimisorption (au détriment d'une fixation par physisorption) est alors requise afin de ne pas volatiliser l'iode lors du processus de transformation. Pour coller à la notion de chaînage direct, il est important que les filtres utilisés soient un « sous-ensemble chimique » de la matrice de conditionnement visée. La notion de « sous-ensemble chimique » utilisée ici signifie que le filtre doit avoir une composition chimique proche de la matrice visée et puisse, après un traitement thermique, pouvoir incorporer l'iode au sein d'une unique phase iodée (amorphe ou cristalline), autre qu'AgI. En l'état, aucun des filtres recensés dans l'état de l'art précédent ne possède cette caractéristique. Les rares exemples de chaînage direct partent toujours du filtre chargé d'iode pour ensuite lui adosser une stratégie de conditionnement. Dans notre démarche, cette approche n'est pas possible puisqu'elle repose avant tout sur des matrices de conditionnement étant déjà définies (iodoapatite vanado-phosphoplombeuse ou verre phosphomolybdique au niobium et à l'iode). Il est par conséquent nécessaire de définir les potentiels filtres en fonction de ces matrices.

La formation de l'iodoapatite vanado-phosphoplombeuse nécessite un mélange en proportion stoechiométrique des réactifs  $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$  et  $PbI_2$  selon l'équation [AUD06] :



Cette équation permet d'identifier que la forme iodée chimisorbée pour le filtre à définir dans un tel système serait constituée de  $PbI_2$ . Le reste de la composition chimique du filtre est alors à choisir au sein du ternaire  $PbO-V_2O_5-P_2O_5$ , avec une nette préférence pour le composé  $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$ . L'obtention de  $PbI_2$  nécessitera une fonctionnalisation du filtre par un composé à base de plomb qui devra être précisée pour assurer une capture sélective et quantitative de l'iode gazeux.

En ce qui concerne la matrice vitreuse phosphomolybdique au niobium et à l'iode, il est plus complexe de définir la composition précise d'un filtre car, par définition, un verre peut être formé sur un domaine de composition large. Pour ce faire, une approche incrémentale a été retenue. Celle-ci part des verres de phosphates d'argent à l'iode du ternaire  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  (Figure 1.6) dont on cherchera à complexifier progressivement la composition pour s'approcher des verres phosphomolybdique au niobium et à l'iode. Ainsi, si l'on considère le cas des verres de phosphates d'argent du ternaire  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AgI}$  constituera la forme iodée chimisorbée du filtre pour un tel système. En faisant le lien avec l'état de l'art mené sur les filtres destinés au piégeage d'iode gazeux (cf. Chapitre I - Partie III), l'argent, métallique ou cationique, semble idéal pour jouer le rôle de site actif de ce type de filtre. Le reste de la composition du filtre devra idéalement fournir les quantités d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  nécessaires pour assurer une vitrification ultérieure. Un composé commercial de phosphate d'argent ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) a été choisi pour tenir ce rôle. L'addition de molybdène et de niobium sera étudiée au cours d'une seconde et troisième étape respectivement en substituant  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  par  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  puis par  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (teneur en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 5 %<sub>mol</sub>).

Pour chaque cas de figure, la possibilité de former un support solide préhensible ayant le bon domaine de composition chimique sera abordée. La notion de « support solide » utilisée dans ces travaux fait référence à un matériau mécaniquement robuste et préhensible mais n'ayant pas la capacité de piéger l'iode gazeux (que cela soit par physisorption ou chimisorption) à l'inverse du terme « filtre » qui nécessite une fonction active réagissant avec l'iode gazeux. Par ailleurs, seul le piégeage d'iode moléculaire,  $\text{I}_{2(g)}$ , sera considéré car il constitue la forme majoritaire de l'iode dans les émissaires gazeux des usines de retraitement des combustibles nucléaires usés du contexte français. Enfin, la transformation directe de ces filtres chargés d'iode en matrices de conditionnement sera étudiée.

Ce manuscrit de thèse se compose de quatre autres chapitres. Le second chapitre se focalisera sur le matériel et les méthodes employées pour la réalisation de ces travaux. Le chapitre 3 permettra de présenter les filtres synthétisés grâce aux différentes méthodes de synthèse développées, les différentes fonctions actives des filtres visées ainsi que les moyens employés pour effectuer ces fonctionnalisations. Le chapitre 4 présentera les résultats des essais de piégeage d'iode moléculaire gazeux en conditions statiques réalisés sur les filtres synthétisés. Un banc de capture expérimental ayant pour objectif la réalisation d'essais en conditions dynamiques sera aussi présenté. Enfin, un dernier chapitre permettra de présenter les matrices de conditionnement obtenues suites aux différents essais de transformations des filtres chargés d'iode avant de laisser placer à une conclusion générale.

---

---

# Chapitre 2

---

---

## Matériel et méthode

<b>I. Synthèses des supports solides par voie liquide</b>	<b>56</b>
1.1. Synthèse des supports solides par voie alginate	56
1.2. Synthèse des supports solides par émulsion de Pickering	61
<b>II. Essais de piégeage d'iode gazeux en conditions statiques des filtres synthétisés</b>	<b>64</b>
<b>III. Transformation des filtres chargés d'iode en matrice de conditionnement</b>	<b>65</b>
<b>IV. Techniques de caractérisation</b>	<b>66</b>
4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	66
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
4.3. Microscopie optique	68
4.4. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)	69
4.5. Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption de gaz et la méthode BET	69
4.6. Pycnométrie à hélium	71
4.7. Zétamétrie	71
4.8. Traitement d'images	73

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents protocoles expérimentaux ainsi que les moyens techniques mis en place dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, les synthèses par voie liquide des différents supports solides seront présentées. Deux voies se distinguent avec d'un côté la « synthèse par voie alginate », faisant appel à un template organique sacrificiel et de l'autre, la synthèse par « émulsion de Pickering » couplée à un procédé sol-gel. Les protocoles des essais de piégeage d'iode gazeux à partir des supports solides fonctionnalisés (correspondants aux filtres) seront ensuite décrits pour finalement aborder les techniques de transformation par traitements thermiques utilisées afin de synthétiser les matrices de conditionnement. Une dernière partie se focalisera sur la présentation sommaire des différentes techniques de caractérisation employées.

## I. Synthèses des supports solides par voie liquide

### 1.1. Synthèse des supports solides par voie alginate

#### 1.1.1) Préparation des précurseurs des matrices vitreuses

Pour la matrice vitreuse phosphomolybdique au niobium, il a été fait le choix de passer par une approche incrémentale en trois étapes visant à complexifier au fur et à mesure le système jusqu'à atteindre cette dernière (cf. Chapitre 1 – Partie V). Trois précurseurs doivent par conséquent être synthétisés :

- 1) Dans le cas le plus simple où une matrice de phosphate d'argent à l'iode appartenant au ternaire  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  est visée, le précurseur commercial  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Alfa Aesar, 99 %) sera utilisé afin de synthétiser les supports solides.
- 2) Pour le verre phosphomolybdique à l'iode, le précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  sera employé.
- 3) Dans le cas le plus complexe de la matrice vitreuse phosphomolybdique au niobium et à l'iode, le précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (teneur en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 5 %<sub>mol</sub>) sera utilisé.

Les synthèses des précurseurs  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  sont basées sur des connaissances propres au laboratoire. Les protocoles sont détaillés dans les paragraphes suivants.

#### a) Synthèse du précurseur $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$

La composition théorique en oxydes du précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  ainsi que les masses de réactifs à peser pour l'élaboration de 100 g sont données dans le Tableau 2.1. Les réactifs utilisés pour la préparation du précurseur sont :  $\text{AgNO}_3$  (Alfa Aesar,  $\geq 99\%$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Prolabo,  $\geq 97,5\%$ ) et  $\text{MoO}_3$  (Alfa Aesar,  $\geq 99,95\%$ ).

Composition théorique en oxydes (% <sub>mol</sub> )			Masses de réactifs à peser (g)		
$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$	$\text{AgNO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{MoO}_3$
52,6	15,8	31,6	94,11	21,95	23,92

Tableau 2.1 : Composition théorique en oxydes et masses de réactifs à peser pour l'élaboration de 100 g du précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$

Les réactifs sont pesés puis introduits dans un flacon étanche afin d'être mélangés mécaniquement pendant 1 h. A la suite du mélange, les réactifs sont introduits dans un creuset en platine (alliage Pt-Au) et soumis au traitement thermique suivant :



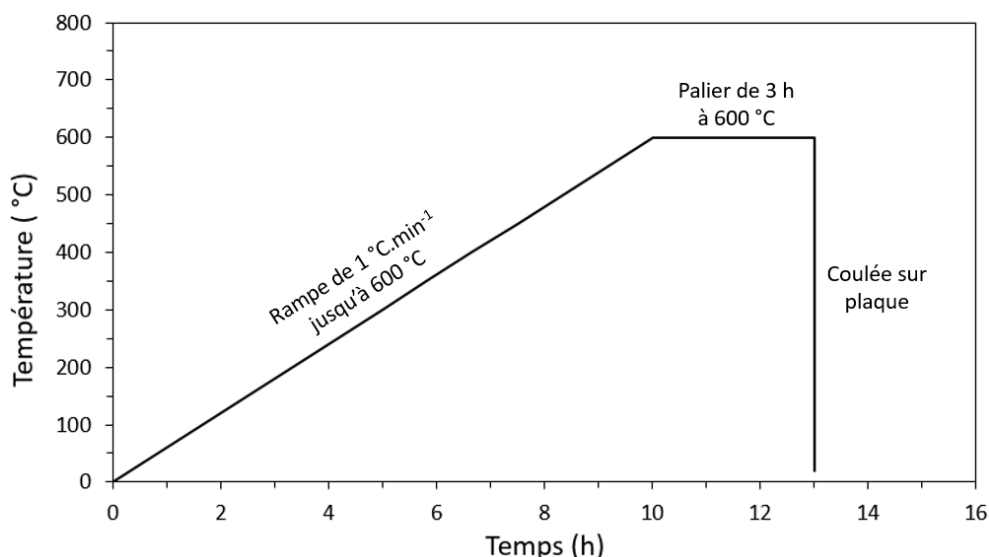


Figure 2.1 : Cycle thermique appliqué pour l'élaboration du précurseur  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}$

Le précurseur obtenu est ensuite transformé en poudre par broyage au mortier. Le diffractogramme de rayons X du précurseur obtenu (Figure 2.2) permet d'identifier la présence d'une phase amorphe et de deux phases cristallines :  $Ag_3PO_4$  et  $Ag_2MoO_4$ .

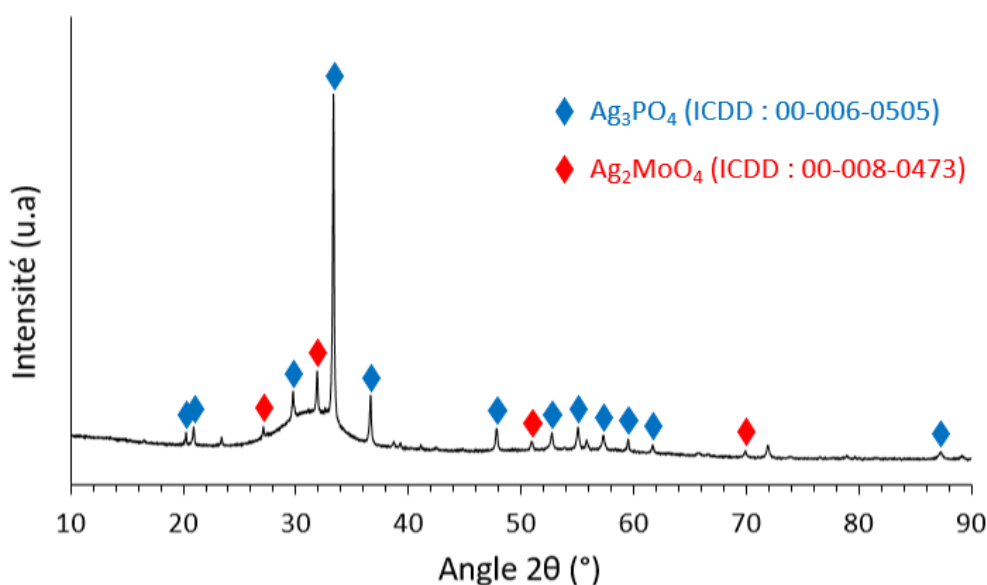


Figure 2.2 : Diffractogramme de rayons X du précurseur  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}$

b) Synthèse du précurseur  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}-Nb_2O_5$

Le précurseur  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}-Nb_2O_5$  contient les mêmes réactifs que pour  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}$  avec en plus 5 %<sub>mol</sub> de  $Nb_2O_5$  (Alfa Aesar,  $\geq 99,5\%$ ). La composition théorique en oxydes ainsi que les masses des réactifs nécessaires pour en élaborer 100 g sont précisées ci-dessous :

Composition théorique en oxydes (% <sub>mol</sub> )				Masses de réactifs à peser (g)			
$Ag_2O$	$P_2O_5$	$MoO_3$	$Nb_2O_5$	$AgNO_3$	$(NH_4)_2HPO_4$	$MoO_3$	$Nb_2O_5$
50,0	15,0	30,0	5,0	94,11	21,95	23,92	0,74

Tableau 2.2 : Composition théorique en oxydes et masses de réactifs à peser pour l'élaboration de 100 g du précurseur  $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}-Nb_2O_5$

Tout comme pour  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$ , les réactifs sont pesés puis introduits dans un flacon étanche afin d'être mélangés mécaniquement pendant 1 h. A la suite du mélange, les réactifs sont introduits dans un creuset Pt-Au pour subir le traitement thermique suivant :

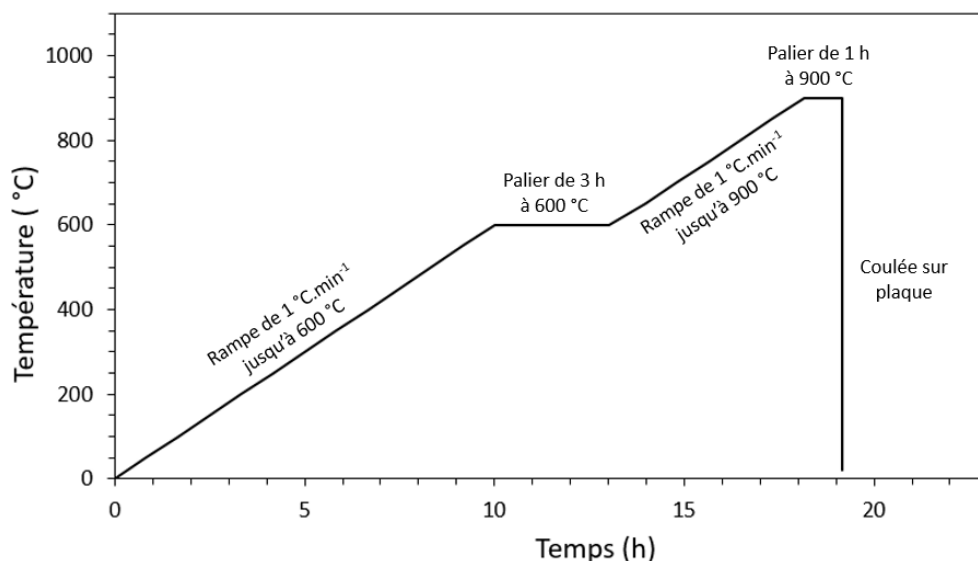


Figure 2.3 : Cycle thermique appliqué à l'élaboration du précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Le traitement thermique implique une température de palier avant coulée plus élevée que pour  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  afin de faciliter l'incorporation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  qui est un oxyde réfractaire. Le précurseur obtenu est ensuite transformé en poudre par broyage au mortier. Le diffractogramme de rayons X du précurseur obtenu (Figure 2.4) permet d'identifier une phase amorphe et une phase d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

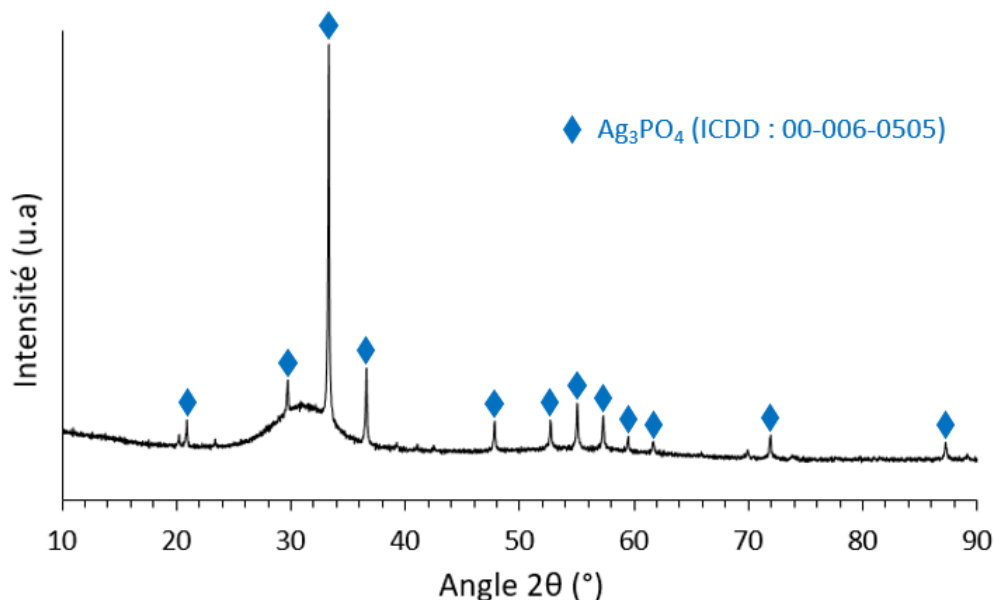


Figure 2.4 : Diffractogramme de rayons X du précurseur  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$

### 1.1.2) Préparation du précurseur de la matrice d'iodoapatite

L'élaboration de la matrice d'iodoapatite vanado-phosphoplombreuse de composition  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$  passe par un précurseur de formule  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$  (PbVP). Ce dernier est synthétisé à partir d'un mélange de  $\text{PbO}$  (VWR,  $\geq 98\%$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99,95\%$ ) et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (VWR,  $\geq 98\%$ ) avec une proportion molaire respective de ces réactifs de 3/0,8/0,4. Pour 50 g de

précurseur, il est nécessaire de peser 39,70 g de PbO, 8,63 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 3,13 g de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Le mélange de poudre est ensuite mélangé mécaniquement pendant 1 h puis transvasé dans un creuset Pt-Au afin de subir le traitement thermique ci-dessous :

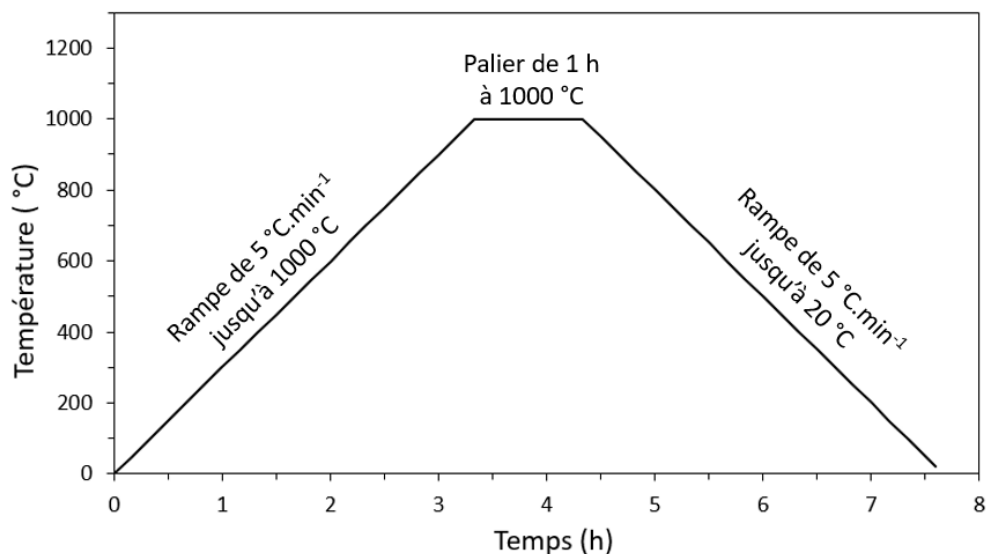


Figure 2.5 : Cycle thermique appliqué pour l'élaboration du précurseur de PbVP

Après concassage, le matériau est traité par broyage planétaire (modèle Pulverisette 5/4 - Fritsch) à 250 tours.min<sup>-1</sup> pendant 3 min avec 3 billes de broyage de 20 mm de diamètre et en présence d'eau (jarre de 250 mL et billes en carbure de tungstène ;  $m_{\text{poudre}}/m_{\text{eau}} = 1$ ). Un second broyage par attrition (broyage de finition) de la poudre est réalisé à 450 tours.min<sup>-1</sup> pendant 240 min avec des billes de broyage dans de l'éthanol (jarre et billes en zircone ;  $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}} = 9/1$  ; billes de diamètres 0,1 - 0,2 cm). La surface spécifique de la poudre obtenue est ensuite mesurée par adsorption/désorption de gaz et méthode BET. Une surface spécifique allant de 7 à 8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> est souhaitée afin de faciliter la consolidation ultérieure de la matrice d'iodoapatite d'après les travaux de Le Gallet et al. [GAL10] et c'est ce que permettent de telles conditions de broyage. Le diffractogramme de rayons X du PbVP synthétisé est présenté en Figure 2.6<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Aucune fiche de référence n'est associée à la phase de PbVP d'où l'absence d'indexation sur le diffractogramme de rayons X. La pureté du produit synthétisé a été validé en comparant ce diffractogramme de rayons X avec celui obtenu dans la thèse de T. Robin [ROB00].

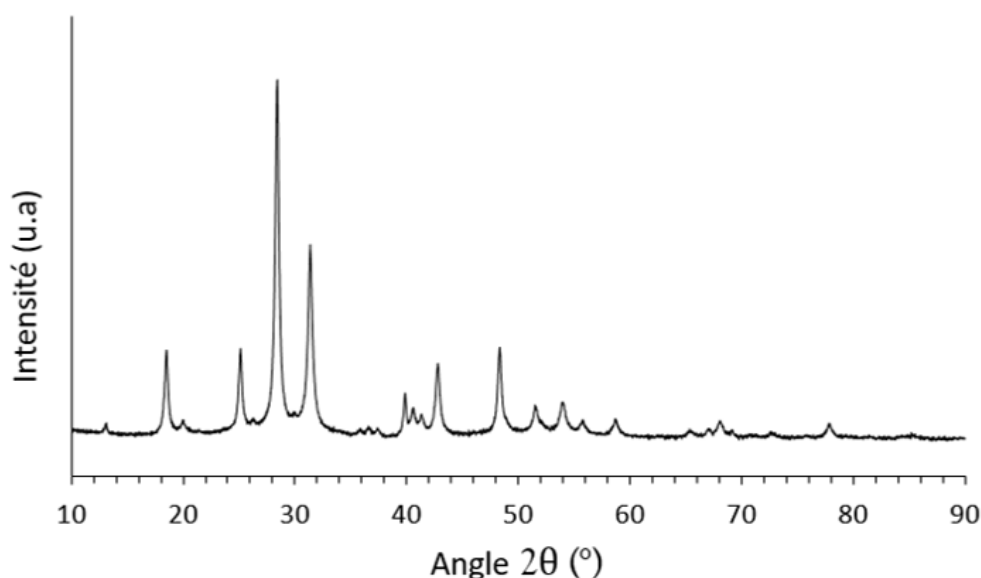


Figure 2.6 : Diffractogramme de rayons X du précurseur de PbVP

### 1.1.3) Protocole de synthèse des supports solides par voie alginate

La synthèse des supports solides décrite dans cette partie a été adaptée de travaux de la littérature [KIM12]. Celle-ci fait appel à un template organique sacrificiel, l'alginate de sodium ( $(C_6H_7NaO_6)_n$ ) (polysaccharide dont le poids moléculaire est généralement compris entre 20 000 à 240 000  $g \cdot mol^{-1}$ ) (Sigma Aldrich, pure), permettant la mise en forme de matériaux à température ambiante. Celle-ci nécessite la préparation d'une suspension aqueuse contenant le template organique sacrificiel et le précurseur du support solide (cf. Chapitre II - Partie 1.1.1) et 1.1.2)) (bêcher n°1) ainsi que d'une solution aqueuse contenant un sel d'un cation divalent (bêcher n°2). Le protocole de la synthèse par voie alginate est le suivant :

- Préparation du bêcher n°1 contenant 2 %<sub>mass</sub> d'alginate de sodium et 2,6 fois plus en masse du précurseur que d'alginate :
  - Introduire 250 g d'eau dans un bêcher.
  - Introduire 14,0 g de précurseur sous agitation magnétique. Dans certains cas, le précurseur sera introduit avec une fonction active réagissant potentiellement avec l'iode gazeux (argent métallique, plomb métallique ...). Si tel est le cas, la masse totale précurseur + fonction active doit être égale à 14,0 g et le rapport molaire précurseur/fonction active égal à 2. Dans ce cas, des filtres à iode sont directement obtenus.
  - Mettre le mélange sous forte agitation et ajouter petit à petit 5,38 g d'alginate de sodium.
  - Laisser le mélange sous forte agitation pendant 4 h afin d'homogénéiser le système.
- Préparation du bêcher n°2 contenant une concentration de 0,27 mol.L<sup>-1</sup> du sel adéquat. Dans le cas où les matrices de conditionnement vitreuses sont visées, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sera utilisé (VWR, ≥ 99,3 %). Dans le cas où la matrice d'iodoapatite est visée, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sera utilisé (Alfa Aesar, 99,0 %) étant donné que Pb est l'un des éléments constitutifs de cette matrice.
  - Introduire 250 g d'eau dans un bêcher.
  - Introduire la masse de sel nécessaire afin d'avoir une concentration en solution de 0,27 mol.L<sup>-1</sup>.
  - Laisser le mélange sous agitation le temps que le bêcher n°1 soit prêt.
- Ajout goutte à goutte de la suspension :

- A l'aide d'une pompe péristaltique (modèle REGLO Quick – Ismatec®) (tubulure de diamètre 2,8 mm) et en conservant l'agitation des deux solutions, transvaser le contenu du bécher n°1 dans le bécher n°2 à une vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup>. Des billes millimétriques se forment en solution.
- Après un transvasement complet, laisser la solution contenant les billes sous agitation pendant 5 min puis filtrer sur Büchner pour éliminer le solvant et récupérer les billes.
- Immerger les billes dans un bécher contenant de l'eau et laisser sous agitation pendant 1 h.
- Filtrer sur Büchner, récupérer les billes et faire un second lavage à l'eau pendant 1 h.
- Filtrer sur Büchner pour éliminer l'excédent d'eau et récupérer les billes.
- Immerger les billes dans de l'éthanol et laisser sous agitation pendant 1 h.
- Filtrer sur Büchner, récupérer les billes et les placer en étuve à 60 °C durant une nuit.

Après séchage des billes, celles-ci sont calcinées selon le cycle thermique de la Figure 2.7 afin d'éliminer le template d'alginate.

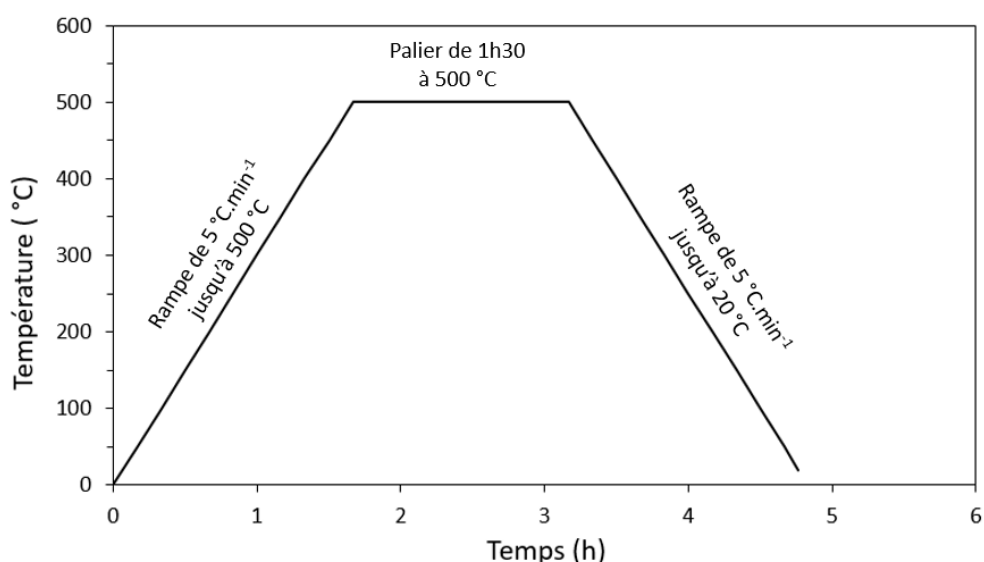


Figure 2.7 : Cycle thermique appliqué aux billes séchées en étuve obtenues par synthèse par voie alginate

## 1.2. Synthèse des supports solides par émulsion de Pickering

### 1.2.1) Principe de la synthèse des supports solides par émulsion de Pickering

Une émulsion se définit par la dispersion d'un liquide sous forme de gouttelettes (phase dispersée), dans un autre liquide dans lequel il n'est pas miscible (phase continue), stabilisé par des émulsifiants (molécules comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe) qui se placent aux interfaces des gouttelettes [KAL17]. Le lait et la mayonnaise sont à titre d'exemple des émulsions. Dans le cas des émulsions de Pickering (Figure 2.8), les émulsifiants sont substitués par des particules solides permettant la stabilisation du système [CHE13].

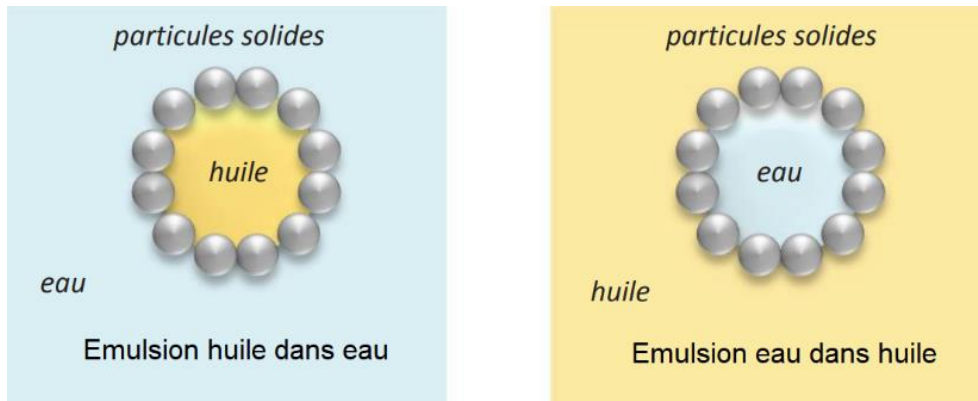


Figure 2.8 : Schéma simplifié d'une émulsion de Pickering huile dans eau (gauche) et eau dans huile (droite) [RID15]

Le choix des particules stabilisantes conditionne le type d'émulsion obtenu (huile dans eau ou eau dans huile). Ceci est lié à leur chimie de surface qui impact directement leur mouillabilité définie par l'angle de contact  $\theta$  à l'interface des deux solvants (Figure 2.9). Lorsque l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , les particules sont principalement mouillées par l'eau (particules hydrophiles) et une émulsion huile dans eau est obtenue. Dans le cas inverse où  $\theta > 90^\circ$ , les particules sont principalement mouillées par l'huile (particules hydrophobes) et une émulsion eau dans huile est obtenue.

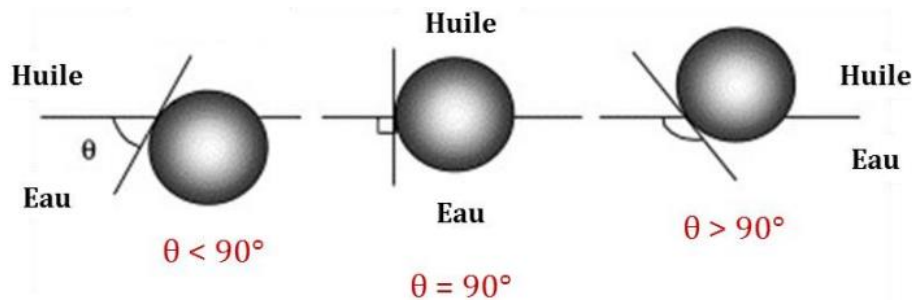


Figure 2.9 : Particule solide stabilisant une interface huile/eau à différents angles de contact [TAT19]

En pratique, une émulsion est cinétiquement stable lorsque sa durée de vie est supérieure à la durée d'utilisation de l'application visée (c'est-à-dire qu'elle conserve ses gouttelettes sur des temps suffisamment longs pour l'application visée). En revanche, une émulsion n'est jamais thermodynamiquement stable d'où le caractère métastable de ce type de système [KAL17].

L'objectif de cette synthèse est de réussir à stabiliser une émulsion de Pickering huile dans eau, à partir de particules de PbVP, tout en formant un gel au sein de l'émulsion. Les gouttelettes d'huile seront ensuite éliminées afin d'obtenir un matériau poreux préhensible et chimiquement proche de la matrice de conditionnement d'iodoapatite. Toutefois, la littérature ne recense aucune information concernant la gélification du PbVP et plus généralement sur la gélification des composés à base de plomb. L'obtention d'un gel de ce type, en considérant que cela soit possible, demanderait des développements importants c'est pourquoi, afin de contourner cette limitation, il a été fait le choix d'utiliser du TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) afin de gélifier les émulsions et de valider le principe de la démarche. Dans ce cas, le PbVP est toujours utilisé en tant que particules stabilisantes et l'objectif est de réussir à former un matériau préhensible où les « murs » (i.e. les espaces entre les gouttelettes), à base de silice, sont recouverts par des particules de PbVP. Bien que la silice n'entre pas dans la composition de la matrice d'iodoapatite, il est attendu que les particules de PbVP puissent réagir avec  $PbI_2$  (en supposant un piégeage de l'iode gazeux sur une fonction active adéquate) pour former la matrice d'iodoapatite.

La stabilisation des émulsions de Pickering peut être complexe dans certains cas et ce d'autant plus que les mécanismes mis en jeu ne sont pas tous connus. Par conséquent, afin de mieux comprendre et contrôler ces systèmes, des émulsions de Pickering en présence de PbVP et sans TEOS seront d'abord étudiées. Le système sera ensuite complexifié en ajoutant le TEOS. Dans la suite de ce manuscrit, les émulsions de Pickering en l'absence de TEOS seront nommées « PbVP@Pickering » et en présence de TEOS « TEOS-PbVP@Pickering ».

### 1.2.2) Protocole de synthèse des émulsions PbVP@Pickering

La synthèse par émulsion de Pickering nécessite de l'eau ultrapure (résistivité de 18,2 M $\Omega$ .cm) pour la phase aqueuse et du dodécane (Alfa Aesar, 99 %) pour la phase huileuse. Le PbVP utilisé est similaire à celui employé pour la synthèse par voie alginate (cf. Chapitre 1 - Partie 1.1.2)). Dans certains cas, du TTAB (bromure de tetradecyltriméthylammonium) (Sigma Aldrich,  $\geq 98$  %) sera ajouté aux émulsions afin d'aider à la stabilisation de ces dernières. Le volume total des émulsions est fixé à 10 mL et différents paramètres sont variables dont le pourcentage massique de PbVP introduit (calculé sur la masse totale de l'émulsion) variant de 0,5 à 5 %<sub>mass</sub> et le rapport massique TTAB/PbVP variant de 0,01 à 1 %.

Le protocole de préparation d'une émulsion est le suivant :

- Introduire dans un flacon la masse adéquate de PbVP.
- Le cas échéant, dissoudre du TTAB dans de l'eau et introduire la teneur nécessaire en TTAB dans le flacon.
- Remplir le flacon d'eau ultrapure pour atteindre le volume adéquat. En présence de TTAB, veiller à soustraire le volume d'eau total nécessaire pour l'émulsion par le volume introduit du mélange eau/TTAB.
- Placer le flacon dans un bain à ultrason pendant 15 min afin de désagréger les particules de PbVP et agiter manuellement à intervalle de temps régulier pour conserver les particules en suspension.
- Introduire le volume nécessaire de dodécane dans le flacon puis cisailier à l'aide d'un disperseur (modèle T 25 Basic - Ultra-Turrax<sup>®</sup>) durant 1 min à 10 000 tours.min<sup>-1</sup>.

### 1.2.3) Protocole de synthèse des émulsions TEOS-PbVP@Pickering

La synthèse de type TEOS-PbVP@Pickering se base sur celle de PbVP@Pickering mais contient en plus, du TEOS (Sigma Aldrich,  $\geq 98$  %), afin de gélifier le système et consolider la phase continue pour obtenir un matériau solide. La teneur en TEOS à introduire s'exprime en rapport volumique par rapport au volume total de la phase aqueuse. A titre indicatif, un rapport 1/4 signifie que 1 mL de TEOS est introduit pour un volume total de phase aqueuse de 4 mL. Il sera par conséquent nécessaire de compléter avec 3 mL de phase aqueuse (eau + mélange eau/TTAB le cas échéant) afin d'atteindre les 4 mL.

Le protocole de synthèse est similaire à la synthèse PbVP@Pickering (cf. Chapitre 2 - Partie 1.2.2)) à l'exception près que le TEOS est ajouté dans la phase aqueuse avant l'étape de désagrégation des particules au bain à ultrason. Après cisaillement de l'émulsion à l'aide du disperseur, de nouvelles étapes de traitement sont nécessaires :

- Placer l'émulsion en étuve à 60 °C durant 3 jours.
- Laver l'émulsion gélifiée à l'extracteur Soxhlet dans l'acétone à 60 °C durant 2 jours.
- Sécher le matériau solide au dessiccateur pendant 1 jour.
- Calciner le support solide selon le cycle de température de la Figure 2.10.

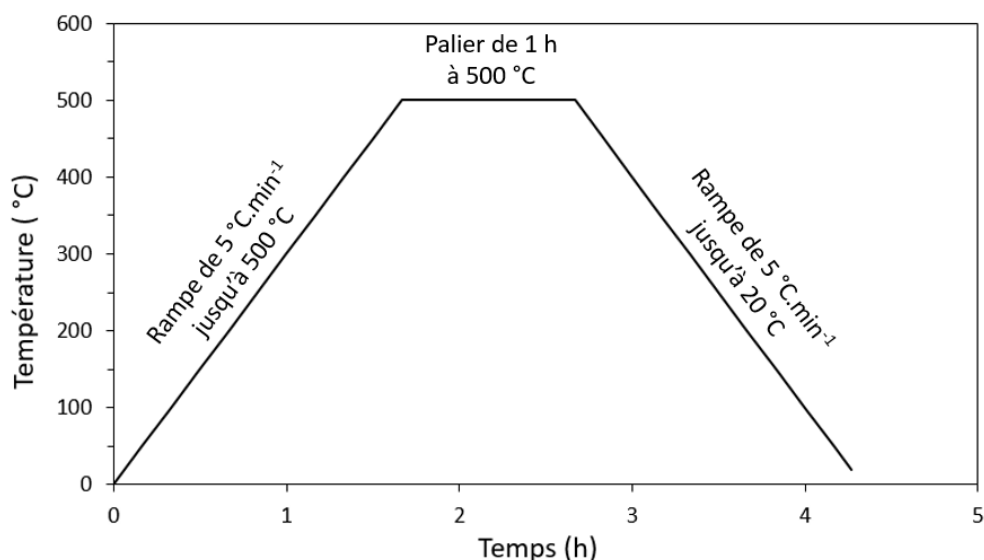


Figure 2.10 : Cycle thermique appliqué aux supports solides obtenus par synthèse TEOS-PbVP@Pickering

## II. Essais de piégeage d'iode gazeux en conditions statiques des filtres synthétisés

Les essais de piégeage d'iode gazeux des filtres synthétisés sont réalisés en conditions statiques dans des enceintes hermétiques en perfluoroalkoxy (Savillex™) à partir de billes solides de  $I_2$  sublimées (VWR). Pour cela, environ 4,5 g de billes d'iode sont introduites dans le fond de l'enceinte et 1,00 g de filtre est introduit dans un pilulier en verre (de masse connue), placé au-dessus des billes d'iode sans contact direct avec celles-ci. L'enceinte est ensuite fermée hermétiquement et placée dans une étuve à 60 °C durant 16 h dans le cas des filtres précurseurs de la matrice d'iodoapatite et à 110 °C pour les filtres précurseurs des matrices vitreuses. Passé ce délai, l'enceinte est sortie de l'étuve et laissée au repos pendant 1 h sous sorbonne. Le pilulier en verre contenant les filtres est ensuite extrait de l'enceinte et laissé au repos sous une sorbonne ventilée pendant 1 h. Le pilulier est pesé et le calcul du taux de capture des filtres est réalisé par différence de masse. Un schéma de principe de l'essai de piégeage est présenté en Figure 2.11.

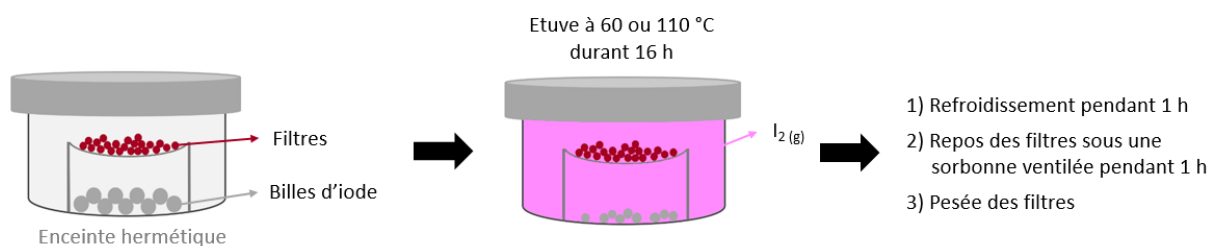


Figure 2.11 : Principe du test de piégeage d'iode gazeux en conditions statiques

En plus de la mesure du taux de capture des filtres, leur fraction en iode physisorbée est déterminée. Pour cela, les filtres chargés d'iode sont placés dans un pilulier en verre qui est ensuite placé dans une étuve à 150 °C durant 1 h. Passé ce délai, le pilulier est extrait de l'étuve, refroidi pendant 30 min sous sorbonne ventilée puis pesé. La différence de masse des filtres chargés d'iode avant et après le test de désorption permet de quantifier la fraction en iode physisorbée et par conséquent celle chimisorbée.



### III. Transformation des filtres chargés d'iode en matrice de conditionnement

#### 3.1.1) Traitement thermique des filtres chargés d'iode précurseurs des matrices vitreuses

Les matrices de conditionnement vitreuses sont élaborées par traitement thermique à « basse » température des filtres dédiés après chargement en iode. Pour cela, 0,40 g de filtre chargé d'iode est introduit dans un creuset Pt-Au, lui-même placé dans un creuset en alumine afin de faciliter son maniement. Le cycle thermique appliqué est détaillé en Figure 2.12 sachant que la température de palier peut varier entre 600 et 650 °C.

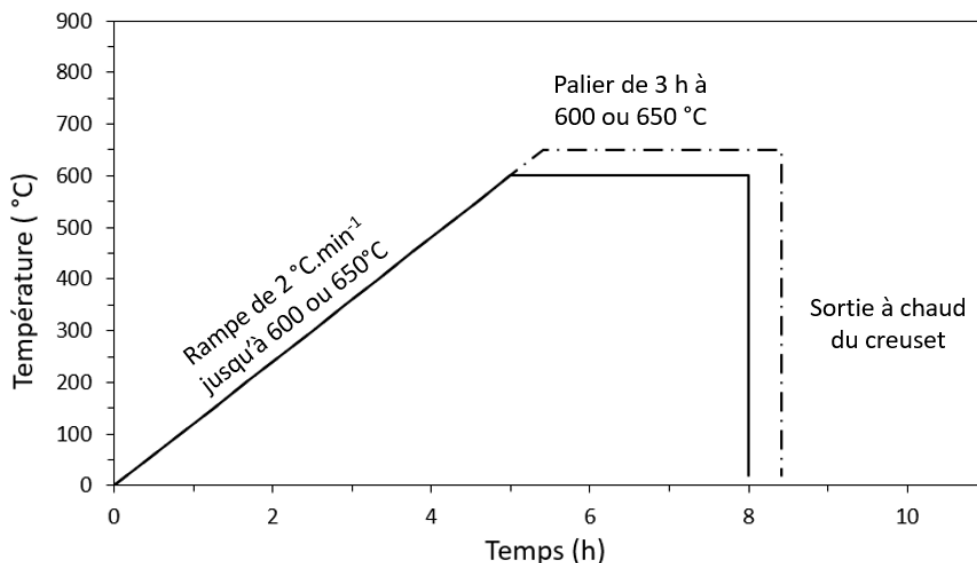


Figure 2.12 : Cycle thermique appliqué aux filtres chargés d'iode précurseurs des matrices vitreuses

#### 3.1.2) Densification réactive des filtres chargés d'iode précurseurs de la matrice d'iodoapatite

La matrice de conditionnement d'iodoapatite est élaborée par frittage réactif par SPS (Spark Plasma Sintering) des filtres dédiés chargés d'iode. Ces expériences ont été réalisées à l'université de Bourgogne à Dijon sur la plateforme Calhipso/Equipex+ (modèle HPD-10, fabricant : FCT System GmbH). Le principe consiste à chauffer par passage d'un courant de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères) un moule en graphite contenant les échantillons à transformer tout en appliquant une pression uniaxiale. Un exemple d'équipement SPS est présenté en Figure 2.13.

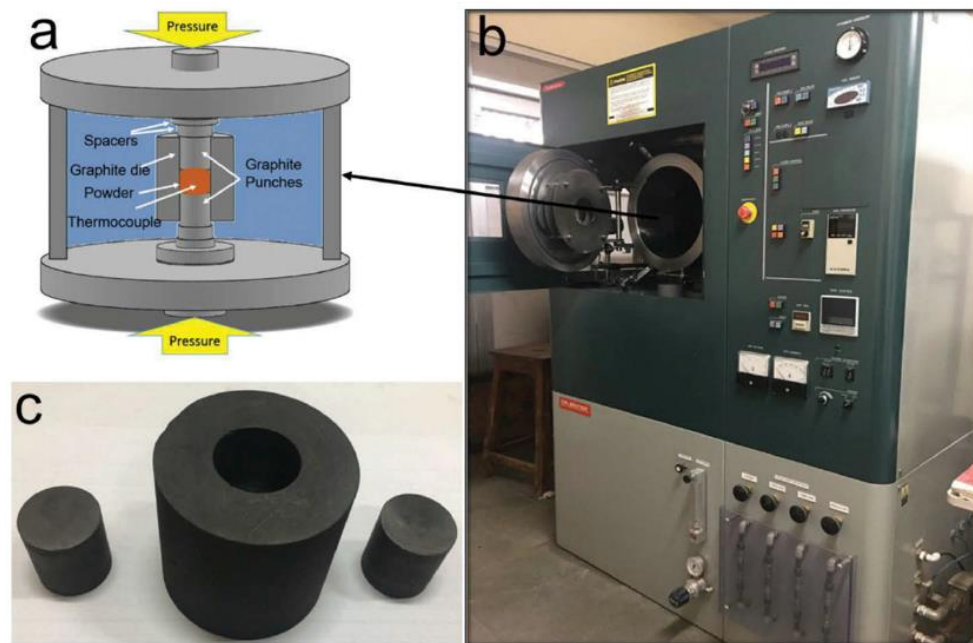


Figure 2.13 : (a) Schéma d'une chambre SPS, (b) machine permettant la densification par SPS et (c) cellule en graphite utilisée pour densifier l'échantillon [BHA19]

Afin d'obtenir un échantillon cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de diamètre 15 mm, 2,6 g d'échantillon sont introduits dans la cellule en graphite. Le protocole utilisé après chargement des filtres dans la cellule en graphite ainsi que les paramètres expérimentaux appliqués par défaut pour la transformation des filtres sont les suivants :

- Installer la cellule en graphite dans la chambre SPS.
- Mettre la chambre sous vide.
- Pré-compacter les échantillons sous 70 MPa.
- Compacter les échantillons sous 40 MPa et monter à une température de 500 °C pour les filtres chargés d'iode et 670 °C pour les composés sans iode, à une vitesse de 50 °C.min<sup>-1</sup>.
- Appliquer un palier de 5 min à la température visée.
- Redescendre à température ambiante avec une vitesse de 50 °C.min<sup>-1</sup>.

## IV. Techniques de caractérisation

### 4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses par DRX permettent d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un échantillon. Son principe repose sur l'interaction rayonnement-matière entre l'échantillon à analyser et des rayons X émis par une anode (ou anticathode). Après sélection d'une longueur d'onde d'intérêt, le faisceau de rayon X est envoyé à la surface de l'échantillon avec un angle incident  $\theta$  et est ensuite « dévié » en fonction de la structure de l'échantillon. Les ondes réémises vont alors interférer pour finalement être récoltés sur le détecteur. Afin d'obtenir un signal, il est nécessaire que les ondes diffractées par les différents plans réticulaires soient en phase, c'est-à-dire, que la différence de marche entre les ondes soit un multiple de la longueur d'onde incidente. Dans le cas de la Figure 2.14 où les plans réticulaires sont séparés d'une distance  $d$ , il est possible d'en déduire que l'onde arrivant sur le 2<sup>ème</sup> plan parcourt une

distance supérieure de  $2d\sin\theta$  par rapport à l'onde arrivant sur le 1<sup>er</sup> plan. Dans ce cas, un signal est reçu par le détecteur et la loi de Bragg est respectée (Équation 2.1).

Équation 2.1 
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

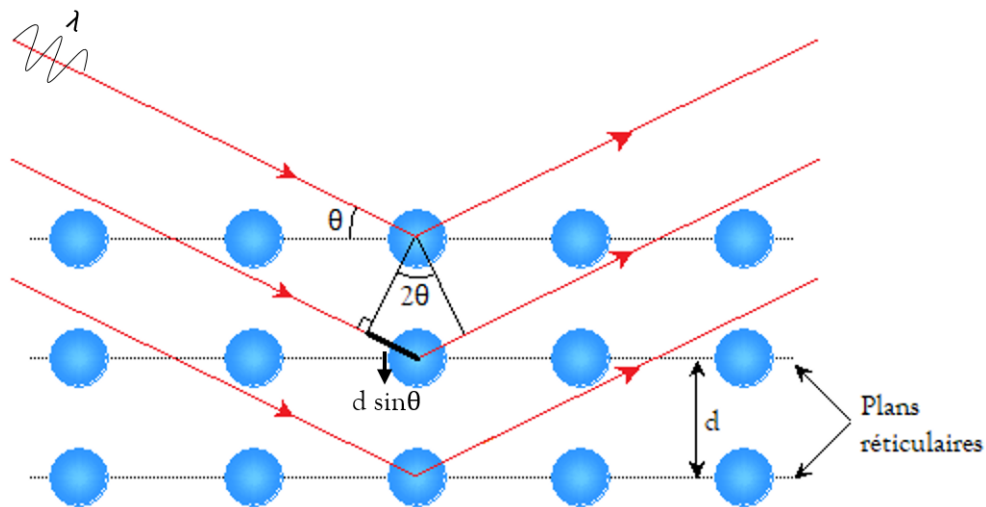


Figure 2.14 : Schéma de la diffraction des rayons X pour des plans réticulaires séparés d'une distance  $d$

Dans ces travaux, les analyses DRX ont été réalisées sur des échantillons à l'état de poudre, broyés au mortier ou vibro-broyés. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert MPD Pro en configuration Bragg-Brentano. Une anode en cuivre émettant des rayons X de longueur d'onde  $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$  (raie  $K\alpha_1$  du Cu) a été utilisée à température ambiante à une tension et une intensité de fonctionnement de 40 kV et 40 mA respectivement. Les diffractogrammes de rayons X obtenus ont été analysés avec le logiciel DIFFRACT.EVA V4.2 en utilisant la base de donnée The International center for Diffraction Data (ICDD) database PDF4 + 2021. Les acquisitions ont été réalisées de 10 à 90 ° sur une durée de 5 h avec un pas de 0,0174 ° et une vitesse de 0,0045 °.s<sup>-1</sup>.

## 4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par MEB permettent d'étudier la microstructure et la morphologie d'un échantillon (jusqu'à une échelle d'une centaine de nm). Son principe repose sur l'interaction électron-matière entre l'échantillon à analyser et des électrons émis via un canon à électrons (électrons primaires). Lorsque ces derniers atteignent l'échantillon, des particules et des rayonnements caractéristiques de l'échantillon sont émis et reçus par différents types de capteurs. Pour l'imagerie, deux types d'électrons sont analysés :

- Les électrons secondaires (SE2), qui sont peu liés à la bande de conduction des atomes constituant l'échantillon. Ils résultent de chocs inélastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de l'extrême surface de l'échantillon qui sont expulsés (dizaine de nm de profondeur sondée en moyenne). Ces électrons sont de faible énergie (~ dizaine eV) et permettent une description topographique détaillée de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés (BSE), qui résultent de chocs élastiques après interaction des électrons primaires avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont de forte énergie (~ de l'ordre de grandeur de celle des électrons primaires) et permettent de donner une indication sur la nature des atomes constitutifs de l'échantillon. Plus un noyau est lourd,

plus il réémettra d'électrons rétrodiffusés et plus le contraste de l'image sera important (celui-ci est alors parfois qualifié de contraste chimique).

Le MEB couplé à de la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet également d'étudier la composition chimique d'un échantillon. Pour cela, le mode EDS est utilisé pour détecter les rayons X issus de la désexcitation radiative des atomes ionisés (transition vers un état de plus faible énergie par un mode radiatif) par les électrons primaires. L'énergie de ces rayonnements est propre à chaque atome. Il est alors possible de déterminer qualitativement la nature des éléments chimiques présents au sein de l'échantillon et de les quantifier.

L'interaction électron-matière a lieu sur une certaine profondeur de l'échantillon dans un volume correspondant à la désexcitation des électrons primaires nommée « poire d'interaction » d'environ quelques  $\mu\text{m}^3$  (Figure 2.15), pour des énergies des électrons primaires de l'ordre de 15 keV (énergie majoritairement utilisée dans cette étude) et des matériaux de densité entre 2 et 7 (cas des matériaux étudiés). Par conséquent, l'analyse de phases ou de cristaux dont la taille est inférieure à 1  $\mu\text{m}$  ne peut être réalisée précisément.

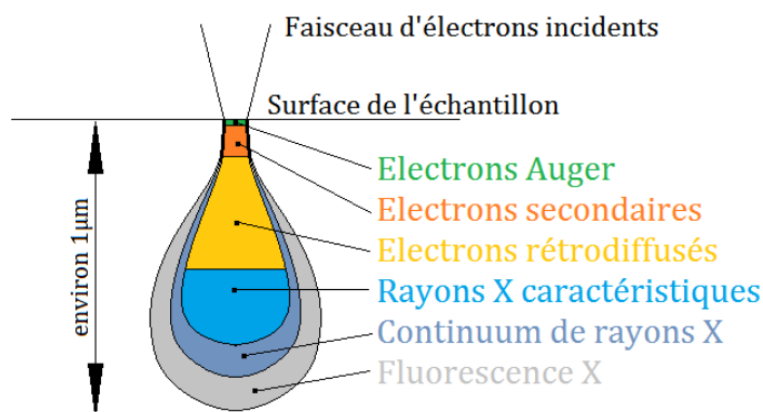


Figure 2.15 : Schéma simplifié de la poire d'interaction d'un échantillon placé sous un faisceau d'électrons primaires et profondeurs d'échappement de différents signaux d'intérêt [HAY16]

Les analyses MEB/EDS ont été réalisées sur un modèle Zeiss Supra 55 à canon FEG (« Field Emission Gun »). Les mesures ont été effectuées à 15 kV avec une distance de travail de 8,8 mm et un courant de sonde d'environ 1 nA. L'analyse de l'intérieur des échantillons a été réalisée après enrobage dans une résine époxy, polissage puis dépôt d'une couche de 10 nm de carbone. La composition des différentes phases des échantillons a été déduite par EDS sur des échantillons plans polis avec un système Bruker AXS X-FlashDetector 4010. La quantification élémentaire a été obtenue à partir de spectres étalons réels acquis dans les mêmes conditions en utilisant la correction PhiRhoZ. Les résultats sont donnés avec une incertitude de 2 % atomique. La collecte et le traitement des données ont été effectués avec le logiciel ESPRIT2.0.

### 4.3. Microscopie optique

Afin d'étudier la microstructure des émulsions de Pickering avant gélification, des analyses d'images ont été réalisées à l'aide d'un microscope motorisé Zeiss Axio Imager 2. Une caméra reliée à un PC permet l'acquisition des images via le logiciel Zen Core 2. Afin que la surface à analyser soit la plus plane possible tout en évitant la destruction des émulsions lors des manipulations, une préparation minutieuse est nécessaire. Pour cela, une goutte d'émulsion est déposée au centre d'une plaque de verre. Deux petites

plaques de verre d'épaisseur 1 mm sont déposées aux extrémités de la 1<sup>ère</sup> plaque. Une seconde plaque de verre est finalement soigneusement déposée afin que l'émulsion s'étale sans se détruire. Le protocole de préparation est schématisé en Figure 2.16.

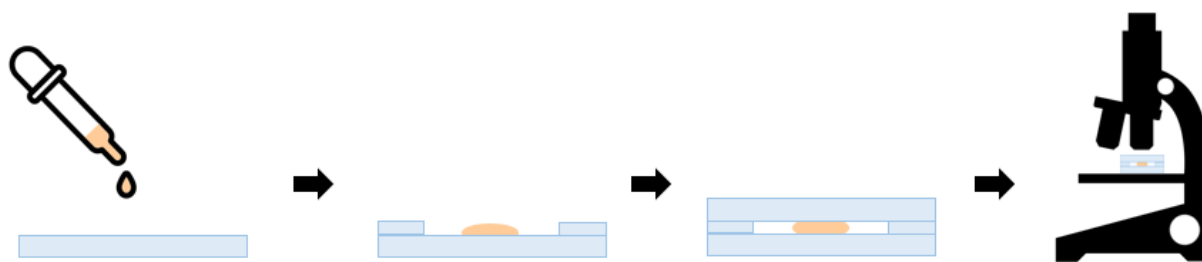


Figure 2.16 : Schéma du protocole de préparation des échantillons pour l'analyse des émulsions au microscope optique

#### 4.4. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)

Les analyses ATD/ATG permettent d'obtenir des informations sur le comportement d'un échantillon en fonction de la température.

Dans le cas de l'ATG, la variation de masse de l'échantillon est mesurée au cours du cycle thermique à l'aide d'une microbalance. Une augmentation de masse avec la température se traduit par une réaction entre l'échantillon et un/des élément(s) extérieur(s) comme lors d'un phénomène d'oxydation ou d'absorption. A l'inverse, une perte de masse se caractérise par la perte d'élément(s) au sein de l'échantillon comme ce qui peut être le cas lors d'une décomposition, d'une réduction ou d'une désorption.

L'ATD permet de suivre la variation de température entre l'échantillon analysé et une référence (ne présentant pas de changement de phase sur la plage de température étudiée). L'intérêt de coupler cette technique avec l'ATG est qu'il est possible de mettre en évidence des phénomènes qui n'impliquent pas de variation de masse comme les transitions de phases. Dans le cas où la température de l'échantillon augmente plus rapidement que la référence, une réaction exothermique peut être mise en évidence ( $\Delta T > 0$ ). Ceci est par exemple caractéristique d'une réaction de cristallisation ou de solidification. Dans le cas où la variation de température de l'échantillon augmente moins rapidement que la référence, une réaction endothermique peut être mise en évidence ( $\Delta T < 0$ ). Ceci se produit lors d'une réaction de fusion ou de vaporisation.

Les analyses ATD/ATG de ces travaux ont été réalisées avec un analyseur thermique modulaire SETSYS Evolution (Setaram). Pour cela, précisément 70,0 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en alumine de 100  $\mu\text{L}$ . Ce creuset est ensuite déposé sur une microbalance de résolution  $\pm 0,1$  mg. Tous les essais ont été réalisés sous air avec un débit de 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , une rampe en température de 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et une température maximale de 620  $^{\circ}\text{C}$ . Les thermogrammes ont été analysés avec le logiciel SETSYS-1750Cs Evol.-TG-DTA.

#### 4.5. Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption de gaz et la méthode BET

La surface spécifique d'un échantillon représente sa surface totale accessible par unité de masse. Elle peut se déterminer en mesurant la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour qu'une monocouche recouvre la

totalité de la surface accessible de l'échantillon (adsorbant) en conditions isothermes. Des analyseurs spécifiques comportant une enceinte de référence vide et une enceinte contenant l'échantillon sont nécessaires. Les mesures sont généralement réalisées dans de l'azote liquide afin d'être à température constante. Un schéma de principe d'un équipement de mesure de surface spécifique par adsorption/désorption de gaz est présenté en Figure 2.17.

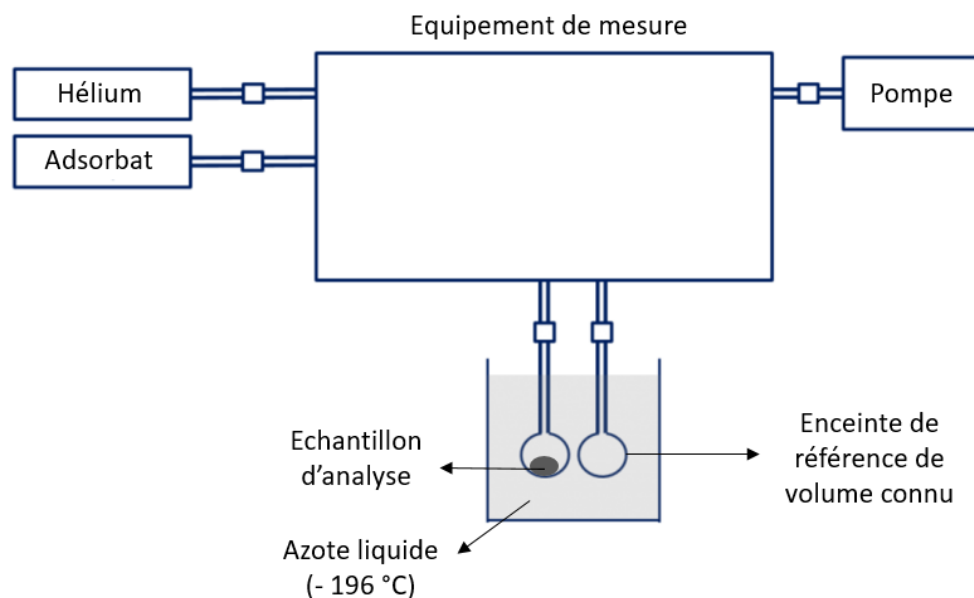


Figure 2.17 : Schéma de principe d'un équipement de mesure de surface spécifique par adsorption/désorption de gaz

Un dégazage préliminaire des échantillons durant 24 h à 200 °C sous balayage d'azote est d'abord requis afin d'éliminer les éléments potentiellement adsorbés en surface des échantillons (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ...). L'enceinte de référence et l'enceinte contenant l'échantillon sont ensuite mises sous vide. Le volume mort<sup>14</sup> de cette dernière est par la suite mesuré en présence d'hélium (gaz inerte). Après évacuation de l'hélium, la mesure d'adsorption est effectuée en injectant l'adsorbat dans les deux enceintes de manière contrôlée. L'adsorbat utilisé dans ces travaux est le krypton. Cela permet de tracer des courbes d'isotherme d'adsorption correspondant au taux d'adsorption ou volume adsorbé en fonction de la pression relative P/P<sub>0</sub>, avec P la pression partielle de l'adsorbat à l'équilibre et P<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (le tout à la température d'ébullition de l'azote liquide).

A partir de ces courbes, la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) peut être appliquée pour calculer la surface spécifique en considérant plusieurs hypothèses :

- La surface de l'adsorbant est recouverte d'une monocouche de l'adsorbat.
- Il n'y a aucune interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules de l'adsorbat à la surface de l'échantillon.

La surface spécifique de l'échantillon peut ainsi être calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{P}{n_a(P_0 - P)} S_{\text{total}} = \frac{1}{n_m C} + \left( \frac{C - 1}{n_m C} \right) \frac{P}{P_0}$$

<sup>14</sup> Volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée comme négligeable).

Avec :  $n_a$  la quantité de gaz adsorbé,  $n_m$  la quantité de gaz nécessaire pour constituer une monocouche,  $S_{totale}$  la surface totale de l'échantillon et  $C$  la constante BET qui représente l'intensité de l'interaction adsorbant/adsorbat par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'azote.

Lorsque la pression relative se situe entre 0,05 et 0,35, certains matériaux (cas des échantillons étudiés dans ces travaux) présentent une linéarité entre la quantité de gaz adsorbé et la pression relative (que l'on qualifie parfois par abus de langage de comportement BET) et auquel l'équation ci-dessus peut être appliquée. Il est alors possible de déterminer la surface totale de l'échantillon (appelée surface spécifique BET) selon l'équation :

$$S_{totale} = \frac{n_m N_a S}{V}$$

Avec :  $N_a$  la constante d'Avogadro,  $S$  l'aire occupée par une entité de l'adsorbat et  $V$  le volume molaire de l'adsorbat.

L'analyseur spécifique employé dans ces travaux est de modèle Micromeritics Asap 2010.

#### 4.6. Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium est une technique d'analyse permettant de mesurer la densité théorique d'un échantillon solide aussi bien sous forme de poudre que de monolithe. Cette technique repose sur la mesure du volume de gaz déplacé suite à la détente d'un gaz présent au sein de deux enceintes reliées. Le système se compose d'une première enceinte contenant l'échantillon à analyser (enceinte 1) et d'une seconde faisant office de référence (enceinte de référence). Les volumes des deux enceintes sont préalablement connus. Dans un premier temps, la vanne reliant les deux enceintes est fermée et l'enceinte 1 est remplie d'un gaz de pression connue ( $P_1$ ). La vanne est ensuite ouverte et le gaz présent dans l'enceinte 1 se détend dans l'enceinte de référence jusqu'à ce que le système arrive à l'équilibre. En mesurant la nouvelle pression de l'enceinte 1 ( $P_2$ ), il est possible de déterminer le volume de l'échantillon selon l'équation suivante :

$$V_{éch} = V_1 \frac{V_{ref}}{1 - \frac{P_1}{P_2}}$$

Avec :  $V_{éch}$  le volume de l'échantillon,  $V_1$  le volume de l'enceinte 1 vide et  $V_{ref}$  le volume de l'enceinte de référence.

A l'aide du volume de l'échantillon déterminé par cette technique ainsi que sa masse préalablement mesurée, il est possible de calculer sa densité. Dans le cas d'une poudre suffisamment divisée, cette densité est appelée densité théorique (densité qui exclue l'incidence de la porosité). Dans le cadre de ces travaux, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre de modèle AccuPyc II 1340. Les échantillons ont par ailleurs été dégazés sous vide pendant 1 h et pesés à  $10^{-4}$  g près avant les mesures.

#### 4.7. Zétamétrie

La zétamétrie consiste à mesurer la charge de surface d'une particule en fonction de son environnement. Dans le cas des émulsions de Pickering, ce sont les particules solides stabilisantes (PbVP) qui ont été analysées. La détermination de la charge de surface d'une particule permet de connaître son

comportement vis-à-vis de ses voisins. Une charge de surface élevée provoque une forte répulsion entre les particules. A l'inverse, lorsque la charge de surface est nulle, les particules s'agglomèrent.

Une particule dans un liquide s'entoure généralement d'ions ce qui provoque la formation d'une double couche électrique (Figure 2.18). La couche la plus interne, en contact direct avec la surface de la particule, est la couche de Stern. Celle-ci est dense et peu pénétrable. Au-delà se trouve la couche dite diffuse qui est déformable et mobile. Cette dernière est très dépendante de la force ionique de la solution. Au sein de cette couche diffuse se trouve une zone nommée « plan de cisaillement », correspondant à la frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse. Le potentiel zêta se définit par la différence de potentiel entre ce plan et le milieu environnant.

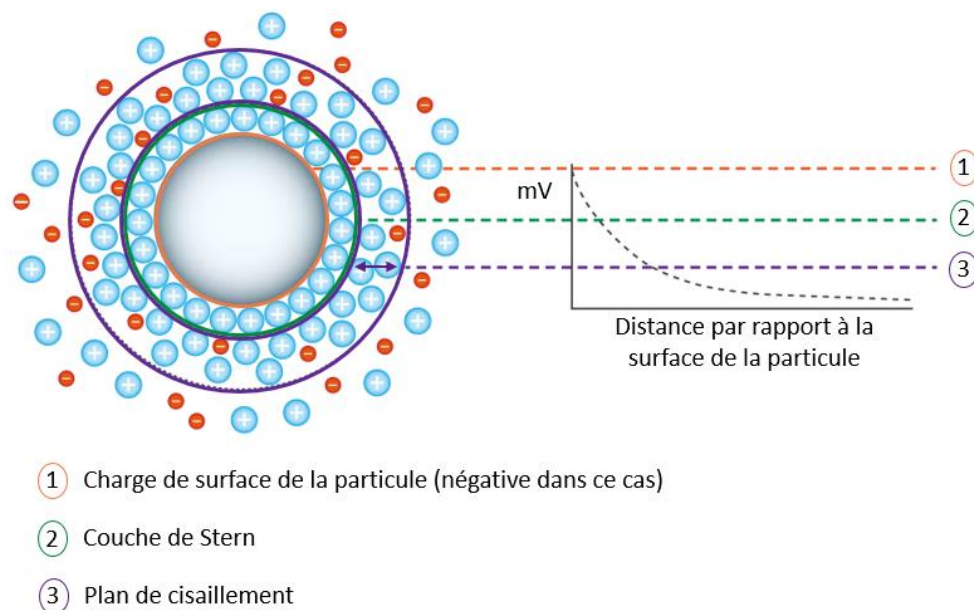


Figure 2.18 : Représentation de la double couche électrique d'une particule chargée négativement en solution aqueuse

Lors d'une mesure de potentiel zêta, le zétamètre mesure la vitesse de déplacement des particules en solution soumises à un champ électrique (mobilité électrophorétique). A l'aide de la relation de Henry qui dépend de plusieurs paramètres dont la mobilité électrophorétique, le potentiel zêta peut être calculé [KAS10] :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta F(ka)}{3\eta}$$

Avec :  $U_E$  la mobilité électrophorétique,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $\zeta$  le potentiel zêta,  $F(ka)$  la fonction de Henry et  $\eta$  la viscosité du milieu.

Le zétamètre utilisé dans ces travaux est un Malvern ZetaSizer Nano ZS comportant un laser de longueur d'onde 633 nm. Les mesures ont été réalisées à partir de solutions d'eau ultrapure contenant une concentration en PbVP de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Du TTAB a été ajouté à ces solutions pour des rapports massiques TTAB/PbVP variant de 0 à 3 %. Des cuves en polycarbonate ont été utilisées pour les mesures. Le protocole expérimental est détaillé ci-dessous :

- Peser 2,5 mg de PbVP et les introduire dans un flacon contenant 50 mL d'eau.



- Les masses de TTAB à introduire étant très faibles ( $< 0,1$  mg), des solutions mères de concentrations connues sont préalablement préparées. Introduire ensuite un volume de solution mère adéquat pour atteindre le rapport TTAB/PbVP souhaité.
- Placer le flacon au bain à ultrason pendant 15 min.
- Laisser le flacon sous agitation pendant 24 h afin que les molécules de tensioactifs puissent (le cas échéant) s'adsorber en surface des particules de PbVP.
- Remplir la cuve en polycarbonate avec la solution préparée puis l'introduire dans le zétamètre.
- Lancer l'analyse en prenant soin de réaliser, au minimum, 3 cycles de 50 mesures. La valeur retenue de potentiel zêta correspond à la moyenne de ces 3 cycles.

#### 4.8. Traitement d'images

Certaines images des émulsions de Pickering obtenues par microscopie optique ont été traitées afin de pouvoir en extraire des mesures de tailles moyennes de gouttelettes. Pour cela, les images brutes obtenues ont été importées sous format .tif dans le logiciel Ilastik (version 1.3.2) qui permet de réaliser différents traitements par machine learning<sup>15</sup>. La dissociation des gouttelettes avec le reste des images a été effectuée par distinction des couleurs. Les images traitées ont ensuite été exportées en format .tif par segmentation des gouttelettes du reste des images. Ces dernières ont par la suite été importées dans le logiciel FIJI (version 2.0.0) afin de mesurer la taille moyenne des gouttelettes des émulsions selon le protocole décrit en Annexe 3. Un exemple d'image traitée est présenté ci-dessous :

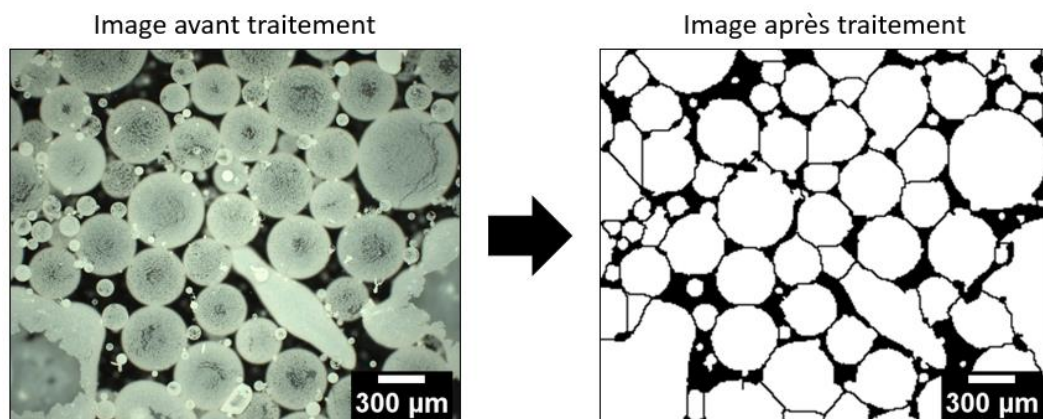


Figure 2.19 : Exemple d'une image de microscopie optique traitée

---

<sup>15</sup> Fonctionnalité que possède certains algorithmes à « apprendre » à partir d'un ensemble de données.

---

---

# Chapitre 3

---

---

## Synthèse et caractérisation des supports solides et fonctionnalisation pour un piégeage par chimisorption de l'iode gazeux

<b>I. Structure et composition des supports solides phosphatiques fonctionnalisés par de l'argent métallique</b>	<b>75</b>
1.1. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après séchage en étuve	76
1.2. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après calcination	77
1.3. Conclusion	85
<b>II. Structure et composition des supports solides plombés obtenus par voie alginate</b>	<b>86</b>
2.1. Caractérisation des supports solides plombés synthétisés par voie alginate à partir de PbVP	87
2.2. Caractérisation des supports solides plombés synthétisés par voie alginate à partir de Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	89
2.3. Ajustement de la composition des supports Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	92
2.4. Conclusion	94
<b>III. Détermination de la fonction active nécessaire au piégeage d'iode gazeux dans le cas des supports plombés</b>	<b>94</b>
3.1. Réactivité de Pb <sup>0</sup> vis-à-vis de l'iode gazeux	95
3.2. Réactivité de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et PbCl <sub>2</sub> vis-à-vis de l'iode gazeux	96
3.3. Réactivité de PbS vis-à-vis de l'iode gazeux	97
3.4. Conclusion	99
<b>IV. Fonctionnalisation des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% par PbS</b>	<b>99</b>
4.1. Fonctionnalisation des supports Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> @60% par « imprégnation » de PbS	99
4.2. Fonctionnalisation des supports Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> @60% par formation de PbS « in-situ »	102
4.3. Conclusion	103
<b>V. Structure et composition des supports solides plombés obtenus par émulsion de Pickering</b>	<b>104</b>
5.1. Variation de la teneur en PbVP des émulsions PbVP@Pickering	104
5.2. Ajout de TTAB aux émulsions PbVP@Pickering	107
5.3. Conclusion	112
<b>VI. Synthèse par voie alginate de filtres plombés fonctionnalisés par PbS</b>	<b>113</b>
6.1. Caractérisation des billes Pb-PbVP obtenues après séchage en étuve	113
6.2. Caractérisation des filtres Pb-PbVP obtenus après calcination à différentes températures	115
6.3. Conclusion	118
<b>VII. Conclusion du chapitre</b>	<b>119</b>

Ce chapitre se focalise sur la synthèse et la caractérisation de supports solides ainsi que sur leur fonctionnalisation. Pour rappel, la notion de support solide fait ici référence à un matériau solide et préhensible mais n'ayant pas la capacité de pouvoir piéger l'iode gazeux aussi bien par physisorption que chimisorption. Une étape de fonctionnalisation est alors nécessaire afin d'obtenir un filtre capable de piéger l'iode. Une première partie se focalisera sur la synthèse et la fonctionnalisation des supports solides phosphatiques (i.e. précurseurs des matrices de conditionnement vitreuses). Les supports solides plombeux (i.e. précurseurs de la matrice d'iodoapatite) synthétisés par voie alginate seront ensuite présentés. Une troisième partie s'intéressera à la détermination d'une fonction active pour le cas des matériaux plombeux. Les résultats des différents essais de fonctionnalisation des matériaux plombeux synthétisés par voie alginate seront ensuite présentés. Une cinquième partie se focalisera sur la synthèse de supports plombeux à porosité modulable par émulsion de Pickering. Enfin, une synthèse de filtres plombeux par voie alginate en présence d'une fonction active sera présentée.

## I. Structure et composition des supports solides phosphatiques fonctionnalisés par de l'argent métallique

La synthèse des supports solides phosphatiques par voie alginate (cf. Chapitre 2 – Partie 1.1.3)) a été réalisée à partir de trois précurseurs à savoir  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  et en présence de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en tant que sel apportant le cation divalent  $\text{Ca}^{2+}$ . Les matériaux obtenus en fonction des précurseurs seront nommés par la suite en Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb, respectivement.

Suite à l'étape d'ajout goutte à goutte de la suspension permettant de transvaser le mélange alginate/précurseur dans la solution contenant le cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ), des billes sont formées en solution (Figure 3.1). Ce phénomène est rendu possible par un échange cationique s'opérant entre le sodium initialement présent dans l'alginate et le calcium [ION15]. Du fait de la divalence du calcium, une réticulation des chaînes d'alginate a lieu et provoque la formation d'un hydrogel [ABA20] [LEE12]. Cet échange cationique est très rapide c'est pourquoi, l'hydrogel se présente sous une forme analogue à celle des gouttes en sortie de la tubulure.



Figure 3.1 : Billes formées en solution suite à l'étape d'extrusion de la synthèse par voie alginate à partir d'un précurseur phosphatique

Suite aux étapes de lavages, de séchage en étuve à 60 °C et après calcination à 500 °C, des matériaux solides préhensibles, de forme pseudo-sphérique/cylindriques et de diamètre équivalent moyen d'environ 2 mm sont obtenus (Figure 3.2).

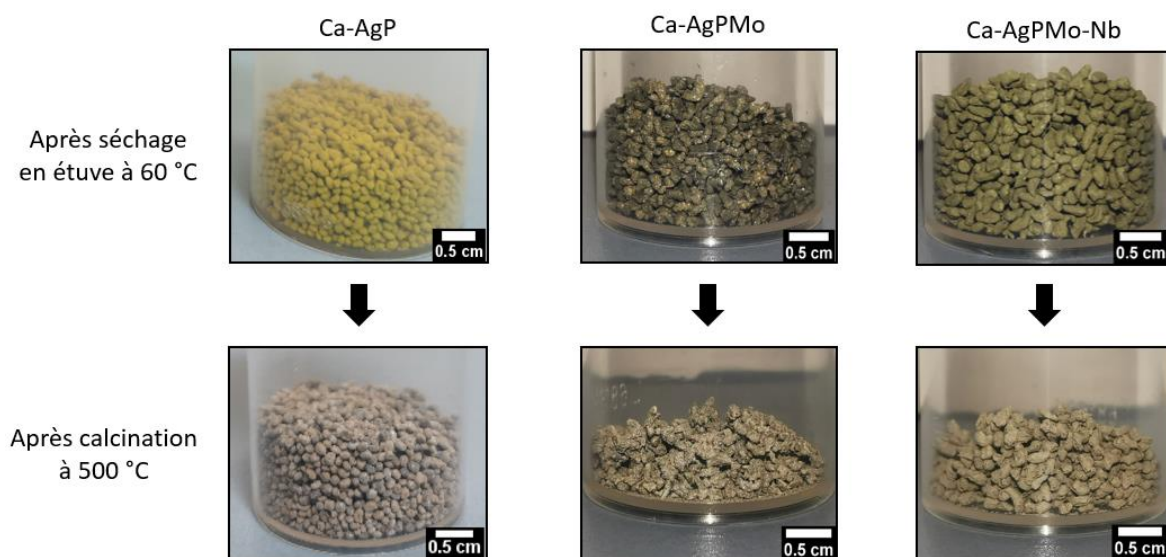


Figure 3.2 : Supports phosphatiques synthétisés par voie alginate après séchage en étuve à 60 °C et calcination à 500 °C

Après l'étape de séchage, les billes apparaissent jaunâtres/verdâtres et tendent vers le gris à l'issue de la calcination. Pour les trois cas, des pertes de masse de 27 % ont été mesurées après calcination. Celles-ci ont été attribuées à la décomposition de l'alginate car il s'agit du seul composé organique présent au sein des supports (la fraction inorganique des supports possède une stabilité thermique propre supérieure à 600 °C [CHA18]). Cette attribution est également cohérente avec le fait que les pertes de masses sont similaires pour les trois cas (car les mêmes teneurs d'alginate ont été introduites).

Afin de collecter des informations structurales (porosité, surface spécifique ...) et chimiques (phases présentes, réactions ayant potentiellement eu lieu...) de ces supports, des caractérisations ont été réalisées à chaque étapes (après séchage et calcination) de synthèse. Ces résultats sont présentés dans les parties qui suivent.

### 1.1. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après séchage en étuve

Suite au séchage en étuve à 60 °C des supports phosphatiques, ceux-ci ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 3.3).

Dans le cas des supports Ca-AgP, les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'une seule phase cristalline à savoir  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Cette dernière correspond au précurseur utilisé lors de la synthèse. Cela indique qu'aucune réaction chimique ne se produit pour ce système jusqu'à l'étape de séchage en étuve.

Concernant les supports Ca-AgPMo, une phase amorphe ainsi que deux phases cristallines peuvent être identifiées,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  et  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , qui sont, elles aussi, présentes au sein du précurseur utilisé (Figure 2.2). En revanche, de nouveaux pics de faible intensité apparaissent à 28,6, 51,0 et 55,9 °. Etant donné qu'aucune phase à base de sodium et/ou de calcium ne peut leur être attribuée (supposée en lien avec un

lavage peu efficace des billes lors de la synthèse), ces pics pourraient correspondre à une cristallisation partielle de la fraction amorphe bien que cela reste difficile à démontrer. Malgré la présence de ces pics non indexés, l'évolution de l'assemblage minéralogique dans le cas de la synthèse des supports Ca-AgPMo semble limitée.

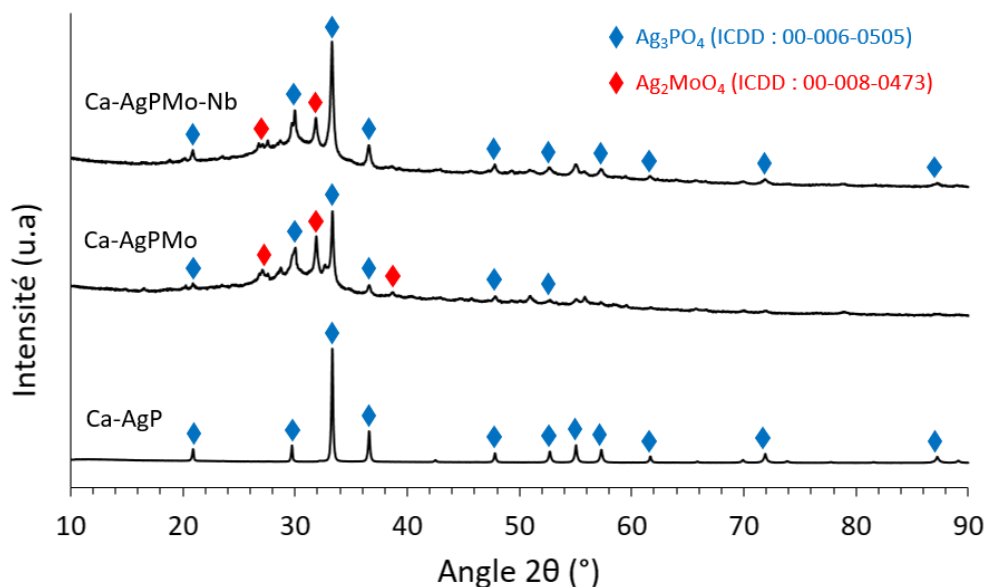


Figure 3.3 : Diffractogrammes de rayons X des supports Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb après séchage en étuve à 60 °C

Le diffractogramme de rayons X obtenu dans le cas des supports Ca-AgPMo-Nb est similaire à celui des supports Ca-AgPMo. Toutefois, dans ce cas, la phase  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  n'était pas initialement présente au sein du précurseur (Figure 2.4). Cela semble indiquer la présence d'un phénomène de cristallisation partielle de la fraction amorphe durant la synthèse. De même que pour les supports Ca-AgPMo, des pics non indexés sont visibles à 28,6, 51,0 et 55,9 °. Finalement, au terme de l'étape de séchage en étuve des supports Ca-AgPMo-Nb, des réactions de cristallisations se sont produites et ont conduit à la formation de  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  et d'une ou de plusieurs autres phases non identifiées(s).

## 1.2. Caractérisation des supports solides phosphatiques synthétisés après calcination

Les supports phosphatiques obtenus après calcination ont été caractérisés par MEB. Les phases identifiées sont numérotées de manière incrémentale de la phase ayant le plus fort contraste chimique à la phase ayant le plus faible contraste. Les teneurs en oxygène sont calculées pour assurer l'électroneutralité des structures (dosage par stoechiométrie) car une tension d'accélération de 15 kV est utilisée ce qui empêche un dosage précis des éléments légers tels que l'oxygène par EDS. Par ailleurs, une tentative d'attribution de la composition des phases identifiées par MEB n'a été entreprise que pour celles dont la somme élémentaire était supérieure ou égale à 94 %. Ces attributions de phases ont aussi été réalisées sur la base des résultats des indexations obtenues par DRX.

### 1.2.1) Caractérisation des supports Ca-AgP après calcination

Suite à l'étape de calcination à 500 °C, la surface des supports Ca-AgP a été caractérisée par MEB en imagerie secondaire (Figure 3.4). L'analyse topographique des « grains » révèle la présence de fractures ainsi que de macropores, allant de diamètres d'ouverture du micron à la dizaine de microns. Par ailleurs, une surface spécifique BET de  $0,14 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a pu être mesurée ce qui est inférieur d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux filtres à iode de la littérature (cf. Chapitre 1 – Partie III). La faible surface spécifique de ces supports révèle la présence d'une faible porosité, cohérente avec les images MEB de la surface des « grains ». D'un point de vue applicatif et dans l'hypothèse où la fonctionnalisation de ces supports soit un succès, la diffusion de l'iode à travers ces derniers pourrait être un facteur limitant vis-à-vis de leur taux de capture. Cet aspect sera investigué ultérieurement (cf. Chapitre 4 – Partie 1.2)

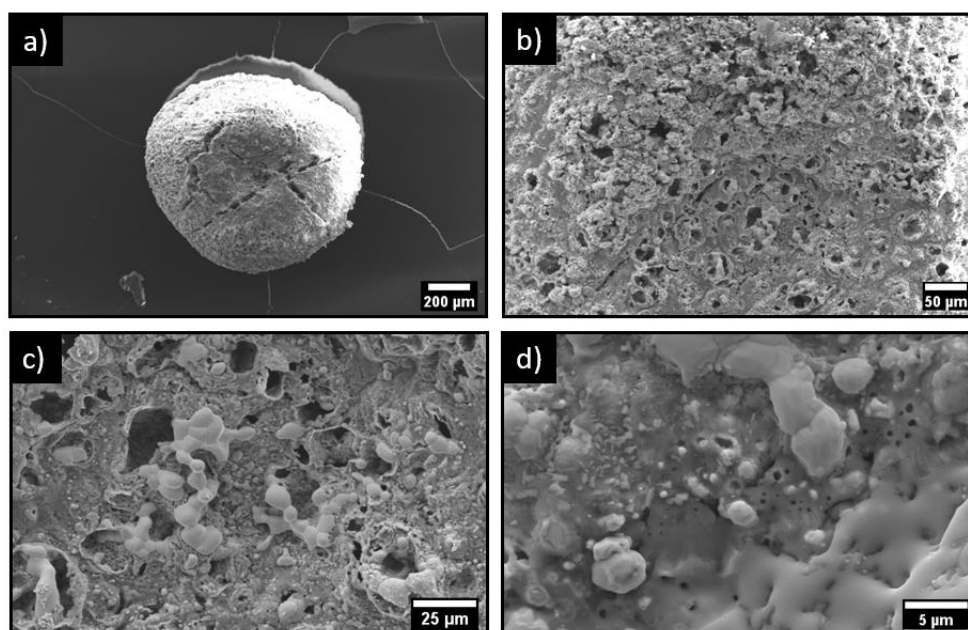


Figure 3.4 : Images MEB (SE2) (a) x50, (b) x200, (c) x600, (d) x3000 de la surface des supports Ca-AgP après calcination

Concernant l'analyse chimique des supports, des caractérisations MEB supplémentaires sur section polie (Figure 3.5) ainsi que des analyses DRX (Figure 3.6) ont été réalisées. Celles-ci permettent d'identifier trois phases dont une correspondant à la phase 1 des analyses MEB, contenant une concentration très élevée en argent (seul élément détecté par EDS hors carbone provenant de la métallisation et contaminations (voir ci-après)). Des résidus de silicium sont aussi présents et sont dus à une contamination de l'échantillon par la sole du four lors de l'étape de calcination. Ces résidus ne seront pas considérés dans la suite de ces travaux. En accord avec les résultats DRX, cette phase a pu être attribuée à de l'argent métallique.

D'après l'analyse quantitative EDS de la seconde phase, de l'argent (32 %<sub>atom</sub>) et du phosphore (15 %<sub>atom</sub>) sont présents. En considérant respectivement ces éléments au degré d'oxydation +I et +V, il est possible de déduire une teneur en oxygène (degré d'oxydation -II) de 53 %<sub>atom</sub>. En fixant un nombre entier d'atomes de phosphore, il est possible de conclure que le meilleur accord trouvé pour la phase 2 correspond au pyrophosphate (phosphate constitué d'entités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) d'argent de composition  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ce qui concorde avec les analyses DRX.

Concernant la troisième phase, la moins contrastée, de l'argent (6 %<sub>atom</sub>), du phosphore (22 %<sub>atom</sub>), du calcium (7 %<sub>atom</sub>) et des résidus d'aluminium (contamination non considérée par la suite provenant de la sole du four lors de l'étape de calcination) ont été identifiés. En considérant le calcium au degré d'oxydation +II, une teneur en oxygène de 65 %<sub>atom</sub> peut être calculée, ce qui, compte tenu du ratio molaire O/P, correspondrait à un métaphosphate (phosphate constitué d'entités PO<sub>3</sub>). Un métaphosphate mixte d'argent et de calcium, de composition CaAg(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a pu ainsi être mis en évidence.

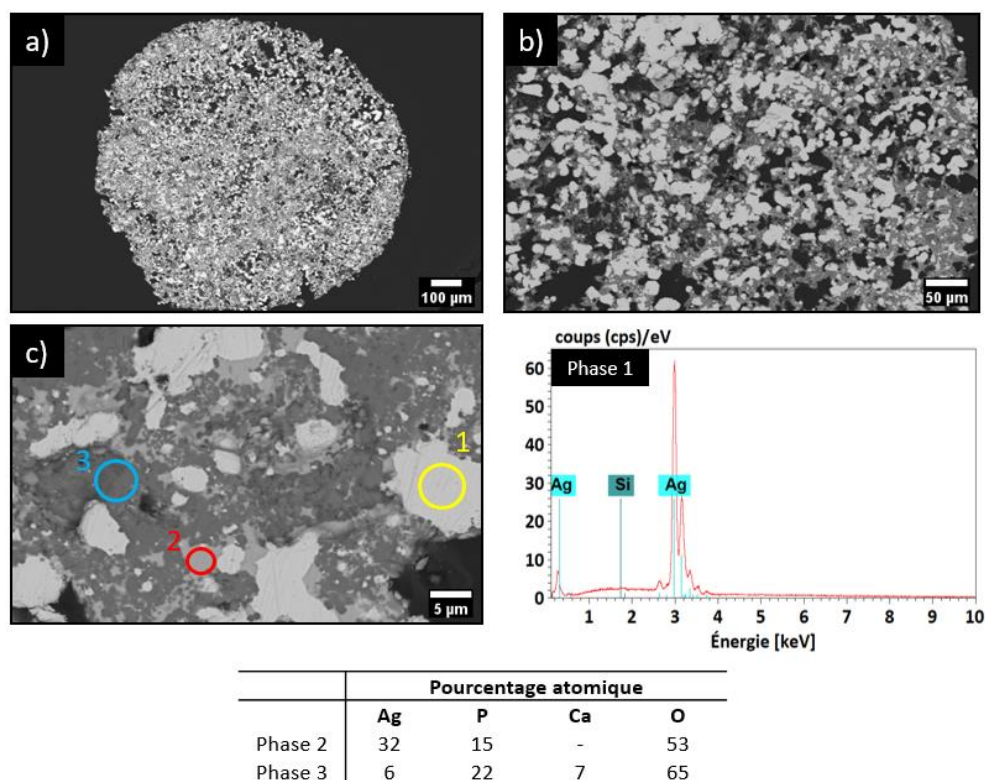


Figure 3.5 : Images MEB (BSE) (a) x75, (b) x200, (c) x2000 et analyses EDS d'une section polie des supports Ca-AgP après calcination à 500 °C

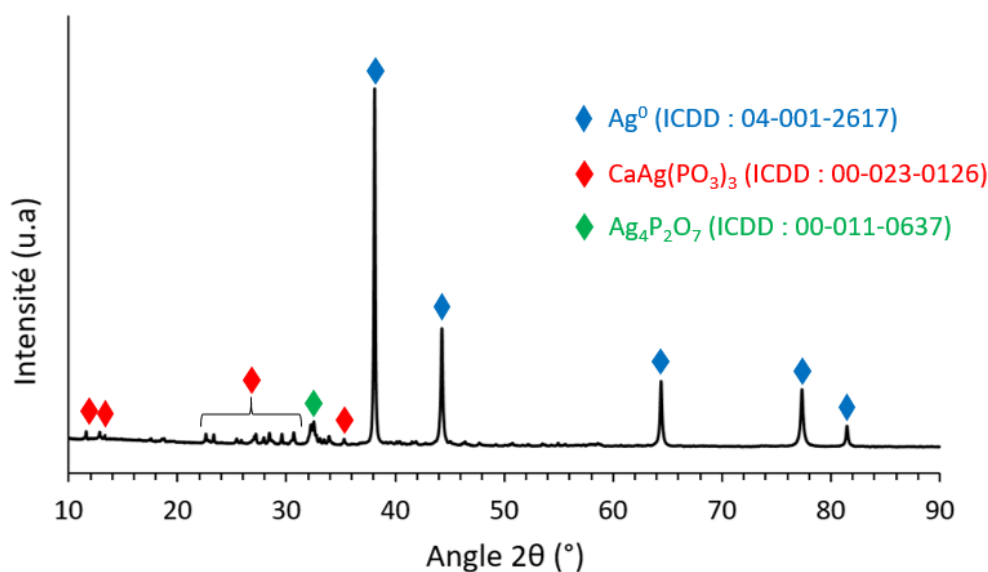


Figure 3.6 : Diffractogramme de rayons X des supports Ca-AgP après calcination à 500 °C

La présence d'argent métallique révèle qu'un phénomène de réduction de l'argent ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ) s'opère durant l'étape de calcination étant donné qu'après le séchage en étuve des supports, aucune trace d'argent métallique n'avait été mise en évidence (Figure 3.3). Par ailleurs, la calcination ayant été réalisée sous air, milieu plutôt oxydant, la formation d'argent métallique n'était à priori pas attendue. Cette réduction ne peut par conséquent s'expliquer que par la présence d'un agent réducteur. Dans notre cas, ce rôle a été assuré par l'alginate avec deux mécanismes de réduction pouvant être en cause. Le premier mécanisme est particulièrement utilisé dans le domaine médical afin de synthétiser des nanoparticules d'argent [RAI09]. Grâce à ses groupements carboxylate, l'alginate réagit d'abord avec les ions  $\text{Ag}^+$  par effet électrostatique [ZHA14] [YAN12]. Suite à une élévation de température, les groupements hydroxyle s'oxydent en groupements carbonyles et l'argent se réduit sous forme  $\text{Ag}^0$ . Toutefois, une telle réactivité implique un certain degré de mobilité et de « disponibilité » des ions  $\text{Ag}^+$  ainsi qu'une température de l'ordre de 150 °C. Ces conditions sont de fait différentes de celles des billes synthétisées par voie alginate où l'argent est « peu mobile » au sein de l'orthophosphate d'argent ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) et où une température de calcination de 500 °C est appliquée. Ainsi, le second mécanisme proposé, plus probable, serait lié à l'oxydation du carbone constitutif de l'alginate (formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ...) en raison de sa combustion, provoquant la réduction de l'argent ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ). Cela implique que le carbone soit initialement en contact direct des ions argent présents au sein de l'orthophosphate d'argent.

Finalement, cette méthode de synthèse présente un énorme avantage puisqu'elle permet de faire abstraction d'une étape de traitement supplémentaire des supports à but de fonctionnalisation, l'argent métallique pouvant faire office de fonctionnalisation pour la capture d'iode gazeux (cf. Chapitre 1 – Partie 3.2). La synthèse par voie alginate des supports Ca-AgP permet par conséquent d'obtenir directement de potentiels filtres à iode à base d'argent métallique.

### 1.2.2) Caractérisation des supports Ca-AgPMo après calcination

La même démarche que pour les filtres Ca-AgP a été suivie afin de caractériser les supports Ca-AgPMo c'est pourquoi, l'intégralité du cheminement de l'identification des phases ne sera pas présenté. Les analyses MEB en imageries secondaires et rétrodiffusées sont présentées en Figure 3.7 et Figure 3.8 respectivement et les résultats DRX en Figure 3.9.

Les résultats des analyses structurales de ces supports révèlent de fortes similitudes avec les filtres Ca-AgP notamment de par la présence de pores micrométriques (Figure 3.7). Une surface spécifique BET de  $0,04 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a pu être mesurée ce qui est 3,5 fois plus faible en comparaison des filtres Ca-AgP. Cela pourrait s'expliquer par des différences de granulométrie et de réactivité à 500 °C des précurseurs utilisés lors des synthèses par voie alginate.



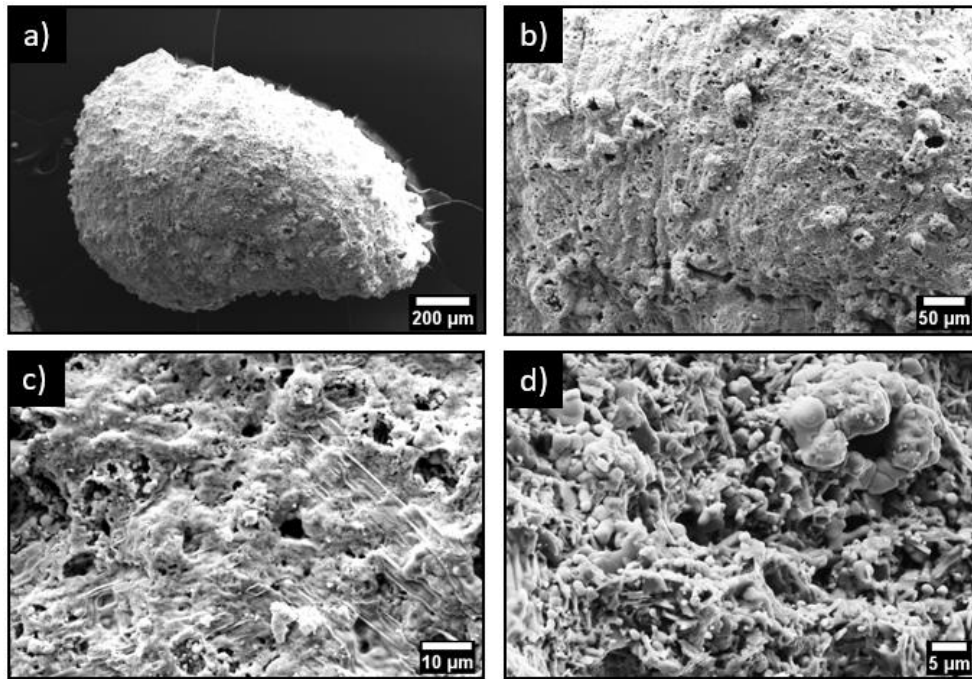
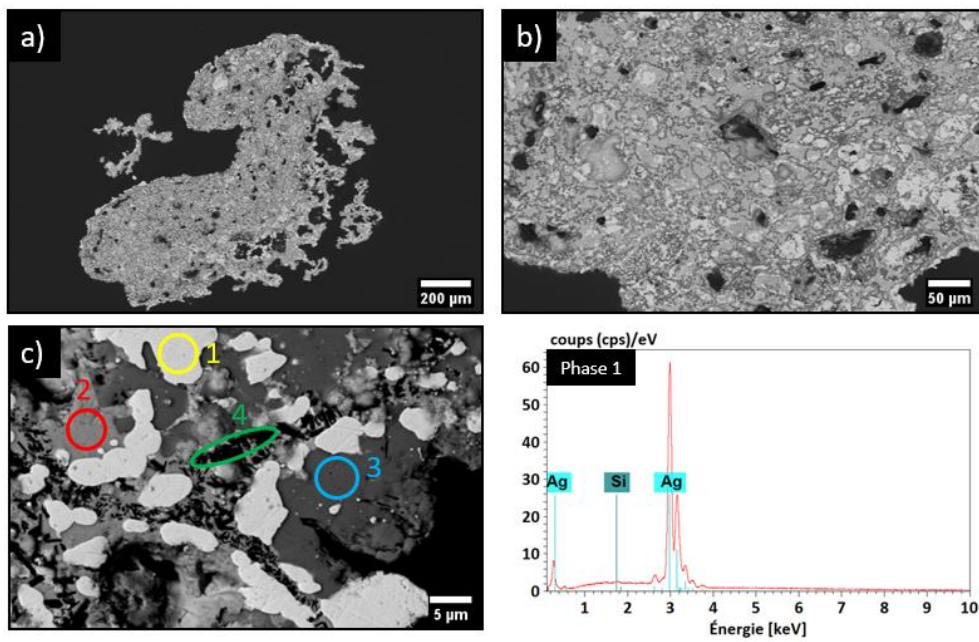


Figure 3.7 : Images MEB (SE2) (a) x50, (b) x200, (c) x1200, (d) x2000 de la surface des supports Ca-AgPMo après calcination



	Pourcentage atomique				
	Ag	Mo	P	Na	O
Phase 2	17	17	-	-	64
Phase 3	10	11	11	1	67

Figure 3.8 : Images MEB (BSE) (a) x60, (b) x200, (c) x2000 et analyses EDS d'une section polie des supports Ca-AgPMo après calcination à 500 °C

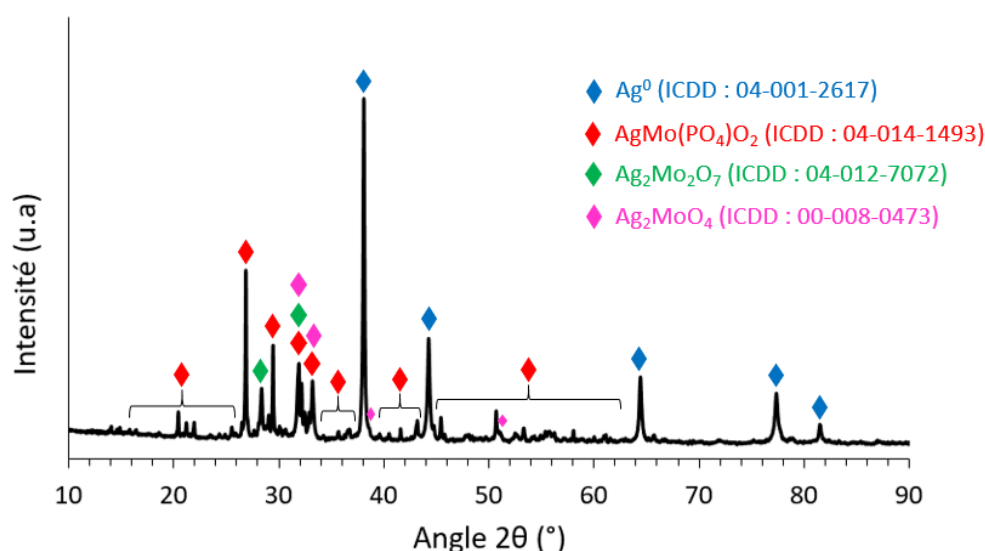


Figure 3.9 : Diffractogramme de rayons X des supports Ca-AgPMo après calcination à 500 °C

Concernant la composition chimique des supports AgPMo (Figure 3.8 et Figure 3.9), au moins cinq phases sont présentes dont de l'argent métallique (phase 1) et un pyromolybdate de composition  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (phase 2) (teneur en oxygène calculée par stœchiométrie en considérant le molybdène au degré d'oxydation +VI). Le calcul de la teneur en oxygène de la phase 3 (sodium considéré au degré d'oxydation +I) révèle un rapport O/P de 6 ce qui ne correspond à aucun phosphate de la littérature. En effet, comme indiqué sur la Figure 3.10, quatre types de phosphates existent en fonction de leur rapport O/P qui ne peut dépasser 4. Une partie de l'oxygène est donc nécessairement liée au molybdène. A l'aide de ces données et en respectant l'électroneutralité de la structure, la phase  $\text{AgMo}(\text{PO}_4)\text{O}_2$  est proposée. Cette proposition est en cohérence avec les résultats des caractérisations DRX qui ont également conduit à son indexation. Des résidus de sodium sont aussi présents au sein de cette phase et proviennent de l'alginate de sodium utilisé lors de la synthèse des supports. Sa teneur à l'état de trace confirme l'efficacité de la substitution  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  au sein des molécules d'alginate lors de la synthèse ainsi que les étapes de lavage.

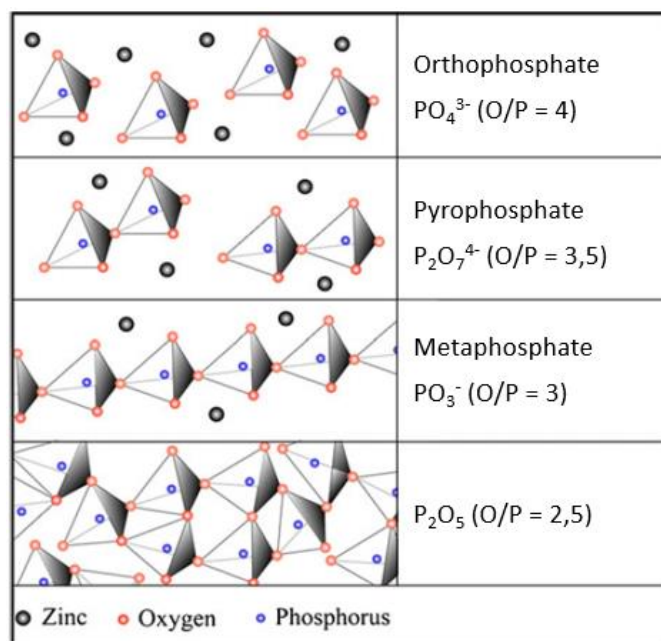


Figure 3.10 : Classification des phosphates en fonction du rapport O/P [CRO12]

La quatrième phase présente sur les images MEB n'a pas pu être quantifiée du fait de sa petite taille (bâtonnets de longueur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ). Toutefois, afin de récolter des informations chimiques qualitatives, des cartographies élémentaires ont été acquises (Figure 3.11) et révèlent la présence de calcium exclusivement au sein de cette phase, ainsi que de phosphore et d'oxygène. La présence d'un phosphate de calcium est par conséquent supposée. Son absence sur le diffractogramme de rayons X (Figure 3.9) peut s'expliquer par une faible concentration (les images MEB sont effectivement cohérentes avec une faible proportion) et/ou une faible taille des cristallites contribuant à l'élargissement des pics au détriment de leur intensité [HOL19] (également cohérent avec les tailles des bâtonnets telles qu'observées au MEB).

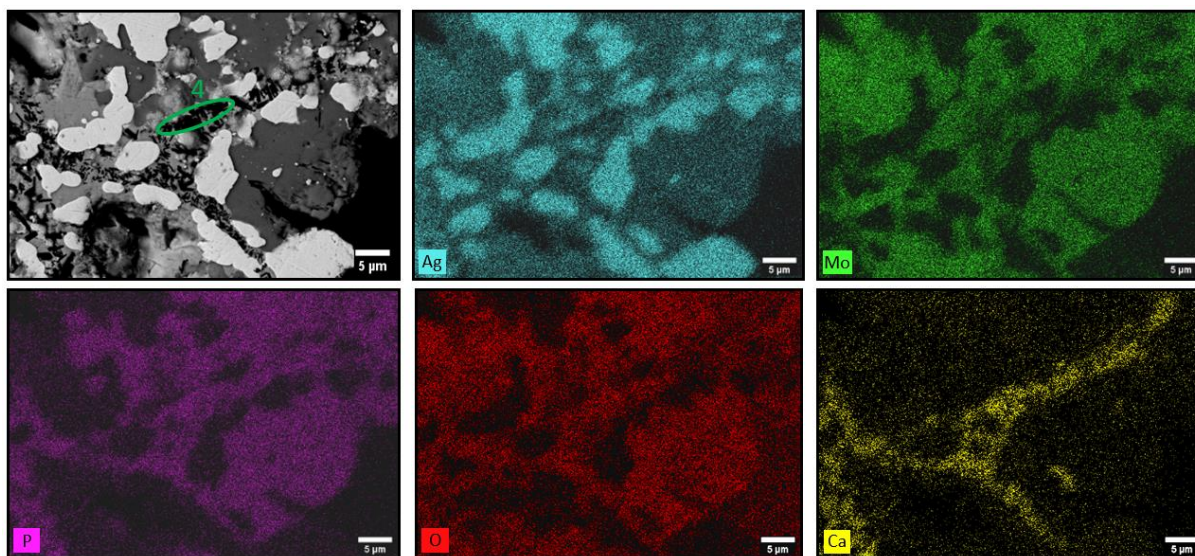


Figure 3.11 : Cartographie élémentaire d'une section polie des supports Ca-AgPMo après calcination à 500 °C

La présence d'une cinquième phase, de composition  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , n'est attestée que par l'indexation des diffractogrammes de rayons X. Le fait qu'elle n'a pas pu être observée par MEB ou analysée par EDS pourrait s'expliquer par un problème d'échantillonnage (seuls quelques « grains » sont observés) et/ou un contraste chimique proche d'une autre phase caractérisée (comme  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) associée à une faible statistique d'acquisition de spectres EDS.

Finalement, en comparant ces résultats avec ceux des filtres Ca-AgP, il est possible de mettre en évidence un comportement différent du calcium étant donné qu'il est exclu des phases contenant de l'argent (et du molybdène) là où pour Ca-AgP, un phosphate mixte d'argent et de calcium avait été identifié. Cela pourrait être lié aux différents réactifs utilisés dans chacun des cas. Par ailleurs, de l'argent métallique a aussi été mis en évidence dans le cas de ces supports ce qui est le signe d'un phénomène de réduction qui s'opère durant l'étape de calcination en lien avec la présence de l'alginate. Ainsi, les filtres Ca-AgPMo fonctionnalisés à l'argent métallique, potentiellement capables de réagir avec  $\text{I}_{2(\text{g})}$ , sont directement obtenus suite à la synthèse par voie alginate.

### 1.2.3) Caractérisation des supports Ca-AgPMo-Nb après calcination

La présentation de la caractérisation des supports Ca-AgPMo-Nb récupérés après calcination à 500 °C se limitera uniquement aux résultats obtenus car la démarche suivie est similaire à celles des filtres présentés auparavant. La Figure 3.12 et la Figure 3.13 présentent les analyses MEB en imageries secondaires et rétrodiffusées respectivement et la Figure 3.14 le diffractogramme de rayons X des supports obtenus.

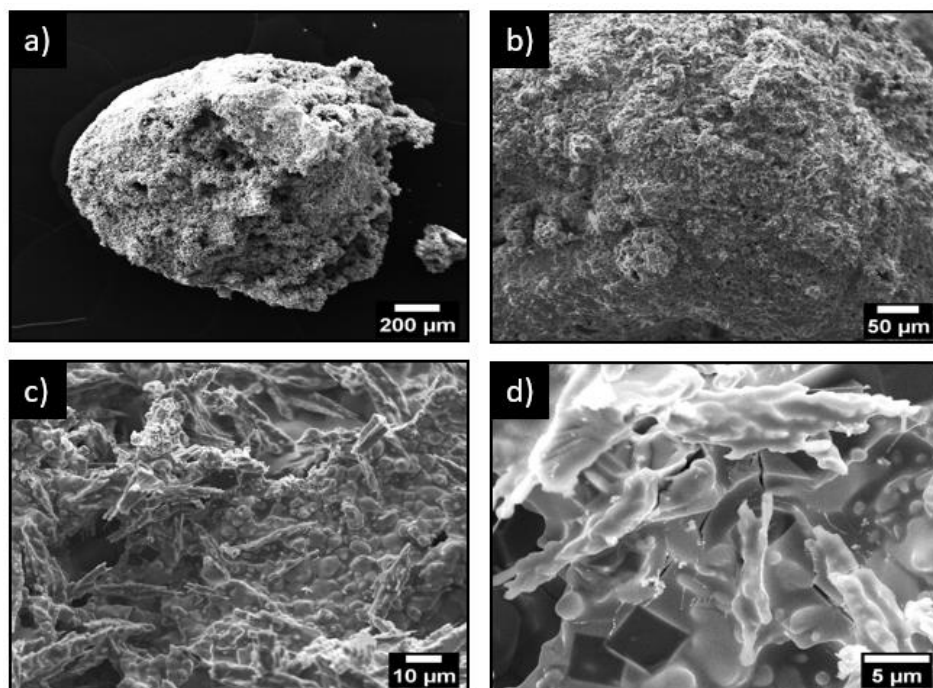


Figure 3.12 : Images MEB (SE2) (a) x50, (b) x200, (c) x1000, (d) x3500 de la surface des supports Ca-AgPMo-Nb après calcination

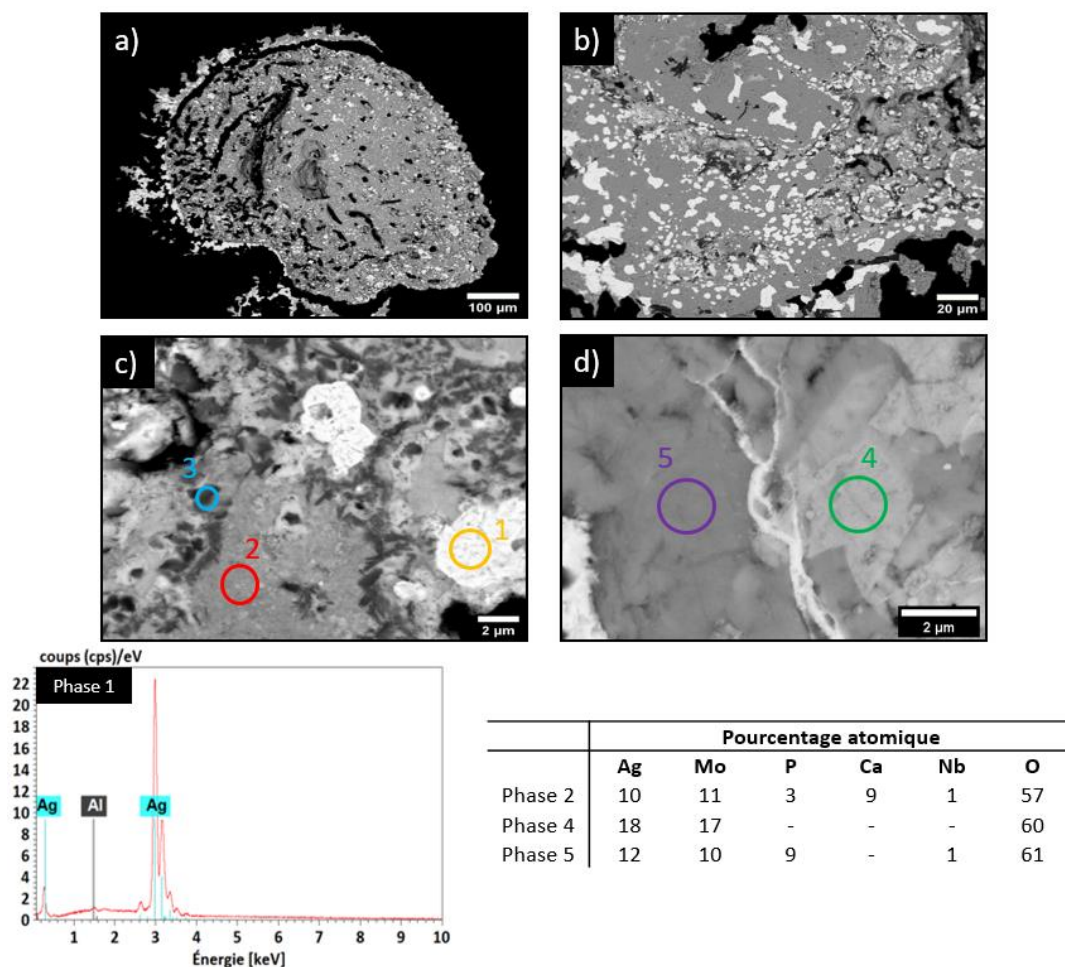


Figure 3.13 : Images MEB (BSE) (a) x150, (b) x600, (c) x6000, (d) x10000 et analyses EDS d'une section polie des supports Ca-AgPMo-Nb après calcination à 500 °C

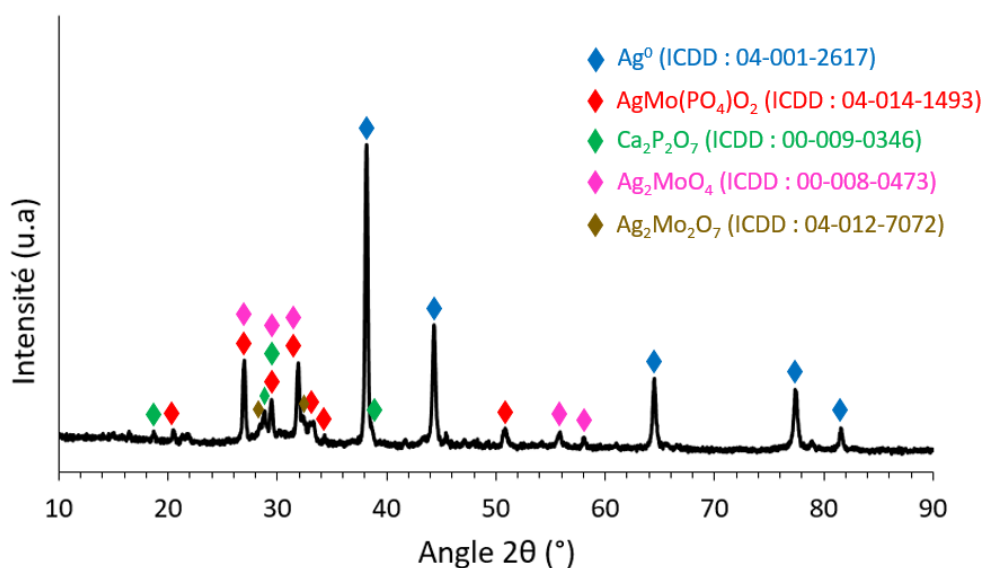


Figure 3.14 : Diffractogramme de rayons X des supports Ca-AgPMo-Nb après calcination à 500 °C

Les résultats des analyses microstructurales (Figure 3.12) révèlent la présence d'une porosité similaire en comparaison des filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo. Une surface spécifique BET de  $0,11 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a été mesurée ce qui reste dans l'ordre de grandeur des valeurs déterminées pour les filtres précédents.

Les phases rencontrées au sein de ces supports sont globalement similaires à celles des filtres Ca-AgPMo. Il est en effet possible de mettre en évidence de l'argent métallique (phase 1 de la Figure 3.13), un phosphate de calcium de composition  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (identifié en tant que phase 3 grâce aux cartographies élémentaires disponibles en Annexe 4),  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (phase 4), ainsi que  $\text{AgMo}(\text{PO}_4)\text{O}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  qui ont seulement été détectées sur la base des diffractogrammes de rayons X. Deux phases supplémentaires (phase 2 et 5) ont été mises en évidence par MEB mais n'ont pu être attribuées à aucun composé défini en raison d'une somme élémentaire inférieure à 94 %. Il est possible de remarquer que la phase 2 contient entre autre, du calcium, du molybdène et de l'argent. Par ailleurs, le niobium a été mis en évidence uniquement au sein des phases 2 et 5. L'absence de phase contenant du niobium d'après les analyses DRX (Figure 3.14) peut s'expliquer d'une part par sa très faible teneur, mais aussi par des possibilités de substitutions sur le réseau cristallin des composés identifiés (solutions solides). Le diffractogramme de rayons X révèle de plus la présence d'une phase amorphe autour de  $30^\circ$  (rappelons qu'une phase amorphe était déjà présente suite à l'étape de séchage en étuve des supports (Figure 3.3)) et pourrait de fait correspondre aux phases 2 et 5 observées par MEB contenant le niobium.

Ainsi, en comparant ces résultats avec ceux des filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo, il est possible de mettre en évidence un comportement différent du calcium puisque qu'ici, ce dernier réagit à la fois avec l'argent et le molybdène et est aussi exclu sous la forme  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Par ailleurs, comme pour les autres filtres, la calcination des supports Ca-AgPMo-Nb à 500 °C induit un phénomène de réduction de l'argent permettant finalement d'obtenir directement de potentiels filtres à iode fonctionnalisés à l'argent métallique.

### 1.3. Conclusion

La synthèse par voie alginate des supports solides phosphatiques Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb permet de former des billes préhensibles d'environ 2 mm de diamètre grâce à la réticulation du réseau

d'alginate induite lors du transvasement de ce dernier dans une solution de nitrate de calcium. L'échange cationique du sodium initialement présent dans l'alginate par le calcium (cation divalent) est à l'origine de ce phénomène. Après l'étape de séchage en étuve à 60 °C des supports, il a été montré une cristallisation partielle du précurseur utilisé pour le système Ca-AgPMo-Nb, en lien avec la formation de la phase  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Enfin, suite à la dernière étape de calcination à 500 °C, des billes de même morphologie qu'à l'issue du séchage en étuve sont obtenues. Quel que soit le système considéré, les analyses et observations effectuées mettent en évidence une faible porosité, avec des pores allant du micron à la dizaine de  $\mu\text{m}$ , ainsi que de faibles surfaces spécifiques (0,14, 0,04 et 0,11  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les supports Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb respectivement). Une autre caractéristique commune à l'ensemble des supports après calcination réside dans la présence d'argent métallique. Cette phase n'étant présente qu'après l'étape de calcination, un phénomène de réduction des ions  $\text{Ag}^+$  a par conséquent lieu durant ce traitement thermique. Ce phénomène a été attribué à la décomposition de l'alginate qui provoque l'oxydation du carbone le constituant (formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ...) et par conséquent la réduction des ions argent en contact direct avec lui. Ainsi, des filtres phosphatiques fonctionnalisés par de l'argent métallique sont directement obtenus suite à la synthèse par voie alginate. Cette fonctionnalisation « in-situ » présente l'avantage d'éviter le recours à une étape de traitement supplémentaire des supports. Les « grains » sont en définitive composés d'assemblages minéralogiques complexes selon la nature chimique du précurseur. On notera que le cation divalent utilisé pour la mise en forme de l'hydrogel (i.e.  $\text{Ca}^{2+}$ ) a également été incorporé au sein de certaines des phases constitutives de cet assemblage. Les différentes phases identifiées en fonction du système chimique considéré ainsi que les surfaces spécifiques développées par les différents filtres sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

	Ca-AgP	Ca-AgPMo	Ca-AgPMo-Nb
Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	0,14	0,04	0,11
Phases mises en évidence	- $\text{Ag}^0$ - $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{CaAg}(\text{PO}_3)_3$	- $\text{Ag}^0$ - $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - $\text{AgMo}(\text{PO}_4)\text{O}_2$ - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ - Phosphate de calcium	- $\text{Ag}^0$ - $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - $\text{AgMo}(\text{PO}_4)\text{O}_2$ - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Phase non identifiée comportant Ag, Mo, P, Nb et O - Phase non identifiée comportant Ag, Mo, P, Ca, Nb et O

Tableau 3.1 : Récapitulatif des surfaces spécifiques et des phases présentes au sein des filtres phosphatiques synthétisés par voie alginate

## II. Structure et composition des supports solides plombés obtenus par voie alginate

Etant possible d'obtenir des filtres fonctionnalisés à l'argent dans le cas des matériaux phosphatiques via une synthèse par voie alginate, le choix a été fait d'adapter cette synthèse pour les matériaux plombés.

## 2.1. Caractérisation des supports solides plombeux synthétisés par voie alginate à partir de PbVP

La synthèse par voie alginate a été adaptée dans le cas des matériaux plombeux en utilisant le PbVP en tant que précurseur et en présence de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en tant que sel apportant le cation divalent  $\text{Pb}^{2+}$ . La réticulation du réseau d'alginate à partir de ce cation n'a cependant jamais été démontré dans la littérature. Malgré tout, suite à l'étape de transvasement par goutte à goutte, des billes millimétriques sont formées en solution (Figure 3.15) ce qui prouve que l'échange cationique s'opère bien entre le sodium initialement présent au sein de l'alginate et  $\text{Pb}^{2+}$ , réticulant ainsi le réseau d'alginate par formation d'un hydrogel, phénomène à l'origine de la forme des supports obtenus.



Figure 3.15 : Billes formées en solution suite à l'étape d'extrusion lors de la synthèse par voie alginate à partir du précurseur de PbVP

Après lavage, séchage à 60 °C puis calcination à 500 °C, les billes millimétriques préhensibles obtenues ont été analysées par DRX (Figure 3.16).

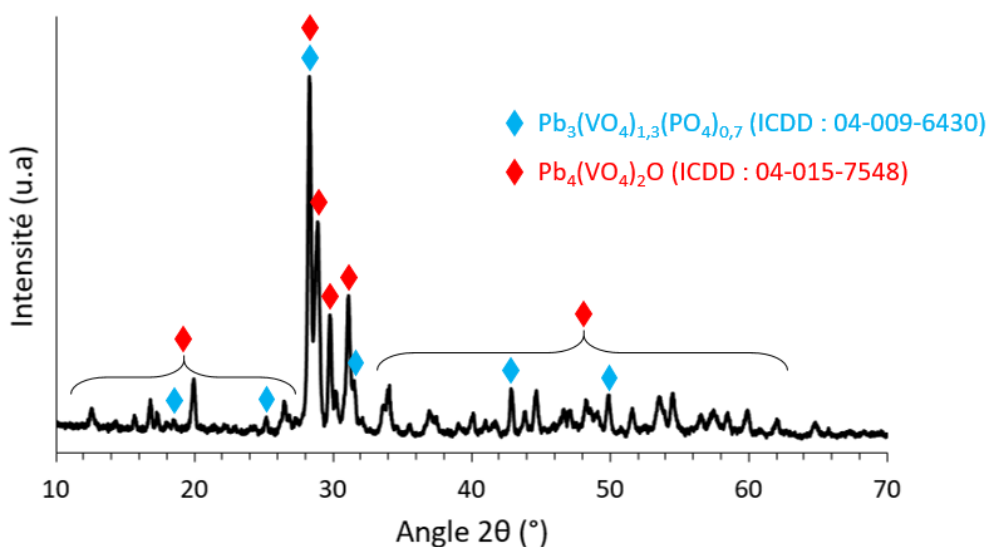


Figure 3.16 : Diffractogramme de rayons X des billes synthétisées par voie alginate à partir de PbVP et calcinées à 500 °C

Les résultats de ces analyses mettent en évidence la présence de deux phases dont  $Pb_3(VO_4)_{1,3}(PO_4)_{0,7}$  (correspondant au précurseur de PbVP) et  $Pb_4(VO_4)_2O$  (où une partie du vanadium est potentiellement substituée par du phosphore). Par conséquent, lors de la synthèse des supports, des réactions se produisent et conduisent à la formation d'une phase isostructurale de  $Pb_4(VO_4)_2O$  qui ne présente pas d'intérêt pour l'obtention ultérieure de la matrice d'iodoapatite (car inapte à réagir avec  $PbI_2$  pour la former). D'après le diagramme de phase  $PbO-V_2O_5$  (Figure 3.17) et pour une température de 500 °C (température de calcination), il peut être observé l'existence de plusieurs composés définis caractérisés par leur ratio Pb/V, à savoir  $Pb_2V_2O_7$ ,  $Pb_3(VO_4)_2$ ,  $Pb_4(VO_4)_2O$  et  $Pb_8V_2O_{13}$ . En comparant avec les supports synthétisés et en postulant un rôle équivalent du vanadium et du phosphore, il vient qu'un rapport Pb/(V+P) (contrôlé par la quantité de PbVP et de  $Pb^{2+}$  introduit via  $Pb(NO_3)_2$ ) trop élevé est présent au sein des supports d'où la formation de  $Pb_4(VO_4)_2O$ . Afin d'obtenir des supports présentant une unique phase de PbVP, la meilleure alternative serait donc d'utiliser un précurseur de type  $Pb_2V_{1,6}P_{0,4}O_7$  de rapport Pb/(V+P) inférieur à celui de PbVP pour « anticiper » l'accroissement de ce rapport après réticulation des billes à partir de  $Pb(NO_3)_2$  puis calcination. De fait, il a été fait le choix d'utiliser  $Pb_2V_2O_7$  (protocole de synthèse décrit en Annexe 5) qui a la capacité de pouvoir se transformer en  $Pb_3(VO_4)_2$ . Ce dernier a la particularité de pouvoir former une iodoapatite similaire à celle formée à partir de PbVP (cf. Chapitre 1 - Partie 4.4).

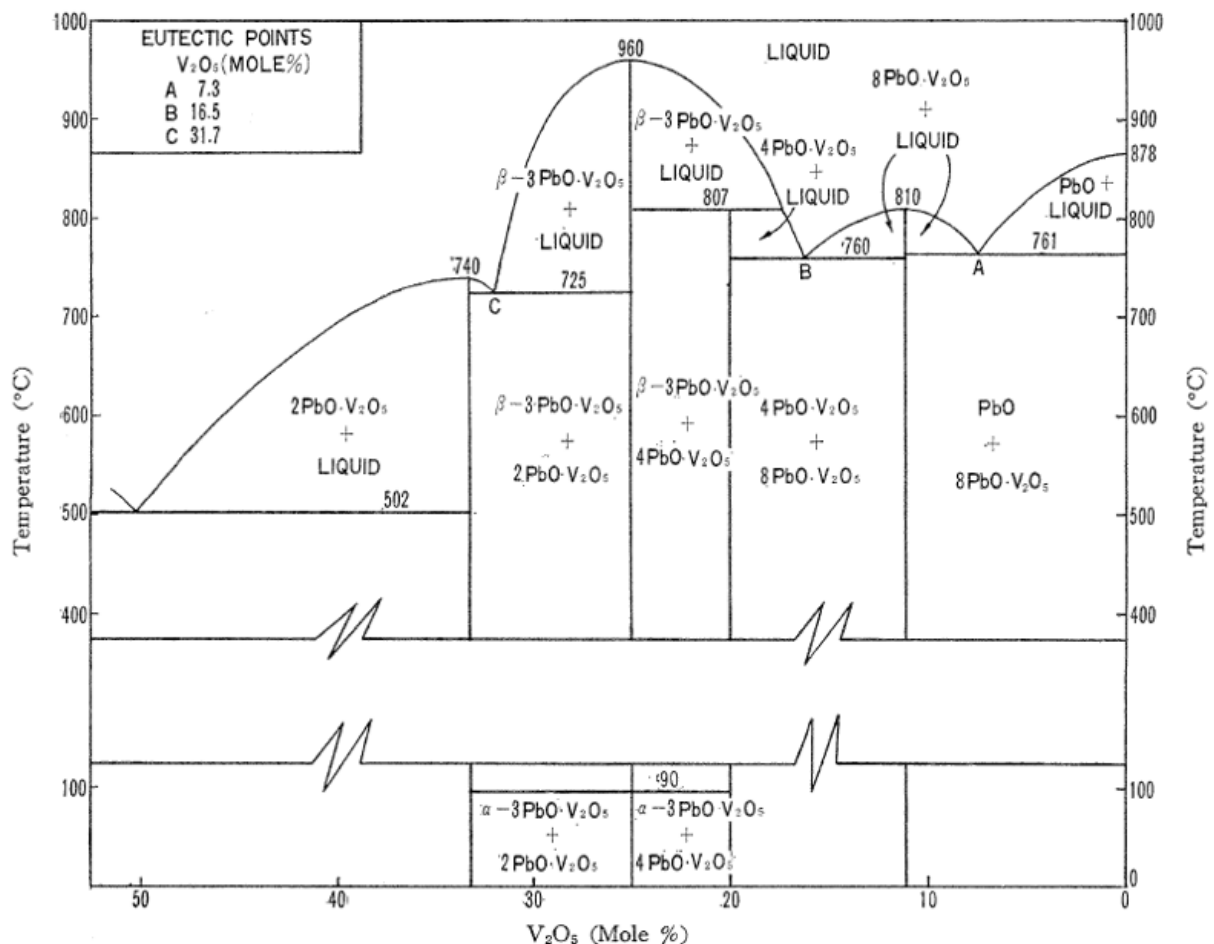


Figure 3.17 : Diagramme de phase  $PbO-V_2O_5$  [SHI67]



## 2.2. Caractérisation des supports solides plombeux synthétisés par voie alginate à partir de $Pb_2V_2O_7$

La synthèse par voie alginate à partir de  $Pb_2V_2O_7$  en tant que précurseur a permis d'obtenir les supports solides préhensibles qui sont présentés en Figure 3.18. Ces supports seront abrégés en  $Pb-Pb_2V_2O_7$  par la suite.

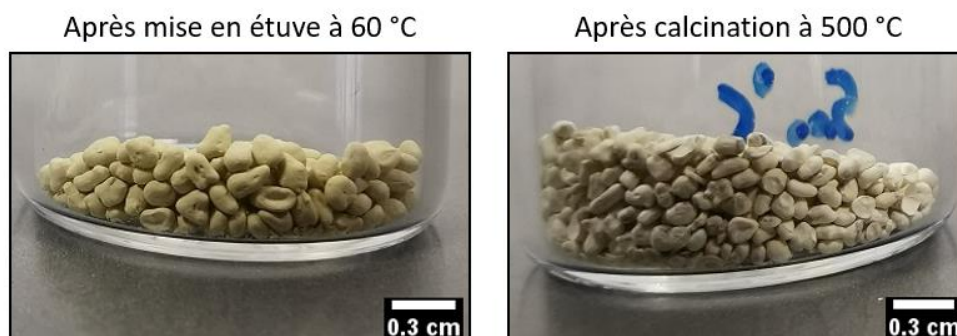


Figure 3.18 : Supports  $Pb-Pb_2V_2O_7$  synthétisés par voie alginate après séchage en étuve à 60 °C et après calcination à 500 °C

Suite à l'étape de séchage en étuve, les billes ont un aspect jaunâtre et adoptent une coloration blanc/gris après calcination. L'élimination de l'alginate conduit à une perte de masse de 31 % après calcination.

La Figure 3.19 présente le diffractogramme de rayons X des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7$  après séchage en étuve. L'unique phase mise en évidence est  $Pb_2V_2O_7$  c'est pourquoi aucune réaction ne se produit au cours de cette étape. De plus, l'absence de pic attribuable au nitrate de plomb révèle que l'échange cationique  $Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$  a lieu et que les étapes de lavages sont efficaces.

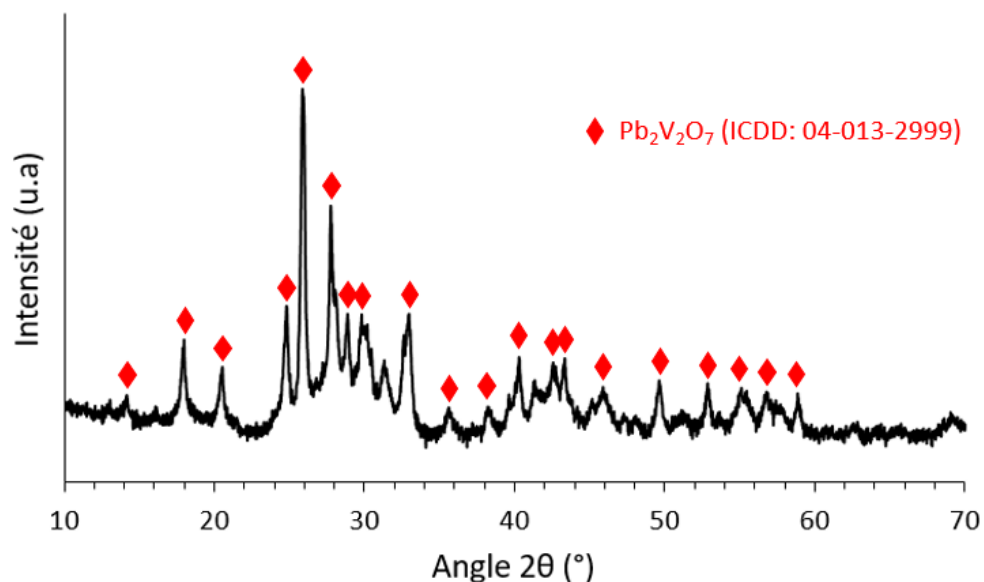


Figure 3.19 : Diffractogramme de rayons X des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7$  après séchage en étuve à 60 °C

Suite à l'étape de calcination à 500 °C, l'intérieur des supports a été caractérisée par MEB (Figure 3.20) et DRX (Figure 3.21).

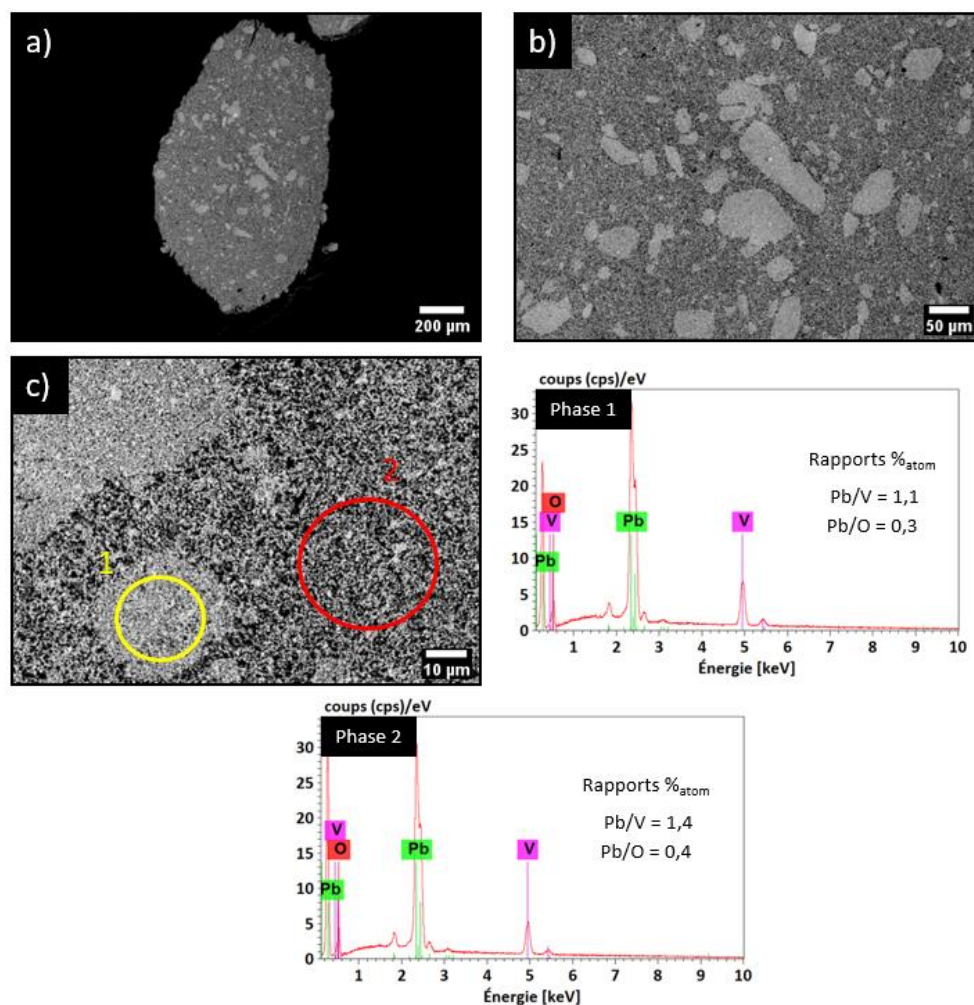


Figure 3.20 : Images MEB (BSE) (a) x55, (b) x200, (c) x1000 et analyses EDS d'une section polie des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7$  après calcination à 500 °C

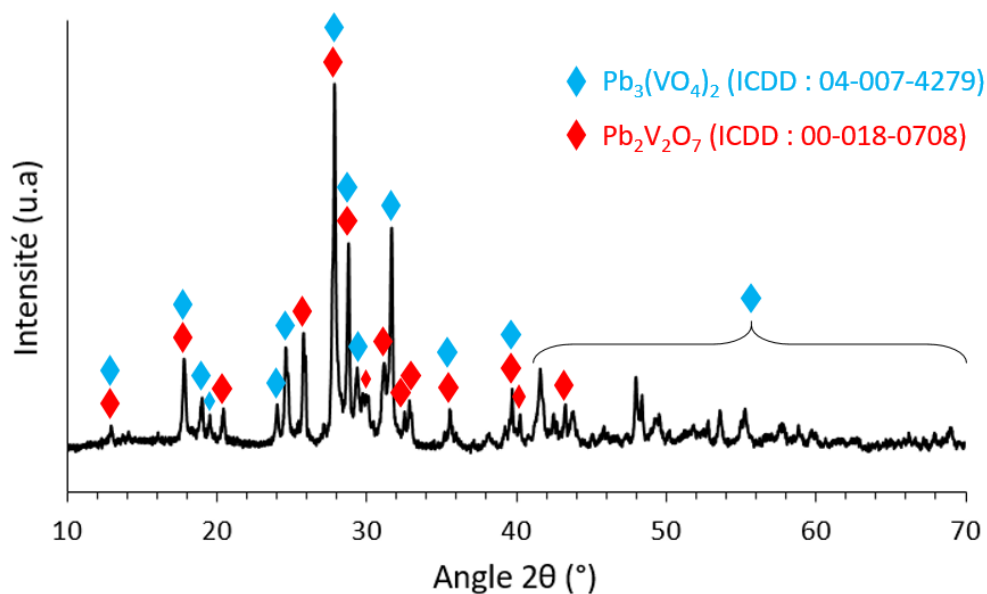


Figure 3.21 : Diffractogramme de rayons X des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7$  après calcination à 500 °C

La présence de deux contrastes chimiques peut être observée. Les deux phases contiennent les mêmes éléments à savoir du plomb, du vanadium et de l'oxygène, mais dans des proportions différentes. Les

résultats des analyses quantitatives ne permettent toutefois pas de conclure de façon précise sur la composition de ces phases. La somme élémentaire obtenue n'est en effet que de l'ordre de 70 % (une mesure fiable requiert une somme élémentaire d'au moins 94 %). Ceci peut s'expliquer par la présence de porosité qui semble omniprésente au sein de ces supports et qui est caractérisée par une taille moyenne de pores inférieure au micron. Pour contourner cette difficulté et afin d'extraire des données exploitables de ces analyses, le ratio entre le pourcentage atomique du plomb et celui des autres éléments a été calculé. Dans le cas de la phase 1 qui semble présente en plus faible quantité (en terme de surface occupée), il a été calculé un ratio Pb/V de 1,1 et Pb/O de 0,3. Pour la phase 2, des valeurs respectives de 1,4 et 0,4 ont été calculées. En faisant le rapprochement avec le diffractogramme de rayons X, ces phases correspondent respectivement à  $Pb_2V_2O_7$  et  $Pb_3(VO_4)_2$ . La présence de  $Pb_3(VO_4)_2$  prouve qu'une réaction a lieu lors de l'étape de calcination. Celle-ci peut s'écrire :



Dans l'équation ci-dessus, PbO représente la fraction de plomb échangée avec le sodium de l'alginate (Annexe 6). Il s'agit d'une commodité d'écriture pour représenter les cations  $Pb^{2+}$  au voisinage des groupements carboxylate des molécules d'alginate (cette convention sera conservée par la suite). En comparant les intensités des principaux pics de  $Pb_3(VO_4)_2$  et  $Pb_2V_2O_7$  (Figure 3.21), il apparaît que la phase  $Pb_3(VO_4)_2$  pourrait être présente en plus grande quantité que  $Pb_2V_2O_7$  (comparaison valable uniquement pour des phases de composition chimique et de densité proches ce qui est le cas ici). Enfin, au sein de chacun des domaines, un phénomène de frittage partiel semble avoir eu lieu puisque des joints de grain peuvent être observés (Figure 3.22).

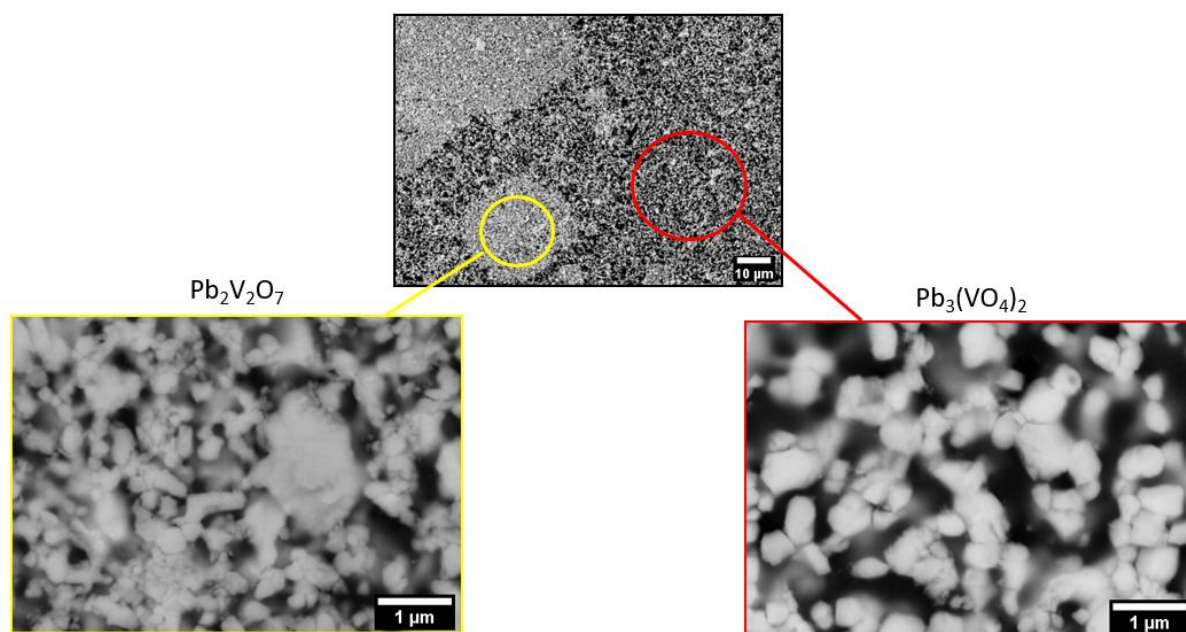


Figure 3.22 : Images MEB (BSE) des phases  $Pb_2V_2O_7$  et  $Pb_3(VO_4)_2$   $\times 19000$  d'une section polie des supports Pb- $Pb_2V_2O_7$  après calcination à 500 °C

En faisant l'analogie avec les filtres phosphatiques (cf. Chapitre 3 - Partie I) pour lesquels une fonctionnalisation « in-situ » par de l'argent métallique a été mise en évidence, aucune fonction active à base de plomb ( $Pb^0$  ...) n'a été identifiée suite à la calcination. Les supports Pb- $Pb_2V_2O_7$  ne présentent par ailleurs aucune réactivité vis-à-vis de  $I_{2(g)}$  (essai de piégeage réalisé selon le protocole du Chapitre 2 - Partie II) d'où la nécessité de les fonctionnaliser. Une surface spécifique BET de  $1,02 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a pu

être mesurée ce qui est supérieur d'un ordre de grandeur en comparaison des filtres phosphatiques. Cette différence s'explique essentiellement par des différences de surfaces spécifiques initiales entre les précurseurs utilisés. Dans le cas de  $Pb_2V_2O_7$ , une surface spécifique BET de  $5,83 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a été déterminée contre moins de  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les précurseurs à base de phosphate d'argent. La diminution de surface spécifique observée après calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pour les supports  $Pb$ - $Pb_2V_2O_7$  pourrait s'interpréter aussi bien comme la résultante de la réaction conduisant à la formation de  $Pb_3(VO_4)_2$  ou comme la conséquence d'un début de frittage qui induit une diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit des interfaces solide-solide (joints de grain).

Les supports obtenus dans ce cas ne sont toutefois pas idéaux si l'on souhaite synthétiser la matrice d'iodoapatite. Ils sont en effet composés de  $Pb_2V_2O_7$  et de  $Pb_3(VO_4)_2$  or, cette dernière phase est la seule capable de réagir avec  $PbI_2$  pour former l'iodoapatite. Par conséquent, il est nécessaire de moduler leur composition afin d'obtenir un support constitué d'une unique phase de  $Pb_3(VO_4)_2$ .

### 2.3. Ajustement de la composition des supports $Pb$ - $Pb_2V_2O_7$

D'après le diagramme de phase  $PbO$ - $V_2O_5$  (Figure 3.17) et pour une température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , il est nécessaire d'arriver précisément à la frontière située à  $25 \text{ \%}_{\text{mol}}$  de  $V_2O_5$  pour obtenir une unique phase de  $Pb_3(VO_4)_2$ . Dans le cas où cette frontière serait dépassée suite à un excédent de  $PbO$  ( $V_2O_5 < 25 \text{ \%}_{\text{mol}}$ ), la phase  $Pb_4(VO_4)_2O$  se formerait et coexisterait avec  $Pb_3(VO_4)_2$ . Ainsi, dans le but de n'obtenir qu'une unique phase de  $Pb_3(VO_4)_2$ , il est nécessaire de diminuer la teneur en  $V_2O_5$  ce qui implique d'augmenter le ratio  $Pb/V$  lors de l'élaboration des supports. Dans le cas de ces synthèses par voie alginate, le plomb est amené par deux réactifs :  $Pb_2V_2O_7$  et  $Pb(NO_3)_2$ . En ce qui concerne le vanadium, celui-ci est uniquement apporté par  $Pb_2V_2O_7$ . Ainsi, pour augmenter le ratio  $Pb/V$ , le choix a consisté à diminuer la teneur en  $Pb_2V_2O_7$  initialement introduite. Une autre option aurait pu être d'augmenter la quantité de  $Pb(NO_3)_2$  mais celle-ci se trouve en pratique limitée par la capacité d'échange avec le sodium des molécules d'alginate ce qui la rend plus complexe à maîtriser.

La liste des différents essais réalisés en diminuant la teneur en  $Pb_2V_2O_7$  (la valeur de  $100 \text{ \%}$  est prise en référence par rapport au protocole standard d'élaboration (cf. Chapitre 2 – Partie 1.1.3)) est résumée dans le tableau ci-dessous. Les diffractogrammes de rayons X des supports obtenus associés sont présentés en Annexe 7.

Teneur en $Pb_2V_2O_7$ introduite lors de la synthèse par voie alginate	Noms abrégés des supports	Phases identifiées en DRX	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
80 %	$Pb$ - $Pb_2V_2O_7$ @80%	$Pb_2V_2O_7 + Pb_3(VO_4)_2$	$0,91 \pm 0,01$
60 %	$Pb$ - $Pb_2V_2O_7$ @60%	$Pb_2V_2O_7 + Pb_3(VO_4)_2$	$1,02 \pm 0,01$
50 %	$Pb$ - $Pb_2V_2O_7$ @50%	$Pb_3(VO_4)_2 + Pb_4(VO_4)_2O$	$1,07 \pm 0,01$
40 %	$Pb$ - $Pb_2V_2O_7$ @40%	$Pb_3(VO_4)_2 + Pb_4(VO_4)_2O$	$1,34 \pm 0,01$
20 %	$Pb$ - $Pb_2V_2O_7$ @20%	$Pb_4(VO_4)_2O + Pb_8V_2O_{13}$	$1,42 \pm 0,01$

Tableau 3.2 : Supports plombeux synthétisés par voie alginate avec différentes teneurs en  $Pb_2V_2O_7$  initiales. Les phases identifiées par DRX ainsi que leurs surfaces spécifiques sont précisées

Conformément à l'attendu, les résultats des caractérisations révèlent qu'en diminuant la teneur en  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  initialement introduite, les phases obtenues après calcination diffèrent. Pour des teneurs en  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  de 80 à 60 %, les phases  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  sont obtenues. En revanche, leurs intensités relatives telles que visualisées sur les diffractogrammes de rayons X varient. Plus la teneur initiale en  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  diminue, plus les pics de  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  deviennent intenses au détriment de ceux de  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Cela implique que la teneur de cette dernière phase diminue en passant des supports  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@80\%$  à  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@60\%$ . Pour les échantillons  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@50\%$  et  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@40\%$ , les phases  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  et  $\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_2\text{O}$  sont mises en évidence. Enfin, en diminuant davantage le rapport Pb/V ( $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@20\%$ ), les phases  $\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_2\text{O}$  et  $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$  sont obtenues. Par ailleurs, la surface spécifique BET des supports augmente lorsque la teneur initiale en  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  introduite diminue ( $0,91 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@80\%$  contre  $1,42 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@20\%$ ).

Finalement, les supports présentant le moins de  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  tout en contenant le plus de  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  correspondent à  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@60\%$ . Par conséquent, ces derniers ont été sélectionnés pour la suite des travaux. Le diffractogramme de rayons X de ces supports est présenté en Figure 3.23. Les observations MEB de leur microstructure (Figure 3.24) révèlent la présence d'un seul contraste chimique qui, d'après les analyses EDS, correspond à une phase de ratio Pb/V de 1,4. De fait, compte tenu des incertitudes de mesure, cela concorde avec une phase de composition  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  de rapport Pb/V théorique 1,5. Bien qu'identifié par DRX, l'absence de  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  lors des observations par MEB pourrait s'expliquer par une statistique d'échantillonnage de « grains » insuffisante. Par ailleurs, il est possible d'observer une porosité similaire à ce qui a été obtenu pour les domaines associés à la phase  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  des supports  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (Figure 3.20) avec des pores de taille inférieure au micromètre. Une surface spécifique BET de  $1,02 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a été mesurée dans les deux cas.

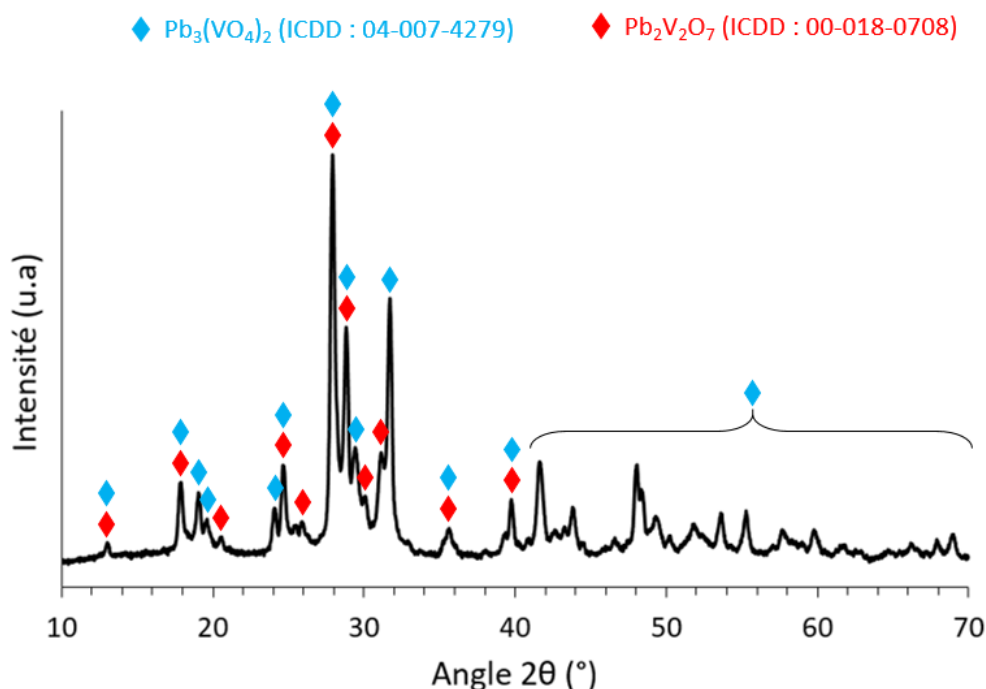


Figure 3.23 : Diffractogramme de rayons X des supports  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@60$  obtenus après calcination à  $500^\circ\text{C}$

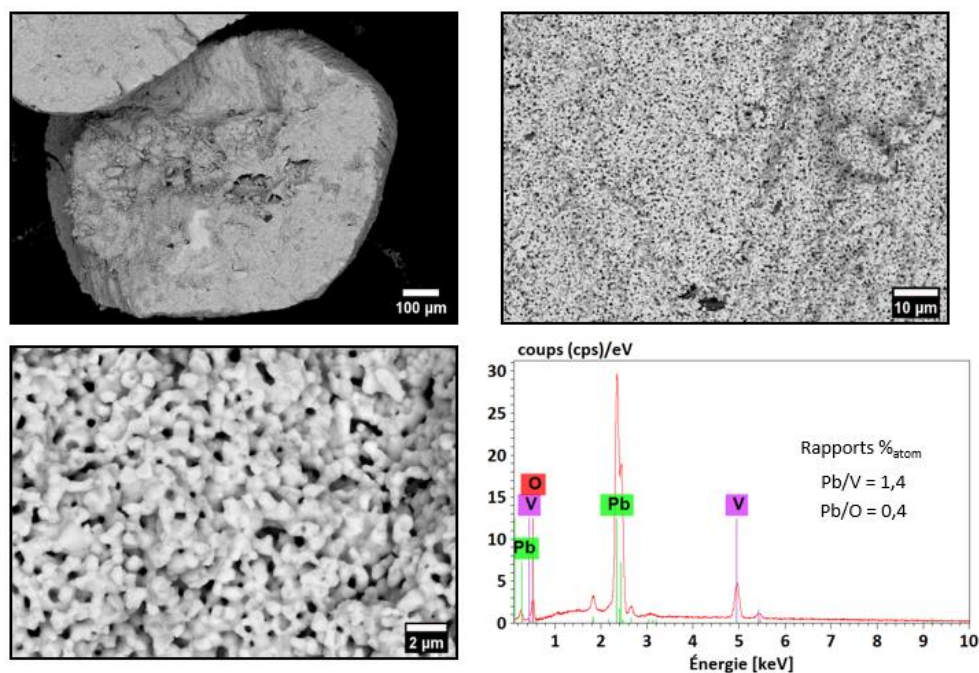


Figure 3.24 : Images MEB (BSE) (a) x90, (b) 1100, (c) x5000 et analyses EDS de l'intérieur des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% après calcination à 500 °C

## 2.4. Conclusion

L'utilisation du précurseur de PbVP dans le cas de la synthèse par voie alginate permet d'obtenir des billes préhensibles d'environ 2 mm de diamètre en lien avec la réticulation des molécules d'alginate provoquée par l'insertion de Pb<sup>2+</sup>. Leur calcination à 500 °C permet d'obtenir des supports composés de PbVP et de Pb<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. Or, cette dernière ne présente pas d'intérêt pour la synthèse ultérieure de la matrice d'iodoapatite. Par conséquent, en se basant sur le diagramme de phase PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il a été fait le choix de changer le précurseur de PbVP par Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Suite à la calcination à 500 °C, les supports obtenus présentent les phases Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Là encore, cette dernière ne permet pas de former ultérieurement une iodoapatite et c'est pourquoi, des modifications de la composition des supports ont été entreprises pour en minimiser la présence. La teneur en Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> initialement introduite a été diminuée pour tendre vers un composé monophasique de composition Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> après calcination à 500 °C. Malgré des traces résiduelles de Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, des supports composés quasi-intégralement de Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et de surface spécifique BET de 1,02 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ont pu être obtenus en diminuant de 40 % la teneur initiale en Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%). Cependant, contrairement aux filtres phosphatiques, ces supports (non réactifs vis-à-vis de I<sub>2(g)</sub>) ne comportent pas de fonction active susceptible de réagir avec l'iode gazeux. Par conséquent, une étape de fonctionnalisation ultérieure à partir d'un composé à base de plomb sera nécessaire afin de transformer ces supports solides en filtres capables de piéger l'iode.

## III. Détermination de la fonction active nécessaire au piégeage d'iode gazeux dans le cas des supports plombeux

Les supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% synthétisés précédemment (cf. Chapitre 3 – Partie II) ne présentent pas de fonction active pouvant potentiellement piéger l'iode gazeux par chimisorption. Ces matériaux ne

peuvent par conséquent pas être directement utilisés pour le piégeage d'iode en l'état d'où la nécessité d'effectuer une étape de fonctionnalisation. D'après l'état de l'art mené sur les filtres à iode de la littérature (cf. Chapitre 1 – Partie III), aucun filtre ayant une fonction active à base de plomb n'est recensé. Toutefois, d'après les calculs thermodynamiques réalisés par Riley et al. [RIL20], la formation de  $\text{PbI}_2$  est favorisée au détriment d'oxydes de plomb dans le cas où  $\text{Pb}^{2+}$  est considéré comme réactif et pour des températures comprises entre 25 et 100 °C. Ainsi, afin de définir le meilleur réactif à base de plomb susceptible de réagir avec l'iode gazeux pour former  $\text{PbI}_2$ , des essais de piégeage de  $\text{I}_{2(g)}$  ont été réalisés à partir de différents réactifs commerciaux à savoir  $\text{Pb}^0$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99,95\%$ ),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar,  $\geq 99,0\%$ ),  $\text{PbS}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ) et  $\text{PbCl}_2$  (Sigma Aldrich,  $\geq 98\%$ ). Les essais sont réalisés en utilisant le protocole décrit pour évaluer le piégeage d'iode gazeux par les filtres synthétisés (cf. Chapitre 2 – Partie II) pour une température de 60 °C. Les résultats de ces essais seront comparés à ceux de calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel HSC Chemistry (version 7,193) où les enthalpies libres de formation de  $\text{PbI}_2$  et de différents oxydes de plomb seront calculées.

### 3.1. Réactivité de $\text{Pb}^0$ vis-à-vis de l'iode gazeux

Les mesures gravimétriques réalisées lors de la mise en contact entre le plomb métal et l'iode indiquent un gain de masse de 1 % qui est dans l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure et laisse supposer que la capture de  $\text{I}_{2(g)}$  à partir de  $\text{Pb}^0$  est très faible. En s'appuyant sur les résultats des calculs thermodynamiques de la réaction entre le plomb métallique et l'oxygène ou l'iode moléculaire pour une température de 20 à 300 °C (Figure 3.25), il est possible de constater que la formation de  $\text{PbI}_2$  (en vert) est en compétition avec celle de  $\text{PbO}$  (en rouge) même si ces réactions sont toutes deux favorables dans cette gamme de température (enthalpies libres de formation moyenne de -175 kJ). Toutefois, en dessous de 110 °C, l'enthalpie de formation de  $\text{PbI}_2$  est plus faible c'est pourquoi, la formation de ce dernier devrait être favorisée en dessous de 110 °C.

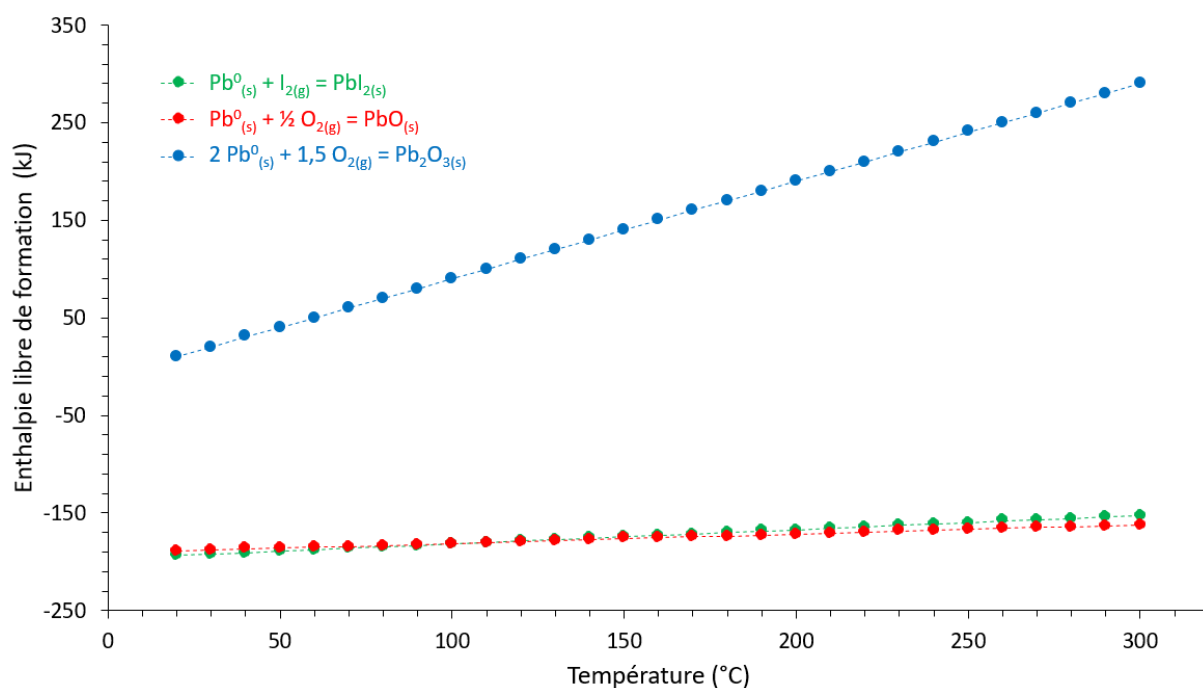


Figure 3.25 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de  $\text{PbI}_2$  et d'oxydes de plomb à partir de  $\text{Pb}^0$  en fonction de la température

Afin de comprendre pourquoi les résultats des essais expérimentaux semblent en contradiction avec les prédictions thermodynamiques, une caractérisation par DRX de la poudre de plomb métallique commerciale a été réalisée (Figure 3.26).

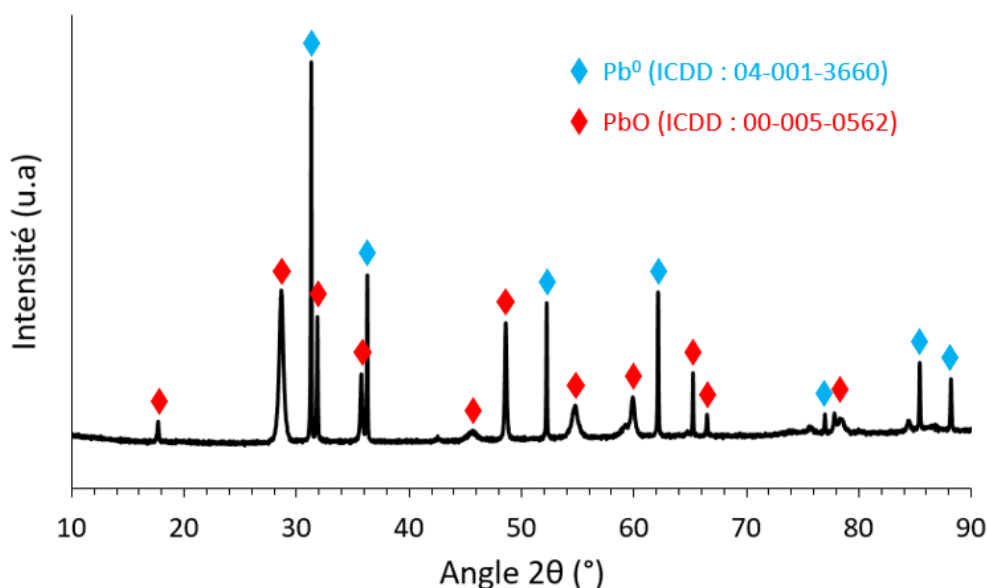


Figure 3.26 : Diffractogramme de rayons X du plomb métallique commercial

On peut observer sur le diffractogramme de rayons X obtenu que deux phases sont présentes à savoir  $Pb^0$  et  $PbO$ . Cette dernière témoigne de l'oxydation naturelle du plomb métallique qui est thermodynamiquement favorable en l'absence d'un agent oxydant autre que l'oxygène de l'air. Ceci pourrait être à l'origine de l'incapacité de la poudre commerciale à piéger l'iode gazeux. En effet, il est fort probable que la présence d'une couche d'oxyde native en surface des grains de plomb métallique inhibe totalement la formation de  $PbI_2$  en empêchant l'accès au plomb métallique par l'iode gazeux. S'affranchir de la présence de cette couche oxydée semble relativement complexe et nécessiterait de pouvoir stocker le plomb métallique en environnement anoxique c'est pourquoi, la fonctionnalisation des supports plombeux à partir de  $Pb^0$  n'a pas été retenue.

### 3.2. Réactivité de $Pb(NO_3)_2$ et $PbCl_2$ vis-à-vis de l'iode gazeux

Dans les cas où  $Pb(NO_3)_2$  et  $PbCl_2$  sont utilisés en tant que réactifs, les essais de piégeage de  $I_{2(g)}$  ne s'avèrent pas concluants étant donné qu'aucun gain de masse n'a pu être mesuré suite aux tests. Les calculs thermodynamiques (Figure 3.27 et Figure 3.28 pour  $Pb(NO_3)_2$  et  $PbCl_2$  respectivement) sont cohérents avec ces résultats étant donné que dans les deux cas, les enthalpies de formation de  $PbI_2$  sont supérieures à 70 kJ sur la plage de température étudiée. L'utilisation de  $Pb(NO_3)_2$  et  $PbCl_2$  en tant que fonction active pour le piégeage de  $I_{2(g)}$  n'est donc pas envisageable.



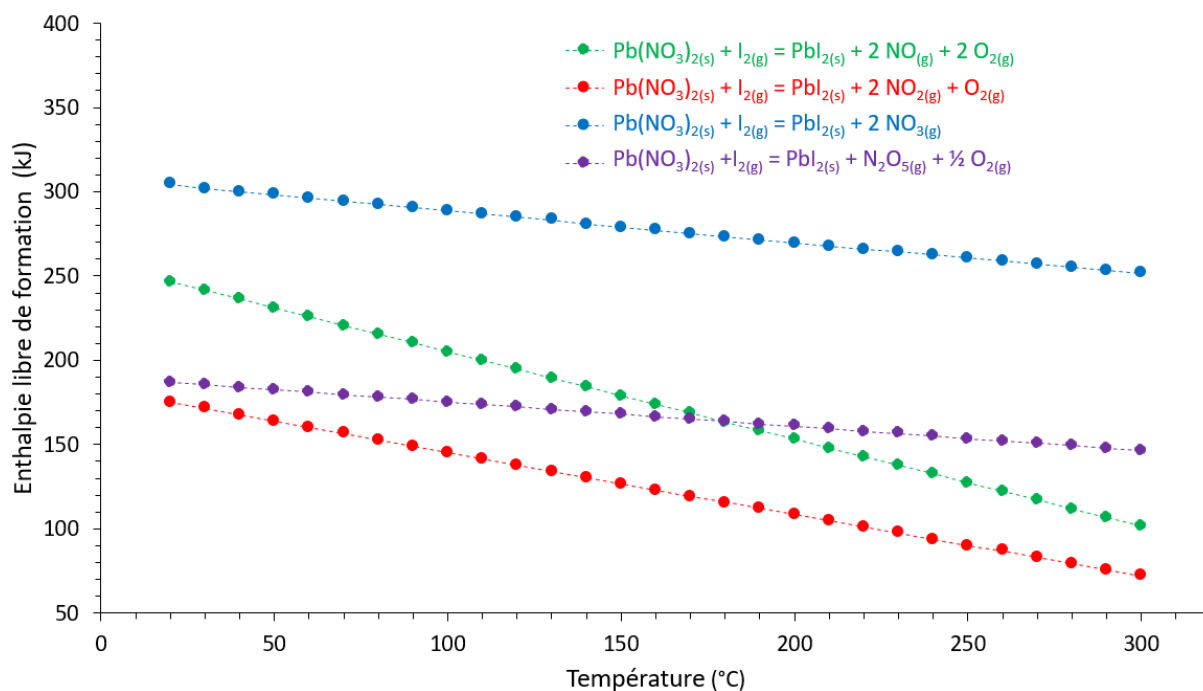


Figure 3.27 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de  $PbI_2$  à partir de  $Pb(NO_3)_2$  en fonction de la température

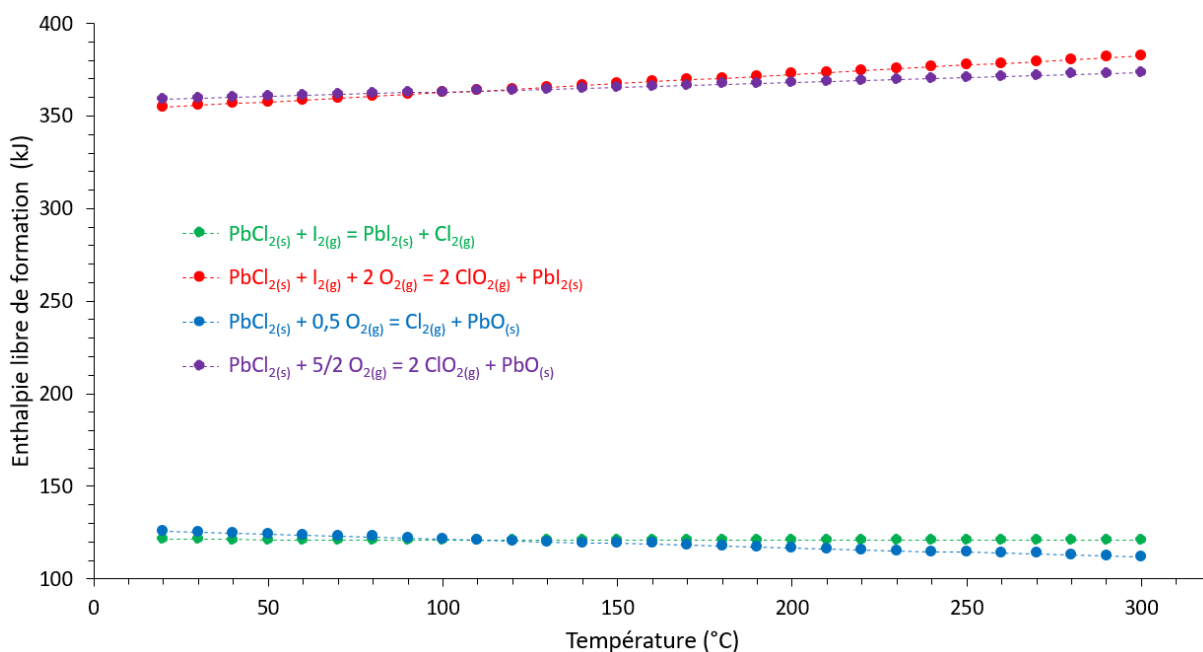


Figure 3.28 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de  $PbI_2$  et de  $PbO$  à partir de  $PbCl_2$  en fonction de la température

### 3.3. Réactivité de PbS vis-à-vis de l'iode gazeux

Dans le cas du PbS commercial, la poudre, initialement noire, présente une coloration jaune suite au test de capture et un gain de masse de 31 % a été mesuré. L'analyse par DRX de la poudre obtenue (Figure 3.29) met en évidence trois phases cristallines : PbS,  $PbI_2$  et  $PbSO_4$ . Concernant la présence de  $PbSO_4$ , celui-ci a été mis en évidence au sein du PbS commercial (Annexe 8). Il est ainsi possible que l'intégralité des pics associés à cette phase proviennent du réactif commercial utilisé. La présence de  $PbI_2$  ainsi que le

gain de masse conséquent prouvent que PbS pourrait être utilisé pour assurer le piégeage d'iode gazeux. Toutefois, ceci est en contradiction avec les calculs thermodynamiques (Figure 3.30) qui prévoient la formation majoritaire de PbSO<sub>4</sub> dans ces conditions. D'après l'étude expérimentale menée par Nafees et al. sur la stabilité thermique du PbS [NAF17], l'oxydation de ce dernier n'est en réalité observée qu'à partir de 290 °C en formant PbO (PbSO<sub>4</sub> se forme quant à lui à partir de 460 °C). Ainsi, il pourrait exister une limitation cinétique à la formation de PbSO<sub>4</sub> à partir de PbS à basse température.

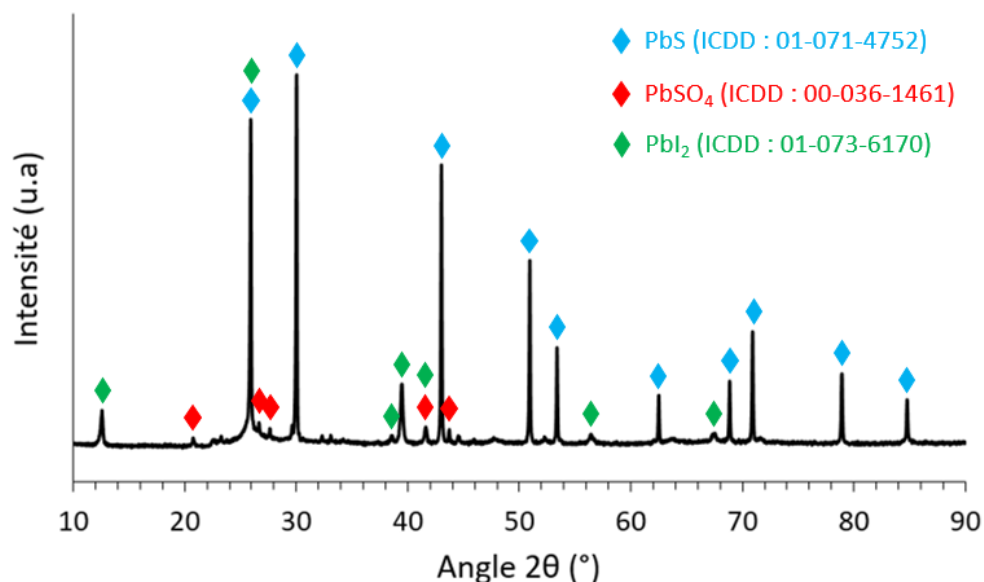


Figure 3.29 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de PbS après piégeage d'iode gazeux

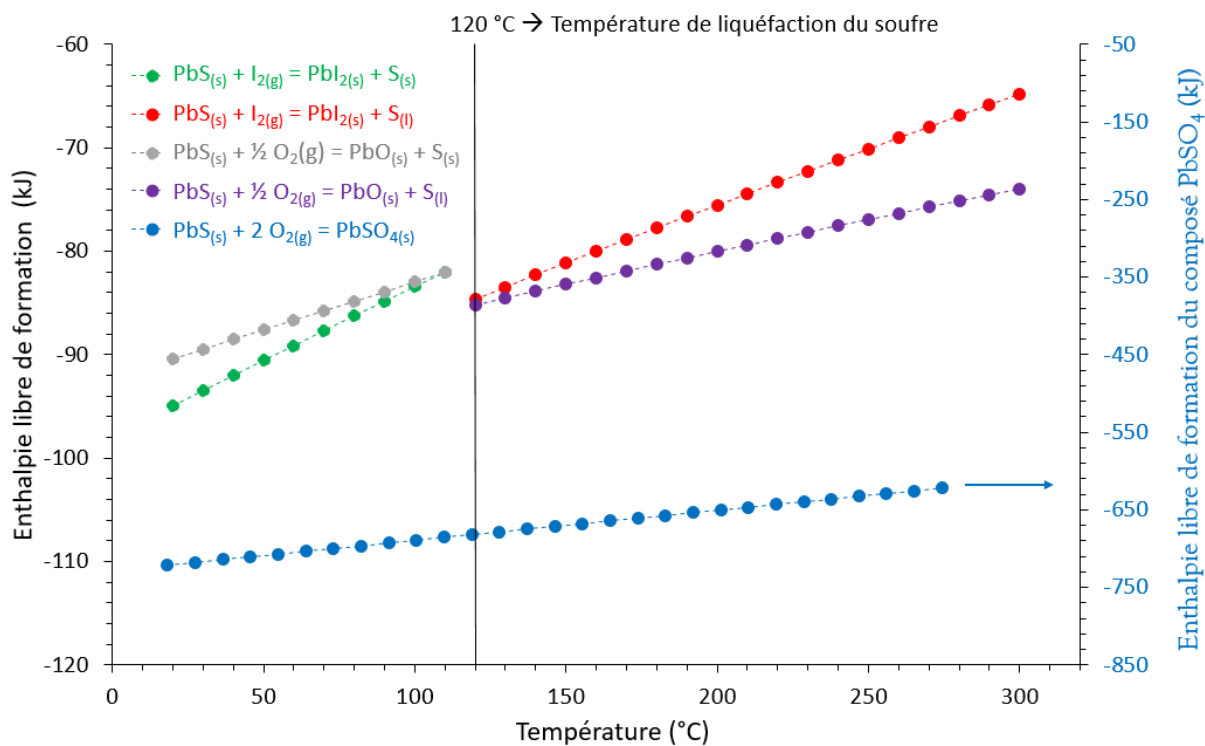


Figure 3.30 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de PbI<sub>2</sub> et d'oxydes de plomb à partir de PbS en fonction de la température

Finalement, l'utilisation de PbS afin de jouer le rôle de fonction active pour le piégeage de  $I_{2(g)}$  semble être la solution la plus adéquate.

### 3.4. Conclusion

Des essais de piégeage de  $I_{2(g)}$  à 60 °C à partir de différents composés commerciaux à savoir  $Pb^0$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbCl_2$  et PbS ont été effectués afin d'évaluer leur capacité à former  $PbI_2$ . Sur la base de ces résultats, il s'avère que l'utilisation de  $Pb(NO_3)_2$  et de  $PbCl_2$  ne semble pas propice à la formation de  $PbI_2$  (ce qui est confirmé par les calculs thermodynamiques). Concernant  $Pb^0$ , l'étude gravimétrique révèle un gain de masse de 1 % ce qui reste négligeable pour conclure à une réactivité avec  $I_{2(g)}$ . Toutefois, les calculs thermodynamiques indiquent la possibilité de former  $PbI_2$  en dessous de 110 °C. Afin de comprendre l'origine de ces différences, l'analyse du plomb métallique commercial a été réalisée et révèle la présence de PbO, vraisemblablement en tant que couche native en surface des grains, inhibant la réactivité avec  $I_{2(g)}$ . S'acquitter de cette couche d'oxyde native semble complexe et c'est pourquoi  $Pb^0$  n'a pas été retenu en tant que fonction active pour le piégeage de  $I_{2(g)}$ . Dans le cas où PbS est utilisé, un gain de masse de 31 % a pu être mis en évidence et les caractérisations post-capture révèlent la présence de  $PbI_2$ . Ainsi, la formation de  $PbI_2$  est possible à partir de PbS et ceci bien que les calculs thermodynamiques prévoient la formation majoritaire de  $PbSO_4$ . Ces divergences pourraient s'expliquer par une limitation cinétique à la formation de  $PbSO_4$  à basse température. En définitive, le seul composé pour lequel un piégeage d'iode est effectif à 60 °C est PbS (formation de  $PbI_2$ ). Ce dernier a par conséquent été retenu en tant que fonction active pour les supports plombeux. La partie suivante se focalisera sur la fonctionnalisation des supports Pb- $Pb_2V_2O_7@60\%$  par le PbS.

## IV. Fonctionnalisation des supports Pb- $Pb_2V_2O_7@60\%$ par PbS

### 4.1. Fonctionnalisation des supports Pb- $Pb_2V_2O_7@60\%$ par « imprégnation » de PbS

Afin de fonctionnaliser les supports Pb- $Pb_2V_2O_7@60\%$  par du PbS, un protocole expérimental a été mis en place. Celui-ci consiste à introduire les supports dans une solution aqueuse contenant des particules de PbS (6,7 %<sub>mass</sub>) en suspension et à mettre le mélange sous agitation magnétique pendant 45 min. Les matériaux obtenus sont ensuite filtrés sur Büchner et séchés en étuve à 110 °C durant 6 h. Dans la suite de ce manuscrit, la notion « d'imprégnation » sera utilisée pour faire référence à cette fonctionnalisation. Celle-ci diffère toutefois d'une imprégnation au sens usuel du terme où le composé dont on recherche l'adsorption en surface d'un matériau est intégralement solubilisé, ce qui n'est pas le cas ici pour PbS ( $K_{sp} = 3 \times 10^{-7}$  dans l'eau à 25 °C [LID08]). D'après les caractérisations par MEB des supports après fonctionnalisation, les particules de PbS sont uniquement présentes à la surface externe des « grains » de filtre (et donc pas en surface des pores) (Figure 3.31). Cette présence reste également limitée étant donné qu'une faible partie de la surface externe est recouverte.

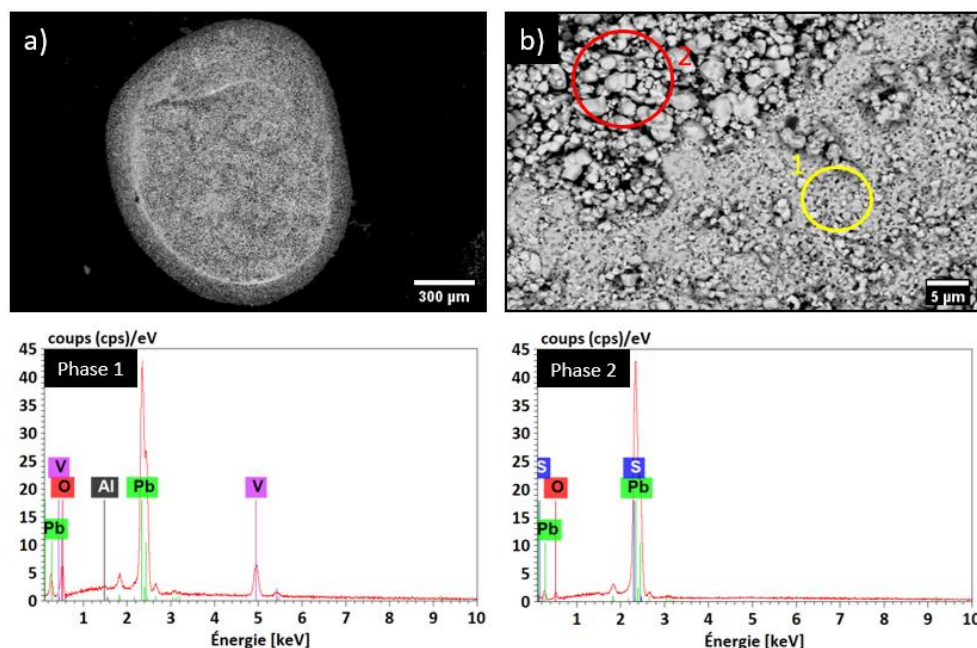


Figure 3.31 : Images MEB (BSE) (a) x50, (b) x2000 et analyses EDS de la surface des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  après fonctionnalisation par « imprégnation » de PbS

Afin de comprendre pourquoi il n'a pas été possible de fonctionnaliser la surface des pores des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  de PbS par cette méthode, des mesures de taille des particules de PbS et de la porosité des supports ont été réalisées (Figure 3.32).

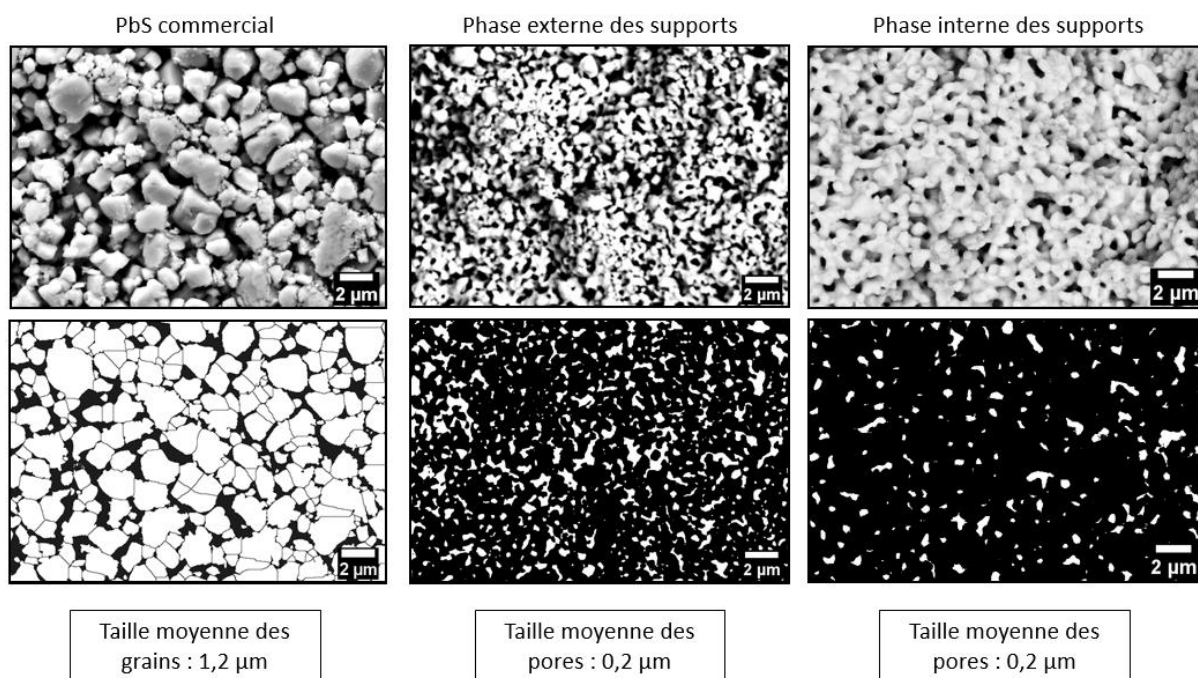


Figure 3.32 : Images MEB (BSE) de la poudre de PbS commercial et de la porosité externe et interne des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$ . Les images obtenues après traitement ainsi que la moyenne en taille des grains de PbS et des pores des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  sont aussi présentées.

Ces résultats permettent de mettre en évidence une taille moyenne en particules de PbS de  $1,2 \mu m$  là où les diamètres d'ouverture des pores (externes et internes) des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  avoisinent

0,2  $\mu\text{m}$ . On notera par ailleurs que la porosité est beaucoup plus abondante en surface qu'à l'intérieur des grains des supports. Ainsi, les particules de PbS ont une taille largement supérieure à celle des pores d'où l'impossibilité d'effectuer une « imprégnation » à l'intérieur de ces derniers.

Afin de contourner cette difficulté, différents traitements de la poudre commerciale de PbS ont été testés afin de réduire la taille moyenne de ses particules pour que celles-ci puissent s'insérer dans la porosité des supports. Pour cela, un broyage planétaire, une attrition et un vibro-broyage ont été réalisés selon les protocoles suivants :

- Un broyage planétaire de quatre cycles à 300 tours.min<sup>-1</sup> pendant 1min30 en utilisant trois billes de broyage de 20 mm de diamètre et en présence d'eau (jarre de 250 mL et billes en carbure de tungstène ;  $m_{\text{poudre}}/m_{\text{eau}} = 1$ )
- Un broyage par attrition selon le même protocole que celui décrit pour la synthèse du précurseur PbVP (cf. Chapitre 2 – Partie 1.1.2)).
- Un vibro-broyage de trois cycles de 1 min à 30 Hz (modèle MM 400 – Retsch®) avec un bol de broyage de 25 mL et deux billes de 10 mm de diamètre en tungstène.

Suite aux différents traitements, les poudres obtenues ont été analysées au MEB afin d'étudier leur granulométrie (Figure 3.33).

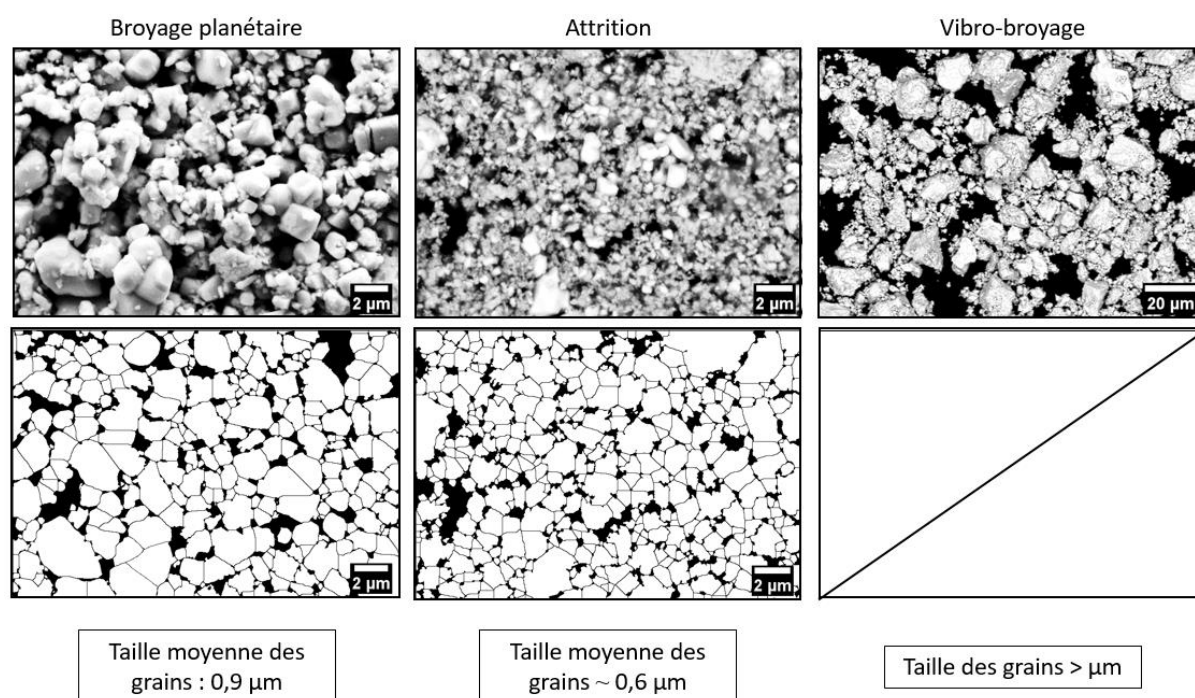


Figure 3.33 : Images MEB (BSE) de la poudre de PbS commercial après différents essais de broyage. Les images obtenues après traitement ainsi que la moyenne en taille des grains sont aussi présentées. Le traitement d'image des grains après vibro-broyage n'est pas présenté en raison d'une taille de ces derniers supérieure au micromètre.

Dans le cas de la poudre obtenue par broyage planétaire, une taille moyenne de 0,9  $\mu\text{m}$  a été mesurée. Cela ne constitue néanmoins qu'une diminution en taille de 0,3  $\mu\text{m}$  par rapport à la poudre commerciale ce qui, par conséquent, reste insuffisant pour s'insérer dans la porosité des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%. Pour la poudre traitée par attrition, le traitement d'image s'est avéré peu satisfaisant en raison d'une difficulté à identifier clairement les frontières entre chaque grain et ses voisins. Qualitativement, une réduction significative de la taille moyenne des grains par rapport à la poudre initiale ou celle obtenue après broyage planétaire peut être observée. Après traitement d'image, une taille moyenne approximative

de 0,6  $\mu\text{m}$  a été déterminée ce qui reste supérieur à la taille moyenne des pores des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%, mais cette valeur est à considérer avec précaution compte tenu des limitations évoquées. Dans le cas du traitement par vibro-broyage, les grains obtenus sont plus grands que ceux de la poudre commerciale (>  $\mu\text{m}$ ), vraisemblablement en raison d'un phénomène de réagglomération.

Ainsi, pour tous les cas de figure, les tailles des grains de PbS sont incompatibles avec le mode d'imprégnation utilisé puisque ces tailles sont bien supérieures à celle des diamètres d'ouverture des pores des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%. Ceci a d'ailleurs été confirmé expérimentalement puisqu'uniquement la surface externe de ces supports a pu être partiellement fonctionnalisée quel que soit le mode de broyage utilisé pour la poudre de PbS. Un autre moyen de fonctionnalisation a donc dû être recherché.

## 4.2. Fonctionnalisation des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% par formation de PbS « in-situ »

Une autre alternative envisagée afin de fonctionnaliser les supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% est de former PbS directement à l'intérieur des pores par précipitation ( $K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-7}$  dans l'eau à 25 °C ce qui implique une très faible solubilité de PbS [LID08]). Pour cela, un protocole de synthèse a été mis en place. Deux solutions aqueuses ont été préparées : l'une contenant Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et l'autre Na<sub>2</sub>S à des concentrations de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Le support est ensuite mis en contact avec l'une des deux solutions (rapport molaire Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>S de 0,5). Après agitation magnétique pendant 20 minutes, la suspension obtenue est filtrée sur Büchner et les supports humides sont ensuite immergés dans la seconde solution afin de former PbS. Après maintien sous agitation pendant 5 minutes, la suspension est filtrée et les résidus solides séchés en étuve à 100 °C durant une nuit.

Suite à cette préparation, les filtres obtenus présentent une coloration noire sur la totalité de la surface externe (Figure 3.34) en lien avec la présence de PbS qui se forme quasi-instantanément lors de l'introduction des supports dans la deuxième solution. En revanche, la surface des pores à l'intérieur des filtres reste blanche ce qui implique un niveau de fonctionnalisation limité. D'autres investigations seraient par conséquent à mener afin d'améliorer la fonctionnalisation à cœur des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%. Des essais de piégeage de I<sub>2(g)</sub> à partir de ces filtres seront tout de même réalisés par la suite (cf. Chapitre 4 – Partie 2.1).

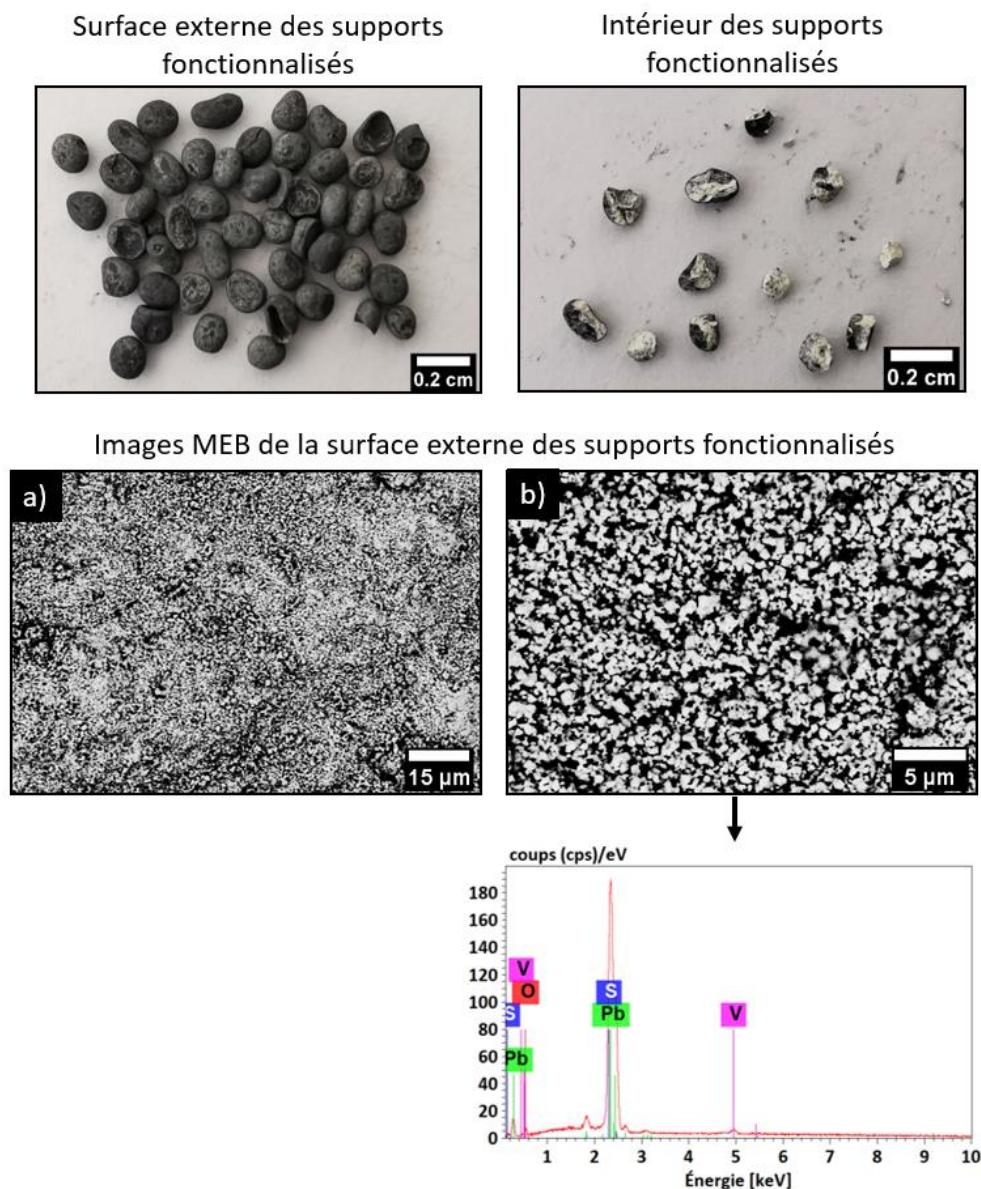


Figure 3.34 : Photos des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  fonctionnalisés par formation de  $PbS$  in-situ et analyses MEB (BSE) et EDS de leur surface externe (a)  $\times 1000$ , (b)  $\times 3500$

### 4.3. Conclusion

Différents essais de fonctionnalisation des supports  $Pb-Pb_2V_2O_7@60\%$  à partir de  $PbS$  ont été menés dans le but de former des filtres capables de piéger l'iode gazeux. Les premiers se sont intéressés à « l'imprégnation » de ces supports à partir d'une solution aqueuse contenant des particules de  $PbS$  commercial. Ces essais n'ont toutefois conduit qu'à une fonctionnalisation partielle de la surface externe des supports. L'impossibilité de les fonctionnaliser à cœur est liée à une taille des particules de  $PbS$  trop grande par rapport aux tailles des pores disponibles. De fait, afin de réduire la granulométrie des particules de  $PbS$ , différents moyens de broyage ont été testés : broyage planétaire, attrition et vibro-broyage. Malgré ces traitements, il n'a pas été possible d'accéder à une réduction de taille suffisante. Par conséquent, une alternative consistant à former du  $PbS$  directement au sein de la porosité des supports par précipitation a été étudiée. Dans ce cas, l'intégralité de la surface externe a pu être fonctionnalisée par  $PbS$ . Ceci constitue

une avancée par rapport à « l'imprégnation » par une poudre commerciale bien que cette fonctionnalisation ne se soit pas propagée à l'intérieur des filtres. Des optimisations de ce protocole seraient nécessaires pour conduire à la précipitation de PbS à l'intérieur des pores (concentration en précurseurs, temps de séjour des supports en solution ...).

## V. Structure et composition des supports solides plombés obtenus par émulsion de Pickering

La partie précédente a démontré qu'il n'était possible de fonctionnaliser que la surface externe des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% à cause d'une taille de pore trop petite ne permettant pas l'insertion du PbS à cœur. Le taux de capture de ces filtres vis-à-vis de I<sub>2(g)</sub> risque par conséquent d'être limité. Outre la possibilité de réduire la taille des grains de PbS (ce qui ne s'est pas avéré concluant pour les conditions testées), augmenter la taille des pores des supports pourrait être une alternative intéressante. Dans le cas de la synthèse par voie alginate, il semble complexe de bien maîtriser la taille des pores tant le nombre de paramètres pouvant avoir une influence sur celle-ci est important (taux d'alginate incorporé au sein des supports, réactivité chimique lors du traitement thermique ...). Par ailleurs, lors de l'étape de calcination des supports, un phénomène de frittage partiel a lieu ce qui contribue à une diminution de la taille des pores difficilement maîtrisable. De ce fait, une nouvelle méthode de synthèse faisant appel aux émulsions de Pickering et permettant de potentiellement moduler la porosité de matériaux solides sera investiguée dans cette partie.

Afin de stabiliser ces émulsions, il a été choisi d'utiliser le précurseur de PbVP qui permet de synthétiser la matrice d'iodoapatite. L'étude réalisée dans cette partie est effectuée par complexification progressive en partant des émulsions contenant uniquement du PbVP (émulsions PbVP@Pickering), puis en ajoutant un tensioactif (TTAB) (permettant de contribuer à la stabilisation des émulsions) et enfin un précurseur de silice (TEOS) (permettant de gélifier les émulsions pour in-fine obtenir un matériau solide) (émulsions TEOS-PbVP@Pickering).

### 5.1. Variation de la teneur en PbVP des émulsions PbVP@Pickering

Dans le cas où les émulsions contiennent uniquement du PbVP, il a été fait le choix de fixer arbitrairement un ratio volumique huile/eau de 60/40 ce qui correspond à un volume de 6 mL d'huile et 4 mL d'eau. Différentes teneurs en PbVP ont été introduites à savoir : 0,5 - 1 - 2 - 3 et 5 %<sub>mass</sub>. Les émulsions obtenues trois heures après cisaillement sont présentées en Figure 3.35.



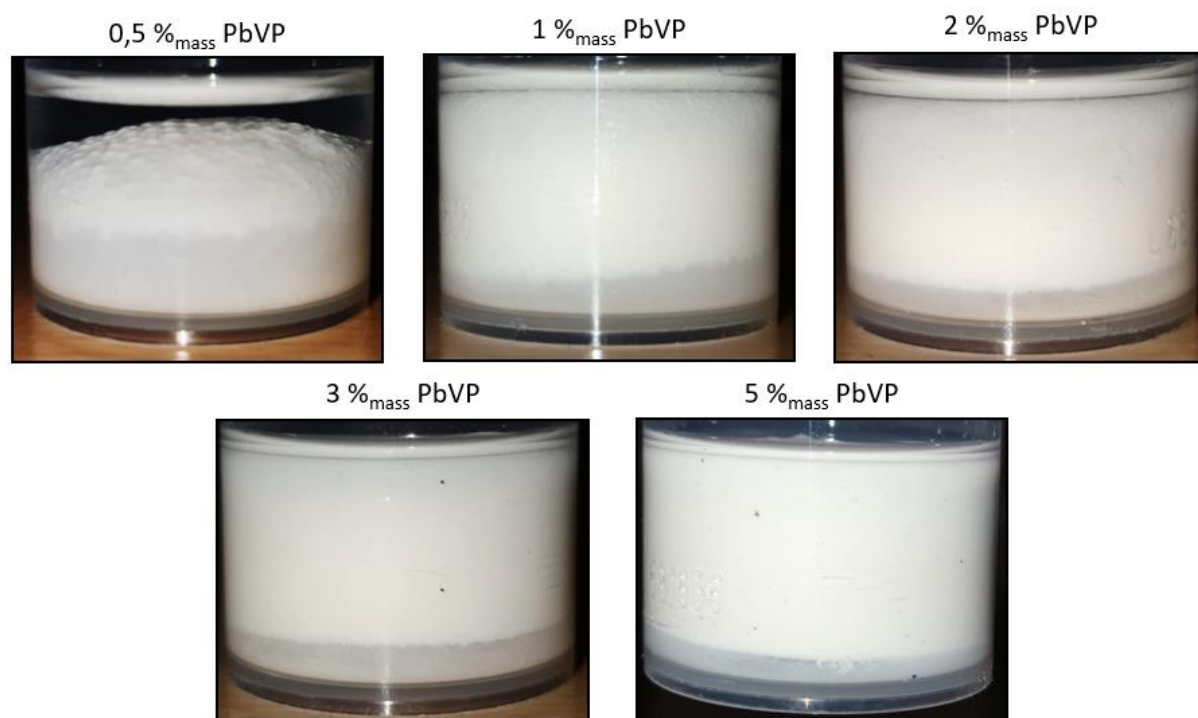


Figure 3.35 : Emulsions PbVP@Pickering obtenues trois heures après cisaillement pour un ratio huile/eau de 6/4 et des teneurs en PbVP variables

D'après ces images, l'émulsion avec 0,5 %<sub>mass</sub> de PbVP est composée de trois phases dont un surnageant incolore, une phase blanche au centre et un sous-nageant opaque. Ces hétérogénéités indiquent que cette émulsion n'est pas stable (rappelons que cette stabilité ne s'entend que d'un point de vue cinétique). La phase incolore a été identifiée comme étant du dodécane et le sous-nageant comme étant de l'eau comportant des particules de PbVP. Ces particules ne se sont pas adsorbées à l'interface dodécane/eau des gouttelettes et ne sont par conséquent pas contenues dans l'émulsion qui correspond à la phase blanche. Celle-ci a été caractérisée par drop-tests<sup>16</sup> comme étant une émulsion huile dans eau (H/E).

Pour les émulsions ayant des teneurs en PbVP de 1 à 5 %<sub>mass</sub>, une phase principale blanche peut être observée ainsi que la présence d'un sous-nageant. Là encore, le sous-nageant a été identifié comme étant de l'eau avec du PbVP. Ce sous-nageant peut-être causé par un rapport huile/eau non adapté vis-à-vis de la teneur en PbVP initialement introduite. Cela peut par conséquent provoquer l'exclusion d'une partie de l'eau non impliquée dans le mécanisme de stabilisation [FRE10] [CHE13]. A noter qu'en augmentant la teneur en PbVP, une augmentation de la viscosité des émulsions a pu être observée ce qui contribue à une meilleure stabilisation de ces dernières [LOR21] [PAL96]. Ainsi, d'un point de vue macroscopique, il est possible de stabiliser des émulsions à partir de PbVP.

Afin d'étudier les propriétés de ces émulsions à plus petite échelle, des images ont été acquises par microscope optique et sont présentées en Figure 3.36. A noter que l'émulsion contenant 0,5 %<sub>mass</sub> de PbVP n'a pas été analysée du fait de son instabilité. Pour les quatre émulsions, il est possible d'observer des gouttelettes blanches de différentes tailles. Les particules présentes en surface de ces gouttelettes ainsi

<sup>16</sup> Test consistant à introduire une goutte d'émulsion dans de l'eau ou du dodécane et d'évaluer le comportement de cette goutte (dispersion ou rétractation).

que leurs inhomogénéités prouvent que le PbVP est en surface de celles-ci et stabilise bien les interfaces huile/eau.

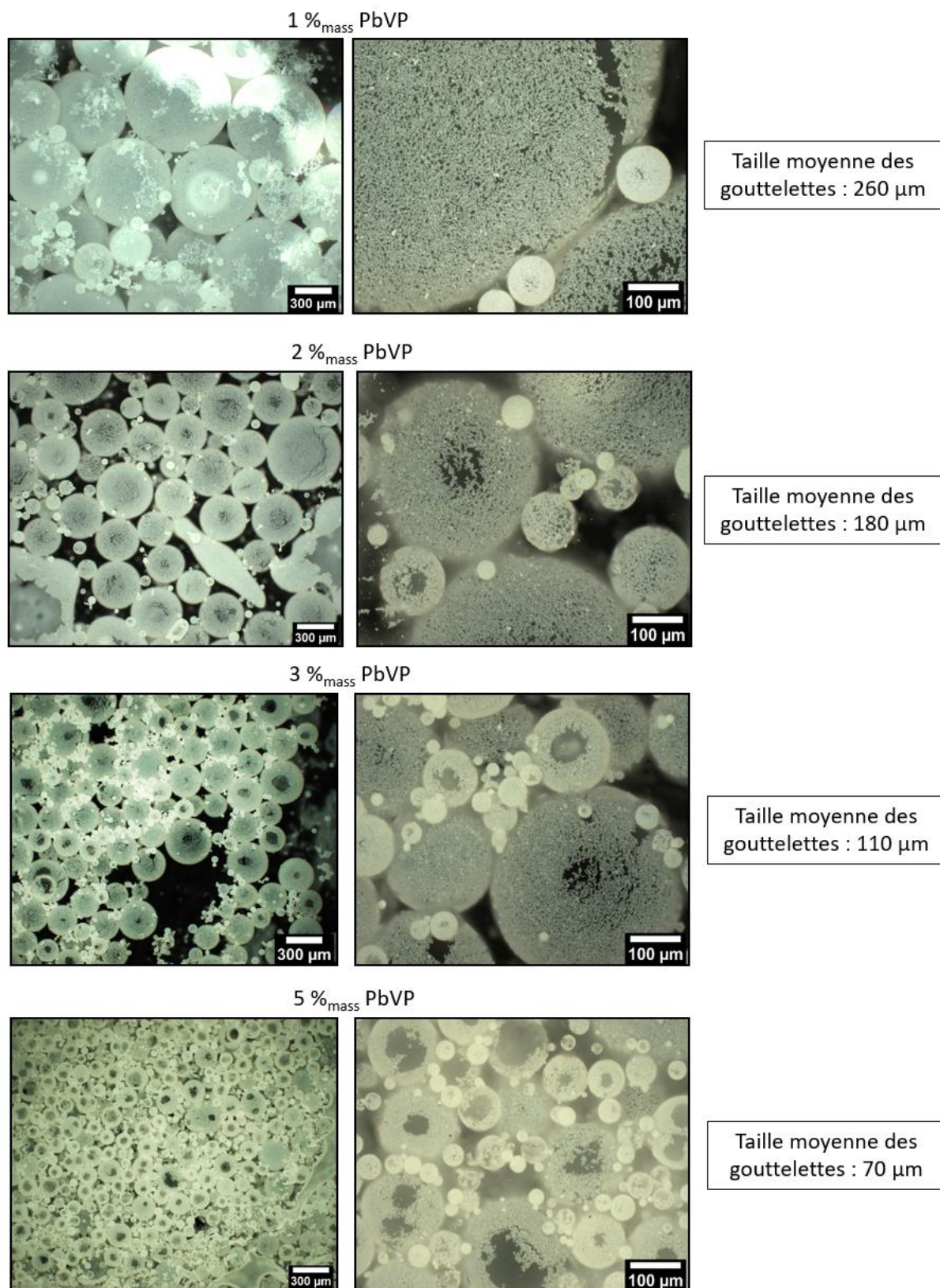


Figure 3.36 : Imageries optiques des émulsions PbVP@Pickering pour un ratio huile/eau de 60/40 et des teneurs en PbVP variables.

A l'aide de traitements d'images dont les résultats sont présentés en Annexe 9, des tailles moyennes de gouttelettes de 260, 180, 110 et 70  $\mu\text{m}$  ont pu être mesurées pour des teneurs en PbVP respectives de 1, 2, 3 et 5 %<sub>mass</sub>. De fait, la taille des gouttelettes diminue lorsque la teneur en PbVP augmente ce qui est en accord avec la littérature [ORT20] [AVE03]. Ceci s'explique par une plus grande surface totale d'huile pouvant être stabilisée lorsque la teneur en PbVP augmente. Par ailleurs, la distribution en taille des gouttelettes est plutôt polymodale et peut se justifier par le fait que certaines gouttelettes formées au cours du cisaillement ne sont pas toujours complètement recouvertes ce qui induit des phénomènes de coalescence qui engendrent des gouttelettes de tailles plus importantes [LOR21].

Ces résultats permettent finalement de confirmer la possibilité de stabiliser des émulsions à partir de PbVP ainsi que la possibilité de moduler la taille des gouttelettes en modifiant la teneur en PbVP. Afin de développer des filtres à iode de surface spécifique élevée, il faut tendre vers un système contenant de nombreux pores de petite taille tout en veillant à assurer leur connectivité et la présence conjointe de pores de taille « suffisante » pour faciliter l'écoulement ultérieur de  $\text{I}_{2(g)}$  et l'accessibilité aux fonctions actives de piégeage (i.e. PbS). En extrapolant le fait que la taille des gouttelettes de ces émulsions conditionne la taille des pores des futurs filtres, il semble par conséquent plus intéressant de se focaliser sur les émulsions à 3 et 5 %<sub>mass</sub> de PbVP qui regroupent ces caractéristiques. Toutefois, par pragmatisme, uniquement l'émulsion à 3 %<sub>mass</sub> de PbVP sera étudiée dans la suite de ces travaux.

## 5.2. Ajout de TTAB aux émulsions PbVP@Pickering

Des tensioactifs peuvent être ajoutés aux formulations d'émulsions de Pickering afin d'aider à la stabilisation de ces dernières en modifiant les propriétés de surface des particules stabilisantes [HU15] [WAN10] [JIA13]. En effet, choisis de manière adaptée, certains tensioactifs peuvent s'adsorber en surface des particules stabilisantes, modifiant ainsi leur caractère hydrophile/hydrophobe et par conséquent leur comportement aux interfaces huile/eau. Dans le cadre de ces travaux, cela peut présenter un intérêt puisqu'à travers l'ajout d'un tensioactif, il pourra potentiellement être obtenu une meilleure émulsification de la phase dispersée, ainsi que des gouttelettes plus petites et plus monomodales. Le choix des tensioactifs à utiliser s'effectue en fonction de la charge de surface des particules stabilisantes utilisées. Dans le cas où celle-ci est négative, des tensioactifs cationiques doivent être privilégiés afin de s'adsorber en surface et inversement pour une charge de surface positive. Etant donné que le PbVP utilisé ici possède une charge de surface de -35,9 mV (Figure 3.37) (dans de l'eau ultrapure à 25 °C pour un pH de 5,6), le tensioactif cationique TTAB (bromure de tetradecyltriméthylammonium) a été choisi en raison de son utilisation courante dans la littérature et donc d'une bonne connaissance de son comportement [GOS19] [HUA19].

### 5.2.1) Etude de l'adsorption du TTAB en surface des particules de PbVP

Afin de vérifier que le TTAB s'adsorbe bien en surface des particules de PbVP et impacte bien ses propriétés de surface, l'évolution de sa charge de surface a été suivie en fonction de la teneur en TTAB introduite (dans de l'eau ultrapure à 25 °C pour un pH de 5,6). Les résultats sont présentés en Figure 3.37.

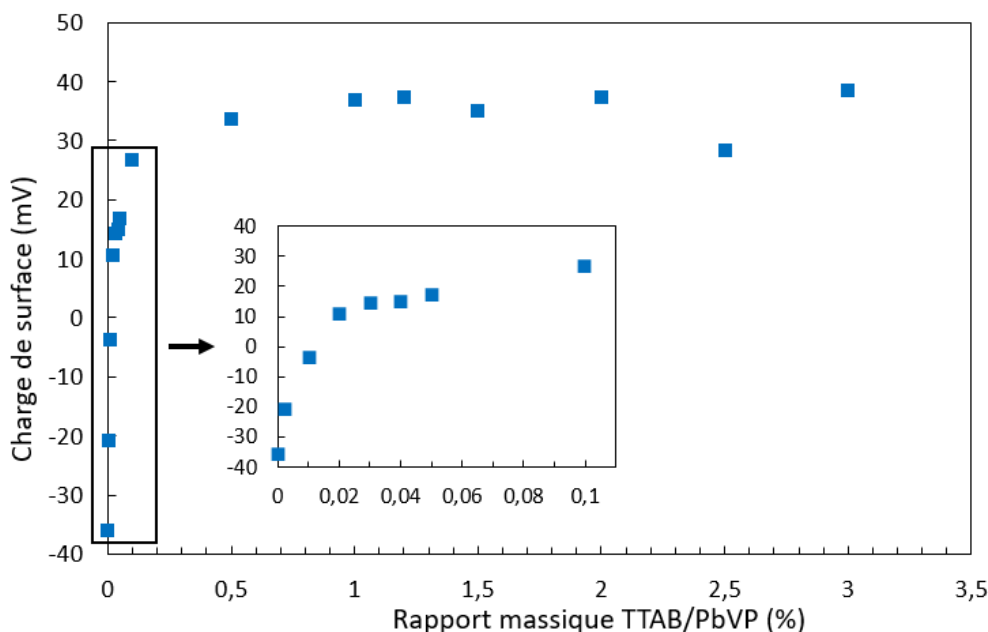


Figure 3.37 : Evolution de la charge de surface du PbVP en fonction du rapport massique TTAB/PbVP

On peut observer que la charge de surface des particules de PbVP augmente lorsque le rapport massique TTAB/PbVP croît avant de se stabiliser. En l'absence de TTAB, une valeur de -35,9 mV a été mesurée contre 38,5 mV pour un rapport TTAB/PbVP maximal de 3 %. Par ailleurs, une forte croissance de la charge de surface peut être observée pour des rapports situés entre 0 et 0,1 % et tend à se stabiliser au-delà de cette valeur. Ces résultats permettent de confirmer que le TTAB joue bien son rôle en venant s'adsorber à la surface des particules de PbVP. Cette croissance brutale s'explique par la formation d'une double couche de TTAB en surface du PbVP [GOS21] [GOS19]. A partir de 0,5 %, un plateau est atteint et la charge de surface du PbVP ne varie plus. Cela signifie que la surface totale des particules de PbVP est saturée par le TTAB et ce dernier va alors rester en solution. D'après ces résultats, le point isoélectrique (charge de surface nulle) du PbVP en présence de TTAB peut être atteint pour un rapport TTAB/PbVP d'environ 0,01 %. Dans ce cas, les forces de répulsion entre les particules sont minimales et permettent de stabiliser davantage les émulsions [JIA21] [BIN07]. Suite à ces résultats, il a été fait le choix d'étudier l'impact du TTAB sur les émulsions PbVP@Pickering développées précédemment (cf. Chapitre 3 - Partie 5.1) pour des rapports massiques TTAB/PbVP variant de 0,01 à 0,5 %.

#### 5.2.2) Influence du TTAB sur les émulsions PbVP@Pickering

Différentes émulsions 60/40 - 3 %<sub>mass</sub> de PbVP avec des rapports TTAB/PbVP variant de 0,01 à 0,5 % ont été synthétisées et sont présentées en Figure 3.38.

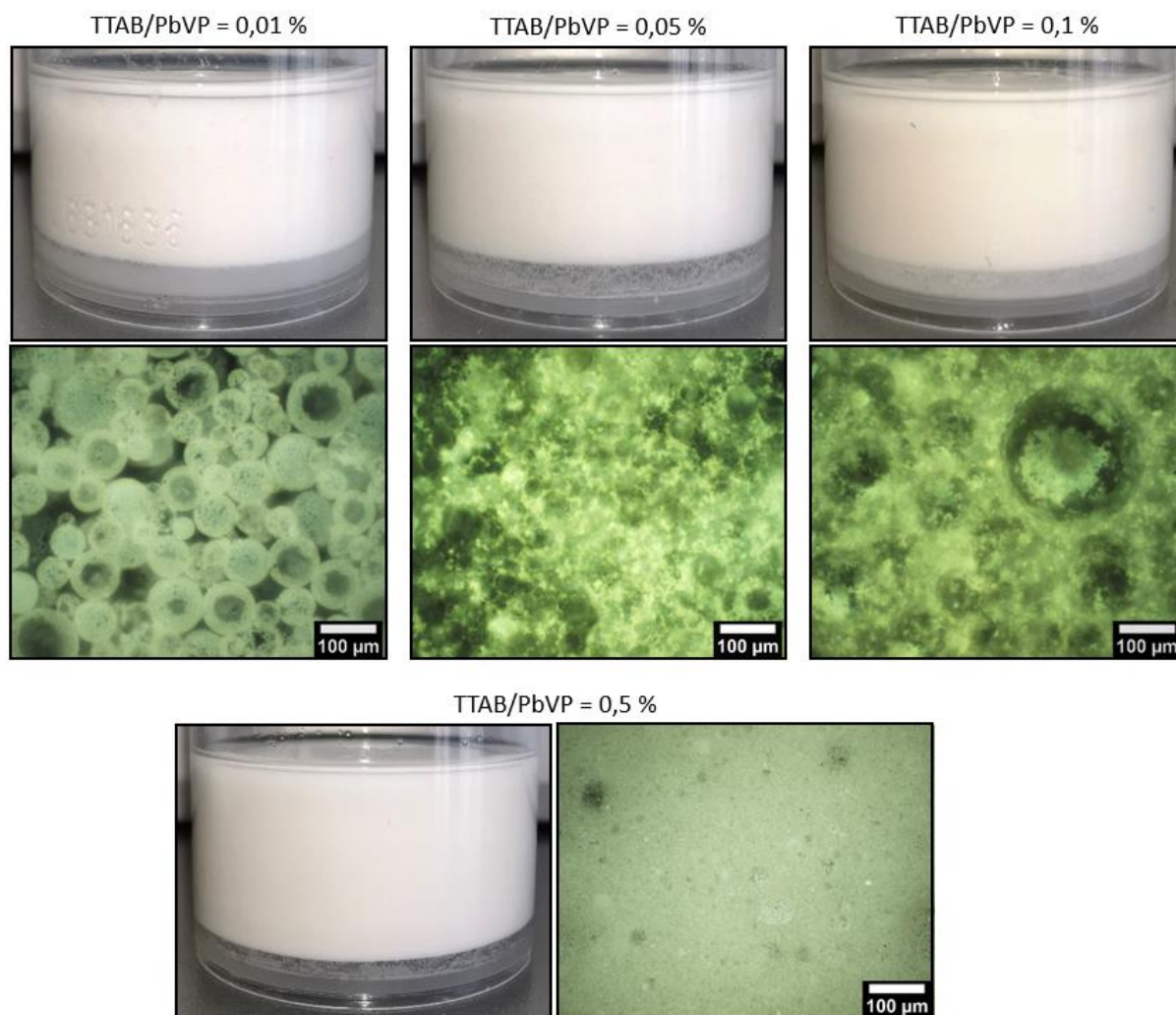


Figure 3.38 : Emulsions PbVP@Pickering avec un ratio huile/eau de 60/40, 3 %<sub>mass</sub> de PbVP et des rapports massiques TTAB/PbVP variables

Dans tous les cas, les émulsions sont constituées de deux phases : une phase blanche majoritaire et un sous-nageant d'eau contenant du PbVP. Le volume de ce sous-nageant semble par ailleurs diminuer lorsque le rapport TTAB/PbVP augmente ce qui démontre une meilleure émulsification. D'un point de vue microscopique, la teneur en TTAB introduite impacte le comportement de ces émulsions. Pour un rapport de 0,01 %, l'émulsion présente des gouttelettes recouvertes de PbVP, de taille monomodale d'environ 100 µm de diamètre, là où une distribution en taille polymodale des gouttelettes, de diamètre moyen de 110 µm, avait été observée pour la même émulsion réalisée sans TTAB (cf. Chapitre 5 - Partie 5.1).

Pour les émulsions ayant des rapports TTAB/PbVP de 0,05 et 0,1 %, des imageries optiques présentant des gouttelettes partiellement recouvertes de PbVP, des gouttelettes transparentes ainsi que des zones très contrastées, difficilement identifiables, peuvent être observées. La présence des gouttelettes transparentes laisse supposer qu'elles ne sont pas stabilisées par du PbVP c'est pourquoi, le TTAB pourrait aussi contribuer à la stabilisation de ces émulsions. Le cas échéant, ces émulsions seraient stabilisées à la fois par du PbVP et du TTAB bien que cela reste à confirmer. A partir des images optiques acquises, il n'a pas été possible de mesurer les tailles moyennes des gouttelettes de ces émulsions notamment en raison des zones très contrastées.

Concernant l'émulsion de rapport TTAB/PbVP de 0,5 %, il n'est pas possible de visualiser de gouttelette sur l'image optique présentée. Cela se justifie par le fait que le TTAB stabilise ces émulsions et donc que les gouttelettes sont de trop petite taille pour être visibles ( $\leq$  à la dizaine micromètre pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs [ZHA20]). Dans ce cas, la surface totale des particules de PbVP à recouvrir par le TTAB est largement dépassée [GOS21] [GOS19].

L'ajout de TTAB (pour des ratios TTAB/PbVP variant entre 0,01 et 0,5 %) au sein des émulsions 60/40 - 3 %<sub>mass</sub> de PbVP ne semble finalement pas impacter de manière significative la stabilité de ces émulsions par rapport à celles étudiées en l'absence de TTAB (cf. Chapitre 3 - Partie 5.1). En revanche, des comportements différents ont été mis en évidence. Pour un rapport TTAB/PbVP de 0,01 %, l'émulsion est uniquement stabilisée par les particules de PbVP contrairement aux émulsions de rapports 0,05 et 0,1 % où le PbVP et le TTAB semblent les stabiliser simultanément. Pour un rapport de 0,5 %, l'émulsion est uniquement stabilisée par le TTAB. Finalement, pour les rapports TTAB/PbVP supérieurs à 0,01 % étudiés, le PbVP ne se situe plus exclusivement aux interfaces des gouttelettes mais est majoritairement dispersé dans la phase aqueuse de l'émulsion. Cette configuration du PbVP n'est pas idéale dans le cas où des filtres à iode sont visés. Il est en effet préférable que le PbVP tapisse l'intérieur des filtres (en se plaçant aux interfaces huile/eau) afin d'être en contact direct avec  $PbI_2$  (en supposant que la fonction active piégeant l'iode gazeux soit située en surface de la porosité) pour favoriser la formation de la matrice d'iodoapatite. Il est par conséquent souhaité que la stabilisation des émulsions soit réalisée par le PbVP et non pas par le TTAB. Par conséquent, dans la suite de ces travaux, les émulsions 60/40 - 3 %<sub>mass</sub> de PbVP sans TTAB ou avec un rapport TTAB/PbVP de 0,01 % seront considérées.

### 5.2.3) Synthèse et transformation en monolithe des émulsions TEOS-PbVP@Pickering

Afin de gélifier les émulsions élaborées précédemment pour obtenir des supports solides poreux et préhensibles, 1 mL de TEOS (pour 3 mL d'eau et donc 4 mL au total de phase aqueuse) a été ajouté aux émulsions 60/40 - 3 %<sub>mass</sub> de PbVP en l'absence et en présence de TTAB. Les matériaux obtenus après séchage en étuve à 60 °C et après lavage à l'extracteur Soxhlet à 60 °C (permettant l'élimination des gouttelettes d'huile) sont présentés en Figure 3.39.

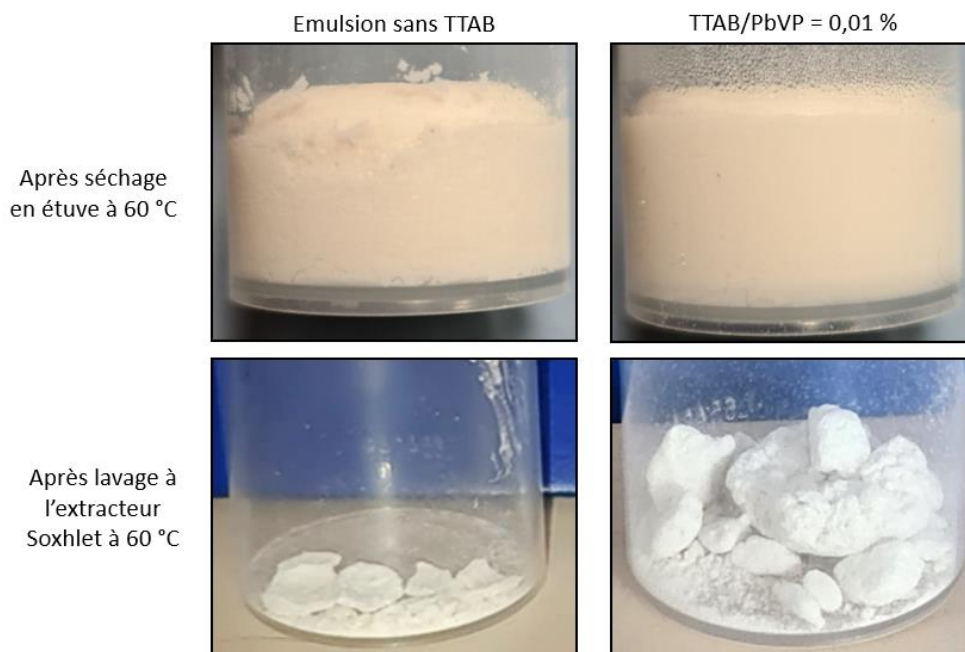


Figure 3.39 : Emulsions TEOS-PbVP@Pickering avec un ratio huile/eau de 60/40, 3 %<sub>mass</sub> de PbVP, 1 mL de TEOS et en présence ou non TTAB

Suite à l'étape de mise en étuve, les deux émulsions se présentent comme des monolithes complètement gélifiés. Ceci prouve que le TEOS joue bien son rôle et qu'un gel s'est formé au sein de la phase aqueuse. Suite au lavage au Soxhlet, l'aspect des émulsions change drastiquement et l'aspect monolithique est perdu. Dans le cas de l'émulsion sans TTAB, de la poudre ainsi que de petits morceaux (de l'ordre du mm) ont été récupérés. Pour le ratio TTAB/PbVP de 0,01 %, de plus gros morceaux (de l'ordre du cm) ont pu être récupérés mais ces derniers sont toutefois fragiles et par conséquent peu préhensibles. L'obtention de matériaux moins fragmentés en présence de TTAB qu'en son absence pourrait se justifier par la présence de pores plus petits et plus homogènes engendrant une meilleure tenue mécanique [DEN19] [SAH05]. Les raisons de l'effondrement des monolithes lors de l'étape de lavage au Soxhlet pourraient être liées à différents facteurs, en lien avec la structure et la composition des monolithes. A titre d'exemple, il peut être évoqué des murs de silice trop fragiles, une tension capillaire trop importante lors de l'évaporation de l'eau créant des fractures au sein du réseau de silice ou encore des forces capillaires trop importantes lors de l'extraction du dodécane [ZHU20] [DAU21] [DES92]. Différentes pistes pourraient être étudiées afin d'améliorer la tenue mécanique de ces monolithes comme augmenter la teneur en TEOS (afin d'avoir un gel de silice plus dense et rigide) ou acidifier/basifier la solution aqueuse contenant le TEOS (pour modifier les propriétés du gel formé).

Malgré l'effondrement des monolithes, celui contenant du TTAB a été calciné à 500 °C afin d'être analysé au MEB (Figure 3.40). Ces images révèlent la présence de nombreux pores de taille variable (< 100 μm) au sein du matériau qui sont les répliques des gouttelettes des émulsions. De plus, des pores peuvent être visibles au sein d'autres pores (Figure 3.40 d) révélant la présence d'interconnexions entre ces derniers. Ces interconnexions et cette variabilité de taille présentent un avantage considérable pour une utilisation en tant que filtres car elles sont de nature à favoriser la diffusion de gaz dans la structure, contribuant à améliorer les efficacités de capture. Des particules blanches correspondant au PbVP sont également présentes et tapissent l'intérieur de certains pores. Le taux de recouvrement des murs de silice qui constitue ce support n'est cependant que partiel.

Finalement, ces résultats démontrent qu'il est possible d'obtenir des matériaux poreux à partir d'émulsions de Pickering, stabilisées par du PbVP. Un réseau de macropores interconnectés est observé et les particules de PbVP tapissent une partie de ces pores. Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir un matériau monolithique préhensible probablement à cause de paramètres non optimisés comme les teneurs en PbVP, TTAB ou TEOS. Des optimisations restent donc à effectuer afin d'obtenir un monolithe préhensible suite à l'étape de lavage au Soxhlet.

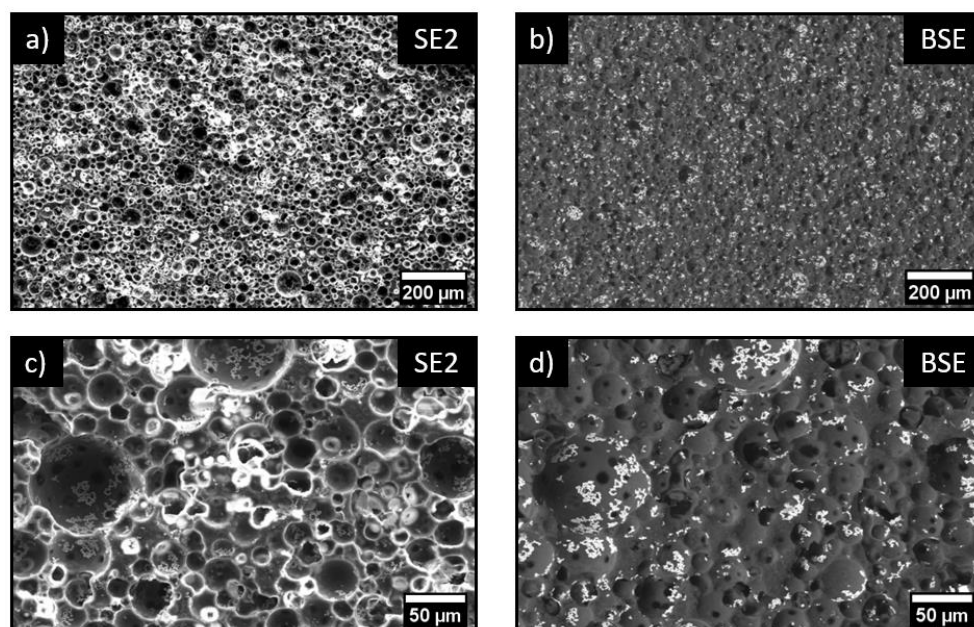


Figure 3.40 : Images MEB (a, b) x80 (c, d) et x300 de l'émulsion TEOS-PbVP@Pickering avec un ratio huile/eau de 6/4, 3 %<sub>mass</sub> de PbVP, 1 mL de TEOS et un rapport TTAB/PbVP de 0,01 %

### 5.3. Conclusion

Afin de générer des filtres à iode à porosité élevée et modulable, une voie de synthèse à partir d'émulsions de Pickering stabilisées par des particules de PbVP a été explorée. Dans le cas du système le plus simple contenant de l'eau, du dodécane et du PbVP, il a été possible de stabiliser des émulsions pour des teneurs en PbVP de 1 à 5 %<sub>mass</sub>. En augmentant la teneur en PbVP, la taille des gouttelettes diminue de 260 à 70 µm. Du TTAB (tensioactif cationique) a ensuite été ajouté pour aider à une meilleure stabilisation des émulsions. Pour un rapport massique TTAB/PbVP de 0,01 %, les émulsions sont stabilisées par le PbVP et le TTAB s'adsorbe en surface du PbVP. Cela permet d'obtenir des émulsions présentant des gouttelettes monomodales d'environ 100 µm de diamètre. Toutefois, au-delà de ce rapport, les émulsions se stabilisent de plus en plus par le TTAB au détriment du PbVP qui se répartit au sein de la phase aqueuse. Suite à l'ajout de 1 mL de TEOS au sein des émulsions 60/40 - 3 %<sub>mass</sub> de PbVP de rapport TTAB/PbVP égal à 0 ou 0,01 %, des monolithes gélifiés ont pu être obtenus après séchage en étuve à 60 °C. En revanche, bien que le lavage au Soxhlet à 60 °C permette d'éliminer les gouttelettes de dodécane et de former un réseau macroporeux interconnecté, les matériaux récupérés sont fragmentés (fragments millimétriques à centimétriques). Des optimisations restent ainsi à réaliser afin de pouvoir élaborer des monolithes préhensibles. En l'état actuel, ils ne se prêtent pas à une utilisation ultérieure en tant que support solide. De fait, la fonctionnalisation de supports plombeux par émulsion de Pickering à partir de PbS semble



également compromise. Par conséquent, une nouvelle alternative de synthèse de filtre plombéux fonctionnalisés par PbS a dû être envisagée.

## VI. Synthèse par voie alginate de filtres plombéux fonctionnalisés par PbS

Du fait de l'impossibilité de fonctionnaliser efficacement les supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% par du PbS à cause d'une taille de pores trop petite, la synthèse de supports à porosité modulable par émulsion de Pickering a été initiée mais n'a toutefois pas permis d'obtenir des matériaux monolithiques préhensibles (bien qu'il ait été démontré la possibilité de moduler la taille des pores). Par conséquent, une alternative de synthèse de filtres plombéux fonctionnalisés par du PbS a dû être trouvée. En ce sens, la synthèse par voie alginate à partir de Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de PbS en tant que précurseurs a été proposée avec pour objectif de former directement des filtres plombéux contenant du PbS, aussi bien en surface qu'à l'intérieur des « grains ». Toutefois, l'ajout de PbS risque d'impacter les produits formés, en particulier en cas de réactivité lors de l'étape de calcination à 500 °C. En effet, des travaux de la littérature ont mis en évidence un début d'oxydation de PbS en PbO dès 290 °C dans l'air et la formation de PbSO<sub>4</sub> à 460 °C [NAF17]. En dehors du fait que cela reviendrait à la perte de fonctionnalisation, le rapport Pb/V final pourrait également s'en trouver modifié et la formation d'une unique phase de Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> compromise. Il pourrait par conséquent être souhaitable de ne pas dépasser une température de calcination de 290 °C pour se prémunir contre une oxydation éventuelle de PbS (sous réserve de l'influence de l'alginate qui est aussi un agent réducteur). Enfin, à cette température, il n'est pas acquis que le rendement de transformation de Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne soit pas impacté.

Par conséquent, il a été décidé de tester dans un premier temps la synthèse par voie alginate de filtres à partir de PbVP et de PbS, puis de les calciner à une température suffisamment élevée afin d'éliminer l'alginate mais également suffisamment basse pour conserver le PbVP et PbS intacts (i.e. rendement de transformation du PbVP en Pb<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O et cinétique d'oxydation de PbS faibles). Ceci semble accessible étant donné que l'alginate de sodium se dégrade à partir de 209 °C [JAN17]. Dans cette approche, il est implicitement supposé que l'alginate réticulé par Pb<sup>2+</sup> puisse se décomposer à une température plus ou moins proche de celle de l'alginate de sodium. Afin d'étudier le comportement de PbS, de l'alginate réticulé par Pb<sup>2+</sup> ainsi que des potentielles réactions pouvant avoir lieu, différentes températures de calcination ont été appliquées (220, 290, 350, 400, 450 et 500 °C) sur les billes obtenues après séchage en étuve à 60 °C. Pour des raisons pratiques, les filtres obtenus après calcination seront abrégés en Pb-PbVP.

### 6.1. Caractérisation des billes Pb-PbVP obtenues après séchage en étuve

Suite à l'étape d'extrusion de la synthèse par voie alginate à partir des précurseurs de PbVP et PbS, des billes d'apparence similaires au cas des supports plombéux (cf. Chapitre 3 – Partie II) sont obtenues à l'exception près que celles-ci sont de couleur noire. Le diffractogramme de rayons X de ces billes après séchage en étuve est présenté en Figure 3.41. Celui-ci révèle la présence de deux phases cristallines à savoir du PbVP et PbS ce qui prouve l'absence de réaction chimique affectant ces deux réactifs à ce stade. Une phase amorphe est aussi présente et peut être attribuée à l'alginate de plomb [JAN17].

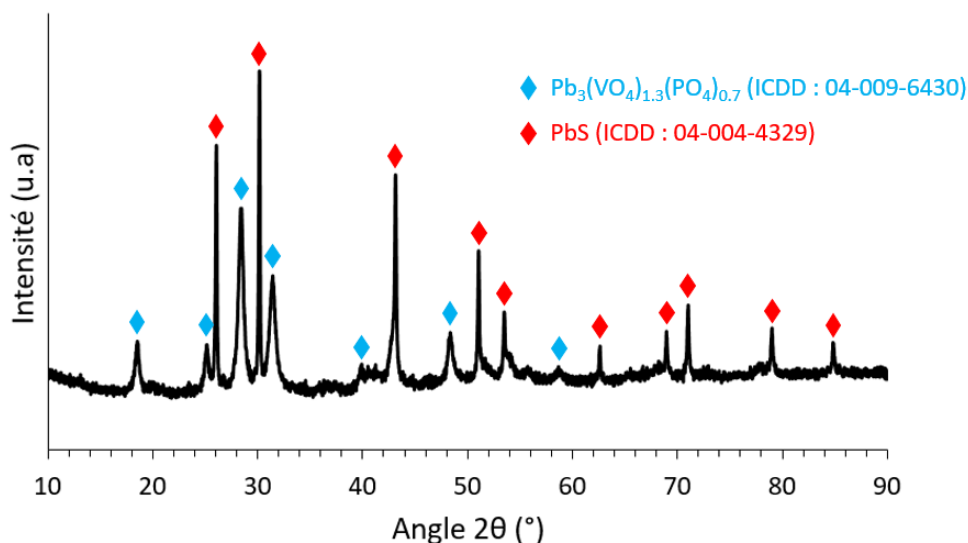


Figure 3.41 : Diffractogramme de rayons X des billes Pb-PbVP après séchage en étuve

Une partie des billes obtenues a été caractérisée par ATD/ATG afin de déterminer les températures caractéristiques des réactions susceptibles de se produire. Les résultats sont présentés en Figure 3.42.

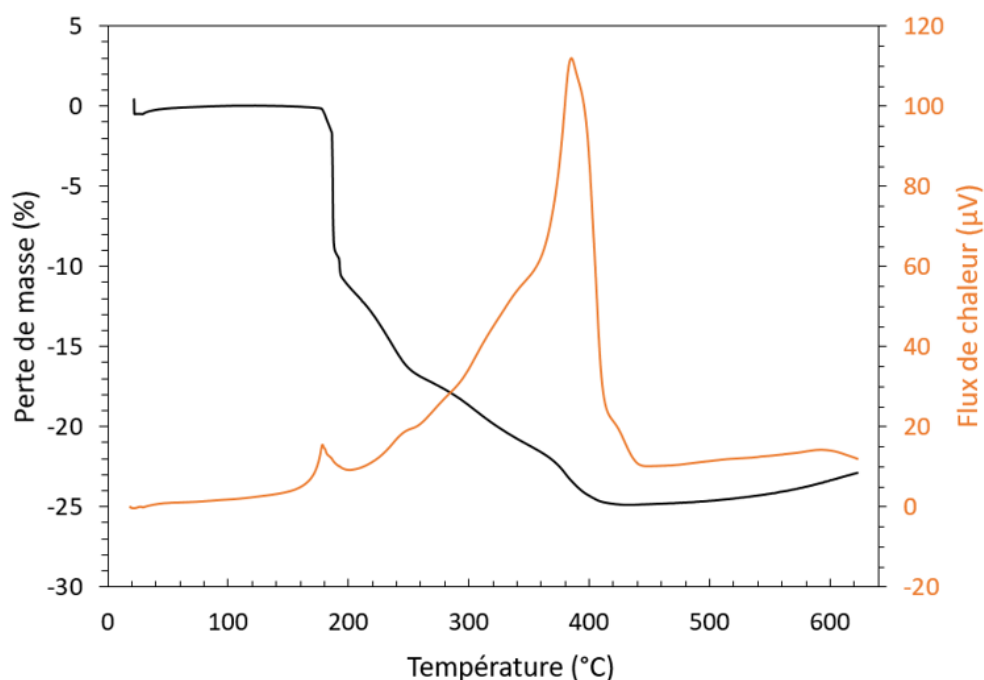


Figure 3.42 : Thermogramme des billes Pb-PbVP après séchage en étuve

Le thermogramme obtenu révèle la présence d'une perte de masse à hauteur de 11 % entre 180 et 190 °C. Celle-ci est attribuée à la décomposition de l'alginate qui, dans ce cas, débute plus tôt que celle de l'alginate de sodium [JAN17]. Une seconde perte de masse de 14 % peut être observée entre 200 et 400 °C avec un léger changement de pente à 250 °C. Elle pourrait correspondre à la fin de la décomposition de l'alginate et à un début d'oxydation de PbS en PbO [NAF17]. Enfin, un gain de masse de 2 % pouvant être lié à la formation de PbSO<sub>4</sub> est mesuré entre 400 et 620 °C. Concernant les résultats ATD, un pic exothermique est présent à 180 °C ce qui coïncide avec la première perte de masse et la réaction de décomposition de l'alginate [KRA16]. Un second pic exothermique peut être observé à 390 °C et concorde avec la fin de la perte de masse de l'échantillon. Son attribution est plus complexe à réaliser en raison de la concomitance

de différents phénomènes. Celui-ci pourrait en partie correspondre à un phénomène d'oxydation de PbS en PbSO<sub>4</sub> (d'où le gain de masse observé au-delà de 400 °C).

D'après ces résultats, il semble par conséquent primordial de cibler une température de calcination supérieure à 200 °C afin de pouvoir initier la décomposition de l'alginate. C'est aussi dans ces conditions qu'un début d'oxydation de PbS est susceptible d'apparaître. Une vigilance particulière a donc été portée afin de trouver le meilleur compromis possible.

## 6.2. Caractérisation des filtres Pb-PbVP obtenus après calcination à différentes températures

Les billes obtenues après séchage en étuve ont été calcinées pendant 1h30 à différentes températures : 220, 290, 350, 400, 450 et 500 °C. Les pertes de masse mesurées en fonction de la température de calcination sont présentées dans le Tableau 3.3.

Température de calcination (°C)	220	290	350	400	450	500
Perte de masse (%)	14	18	17	18	21	21

Tableau 3.3 : Pertes de masse des billes Pb-PbVP après calcinations à différentes températures

Pour une calcination à 220 °C, une perte de masse de 14 % a été mesurée ce qui est cohérent avec les résultats ATG (Figure 3.42). Pour des calcinations allant de 290 à 400 °C, une perte de masse constante de 18 % a été mesurée là où les résultats ATG indiquaient une perte de masse croissante de 18 à 25 %. Enfin, une perte de 21 % a été mesurée à 450 et 500 °C contre 25 % pour les résultats ATG. Ainsi, des différences notables existent entre les résultats thermogravimétriques obtenus par ATG et les pertes de masse mesurées après calcination. Celles-ci pourraient s'expliquer par un effet d'échantillonnage étant donné que les calcinations ont été réalisées sur des lots de billes de l'ordre du gramme alors que pour les analyses ATG, 70 mg étaient nécessaires. Ceci impliquerait alors des hétérogénéités au sein des lots synthétisés. Une autre raison possible pour expliquer ces écarts pourrait être liée aux différences d'hydrodynamique de l'atmosphère. En effet, lors des analyses ATG, un flux d'air constant balaye les billes ce qui peut potentiellement contribuer à la décomposition de l'alginate (ce n'est pas le cas lors des calcinations).

Sur la base de ces résultats et en écartant la possibilité de la présence d'hétérogénéités au sein des lots, une perte de masse de 25 % sera considérée comme correspondant à une élimination totale de l'alginate. Cette hypothèse implique que les billes calcinées de 220 à 500 °C contiennent potentiellement toutes de l'alginate résiduel (pertes de masse < 25 %) sous forme calcinée (résidus carbonés).

Afin de mettre en évidence les potentielles réactions ayant lieu lors des différents traitements thermiques, des caractérisations par DRX ont été réalisées Figure 3.43. Dans le cas où des températures de calcination de 220, 290 et 350 °C sont appliquées, les diffractogrammes de rayons X indiquent la présence de deux phases majoritaires à savoir du PbVP et PbS. Une phase minoritaire de PbSO<sub>4</sub> (ICDD : 00-036-1461) est aussi présente mais l'intensité des pics qui lui sont associés est trop faible pour qu'elle soit visible sur la Figure 3.43 en raison de l'échelle utilisée. En comparant les intensités relatives des pics principaux du PbVP et du PbS (à 28,4 et 30,1 ° respectivement), il est possible d'observer une augmentation de l'intensité des pics du PbVP au détriment de ceux du PbS lorsque la température de calcination augmente. Cela

impliquerait que la teneur relative de PbVP augmente par rapport à celle de PbS. La raison pouvant expliquer cette tendance serait alors une réactivité de PbS. Cette hypothèse semble confortée par l'apparition de pics non indexés entre 40 et 42 °. Signalons également qu'aucun dôme amorphe attribuable à l'alginate [JAN17] n'est visible sur les diffractogrammes de rayons X. Cela pourrait s'expliquer par une faible teneur de ce dernier en lien avec sa décomposition importante entre 180 et 190 °C (Figure 3.42). Finalement, pour des températures de calcination de 220, 290 et 350 °C, il semble possible d'obtenir des filtres composés de PbVP et de PbS, avec potentiellement peu d'alginate résiduel.

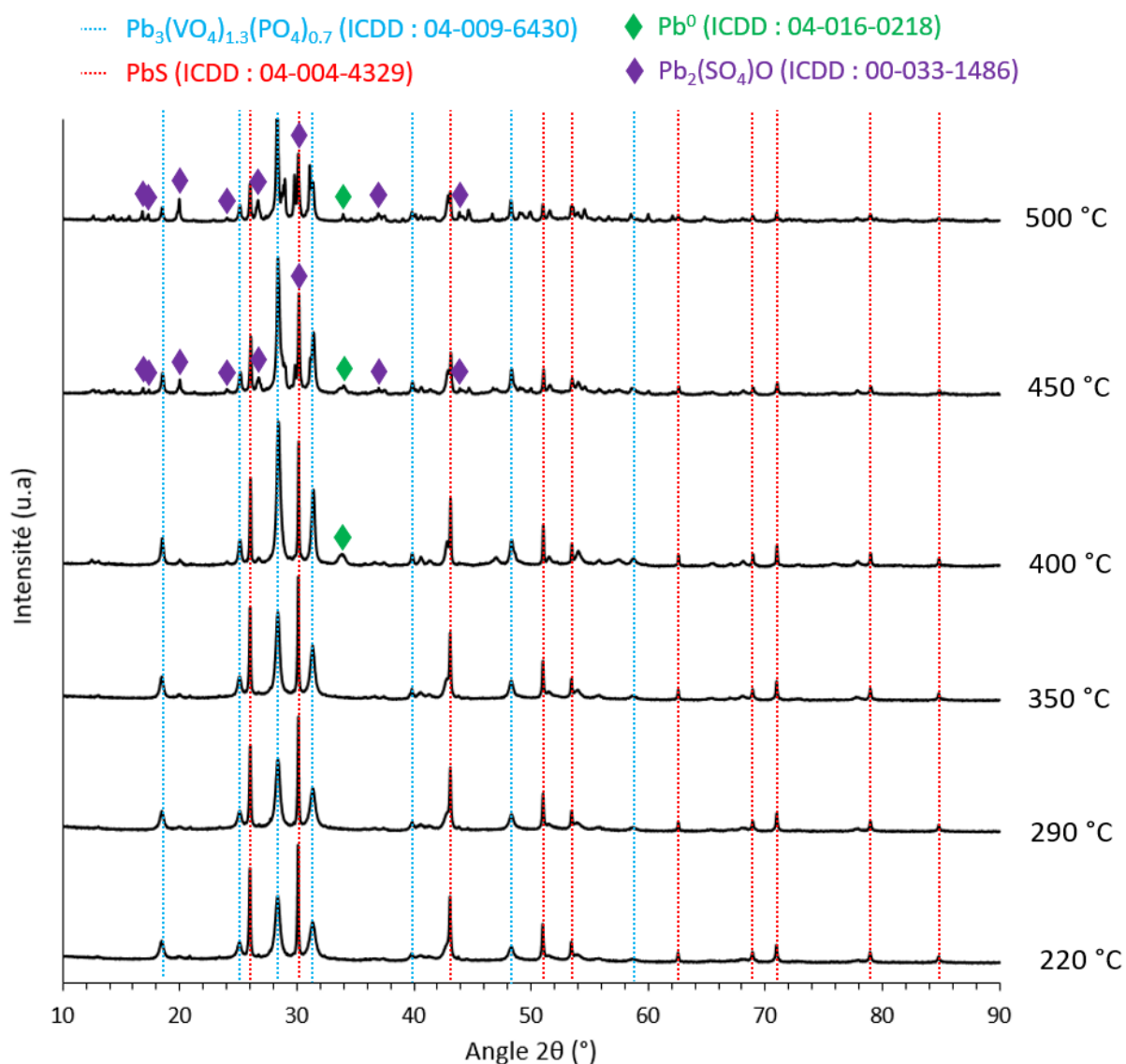


Figure 3.43 : Diffractogrammes de rayons X des filtres Pb-PbVP calcinés à différentes températures

L'analyse du diffractogramme de rayons X des billes calcinées à 400 °C permet de mettre en évidence la présence de PbVP, PbS et  $Pb^0$  (ainsi que de  $PbSO_4$ , mais qui n'est pas visible sur la Figure 3.43 en raison de l'échelle utilisée). Par rapport aux calcinations réalisées à plus basse température, du plomb métallique est ici présent. En faisant l'analogie avec la synthèse des filtres phosphatiques (cf. Chapitre 3 - Partie I), on peut supposer que l'alginate joue le rôle d'agent réducteur en réduisant une partie du plomb. Il est à noter que ce phénomène n'a jamais été reporté dans la littérature contrairement à l'argent. Bien que l'origine de ce plomb métallique ne soit pas clairement établie à ce stade, il pourrait résulter de la réduction

du plomb présent au sein du PbS. De même que pour les calcinations à plus basse température, l'intensité des pics du PbVP augmente au détriment de ceux de PbS. Parallèlement, d'autres pics non indexés apparaissent (12,6, 19,8 40-42, 46,9 °...). Malgré ces évolutions de composition, les filtres obtenus après calcination à 400 °C semblent toujours adaptés pour un piégeage ultérieur de l'iode gazeux étant donné la présence persistante du PbVP et de PbS.

Pour les calcinations réalisées à 450 et 500 °C, les phases suivantes peuvent être mises en évidence : du PbVP, PbS,  $Pb_2(SO_4)O$  et  $Pb^0$ . En comparant ces résultats avec les filtres obtenus par calcination à 400 °C, une nouvelle phase de  $Pb_2(SO_4)O$  est ici formée. L'intensité relative du pic du plomb métal semble de plus avoir diminuée probablement à cause d'une oxydation de ce dernier. La formation de  $Pb_2(SO_4)O$  pourrait ainsi résulter de la réaction entre  $PbSO_4$ , dont la formation à partir de PbS pouvait être attendue pour des températures de calcination supérieures à 460 °C [NAF17], et de  $PbO$  provenant de l'oxydation d'une partie du plomb métallique ( $PbO + PbSO_4 \rightarrow Pb_2(SO_4)O$ ). Ces phénomènes d'oxydation seraient rendus possibles par la perte totale de l'effet réducteur de l'alginate à 450 – 500 °C en rapport avec son élimination du système pour cette gamme de température. Le rapport d'intensité relative des pics principaux du PbVP et du PbS est par ailleurs exacerbé dans le sens d'une diminution de la teneur en PbS. Par conséquent, à partir d'une température de calcination de 450 °C, les filtres obtenus seront potentiellement moins efficaces pour le piégeage d'iode gazeux.

Finalement, PbS est présent dans tous les filtres obtenus bien que sa teneur diminue lorsque la température de calcination augmente. La question est désormais de savoir si ce PbS n'est présent qu'à la surface externe des « grains » ou s'il est possible d'en retrouver à l'intérieur. Pour cela, la surface et l'intérieur des « grains » des filtres Pb-PbVP calcinés à 350 et 500 °C ont été observés par MEB et analysés par EDS (Figure 3.44).

Des résultats similaires sont obtenus quelle que soit la température de calcination avec la présence de PbS aussi bien en surface qu'à l'intérieur des « grains » (phases 2, 4, 2' et 4') ainsi que d'une phase composée de Pb, P, V et O (phases 1, 3, 1' et 3'). Cette dernière peut être assimilée à la phase  $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$  étant donné que le rapport atomique  $Pb/(V+P)$  est égal à 1,6 (contre 1,5 en théorie). Par ailleurs, des zones de très faible contraste chimique sont visibles pour les deux échantillons. Celles-ci ont été identifiées comme étant du carbone (Annexe 10). Elle correspondrait ainsi à des résidus carbonés issus de la combustion d'alginate. Ceci révèle que même après une calcination à 500 °C, les filtres Pb-PbVP contiennent des résidus carbonés contrairement aux filtres phosphatiques (cf. Chapitre 3 – Partie I). Cette différence avec les filtres phosphatiques n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Finalement, l'hypothèse comme quoi les filtres calcinés de 220 à 500 °C contiennent toujours de l'alginate en raison de pertes de masses inférieures à 25 % est vérifiée. Enfin, pour les billes calcinées à 500 °C, les analyses MEB n'ont pas permis de mettre en évidence d'autres phases contrairement aux analyses DRX. Cela pourrait s'expliquer par leur faible teneur (en lien avec la faible intensité des pics non indexés du diffractogramme de rayons X) et/ou un problème de statistique d'échantillonnage.

Ces résultats permettent finalement d'avancer que PbS est présent aussi bien en surface qu'à l'intérieur des filtres Pb-PbVP. En revanche, la teneur en PbS diminue lorsque la température de calcination augmente et de l'alginate résiduel, sous forme de résidus carbonés, est toujours présent à 500 °C. Afin de limiter la formation de phases secondaires, de conserver le PbVP et PbS tels quels et d'éliminer un maximum d'alginate, des températures de calcinations de 290 à 350 °C semblent les plus adéquates.

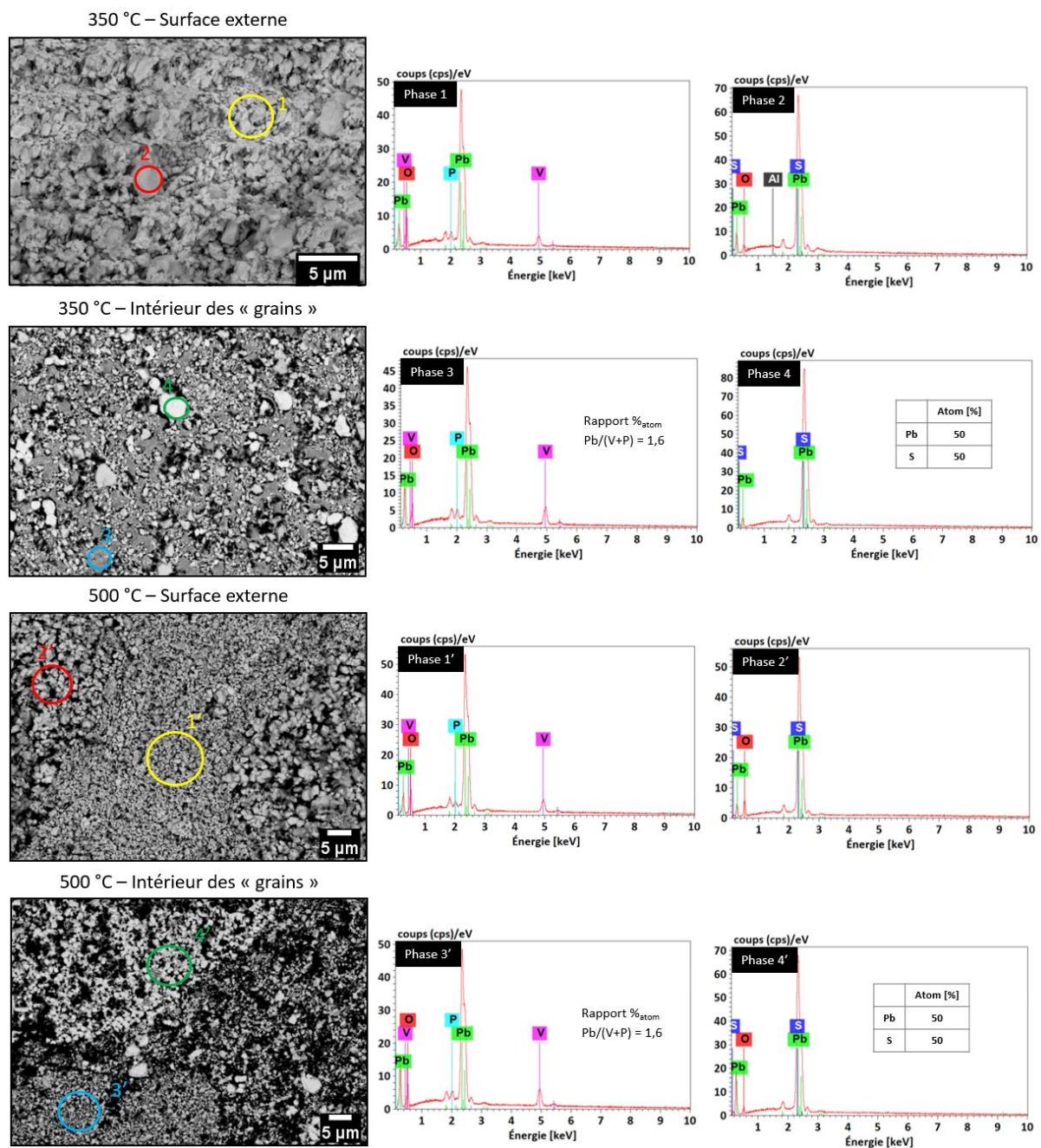


Figure 3.44 : Images MEB (BSE) des surfaces externes et de l'intérieur des « grains » des filtres Pb-PbVP calcinés à 350 et 500 °C

### 6.3. Conclusion

Afin d'obtenir des filtres plombeux comportant du PbS en surface ainsi qu'à l'intérieur des « grains », une synthèse par voie alginate à partir de PbVP et de PbS a été réalisée. Différentes températures de calcination ont été appliquées (220, 290, 350, 400, 450 et 500 °C) afin d'identifier la température où la plus grande fraction d'alginate serait éliminée et où le PbVP et le PbS resteraient intacts. De manière générale, en augmentant la température de calcination, la teneur en PbS diminue ainsi que la teneur en alginate résiduel. Toutefois, même après calcination à 500 °C, de la matière carbonée est observée par MEB au sein des filtres ce qui trahit une combustion incomplète de l'alginate. De 220 à 350 °C, trois phases ont

été mises en évidence à savoir du PbVP, du PbS et du PbSO<sub>4</sub>. A partir de 400 °C, une phase de plomb métallique supplémentaire est présente ainsi qu'une ou des phases additionnelles minoritaires non identifiées. A 450 °C et au-delà, une phase de Pb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O s'ajoute et la proportion des phases secondaires minoritaires augmentent. Des températures de calcination de 290 à 350 °C semblent par conséquent les plus adaptées pour éliminer au maximum l'alginate tout en limitant la présence de phases secondaires consécutives à l'oxydation de PbS.

## VII. Conclusion du chapitre

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était de synthétiser des filtres préhensibles capables de piéger l'iode gazeux par chimisorption. Deux types de matériaux ont été synthétisés : des filtres phosphatiques, précurseurs des matrices de conditionnement vitreuses, et des filtres plumbeux, précurseurs de la matrice d'iodoapatite.

Pour les matériaux phosphatiques, la synthèse par voie alginate à partir des précurseurs Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub> et Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a permis de former, après calcination à 500 °C, des billes millimétriques préhensibles et multiphasiques. Cette synthèse a l'avantage de pouvoir conduire à une fonctionnalisation « in-situ » des billes obtenues grâce à la réduction d'une partie de l'argent en argent métallique lors de l'étape de calcination à 500 °C. L'alginate, qui joue le rôle d'agent réducteur, est à l'origine de ce phénomène. Les filtres Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb obtenus peuvent finalement être utilisés tels quels pour le piégeage d'iode gazeux. Ils présentent néanmoins une faible porosité ainsi que de faibles surfaces spécifiques allant de 0,04 à 0,14 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Concernant les matériaux plumbeux, la même voie de synthèse à partir d'alginate a été utilisée et adaptée en partant du réactif de PbVP. Suite à la calcination à 500 °C, des billes millimétriques préhensibles, composées de PbVP et Pb<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O sont obtenues. Cette seconde phase ne permettant pas la formation de la matrice d'iodoapatite, une modification de la synthèse a été entreprise. Pour cela, du Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été utilisé à la place du PbVP en tant que précurseur. Dans ce cas, les supports obtenus après calcinations sont composés de deux phases à savoir Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Pour avoir une unique phase de Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, la teneur en Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> initialement introduite a été diminuée de 40 % par rapport à des conditions standards. Les supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% ainsi formés développent une surface spécifique BET de 1,02 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ceux-ci ne peuvent en l'état piéger l'iode gazeux et ne présentent aucune fonction active capable de remplir cette fonction.

Afin d'identifier une potentielle fonction active à base de plomb capable de piéger l'iode, des essais exploratoires couplés à des calculs thermodynamiques ont été réalisés sur différents composés à savoir Pb<sup>0</sup>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbS et PbCl<sub>2</sub>. Le seul composé ayant été capable de piéger I<sub>2(g)</sub> à 60 °C est PbS. Dans le cas de Pb<sup>0</sup>, une couche native de PbO surfacique inhibe la réactivité avec I<sub>2(g)</sub>. PbS a par conséquent été choisi comme fonction active pour les futurs filtres plumbeux.

Différents essais de fonctionnalisation des supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% ont été effectués par « imprégnation » de PbS commercial ou de poudre préalablement broyée. Ces essais n'ont toutefois permis de fonctionnaliser que la surface externe des supports et ceci de manière partielle. La raison en est que, quel que soit le cas de figure, les grains de PbS utilisés ont une taille trop grande par rapport à la porosité des supports. Pour essayer de contourner cette difficulté, la fonctionnalisation « in-situ » par précipitation

de PbS au sein de la porosité a été testée mais là encore, la fonctionnalisation ne s'effectue qu'en surface externe (avec un taux de recouvrement néanmoins supérieur).

Une alternative envisagée afin de surmonter cette limitation a été de développer des supports à porosité modulable par émulsion de Pickering. A partir de particules de PbVP, il a été possible de stabiliser des émulsions huile dans eau tout en modulant la taille des gouttelettes générées, précurseurs de la porosité des futurs supports, en modifiant la teneur en PbVP ainsi que celle en tensioactifs. Suite à l'ajout de silice aux émulsions, des monolithes gélifiés ont été obtenus. L'élimination de l'huile par extraction au Soxhlet provoque toutefois un effondrement de ces monolithes d'où l'impossibilité de les utiliser en l'état. Des macropores interconnectés, précurseurs des gouttelettes, partiellement tapissées par le PbVP ont malgré tout été obtenus. Une autre voie de synthèse de filtres a par conséquent été étudiée.

Afin de réussir à obtenir des filtres plombés contenant du PbS aussi bien en surface qu'à cœur, une synthèse par voie alginate à partir de PbVP et de PbS a été réalisée. Les billes obtenues après séchage en étuve ont été calcinées à différentes températures (220, 290, 350, 400, 450 et 500 °C) afin de limiter au maximum la réactivité de PbS et tout en éliminant un maximum d'alginate. Pour toutes les calcinations réalisées, du PbS était présent en surface ainsi qu'à cœur. La teneur de ce dernier diminue avec la température de calcination. C'est finalement pour des températures de calcination de 290 à 350 °C que le PbVP et le PbS présentent le minimum de réactivité tout en permettant une élimination maximale de l'alginate.

L'étude de la capacité de piégeage d'iode gazeux des filtres phosphatiques et plombés synthétisés a fait l'objet d'une étude qui est développée dans le chapitre suivant.



---

---

# Chapitre 4

---

---

## Piégeage d'iode gazeux à partir des filtres solides synthétisés

<b>I. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres phosphatiques</b> _____	<b>122</b>
1.1. Taux de capture et caractérisation des filtres phosphatiques après piégeage d'iode .....	122
1.2. Accessibilité de l'iode gazeux au sein des filtres phosphatiques et teneurs en argent métallique	130
1.3. Conclusion .....	133
<b>II. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres plombeux</b> _____	<b>134</b>
2.1. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> @60% après piégeage d'iode .....	134
2.2. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb-PbVP après piégeage d'iode .....	137
2.3. Conclusion .....	144
<b>III. Développement d'un banc de capture pour des essais de piégeage d'iode gazeux en conditions dynamiques</b> _____	<b>144</b>
<b>IV. Conclusion du chapitre</b> _____	<b>148</b>

Ce chapitre est consacré à l'étude du piégeage de  $I_{2(g)}$  par les filtres solides dont les synthèses et les caractéristiques ont été décrites dans le chapitre 3. Les filtres retenus pour la réalisation de ces essais ainsi que leurs caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 4.1. Les résultats des essais de piégeage des filtres phosphatiques à savoir Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb constitueront la première partie de ce chapitre. Dans le cas des matériaux plombeux où les résultats seront détaillés dans une seconde partie, les filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% imprégnés ou fonctionnalisés « in-situ » par du PbS, ainsi que les filtres Pb-PbVP calcinés à différentes températures ont été sélectionnés. Enfin, une troisième partie sera consacrée à la présentation d'un banc de capture d'iode conçu et mis en place durant ces travaux de thèse afin de réaliser des essais de piégeage d'iode gazeux en conditions dynamiques.

Nomenclature	Précurseur employé lors de la synthèse par voie alginate	Type de fonctionnalisation	Site actif	Localisation des sites actifs
Ca-AgP	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Réduction de l'argent au cours de la calcination	Ag <sup>0</sup>	Surface et à cœur
Ca-AgPMo	Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub>	Réduction de l'argent au cours de la calcination	Ag <sup>0</sup>	Surface et à cœur
Ca-AgPMo-Nb	Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Réduction de l'argent au cours de la calcination	Ag <sup>0</sup>	Surface et à cœur
Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> @60% imprégnés	Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> à une teneur de 60 % par rapport au protocole standard	« Imprégnation » par des particules de PbS commercial	PbS	Surface externe
Pb-Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> @60% fonctionnalisés « in-situ »	Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> à une teneur de 60 % par rapport au protocole standard	Formation de PbS par précipitation en solution	PbS	Surface externe
Pb-PbVP	Pb <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,4</sub>	Ajout de PbS lors de la synthèse par voie alginate	PbS	Surface et à cœur

Tableau 4.1 : Filtres solides retenus pour les essais de piégeage de  $I_{2(g)}$

## I. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres phosphatiques

### 1.1. Taux de capture et caractérisation des filtres phosphatiques après piégeage d'iode

#### 1.1.1) Résultats des mesures gravimétriques et mécanisme de piégeage de l'iode

Des essais de piégeage d'iode gazeux en conditions statiques à 110 °C (cf. Chapitre 2 – Partie II) ont été réalisés sur les filtres Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb. Les résultats des mesures gravimétriques révèlent des taux de capture de 480, 200 et 390 mg.g<sup>-1</sup> (mg d'iode par gramme de filtre) respectivement, ce qui prouve que ces filtres sont capables de piéger  $I_{2(g)}$ . Cette réactivité s'accompagne d'un changement de couleur des filtres : initialement de couleur grise, ils deviennent jaune/marron, noir et marron foncé (Figure 4.1).

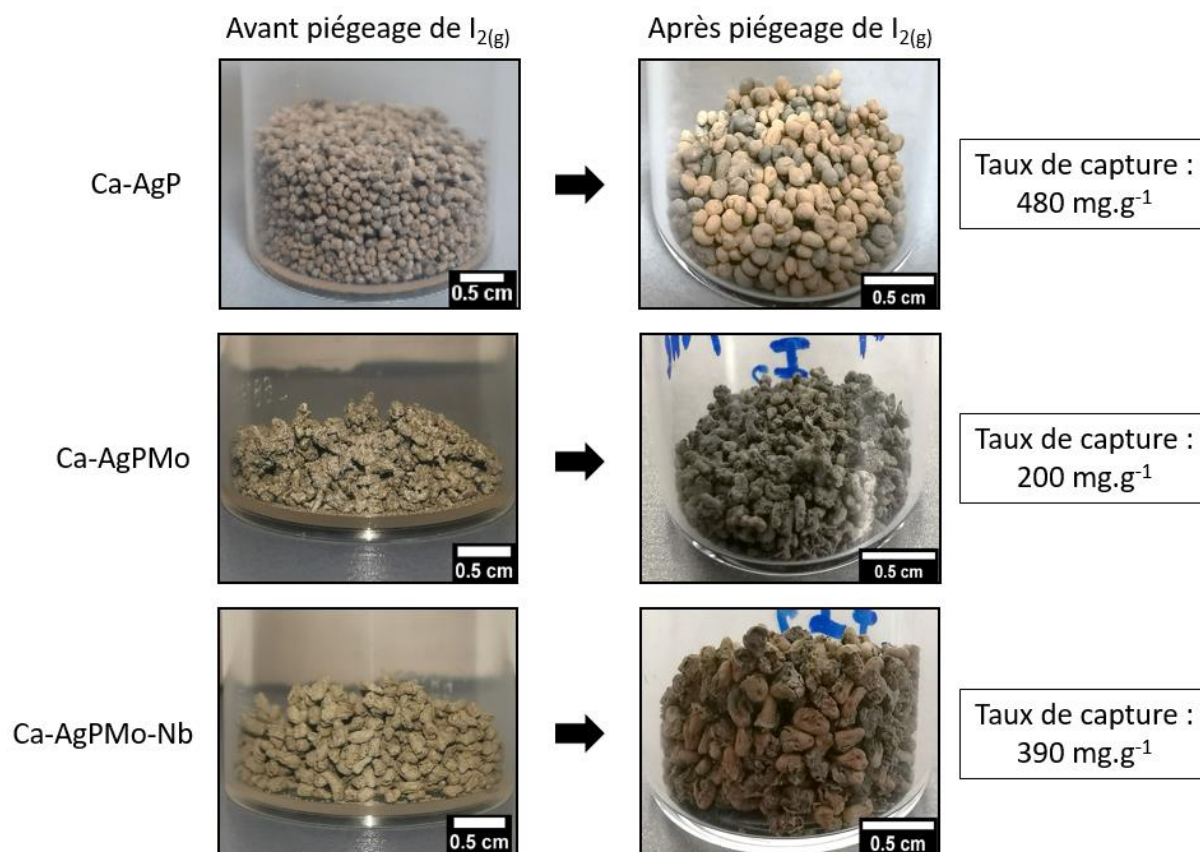


Figure 4.1 : Filtres phosphatiques avant et après piégeage de  $I_{2(g)}$  en conditions statiques et taux de capture associés

Après traitement thermique à 150 °C, ces filtres chargés d'iode ne montrent aucune variation de masse ce qui tend à montrer que l'iode est piégé par chimisorption. Afin de déterminer la forme sous laquelle l'iode est piégé, les filtres post-capture ont été caractérisés par DRX (Figure 4.2).

Pour les trois filtres, les diffractogrammes de rayons X mettent en évidence la présence d'iodure d'argent ainsi que d'argent métallique. Ceci confirme un mode de piégeage par chimisorption de  $I_{2(g)}$  qui conduit à la formation d'AgI. L'iodure d'argent se présente sous deux formes allotropiques, les formes miersite (variété cubique faces centrées) et iodargyrite (variété hexagonale), ce qui concorde avec les données de la littérature où il a pu être observé que ces deux phases pouvaient coexister en dessous de 146 °C [BAR71] [PRA74]. La présence d'argent métallique résiduel prouve que tous les sites actifs n'ont pas réagi avec l'iode gazeux. Ce point sera discuté ultérieurement (cf. Chapitre 4 - Partie 1.2).

D'après l'étude bibliographique menée sur les différents filtres piégeant l'iode gazeux par chimisorption (cf. Chapitre 1 - Partie 3.2), ces filtres possèdent généralement des surfaces spécifiques de l'ordre de 10 à 100  $m^2.g^{-1}$  et des taux de capture pouvant varier de 100 à 500  $mg.g^{-1}$ . Dans le cas de ces travaux, les filtres phosphatiques développés possèdent de faibles surfaces spécifiques (0,04 à 0,14  $m^2.g^{-1}$ ) mais les taux de capture se situent dans la moyenne haute des filtres recensés (à l'exception de Ca-AgPMo).

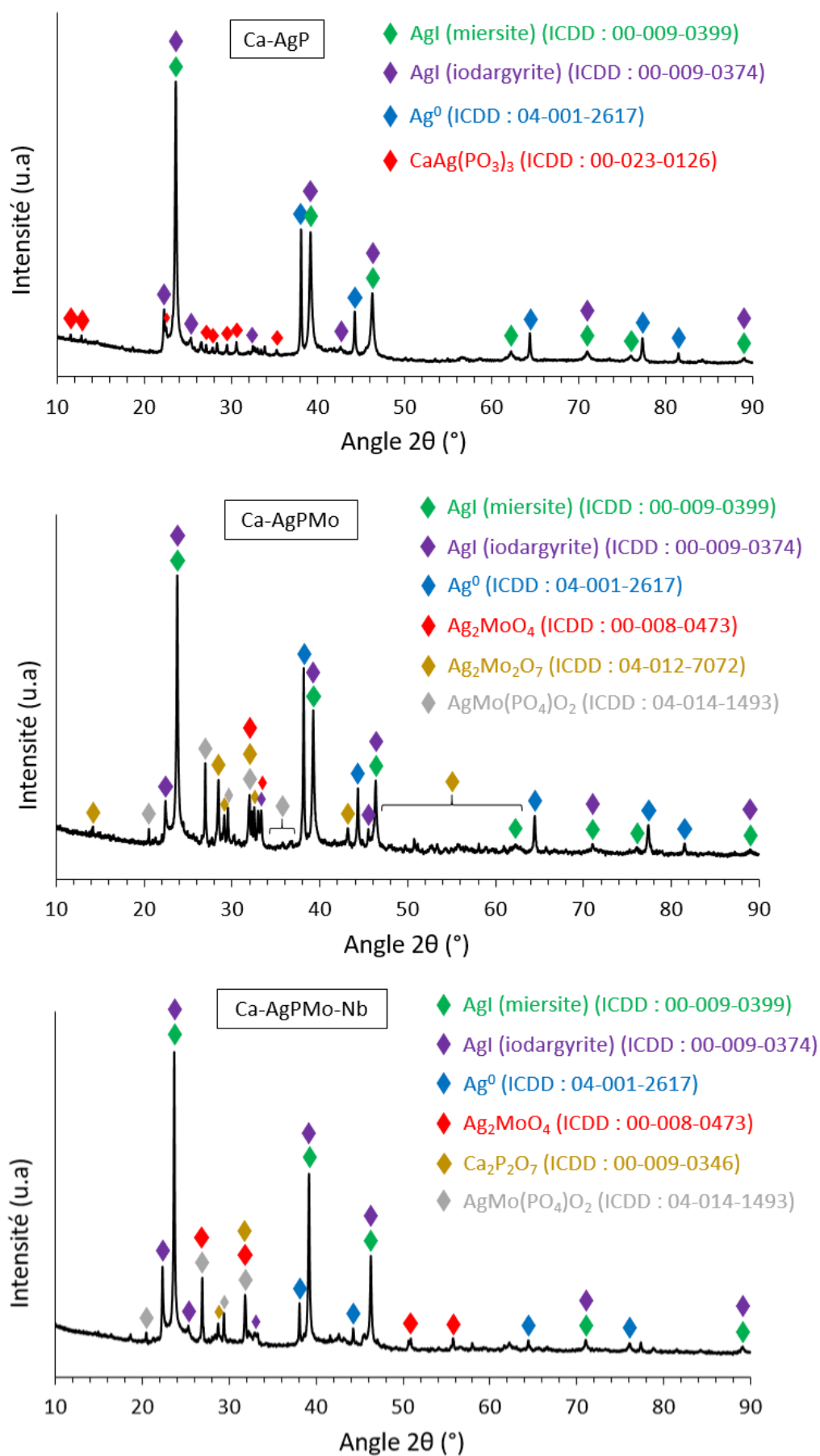


Figure 4.2 : Diffractogrammes de rayons X des filtres phosphatiques après piégeage d'iode

### 1.1.2) Localisation et caractérisation des phases iodées formées

Afin d'avoir davantage d'informations sur la localisation des phases iodées et celle de l'argent métallique résiduel, des caractérisations MEB en surface et en cœur des filtres (sous forme de sections polies dans ce dernier cas) ont été réalisées.

#### a) Caractérisation de la surface externe des filtres phosphatiques après piégeage d'iode

D'après les images MEB de la surface externe des filtres phosphatiques chargés d'iode (Figure 4.3), il est possible d'observer, pour les trois filtres, la présence d'une phase à fort contraste localisée sur la quasi-intégralité de ces surfaces. Cette phase, se présentant sous forme de cristaux facettés, est composée d'argent et d'iode et a été attribuée à l'iodure d'argent en accord avec les résultats DRX (Figure 4.2). L'intégralité des sites d'argent métallique de la surface externe des filtres semble donc avoir réagi avec l'iode gazeux.

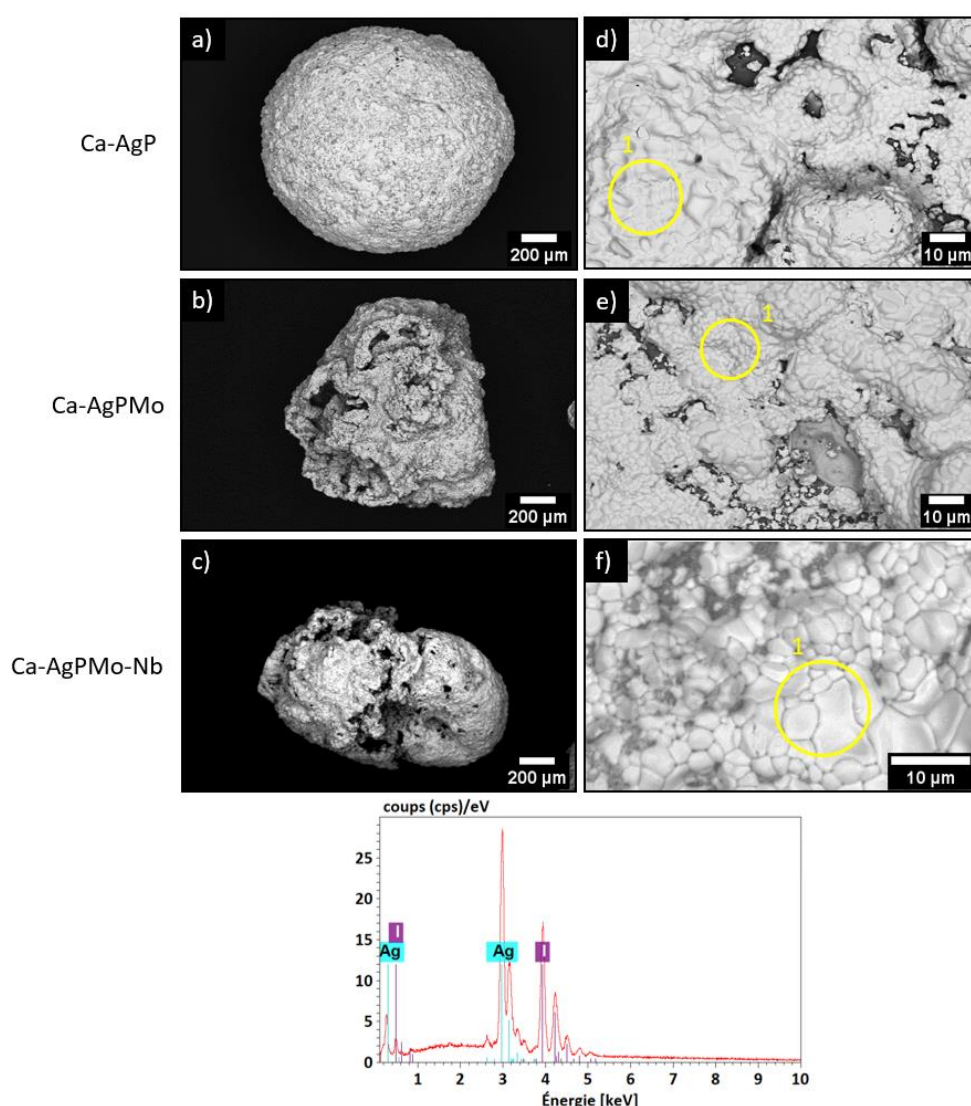


Figure 4.3 : Images MEB (BSE) (a, b, c) x50, (d, e) x1000, (f) x1400 et analyses EDS de la surface des filtres phosphatiques après piégeage d'iode

#### b) Caractérisation du cœur des filtres Ca-AgP chargés d'iode

Les caractérisations MEB du cœur des filtres Ca-AgP chargés d'iode sont présentés en Figure 4.4. Elles mettent en évidence la présence d'argent métallique (phase 1) et d'iodure d'argent (phase 2). Pour ce

dernier, des teneurs moyennes en argent et en iode de 55 et 44 %<sub>atom</sub> ont été quantifiées par EDS ce qui pourrait plaider pour l'existence d'un sous-domaine d'argent métallique sous-jacent, comptabilisé dans le volume d'interaction électrons-matière (car  $\text{Ag} > 50 \text{ \%}_{\text{atom}}$ ). En l'état, ces observations démontrent que l'iode pénètre bien au sein des filtres malgré leurs faibles surfaces spécifiques et que l'argent métallique résiduel se situe uniquement à cœur. Ce dernier point met toutefois aussi en évidence des problèmes d'accessibilité de l'iode vers une partie des sites actifs à cœur. Leur cas spécifique sera discuté ultérieurement (cf. Chapitre 4 - Partie 1.2).

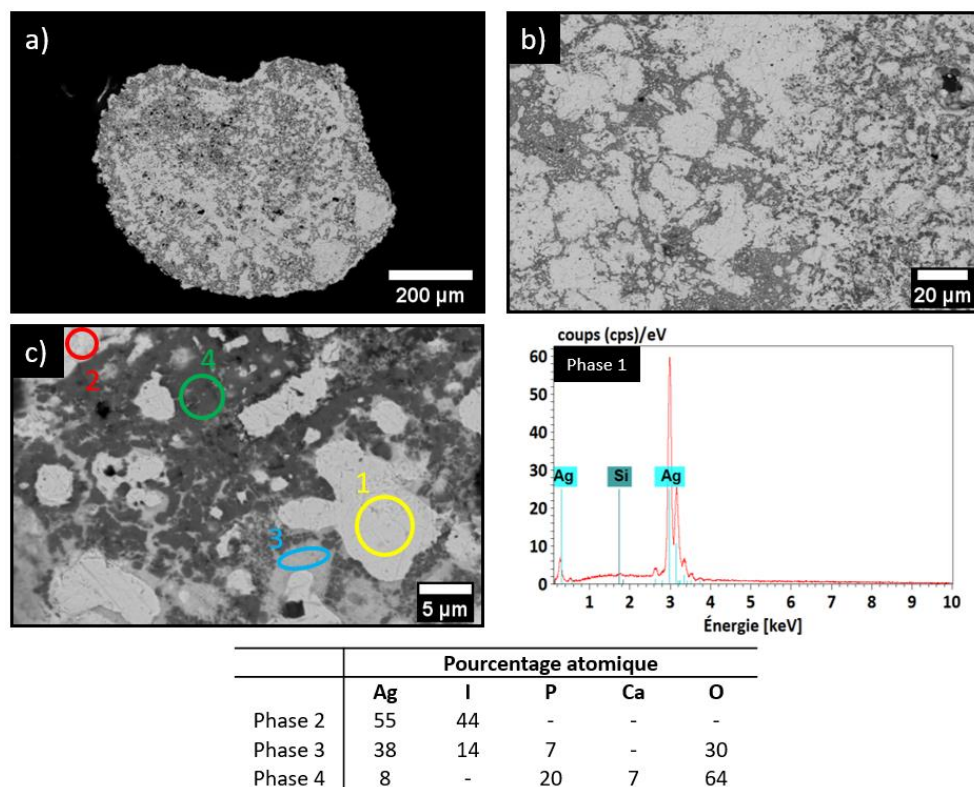


Figure 4.4 : Images MEB (BSE) (a) x50, (b) x600, (c) x2500 et analyses EDS d'une section polie des supports Ca-AgP après piégeage d'iode

Deux autres phases sont également présentes au sein de ces filtres dont une phase iodée (phase 3) constituée d'argent, d'iode, de phosphore et d'oxygène mais ne pouvant être attribuée à aucun composé défini en raison d'une somme élémentaire inférieure à 94 %, ainsi que  $\text{CaAg}(\text{PO}_3)_3$  (phase 4). Cette seconde phase iodée pourrait correspondre à un amorphe. Par ailleurs, avant le piégeage de  $\text{I}_{2(g)}$ , les filtres Ca-AgP contenaient la phase  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Figure 3.6) qui n'est plus retrouvée à la suite du piégeage. Par conséquent, une réactivité entre  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et un composé iodé peut être supposée. Différents travaux indiquent que  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  est capable de réagir avec AgI [DOI96] [DOI93] [TAK72] c'est pourquoi, une réactivité similaire pourrait avoir lieu au sein des filtres post-capture. Pour vérifier cette hypothèse, un essai expérimental consistant à étudier les phases formées suite au séjour en étuve à 110 °C d'un mélange molaire 50/50 de  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{AgI}$  a été effectué. Le diffractogramme de rayons X de la poudre récupérée (Figure 4.5) démontre bien une réactivité en raison de la présence de la phase  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$  et d'une phase amorphe. Ainsi, la réactivité de la phase  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  avec AgI est bien à l'origine de la formation de la phase 3 (Figure 4.4) des filtres Ca-AgP post-capture.

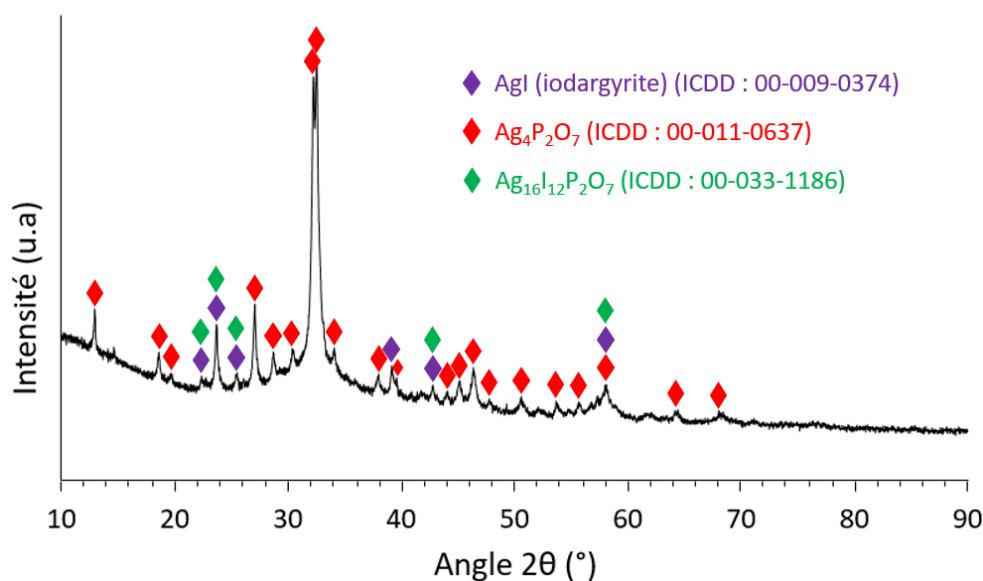


Figure 4.5 : Diffractogramme de rayons X du mélange de poudre  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{AgI}$  obtenu suite au séjour en étuve à  $110^\circ\text{C}$

Deux phases iodées sont finalement présentes au cœur des filtres Ca-AgP : AgI et une phase amorphe composée d'argent, d'iode, de phosphore et d'oxygène. De l'argent métallique résiduel est par ailleurs présent et ceci uniquement au cœur de ces filtres.

c) Caractérisation du cœur des filtres Ca-AgPMo chargés d'iode

Les caractérisations MEB du cœur des filtres Ca-AgPMo chargés d'iode présentées en (Figure 4.6) révèlent la présence de cinq phases à savoir : de l'argent métallique (phase 1), de l'iodure d'argent (phase 2),  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  (phase 3),  $\text{AgMo}(\text{PO}_4)\text{O}_2$  (phase 4) et un phosphate de calcium (phase 5) (pour ce dernier, l'identification a été réalisée par cartographie élémentaire (Figure 4.7)). Le diffractogramme de rayons X (Figure 4.2) révèle de plus la présence de  $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Les phases présentes au sein de ces filtres avant (cf. Chapitre 3 - Partie 1.2.2)) et après piégeage de  $\text{I}_{2(g)}$  sont similaires à l'exception près de la présence d'iodure d'argent dans le second cas qui est généré par la réaction entre  $\text{I}_{2(g)}$  et  $\text{Ag}^0$ . L'argent métallique résiduel est de plus présent uniquement à cœur.

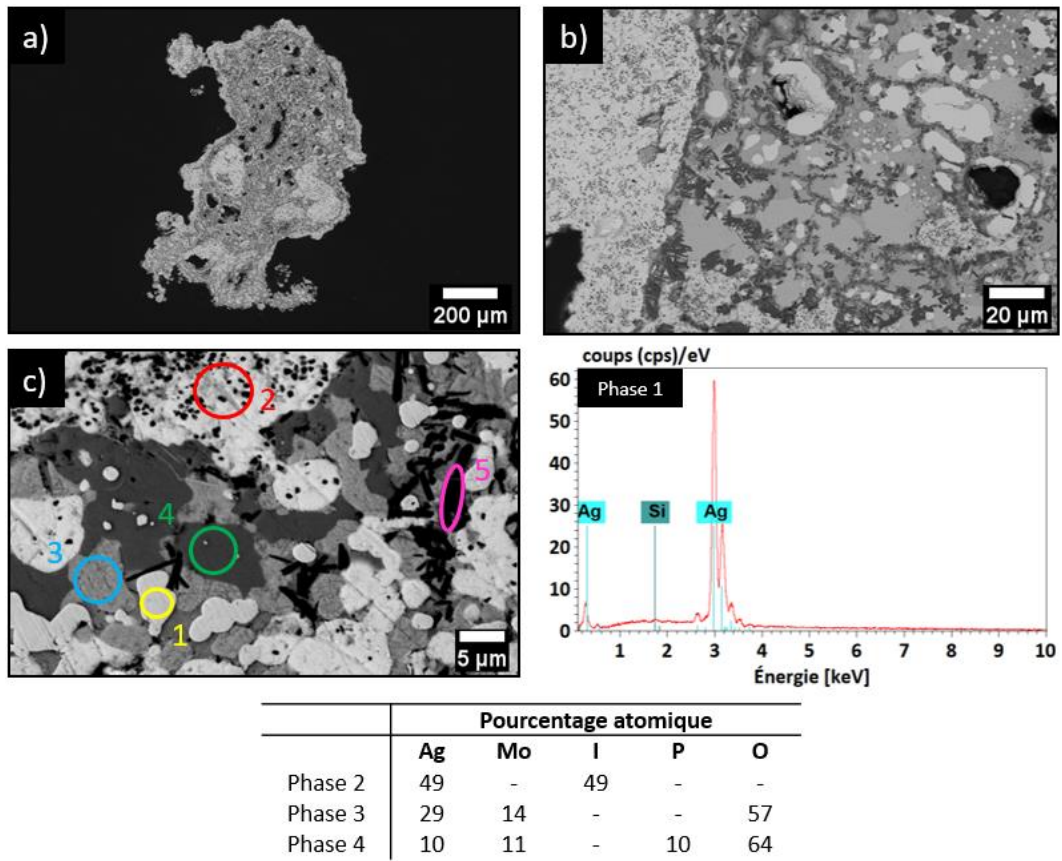


Figure 4.6 : Images MEB (BSE) (a) x60, (b) x600, (c) x2000, analyses EDS et cartographies élémentaire d'une section polie des filtres Ca-AgPMo après piégeage d'iode

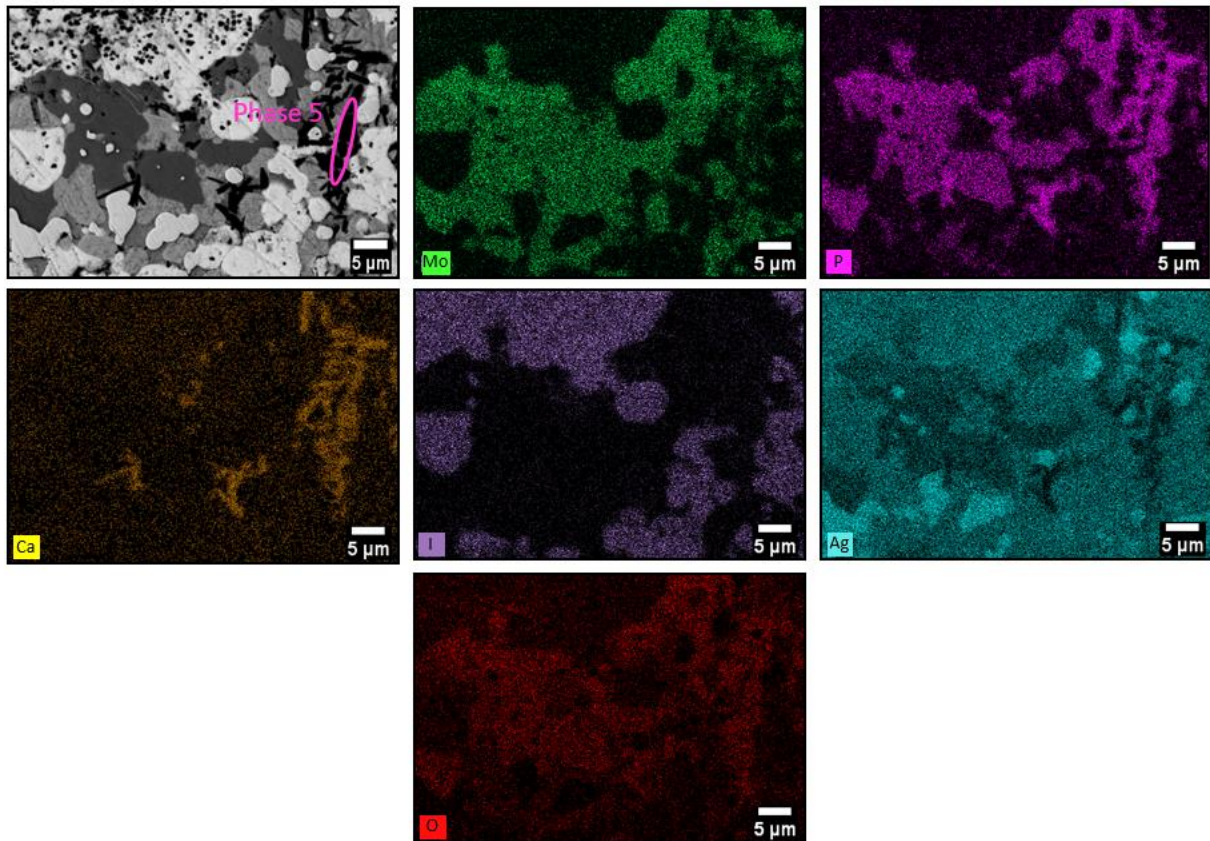


Figure 4.7 : Cartographie élémentaire d'une section polie des filtres Ca-AgPMo chargés d'iode



d) Caractérisation du cœur des filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode

Concernant les filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode, les analyses MEB réalisées à cœur (Figure 4.8) et les caractérisations par DRX (Figure 4.2) montrent la persistance de toutes les phases déjà présentes avant piégeage de  $I_{2(g)}$  (cf. Chapitre 3 – Partie 1.2.3)) à l'exception de la phase de nature inconnue qui contenait les éléments Ag, Mo, P, Nb et O. Deux phases iodées sont également présentes post-capture : AgI et une seconde phase iodée ne pouvant être attribuée à un composé défini. Cette seconde phase contient les mêmes éléments (en plus de l'iode) que la phase présente avant capture et ayant disparu. Tout comme pour les filtres Ca-AgP, on peut formuler l'hypothèse qu'une réactivité avec AgI soit à l'origine de cette évolution. Un caractère partiellement amorphe pourrait expliquer son absence du diffractogramme de rayons X (Figure 4.2).

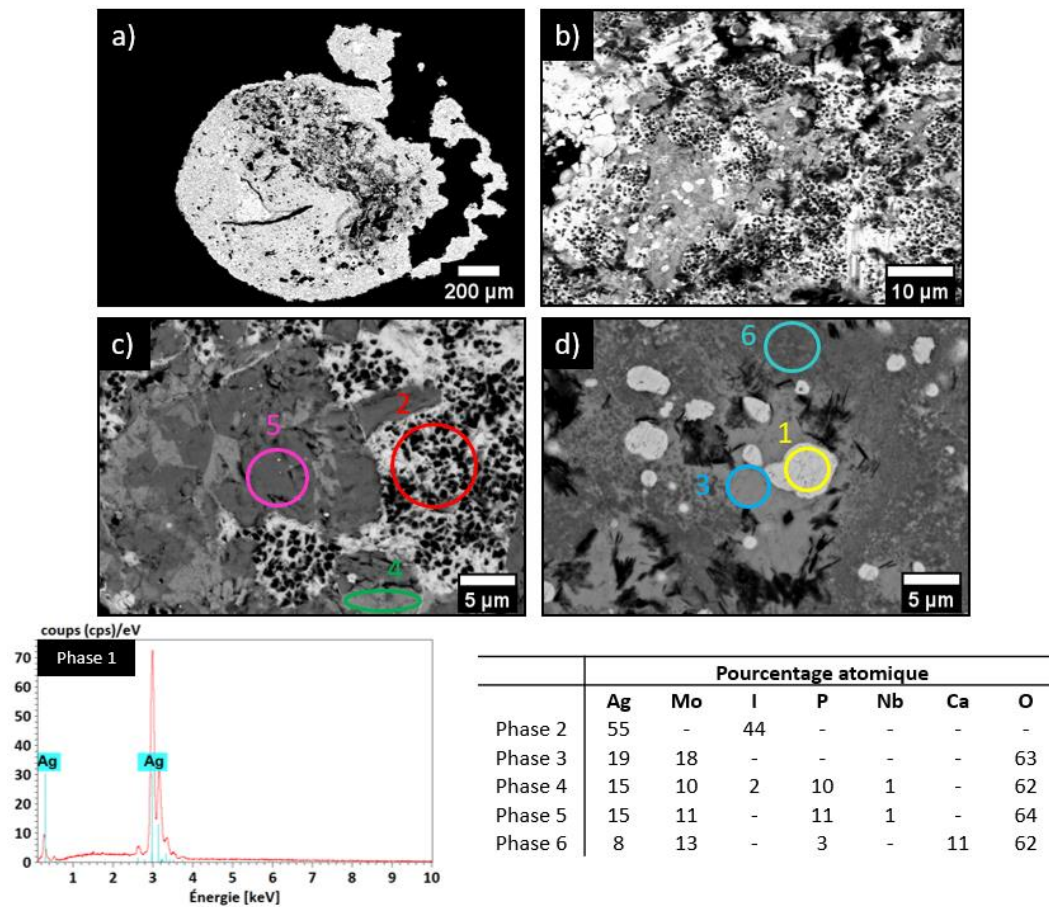


Figure 4.8 : Images MEB (BSE) (a) x60, (b) x2000, (c) x3000 (d) x5000 et analyses EDS d'une section polie des supports Ca-AgPMo-Nb après piégeage d'iode

Les analyses à cœur des filtres Ca-AgPMo-Nb ont finalement permis de mettre en évidence la présence de deux phases iodées ainsi que de l'argent métallique.

e) Conclusion sur la caractérisation et la localisation des phases iodées formées

Pour les filtres Ca-AgPMo, une unique phase iodée d'iodure d'argent a été identifiée suite aux essais de piégeage contrairement à Ca-AgP et Ca-AgPMo-Nb pour lesquels une phase iodée supplémentaire dont la composition n'a pas pu être précisée est également présente. Outre ces observations, il a pu être montré que  $I_{2(g)}$  était capable de pénétrer au cœur des filtres phosphatiques et de réagir avec les sites actifs d'argent métallique (en totalité pour ceux de surface, et partiellement pour ceux situés en cœur). La Figure 4.9

résume les différentes phases ayant été mises en évidence au sein des filtres phosphatiques et rappelle également les phases présentes avant les essais de piégeage d'iode.

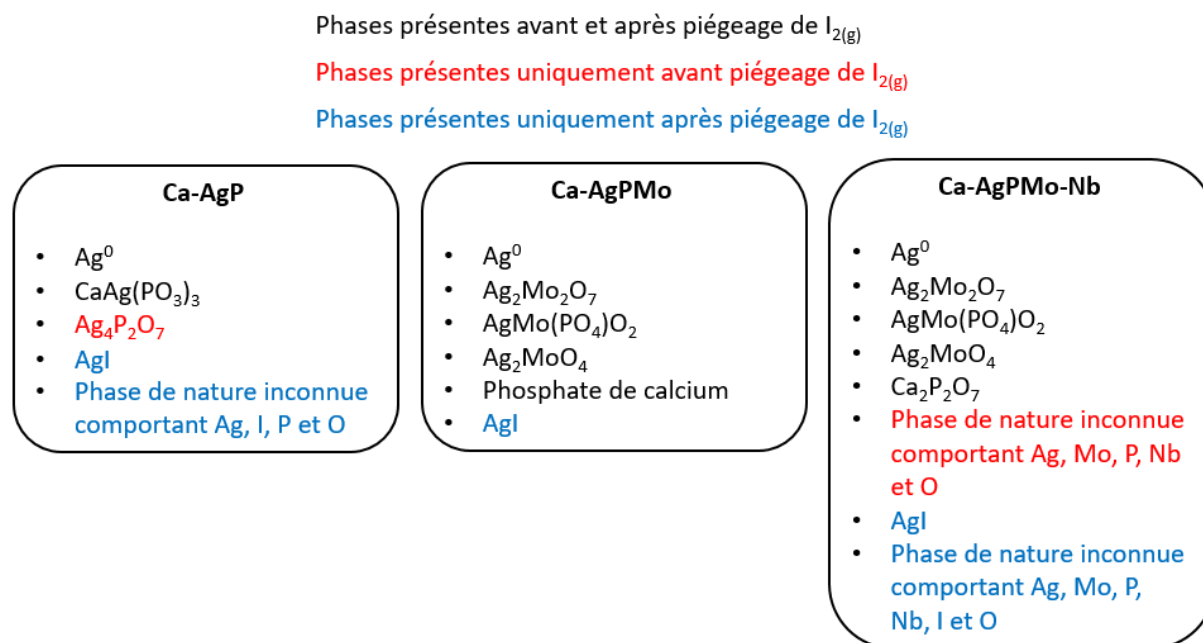


Figure 4.9 : Composition des filtres phosphatiques avant et après piégeage d'iode

## 1.2. Accessibilité de l'iode gazeux au sein des filtres phosphatiques et teneurs en argent métallique

En comparant les taux de capture des filtres phosphatiques (Figure 4.1), des différences notables peuvent être constatées, en particulier entre Ca-AgP et Ca-AgPMo où une différence de  $280 \text{ mg.g}^{-1}$  existe. Plusieurs raisons pourraient expliquer ces différences. La première pourrait être liée à des teneurs en argent métallique différentes selon le filtre considéré. Cette hypothèse pourrait alors amener à conclure que la teneur en site actif croît en passant du filtre Ca-AgPMo à Ca-AgPMo-Nb et Ca-AgP.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il convient de déterminer les fractions d'argent métallique des filtres phosphatiques ne réagissant pas avec l'iode. Pour cela des essais de piégeage d'iode gazeux à partir de filtres broyés au mortier ont été réalisés. L'intérêt de ces essais où les filtres se présentent sous forme pulvérulente est d'augmenter leur surface afin d'accroître l'accessibilité de l'argent métallique pour que celui-ci puisse réagir en totalité avec l'iode. Le taux de capture maximal de chaque filtre peut ainsi être mesuré, ce qui permet de déterminer la teneur totale en argent métallique ainsi que la fraction de ce dernier réagissant avec l'iode (taux d'utilisation) lorsque les filtres sont sous forme de billes.

A la suite des essais de piégeage par les filtres sous forme de poudre, quel que soit le filtre, les diffractogrammes de rayons X obtenus (Figure 4.10) ne présentent pas d'argent métallique ce qui prouve que la totalité de ce dernier a réagi avec l'iode dans les trois cas (à la limite de détection près de la diffraction des rayons X). Par conséquent, les taux de capture maximaux des filtres ainsi que les teneurs en  $Ag^0$  et les taux d'utilisation au sein des filtres ont pu être déterminés par cette méthode. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2.

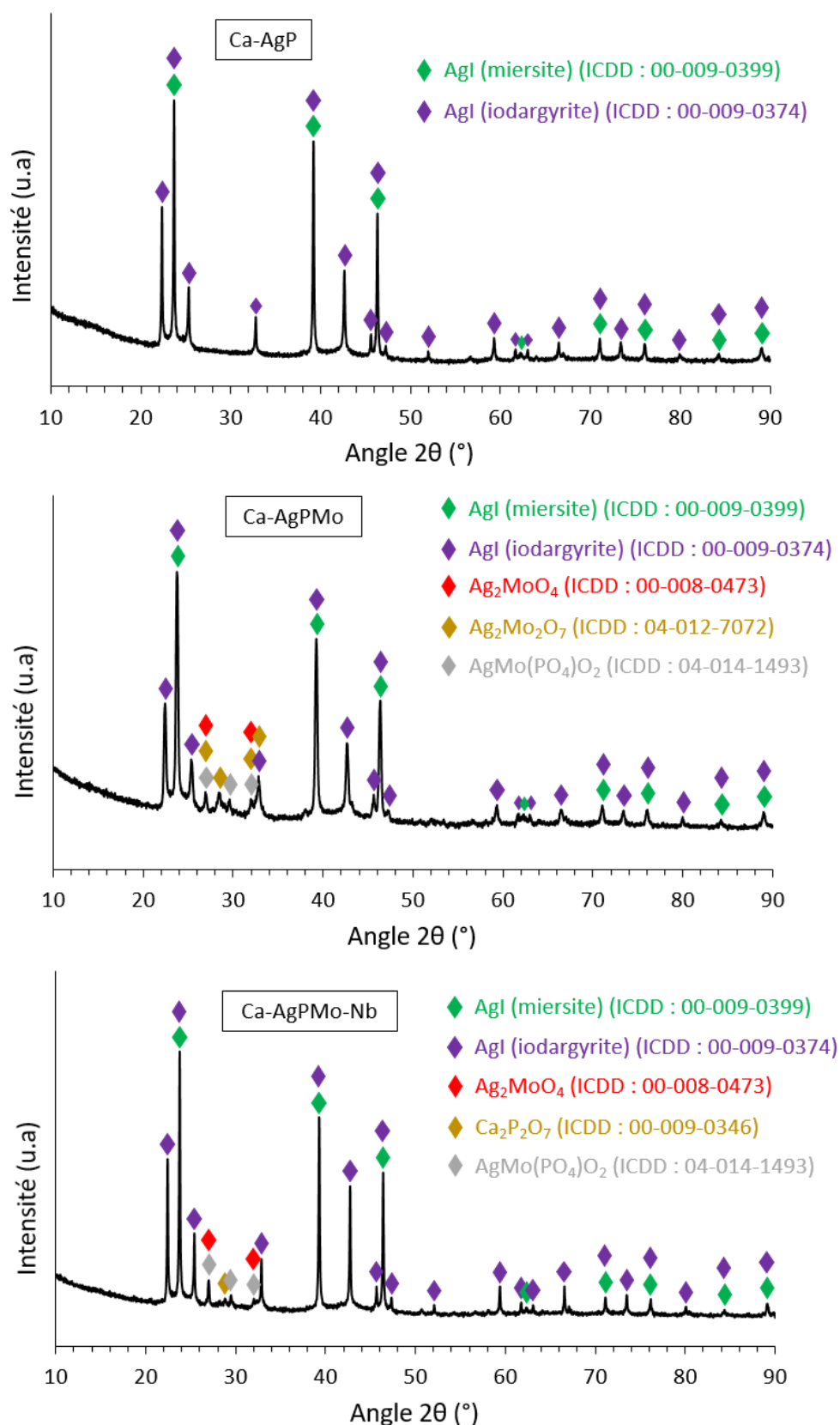


Figure 4.10 : Diffractogramme de rayons X des filtres phosphatiques sous forme pulvérulente après piégeage d'iode

	Ca-AgP	Ca-AgPMo	Ca-AgPMo-Nb
Taux de capture ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	480	200	390
Taux de capture maximal ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	520	470	480
Teneur en $\text{Ag}^0$ totale ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	240	215	220
Taux d'utilisation d' $\text{Ag}^0$ des filtres non broyés (%)	92	43	81

Tableau 4.2 : Propriétés de capture, teneurs en  $\text{Ag}^0$  et taux d'utilisation d' $\text{Ag}^0$  des filtres phosphatiques

Le taux d'utilisation d' $\text{Ag}^0$  des filtres non broyés correspond au rapport du taux de capture sur le taux de capture maximal des filtres (en supposant que l'ensemble de l'iode est sous forme  $\text{AgI}$  ou d'une phase néoformée à partir d' $\text{AgI}$ ). La teneur en  $\text{Ag}^0$  totale au sein des filtres est calculée à partir du nombre de moles maximal d' $\text{AgI}$  formé (grâce au taux de capture maximal). Les filtres Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb contiennent des teneurs en  $\text{Ag}^0$  de 240, 215 et 220  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement. Ces teneurs étant proches, elles ne permettent pas de justifier les différences de taux de capture des filtres non broyés. Par conséquent, l'hypothèse d'une teneur en site actif différente selon le filtre considéré pour expliquer les différences de taux de capture peut être écartée.

La seconde hypothèse permettant de justifier les différences de taux de capture des filtres sous forme de billes est l'accessibilité de l'iode aux sites actifs. Différents facteurs peuvent avoir une influence sur ce paramètre comme la taille des particules d'argent métallique ou les propriétés de transport au travers des couches néoformées par réaction avec l'iode gazeux. En effet, lors d'un phénomène de chimisorption, l'adsorbant (iode dans ce cas) interagit uniquement avec la surface libre de l'adsorbant (argent métallique dans ce cas) [NOR90]. Par conséquent, en supposant la présence de « grosses » particules d'argent métallique, un volume plus ou moins important (correspondant au cœur de ces particules) pourrait ne pas interagir avec l'iode en raison de la formation d'une couche dense de produits de réaction ( $\text{AgI}$ ). Au contraire, de « petites » particules auront la possibilité de réagir intégralement. Ainsi, en émettant l'hypothèse que la distribution de taille des particules d'argent métallique soit différente selon les filtres, des taux de capture différents pourraient en résulter. Une autre raison permettant d'expliquer ces problèmes d'accessibilité de l'iode est la localisation de l'argent métallique au sein des filtres, avec une répartition différente entre la surface et le cœur du matériau. En effet, d'après les résultats précédents (cf. Chapitre 4 - Partie 1.1), l'intégralité de l'argent métallique de surface réagit avec  $\text{I}_{2(g)}$  contrairement à celui présent en cœur des filtres. Enfin, la structure porale des filtres pourrait aussi être à l'origine de ces variations des taux de capture. Il avait en effet été mesuré des surfaces spécifiques BET variant de 0,04 à 0,14  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (cf. Chapitre 3 - Partie 1.2). En traçant l'évolution du taux de capture des filtres sous forme de billes en fonction de leur surface spécifique (Figure 4.11), une dépendance linéaire peut être mise en évidence. Ces résultats doivent toutefois être nuancés par le fait que seuls trois points expérimentaux ont été considérés. Ces différences de surface spécifique pourraient être liées aux différentes compositions des filtres ou à des granulométries en précurseurs différentes selon le cas considéré. Ainsi, bien que cette dépendance linéaire reste à confirmer, il sera retenu qu'une augmentation de la surface spécifique induit une augmentation du taux de capture des filtres phosphatiques.

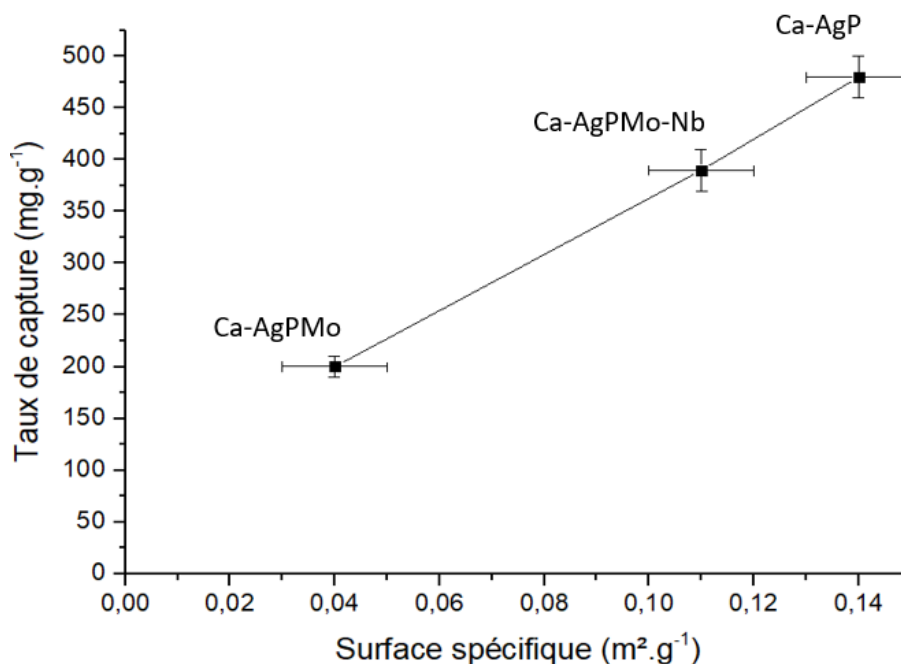


Figure 4.11 : Evolution du taux de capture des filtres phosphatiques en fonction de la surface spécifique

### 1.3. Conclusion

Suite aux essais de piégeage de  $\text{I}_{2(\text{g})}$  à 110 °C en conditions statiques des filtres Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb, des taux de capture respectifs de 480, 200 et 390  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ont été obtenus. Les caractérisations post-capture ont permis de révéler que l'iode était uniquement piégé par chimisorption en réagissant avec les sites actifs d'argent métallique par formation d'iodure d'argent, lequel pouvait dans certains cas présenter une réactivité supplémentaire vis-à-vis des autres phases constitutives des filtres. L'intégralité de l'argent présent en surface des filtres a été convertie en AgI contrairement à la fraction située à cœur qui n'a réagi que partiellement. Par ailleurs, dans le cas des filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo-Nb, des phases iodées secondaires dont la composition n'a pas pu être clairement précisée sont présentes en plus d'AgI. Quelle que soit leur nature, les filtres ont une teneur en argent métallique comprise entre 215 et 240  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  soit des valeurs relativement proches. En revanche, le taux d'utilisation varie selon le filtre considéré : 92, 43 et 81 % de cet argent réagissent avec  $\text{I}_{2(\text{g})}$  pour Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb respectivement. Ces différences de fraction d'argent métallique réagissant avec  $\text{I}_{2(\text{g})}$  sont liées à des problèmes d'accessibilité de l'iode vers les sites actifs. Plusieurs raisons peuvent potentiellement les expliquer comme des différences de structure porale des filtres, des distributions de taille d'argent métallique variables ou encore des localisations différentes (surface ou à cœur). Afin d'améliorer l'accessibilité de l'iode vers les sites actifs, il peut être envisagé d'étudier plus en détail l'impact de la granulométrie des précurseurs employés lors de la synthèse des filtres ou encore les conditions de calcination (température de palier, vitesse de rampe ...).

## II. Piégeage d'iode gazeux en conditions statiques sur des filtres plombeux

### 2.1. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% après piégeage d'iode

Parmi les différents filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% synthétisés (cf. Chapitre 3 – Partie IV), deux d'entre eux ont été étudiés vis-à-vis du piégeage de I<sub>2(g)</sub> à 60 °C en conditions statiques : ceux obtenus par « imprégnation » à partir de PbS commercial et ceux obtenus par formation de PbS « in-situ ». A la suite des essais de piégeage, les filtres obtenus, initialement de couleur noire, présentent une coloration jaune et des gains de masse de 4,5 et 5,0 % respectivement (Figure 4.12). Ces résultats mettent en évidence une réactivité entre ces filtres et l'iode gazeux.

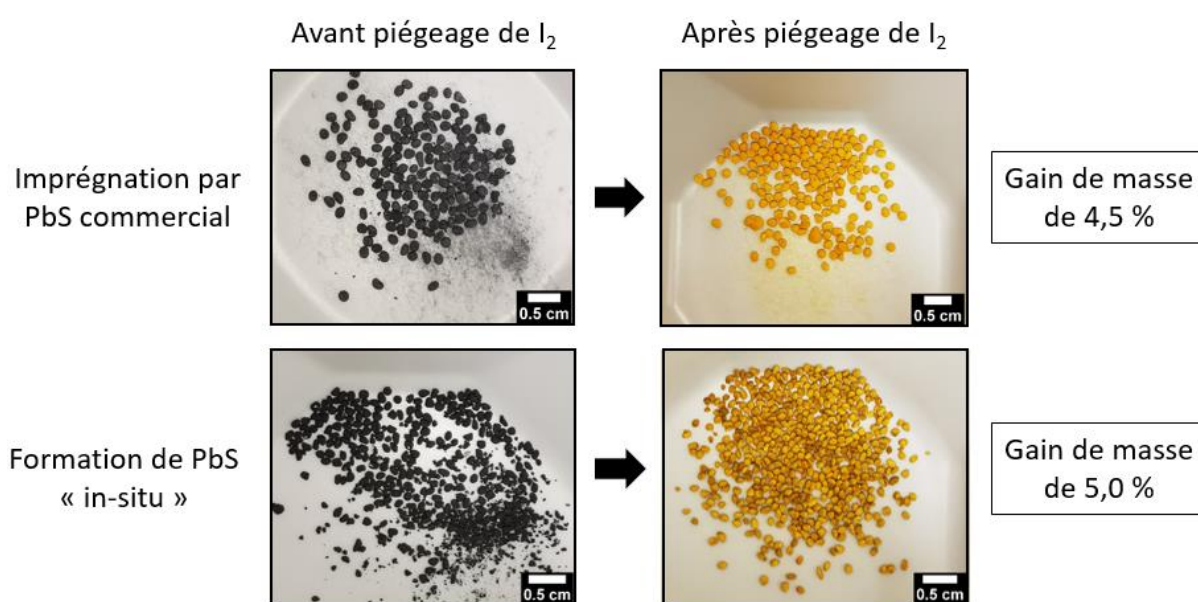


Figure 4.12 : Filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% avant et après piégeage de I<sub>2(g)</sub> en conditions statiques et taux de capture associés

Les essais de désorption d'iode réalisés par traitement thermique à 150 °C des filtres post-capture ne montrent pas de perte de masse ce qui prouve que l'iode est piégé par chimisorption. Les caractérisations MEB (Figure 4.13) des filtres post-capture révèlent la présence d'une phase iodée contenant du plomb et de l'iode (phase 1) et d'une seconde phase contenant Pb, V et O (phase 2). La caractérisation par DRX (Figure 4.14) permet d'attribuer la phase 1 à l'iodure de plomb tandis que la phase 2 correspond majoritairement à Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec du Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en phase minoritaire.

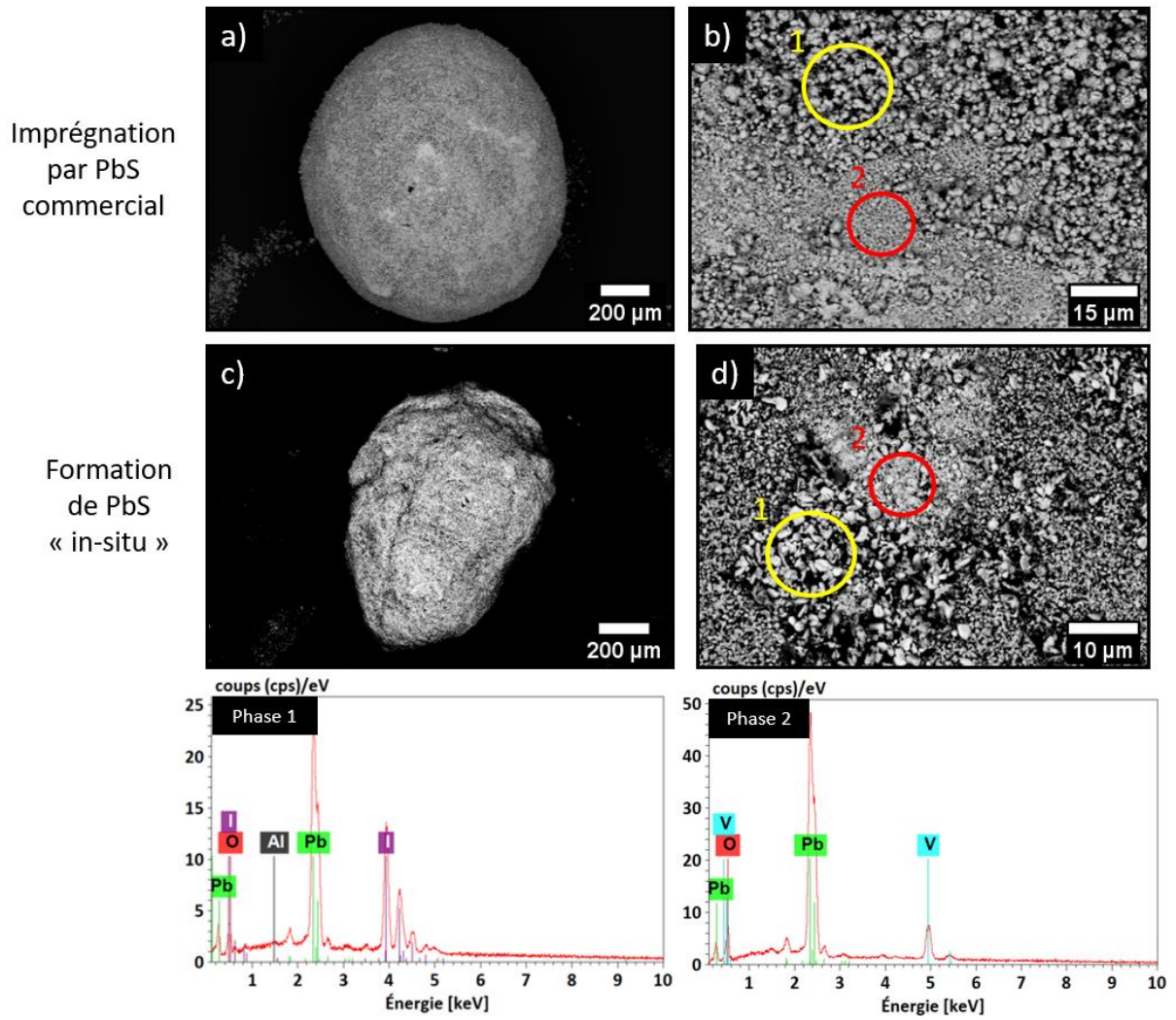


Figure 4.13 : Images MEB (BSE) (a, c)  $\times 50$ , (b)  $\times 1000$ , (d)  $\times 1800$  et analyses EDS des filtres  $\text{Pb-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7@60\%$  après piégeage d'iode

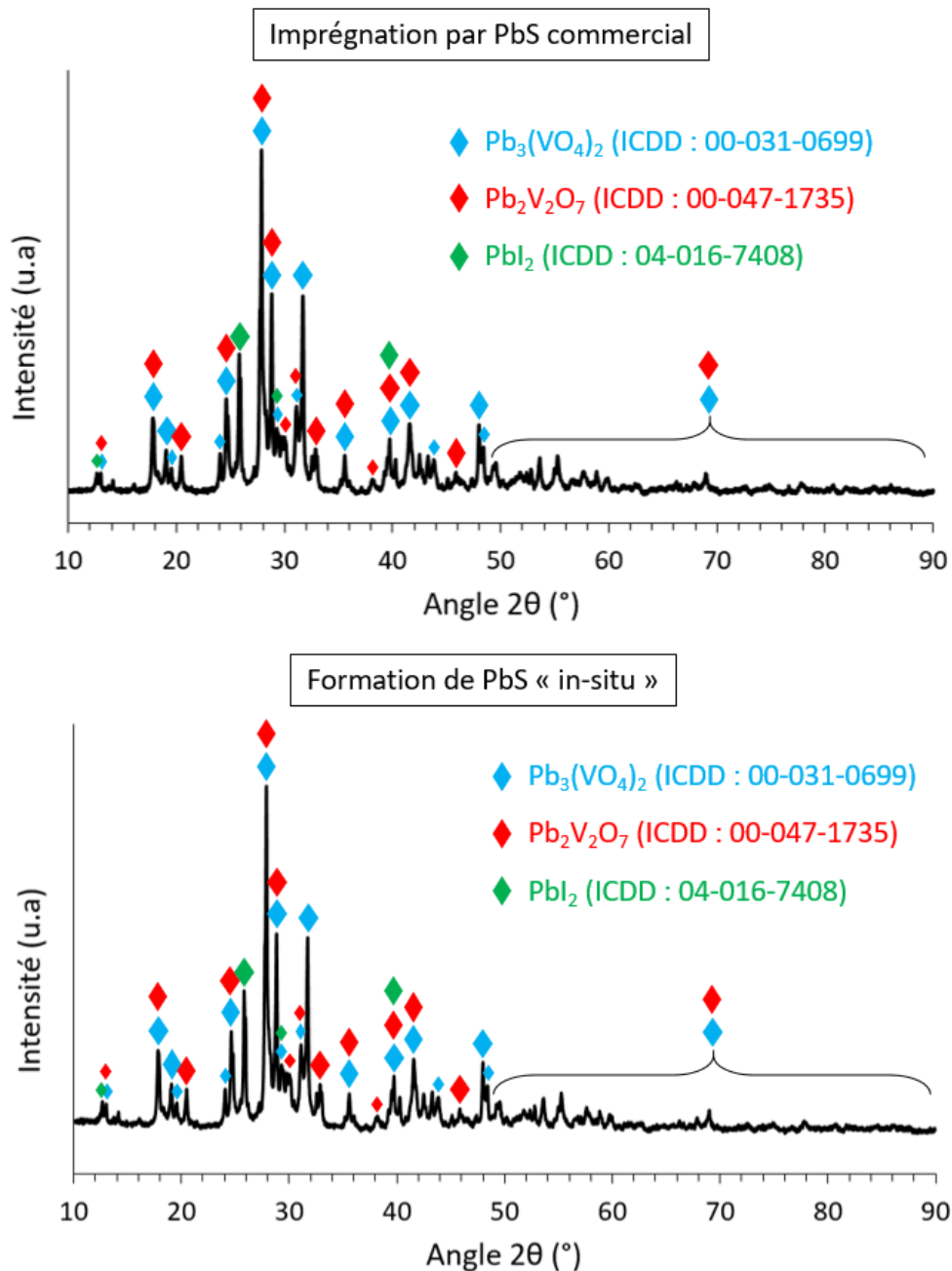


Figure 4.14 : Diffractogrammes de rayons X des filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% après piégeage d'iode

Etant donné que PbS n'a pas été mis en évidence ni par MEB ni par DRX, il est possible de confirmer que PbS assure bien son rôle de fonction active en réagissant intégralement avec I<sub>2(g)</sub>. Cela peut s'expliquer par sa présence exclusive en surface des filtres (cf. Chapitre 3 - Partie IV) facilitant sa réactivité avec I<sub>2(g)</sub> (absence de problème d'accessibilité).

Rappelons que la réactivité de l'iode gazeux avec le sulfure de plomb pour former l'iodure de plomb implique un déplacement du soufre ( $\text{PbS}_{(s)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow \text{PbI}_{2(s)} + \text{S}$ ). Or, les caractérisations précédentes n'ont pas révélé la présence de soufre élémentaire sous forme solide au sein des filtres. Pour autant, les températures mises en jeu ne sont pas suffisantes pour conduire à la présence de soufre élémentaire gazeux. Etant donné que les essais de piégeage d'iode sont réalisés sous air (milieu oxydant), différents oxydes de soufre gazeux sont néanmoins susceptibles de se former comme SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub>. En effet, les enthalpies libres de formation de ces produits à partir de soufre élémentaire solide et d'oxygène sont de l'ordre de



- 300 kJ.mol<sup>-1</sup> entre 20 et 300 °C (Figure 4.15). Ceci serait cohérent avec les observations réalisées (ou en l'absence, l'absence d'observation). Par conséquent, les taux de capture de ces filtres peuvent être calculés en tenant compte du gain de masse expérimental lié à la substitution d'un atome de soufre par deux atomes d'iode selon les équations simplifiées :

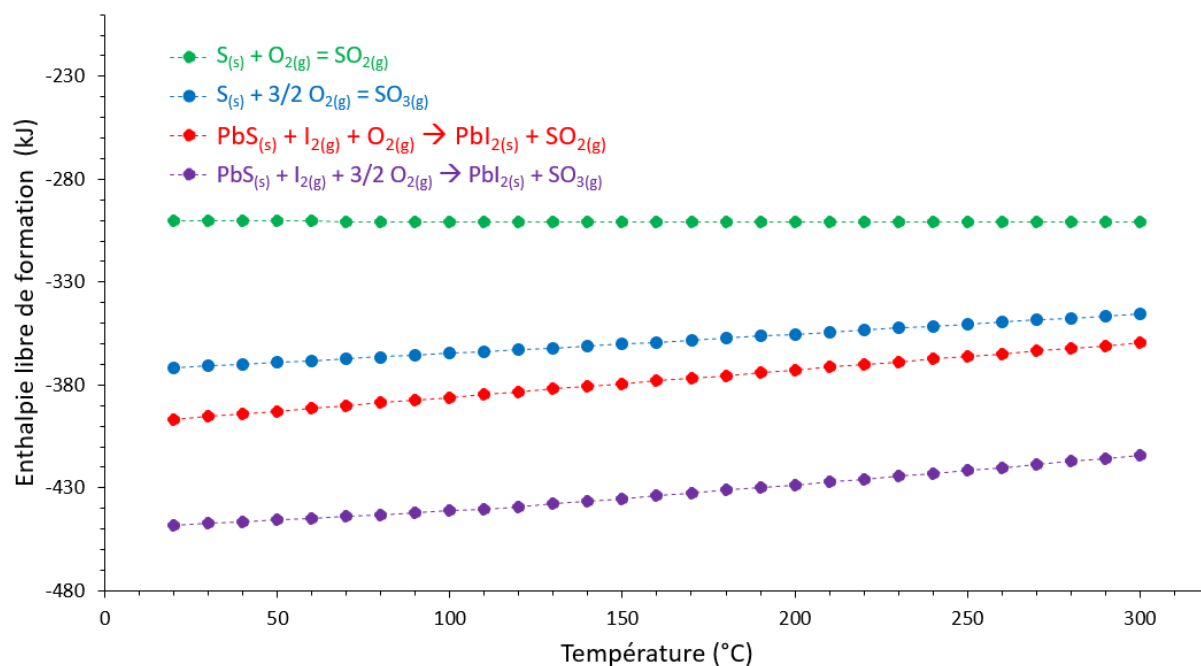


Figure 4.15 : Evolution de l'enthalpie libre de formation d'oxydes de soufre à partir de soufre élémentaire et de sulfure de plomb

Les taux de capture des filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% (calcul détaillé Annexe 11) donnent des valeurs de 50 et 55 mg.g<sup>-1</sup> pour les filtres fonctionnalisés par « imprégnation » et formation de PbS « in-situ » respectivement. En comparaison des filtres phosphatiques (cf. Chapitre 4 – Partie 1.1.1)) ces taux de capture sont faibles, probablement en lien avec des fonctionnalisations peu efficaces, limitées à la surface externe des filtres (cf. Chapitre 3 – Partie IV). Malgré tout, ces résultats sont les premiers à démontrer que des filtres ayant une fonction active à base de sulfure de plomb peuvent être utilisés afin de piéger I<sub>2(g)</sub>.

## 2.2. Taux de capture et caractérisation des filtres Pb-PbVP après piégeage d'iode

Les filtres Pb-PbVP calcinés de 220 à 500 °C ont été testés vis-à-vis du piégeage de I<sub>2(g)</sub> à 60 °C en conditions statiques. L'aspect macroscopique des filtres avant et après les essais de piégeage est similaire à l'évolution constatée pour les filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% (Figure 4.12) avec des billes initialement noires, devenant jaunes suite au test. Les diffractogrammes des filtres obtenus à l'issue du test sont présentés en Figure 4.16.

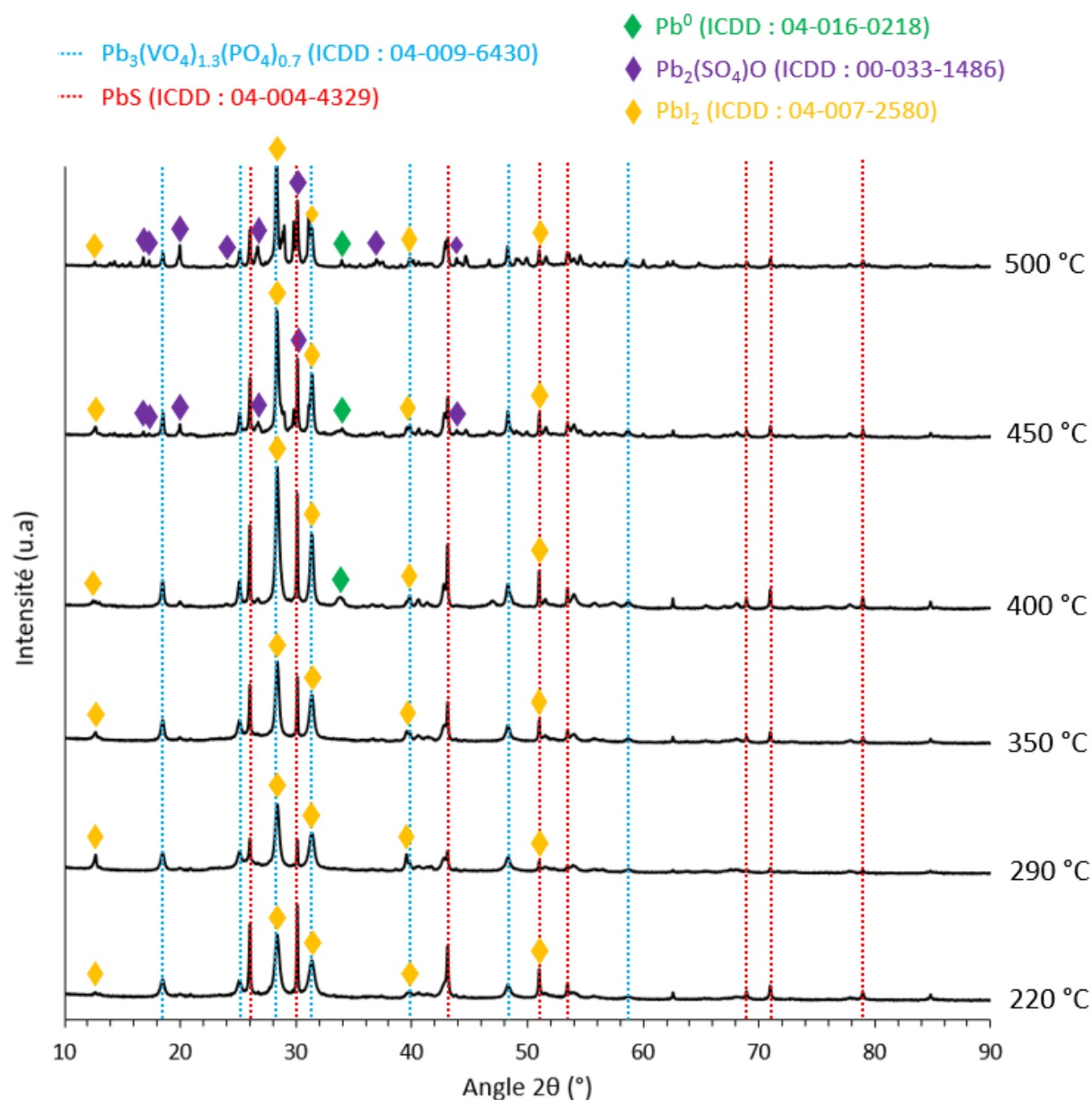


Figure 4.16 : Diffractogrammes de rayons X des filtres Pb-PbVP calcinés à différentes températures après piégeage d'iode

Il est possible d'observer dans tous les cas la présence des phases de  $Pb_3(VO_4)_{1.3}(PO_4)_{0.7}$  (analogue cristallographique de PbVP), de PbS et de  $PbI_2$ . La présence de cette dernière et l'absence de désorption d'iode après un traitement thermique à 150 °C prouvent que l'iode est piégé par chimisorption. En comparant les intensités relatives des pics de PbS et de PbVP avant et après piégeage d'iode (Figure 3.43 et Figure 4.16 respectivement), une diminution de l'intensité des pics de PbS peut être observée ce qui suggère que sa teneur diminue conformément à ce qui est attendu du fait de sa conversion en  $PbI_2$ . Étant donné qu'aucune trace de soufre élémentaire solide cristallin ne peut être mise en évidence sur les diffractogrammes de rayons X, le même mode de calcul des taux de capture que pour les filtres Pb- $Pb_2V_2O_7@60\%$  a été utilisé (Annexe 11), à savoir que ce gain de masse correspond à la transformation de PbS en  $PbI_2$  et que le soufre est relâché sous forme gazeuse ( $SO_2$ ,  $SO_3$  ...). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.3.

Température de calcination (°C)	Non calciné	220	290	350	400	450	500
Taux de capture (mg.g <sup>-1</sup> )	0	20	155	120	55	85	45

Tableau 4.3 : Taux de capture des filtres Pb-PbVP après piégeage de I<sub>2(g)</sub> en conditions statiques

Ces résultats mettent en évidence une augmentation importante du taux de capture en passant d'une température de calcination de 220 à 290 °C (20 contre 155 mg.g<sup>-1</sup> respectivement) puis une diminution lorsque la température continue d'augmenter. Le taux de capture minimal est atteint pour les filtres calcinés à 220 °C (20 mg.g<sup>-1</sup>) et peut s'expliquer par la présence importante d'alginate non décomposé lors de la calcination, empêchant l'accès de l'iode aux sites actifs (des essais de piégeage sur filtres non calcinés conduisent à un taux de capture nul). A 290 °C, le taux de capture est maximal avec une valeur de 155 mg.g<sup>-1</sup>. Dans ce cas, la décomposition de l'alginate semble suffisamment avancée pour assurer une bonne accessibilité de l'iode vers les particules de PbS. En augmentant la température de calcination, le taux de capture des filtres diminue en passant de 120 mg.g<sup>-1</sup> (filtres calcinés à 350 °C) à 45 mg.g<sup>-1</sup> (filtres calcinés à 500 °C). Pour rappel, en augmentant la température de calcination des filtres, il avait été montré que malgré une élimination plus importante de l'alginate, la teneur en PbS diminuait en raison d'un phénomène d'oxydation (cf. Chapitre 3 – Partie 6.2). Ceci peut par conséquent expliquer pourquoi de 350 à 500 °C, le taux de capture des filtres diminue. Signalons en outre que la présence de plomb métallique dans l'assemblage minéralogique des filtres calcinés à 400 °C et au-delà ne semble pas avoir d'incidence sur leur taux de capture. Ceci pourrait s'expliquer par une passivation par formation d'une couche d'oxyde non réactive vis-à-vis de l'iode gazeux à la surface des grains de plomb métallique (tout comme ce qui avait été observé lors des tests de réactivité d'une poudre de plomb métallique commerciale (cf. Chapitre 3 – Partie 3.1)). Finalement, sur la base de ces résultats, la calcination des filtres Pb-PbVP de 290 à 350 °C semble la plus adaptée afin d'obtenir des filtres piégeant l'iode efficacement (i.e. taux de capture > 100 mg.g<sup>-1</sup>).

Les diffractogrammes de rayons X (Figure 4.16) de ces filtres post-capture révèlent la présence de PbS ce qui prouve que tous les sites actifs ne réagissent pas avec I<sub>2(g)</sub>. Afin de déterminer la localisation de ces sites n'ayant pas réagi (en surface et/ou à cœur), des analyses MEB de la surface (Figure 4.17) et du cœur (sous forme de sections polies) (Figure 4.18) des filtres ont été réalisées.

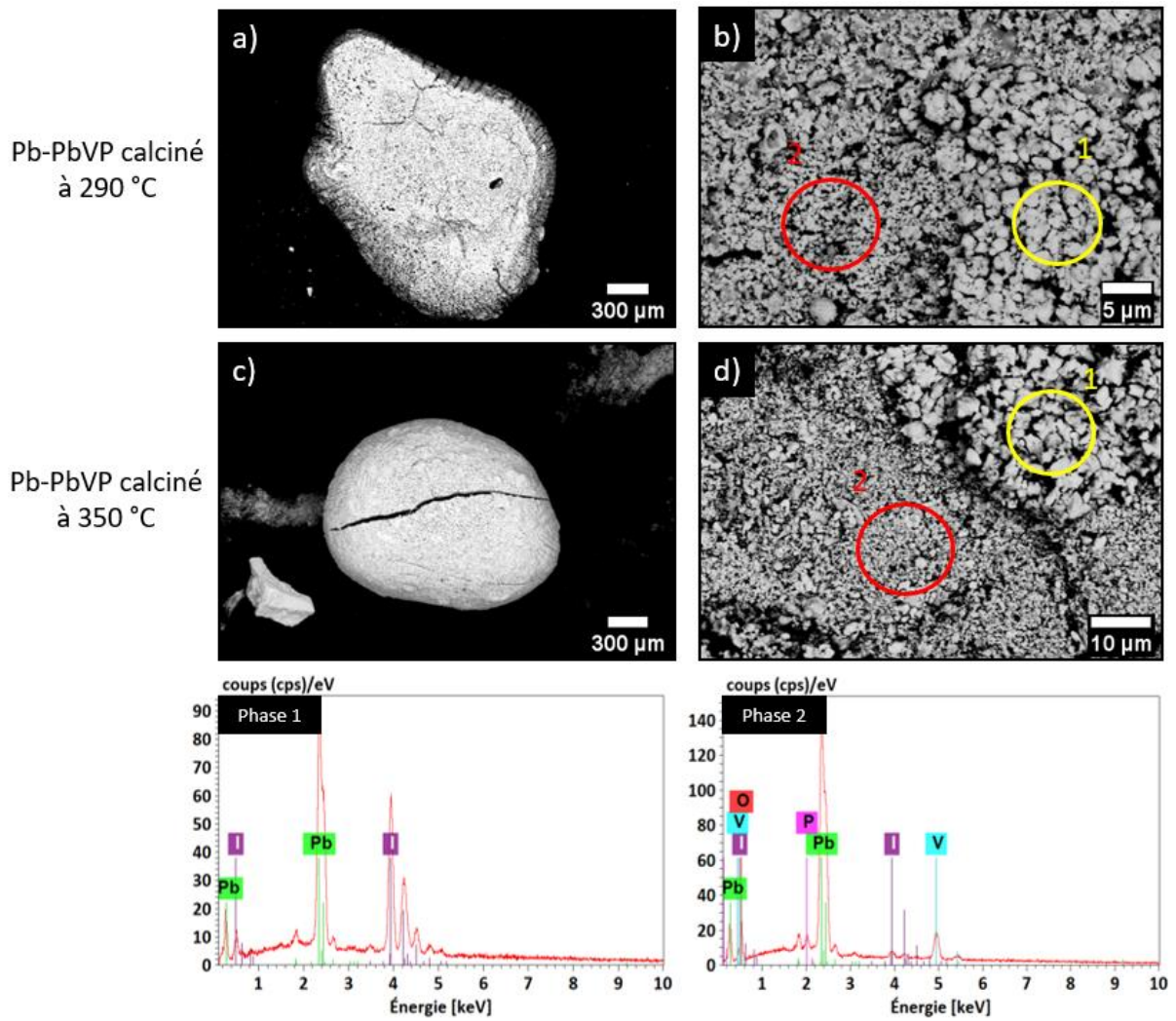


Figure 4.17 : Images MEB (BSE) (a, c)  $\times 35$ , (b, d)  $\times 1500$  et analyses EDS des filtres Pb-PbVP après piégeage d'iode

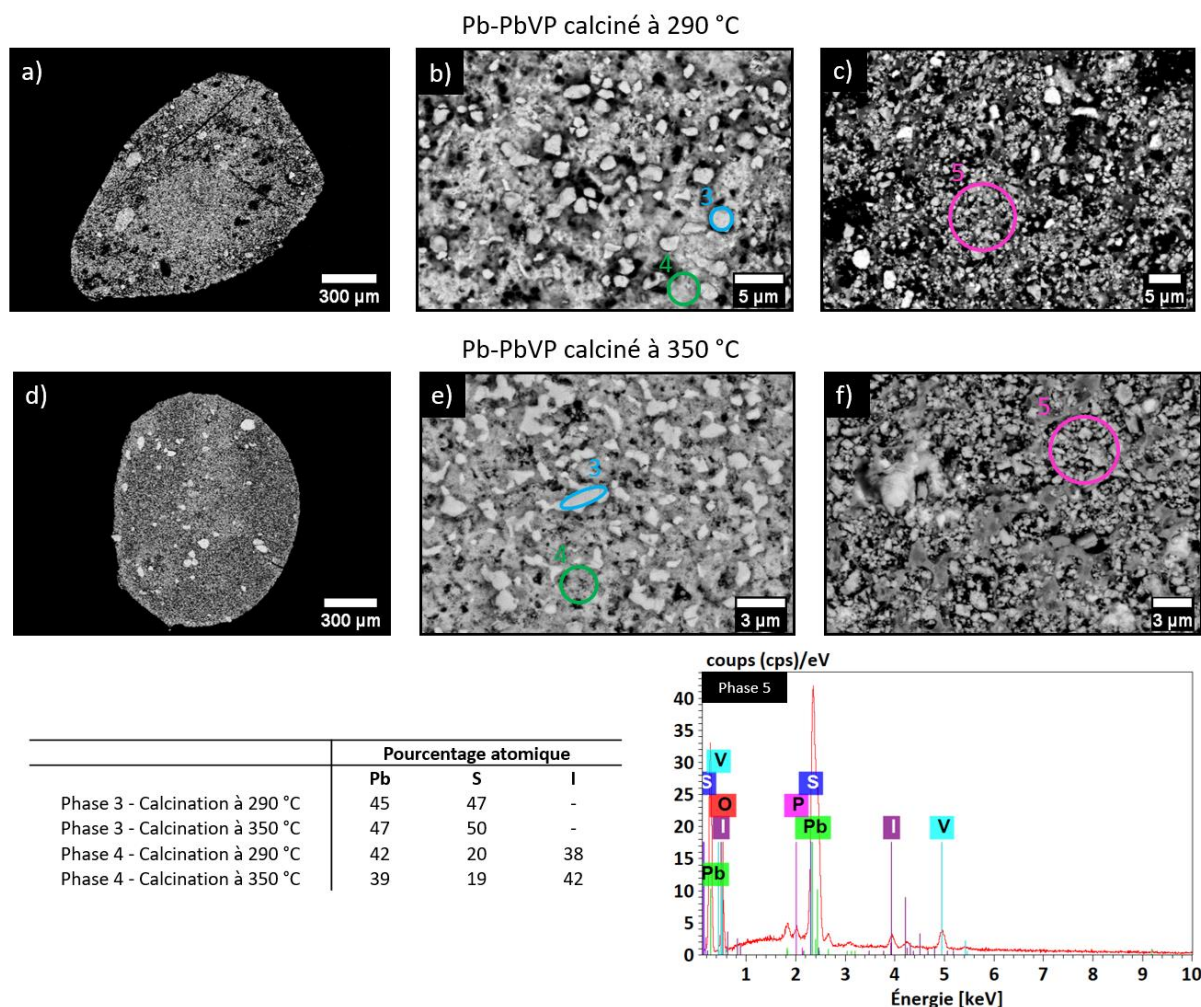


Figure 4.18 : Images MEB (BSE) (a, d) x55, (b) x3000, (c) x2500, (e) x5000, (f) x4000 et analyses EDS des sections polies des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C après piégeage d'iode

D'après les analyses MEB de surface (Figure 4.17), deux phases peuvent être observées. Les caractérisations EDS révèlent que la phase 1 est composée de Pb et I et que la phase 2 comporte les éléments Pb, P, V, I et O. La phase contenant Pb et I peut être associée à  $PbI_2$ . Notons que la présence de soufre en faible quantité ne peut pas être exclue. En effet, les raies  $K\alpha$  du soufre (2,307 keV) et  $M\alpha$  du plomb (2,345 keV) sont proches ce qui complique l'analyse des spectres EDS (interférence spectrale). La « phase 2 » qui comporte les éléments Pb, P, V, I et O correspond vraisemblablement à un mélange de PbVP et de  $PbI_2$ . Enfin, aucun cristal de PbS n'a pu être identifié en surface contrairement aux analyses MEB réalisées en cœur (Figure 4.18) (phase 3). Outre PbS,  $PbI_2$  et le PbVP, les analyses MEB suggèrent la présence possible à cœur de deux phases supplémentaires dont l'une comportant Pb, I et S (phase 4) et une autre contenant Pb, P, V, I et O (phase 5). En réalité, la première correspond simplement à un mélange intime  $PbI_2+PbS$  (de rapport molaire 50/50) tandis que la seconde correspond à un mélange PbVP+ $PbI_2$  (pouvant être assimilée à la phase 2 de la Figure 4.17). Enfin, des résidus carbonés provenant de la calcination incomplète de l'alginate utilisée lors de la synthèse sont toujours présents au sein des filtres (Figure 4.19).

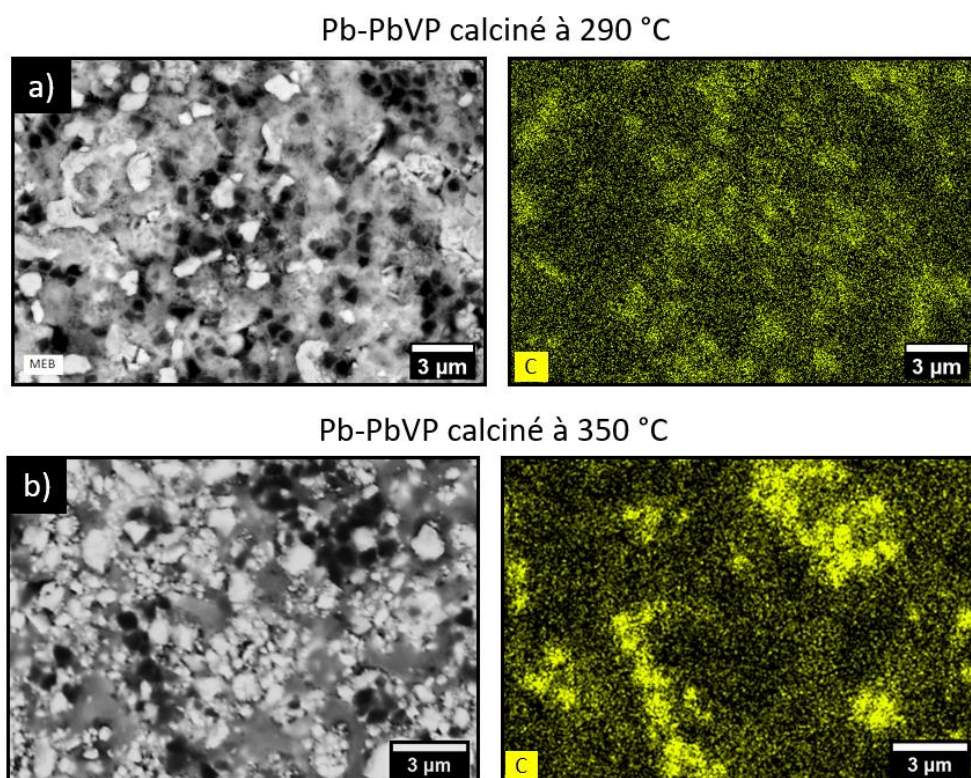


Figure 4.19 : Images MEB (BSE) (a) x5000, (b) x5600 et analyses cartographiques élémentaires des sections polies des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C après piégeage d'iode

En conclusion, ces caractérisations démontrent que  $PbI_2$  est présent aussi bien en surface qu'à cœur des filtres et que du PbS résiduel se situe à cœur. A noter cependant qu'en surface, la présence ou non de PbS résiduel n'a pas été clairement démontrée.

De la même façon que pour les filtres phosphatiques (cf. Chapitre 4 - Partie 1.2), des essais de piégeage d'iode sur des filtres Pb-PbVP broyés au mortier ont été effectués afin de déterminer la fraction de sites actifs résiduels ne réagissant pas avec l'iode ainsi que la teneur globale en PbS. Les diffractogrammes de rayons X obtenus suite à ces essais de piégeage (Figure 4.20) révèlent la présence de PbVP,  $PbI_2$  ainsi que de PbS. Tous les sites actifs n'ont donc pas réagi malgré l'état de division atteint. Cependant, les pics caractéristiques de PbS sont de très faible intensité. Aussi, nous considérerons par la suite que ces conditions sont proches d'une réactivité totale et, en première approximation, il ne sera pas tenu compte de cette quantité résiduelle de PbS pour le calcul des taux capture maximaux (les taux d'utilisation du PbS des filtres non broyés seront par conséquent surestimés).

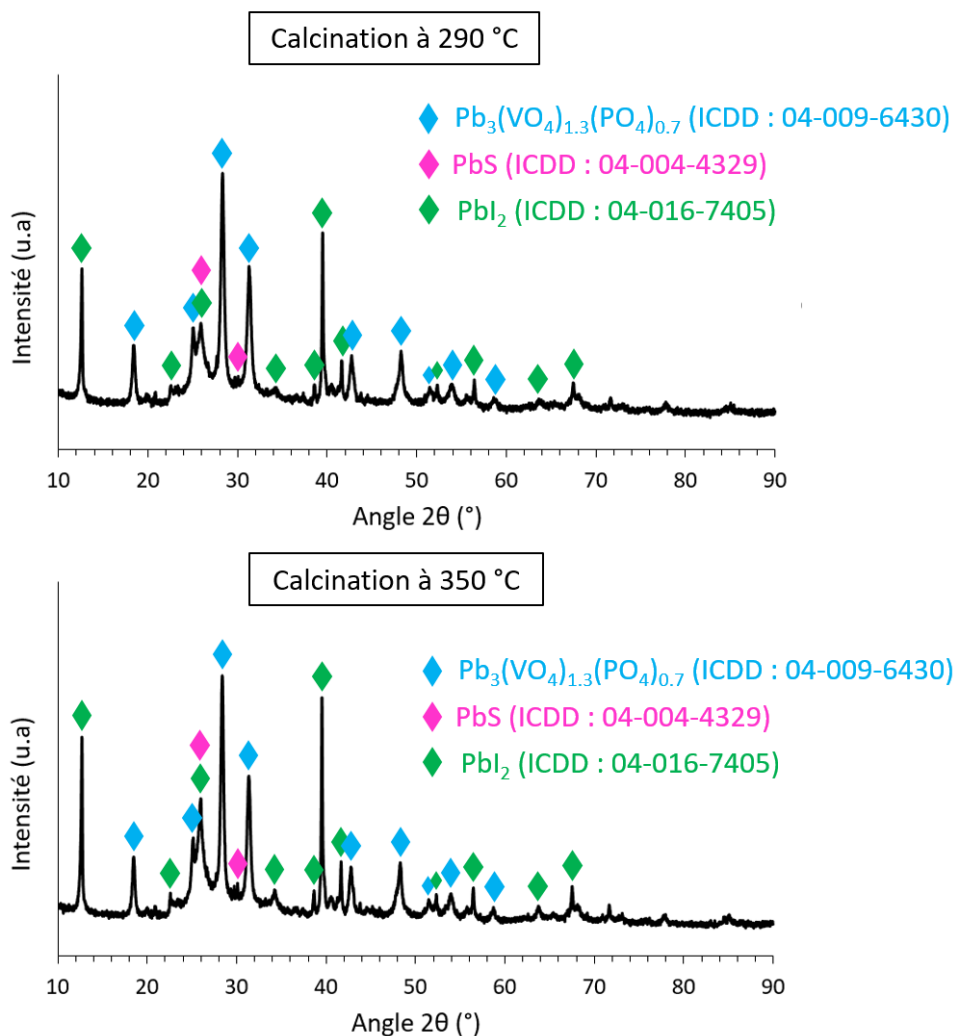


Figure 4.20 : Diffractogrammes de rayons X des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C après piégeage d'iode et réduits sous forme de poudre

Les résultats des calculs des taux de capture maximaux, des teneurs en PbS et des taux d'utilisation des filtres non broyés sont présentés dans le Tableau 4.4.

	Pb-PbVP calciné à 290 °C	Pb-PbVP calciné à 350 °C
Gain de masse (%)	19,4	24,2
Taux de capture ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	155	120
Taux de capture maximal ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	220	280
Teneur en PbS totale ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	115	145
Taux d'utilisation de PbS des filtres non broyés (%)	70	43

Tableau 4.4 : Propriétés de capture, teneurs en PbS et taux d'utilisation de PbS des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C

Des taux de capture maximaux de 220 et 280  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ont été calculés pour les filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C respectivement. La teneur en PbS varie également de 115 à 145  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ce résultat diffère de l'attendu car il avait été démontré que la teneur en PbS au sein des filtres, relativement au PbVP,

diminuait lorsque la température de calcination augmentait (cf. Chapitre 3 – Partie 6.2). Cette différence pourrait être liée à la quantité résiduelle de PbS présente au sein des filtres après piégeage d'iode et réduits sous forme de poudre (Figure 4.20), engendrant des incertitudes importantes sur les taux de capture maximaux. D'autre part, cela pourrait se justifier par des teneurs en résidus carbonés plus faibles pour les filtres Pb-PbVP calcinés à 350 °C (d'où une proportion relative en PbS dans le filtre artificiellement plus élevée) bien que peu de différences avaient été notées entre les pertes de masse mesurées à ces températures de calcination. Des fractions différentes de PbS réagissant avec l'iode pour les filtres non broyés ont été calculées (70 et 43 % respectivement pour les filtres calcinés à 290 et 350 °C). Ce dernier point révèle qu'en fonction du filtre Pb-PbVP considéré, l'iode n'accède pas de la même façon aux sites actifs. Les mêmes raisons que celles invoquées pour les filtres phosphatiques pourraient prévaloir ici aussi à savoir, des différences de structures porales, des variations de distribution en taille de grains de PbS ou une localisation différente des grains de PbS entre la surface et le cœur selon la température de calcination du filtre.

### 2.3. Conclusion

Deux familles de filtres plombés ont été testées vis-à-vis du piégeage de  $I_{2(g)}$  à 60 °C en conditions statiques : les filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% imprégnés et fonctionnalisés « in-situ » par du PbS et les filtres Pb-PbVP calcinés à différentes températures. Dans le premier cas, les résultats des essais de piégeage ont permis de montrer qu'il était possible de piéger l'iode par chimisorption en formant PbI<sub>2</sub> à partir de PbS. Des taux de capture de 50 et 55 mg.g<sup>-1</sup> ont été calculés pour les filtres fonctionnalisés par « imprégnation » et par formation de PbS « in-situ » respectivement. Bien que de faibles taux de capture aient été obtenus en lien avec une fonctionnalisation limitée à la surface des grains de filtre, ces résultats confirment pour la première fois la possibilité d'utiliser des filtres d'intérêt pour un conditionnement futur qui contiendraient du PbS pour le piégeage de  $I_{2(g)}$ . Ces résultats ont par ailleurs fait l'objet d'un brevet [CAM21]. Les mêmes essais de piégeage ont été réalisés sur les filtres Pb-PbVP. Il s'avère que des températures de calcinations de 290 et 350 °C sont les plus propices à l'obtention de taux de capture élevés (155 et 120 mg.g<sup>-1</sup> respectivement). Une plus grande réactivité du PbS de surface avec l'iode gazeux a été observée par rapport à celui présent à cœur. Des taux d'utilisation de PbS de 70 et 43 % ont été calculés pour les filtres calcinés à 290 et 350 °C respectivement. Comme pour les filtres phosphatiques, selon le type de filtre, l'accessibilité aux sites actifs diffère. Les facteurs pouvant contribuer à ces divergences sont des surfaces spécifiques différentes (i.e. structure porale différente), des distributions en taille de grains de PbS différentes ou une localisation des grains de PbS différente entre la surface et le cœur des filtres.

## III. Développement d'un banc de capture pour des essais de piégeage d'iode gazeux en conditions dynamiques

Les parties précédentes se sont intéressées au piégeage d'iode en conditions statiques des filtres synthétisés. Bien que ces essais permettent d'acquérir des données importantes sur leurs propriétés de capture, ils restent différents des conditions réelles rencontrées au sein des usines de retraitement des combustibles nucléaires usés. En effet, dans de tels cas, le milieu est dynamique et différents composés tels que des NO<sub>x</sub>, de la vapeur d'eau, ou du CO<sub>2</sub> peuvent altérer le piégeage d'iode sur ces filtres. Par conséquent, afin de



pouvoir réaliser des essais se rapprochant des conditions réelles, un banc de capture (banc ODIN, baptisé par troncature du terme anglais iODINe) a été conceptualisé durant ces travaux de thèse et installé au laboratoire. Le principe de fonctionnement de ce banc est illustré en Figure 4.21 sans que des résultats expérimentaux ne soient exposés, le temps alloué aux travaux de thèse n'ayant pas permis de réaliser de premières acquisitions.

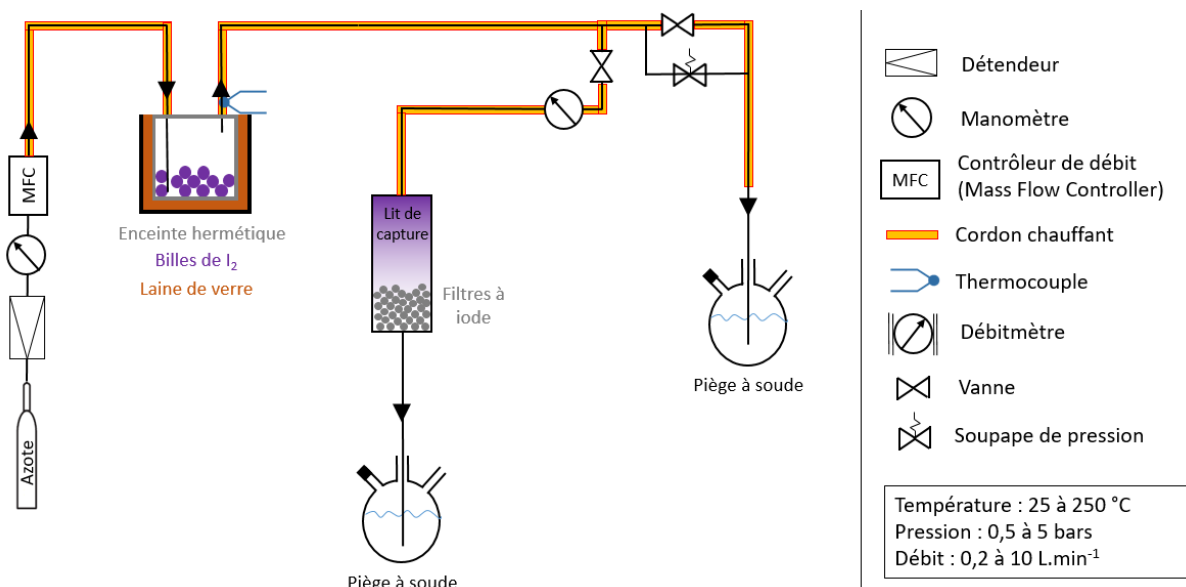


Figure 4.21 : Schéma de principe du banc ODIN

L'objectif premier du banc ODIN est la réalisation d'essais de piégeage de  $I_{2(g)}$  en conditions dynamiques de différents matériaux comme les filtres synthétisés dans ces travaux. Leurs performances pourront être déterminées selon différentes sollicitations expérimentales (nature de gaz, débit de gaz, température, concentration en iode ...). A noter que, bien que l'iode se sublime facilement lorsque la température augmente, il recristallise rapidement à température ambiante. Pour éviter ce phénomène, une vigilance particulière a été portée pour éviter les « points froids ». Pour cela, des cordons chauffants ont été placés autour des différentes tubulures. La première partie du banc (Figure 4.22) permet d'injecter le gaz porteur (azote) ainsi que l'iode gazeux dans la tubulure (obtenu à partir de billes d'iode chauffées). Le débit d'azote est régulé à l'aide d'un contrôleur de débit (MFC) et la concentration en iode gazeux généré est modulée via la teneur en billes de  $I_2$  introduite dans une enceinte hermétique ainsi que la température appliquée. La seconde partie du banc (Figure 4.23) se présente sous la forme d'un coffret hermétique comportant un lit de capture où les matériaux à étudier sont introduits. En sortie de coffret se trouve un piège à soude ayant pour but la solubilisation de l'iode gazeux par formation de  $NaI_{(aq)}$  et de  $NaIO_{(aq)}$ , la génération d'iodate restant minoritaire [LAC10].

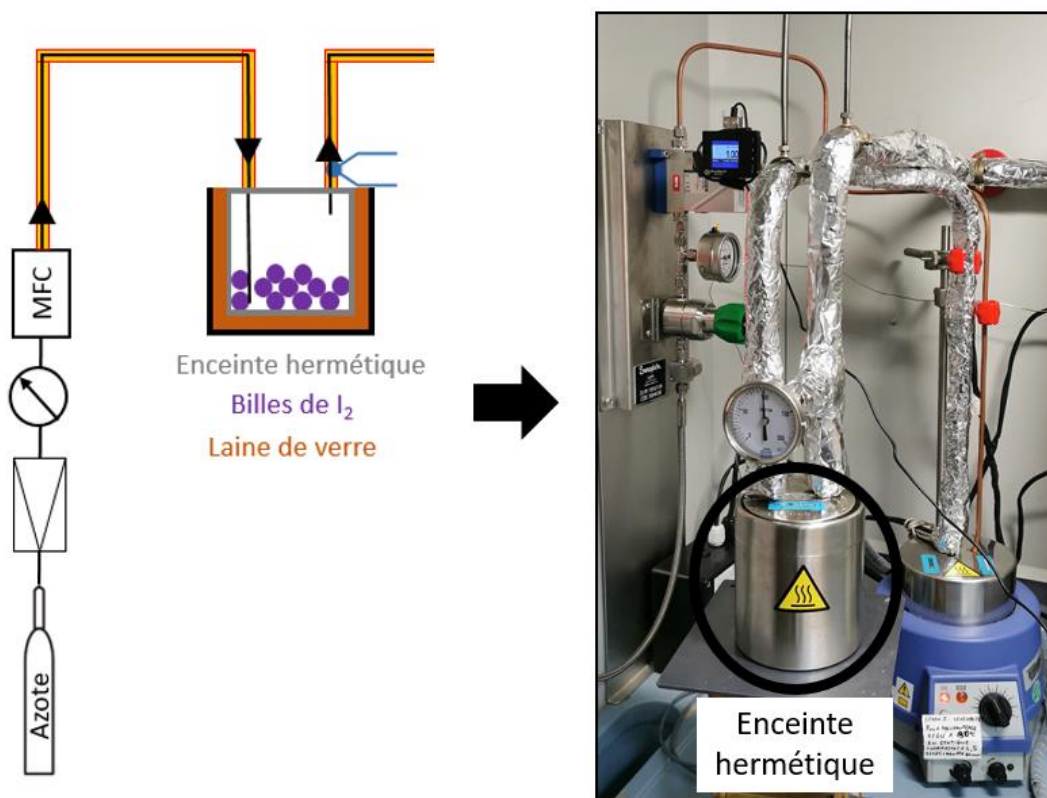


Figure 4.22 : Partie du banc ODIN permettant de contrôler l'entrée des gaz

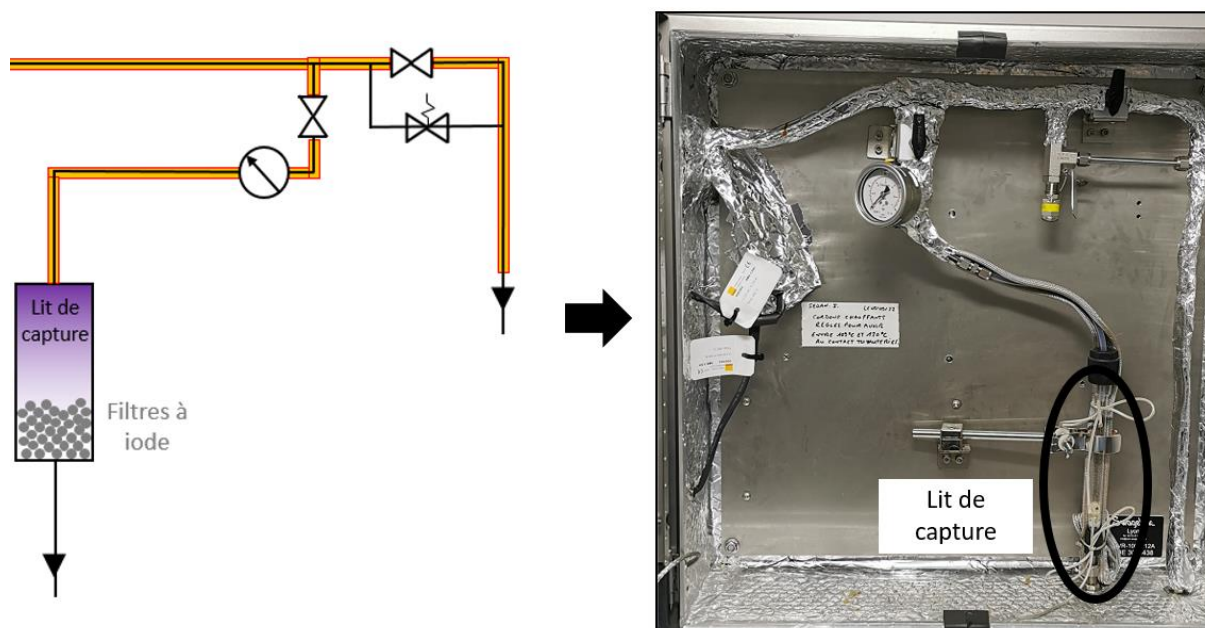


Figure 4.23 : Partie du banc ODIN localisée à l'intérieur du coffret hermétique

Un exemple type d'essai consiste à injecter dans la tubulure de l'azote chauffé à une température d'environ 100 °C et de débit constant (0,2 à 10 L.min<sup>-1</sup>). L'azote traverse ensuite l'enceinte hermétique calorifugée contenant des billes d'iode. Il en résulte une sublimation partielle de l'iode et la génération d'un mélange gazeux d'azote et d'iode en sortie de l'enceinte. Ce mélange gazeux rejoint par la suite le lit de capture contenant une hauteur définie de filtres (1 à 10 cm). Au fur et à mesure, les filtres vont se charger d'iode

jusqu'à saturation. A terme, une partie de l'iode gazeux traversera le lit de capture et se dirigera alors vers le piège à soude situé en aval du montage.

Afin d'obtenir des informations sur le comportement des filtres durant ces essais, des prélèvements de la solution de soude seront réalisés à intervalles de temps réguliers. Ces prélèvements seront par la suite analysés à l'aide d'une électrode spécifique aux iodures (I<sup>-</sup>). L'électrode étant uniquement sensible aux iodures, il sera nécessaire de transformer préalablement tous les ions iodates (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en iodures à l'aide d'acide ascorbique [COU14]. Grâce à ces prélèvements, des courbes de percée [ANG20] [CHO15-b] [YAM15] pourront être obtenues. Un exemple de courbe de percée est présenté en Figure 4.24.

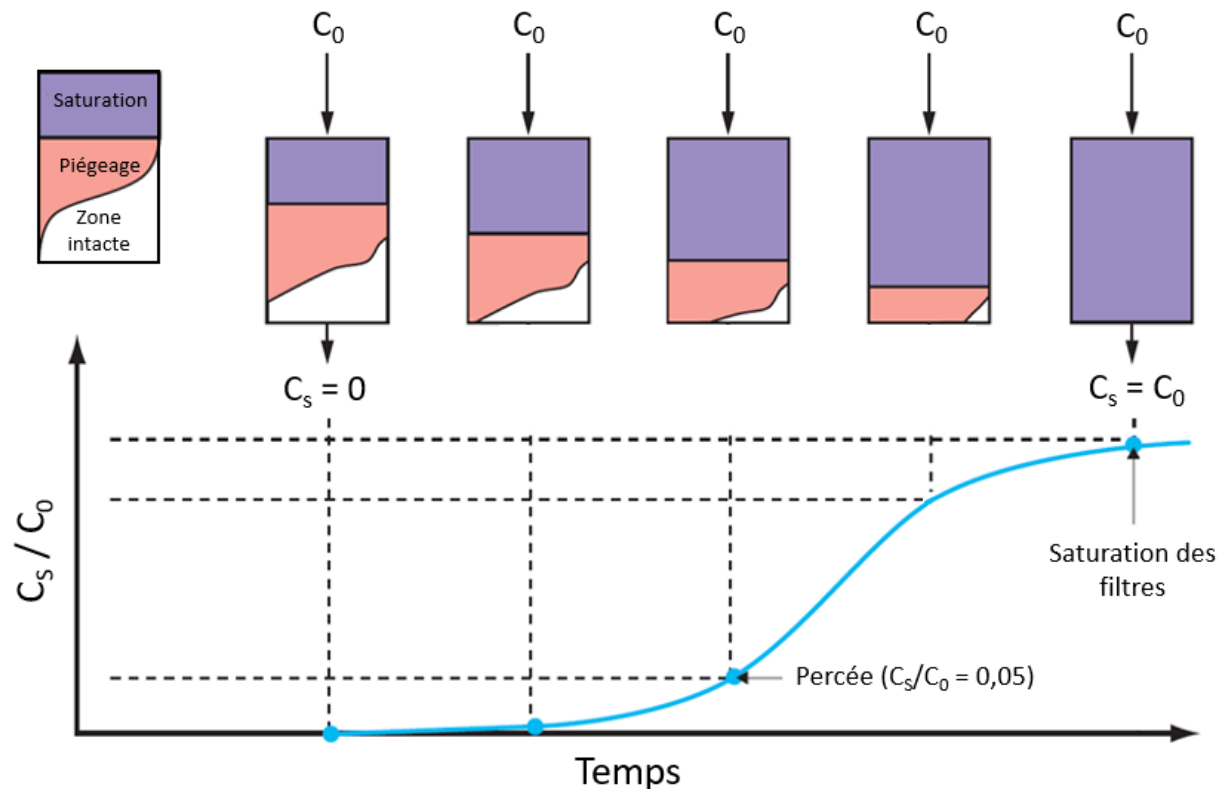


Figure 4.24 : Exemple de courbe de percée [IRS05].  $C_s$  et  $C_0$  correspondent aux concentrations en iode en sortie et en entrée du lit de capture respectivement.

Ces courbes sont obtenues en traçant l'évolution du rapport  $C_s/C_0$  en fonction du temps. Elles permettent de remonter à des grandeurs expérimentales comme la capacité de piégeage dynamique ou le temps de service des lits d'adsorption. Leur forme est notamment dépendante des propriétés des filtres tels que leur capacité de piégeage, leur structure porale ou encore leur taille relativement à celle du lit de capture. Leur analyse permet ainsi de faire le lien entre les propriétés chimiques de piégeage des matériaux (capacité, cinétique) et les propriétés hydrodynamiques (débit, perte de charge). Ces courbes peuvent par ailleurs être exploitées à des fins de modélisation pour prédire le comportement des filtres en fonction de différents paramètres (débit, température, taille des lits de capture...) et pour le dimensionnement d'installations industrielles. Dans le cas où suffisamment de résultats sont récoltés afin de créer des modèles de simulation fiables, le banc ODIN pourra être modifié en ajoutant des gaz supplémentaires au système comme des NO<sub>x</sub> afin de se rapprocher davantage des conditions industrielles.

## IV. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de déterminer les performances de piégeage en conditions statiques de  $I_{2(g)}$  des filtres solides synthétisés.

Les essais sur les filtres phosphatiques, réalisés à 110 °C, ont montrés que l'iode était uniquement piégé par chimisorption par formation primaire d'AgI à partir de sites actifs constitués d'argent métallique. Pour les filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo-Nb, des taux de capture de 480 et 390  $\text{mg.g}^{-1}$  ont été mesurés avec plus de 80 % des sites actifs réagissant avec l'iode. Par ailleurs, des phases iodées secondaires ont aussi été identifiées (issues d'une réactivité secondaire avec AgI). Dans le cas des filtres Ca-AgPMo, un taux de capture de 200  $\text{mg.g}^{-1}$  a été mesuré en raison d'un taux d'utilisation des sites actifs de seulement 43 %. Bien que l'intégralité des sites actifs de surface réagissent avec l'iode gazeux, ce dernier a des difficultés à accéder au cœur des filtres d'où ces différences de taux de capture. Plusieurs causes pourraient en être à l'origine comme des différences de structure porale des filtres ou encore une distribution de taille des particules d'argent métallique différente. Malgré tout, ces filtres présentent des taux de capture situés dans la gamme haute des filtres fonctionnalisés à l'argent de la littérature.

Pour les filtres plombeux, à 60 °C, l'iode a été intégralement piégé par chimisorption en formant  $\text{PbI}_2$  à partir de PbS. Cette séquestration s'accompagne vraisemblablement d'une volatilisation de soufre sous forme d'oxydes. Des taux de capture de 50 et 55  $\text{mg.g}^{-1}$  ont été mesurés pour les filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% fonctionnalisés par « imprégnation » et par formation de PbS « in-situ » respectivement. Pour les filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C, des taux de capture respectifs de 155 et 120  $\text{mg.g}^{-1}$  ont été calculés. Ces différences s'expliquent en partie par l'efficacité de fonctionnalisation atteinte selon les procédés employés (i.e. taux de fonctionnalisation différents et répartition du PbS différent). En particulier, pour les filtres Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60%, les sites actifs de PbS ne sont présents qu'en surface ce qui limite au premier ordre le taux de fonctionnalisation et par conséquent le taux de capture. Dans le cas des filtres Pb-PbVP, des taux d'utilisation de 70 et 43 % des sites actifs ont pu être déterminés pour ceux ayant été calcinés à 290 et 350 °C respectivement. Tout comme pour les filtres phosphatiques, des problèmes d'accessibilité de l'iode aux sites actifs peuvent expliquer ces différences.

Malgré une fonctionnalisation plus complexe pour les filtres plombeux que pour les filtres phosphatiques, la synthèse par voie alginate (avec ajout de PbS en tant que réactif pour les filtres plombeux) peut être employée afin d'obtenir des filtres piégeant l'iode efficacement (> 100  $\text{mg.g}^{-1}$ ). Bien que des taux de captures moindres aient été mesurés pour les filtres plombeux en comparaison des filtres phosphatiques, ces travaux sont les premiers à démontrer la possibilité de piéger  $I_{2(g)}$  à partir d'une fonction active à base de PbS pour former un filtre destiné à un conditionnement sous forme d'iodoapatite. Cela a par ailleurs fait l'objet d'un brevet [CAM21]. La prochaine étape consiste désormais à étudier le comportement de ces filtres en conditions dynamiques à l'aide du banc ODIN. Outre ces essais, il pourrait être envisagé de faciliter l'accès de l'iode vers les sites actifs présents en cœur des « grains » dans l'optique d'améliorer l'efficacité de ces filtres. Pour cela, la structure porale des filtres pourrait être étudiée plus finement en modulant la granulométrie des précurseurs utilisés lors de la synthèse des supports. Une étude plus approfondie des paramètres employés lors des étapes de calcination (température de palier, durée du palier ...) pourrait aussi être investiguée. Cela pourrait aussi permettre, dans le cas des filtres phosphatiques, de potentiellement moduler la taille des sites actifs d'argent métallique.

Qu'il s'agisse des filtres phosphatiques ou plumbeux, les essais de piégeage d'iode en conditions statiques des filtres ont montré une certaine efficacité pour piéger l'iode. Ainsi, la transformation de ces filtres en matrices de conditionnement peut être investiguée. Le chapitre suivant est dédié à cette étude.

---

---

# Chapitre 5

---

---

## Conversion des filtres solides chargés d'iode en matrices de conditionnement

<b>I. Traitement thermique des filtres phosphatiques chargés d'iode</b> .....	<b>151</b>
1.1. Conversion des filtres Ca-AgP chargés d'iode .....	151
1.2. Conversion des filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode.....	155
1.3. Conclusion .....	161
<b>II. Densification réactive par SPS des filtres plombeux chargés d'iode</b> .....	<b>161</b>
2.1. Etude du comportement des phases présentes au sein des filtres Pb-PbVP vis-à-vis du traitement par SPS .....	162
2.2. Conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode .....	166
2.3. Conclusion .....	173
<b>III. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>174</b>

Ce chapitre s'intéresse à la conversion des filtres solides chargés d'iode décrits dans le chapitre 4 en matrices de conditionnement. Les propriétés de capture des filtres d'intérêt sont rappelées dans le Tableau 5.1. Concernant les filtres phosphatiques (Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb), leurs compositions ont été choisies afin de se rapprocher de celles des verres de phosphates c'est pourquoi, des essais de conversion en matrice vitreuse par traitement thermique seront réalisés et constitueront la première partie de ce chapitre. Pour les filtres plombeux Pb-PbVP, une matrice d'iodoapatite nécessitant un apport en température sous pression afin d'être synthétisée est ciblée c'est pourquoi, une conversion par Spark Plasma Sintering (SPS) de ces filtres sera étudiée dans une seconde partie. Les matrices de conditionnement visées dans ces travaux doivent pouvoir assurer le confinement de l'iode en couche géologique sur le long terme. Par conséquent elles doivent être capables d'incorporer l'iode dans leur structure à partir d'AgI/PbI<sub>2</sub> cristallisé. Outre le fait d'avoir des propriétés de durabilité chimique satisfaisantes (point n'ayant pas fait l'objet de développements supplémentaires par rapport à l'état de l'art disponible sur le sujet), un taux de densification supérieur à 92 % (e.g porosité fermée) ainsi qu'une incorporation en iode d'au moins 5 %<sub>mass</sub> sont souhaités (cf. Chapitre 1 – Partie IV). Ces différents points seront discutés tout au long du chapitre.

	Ca-AgP	Ca-AgPMo	Ca-AgPMo-Nb	Pb-PbVP calciné à 350 °C
Taux de capture en iode (mg.g <sup>-1</sup> )	480	200	390	120
Taux de capture maximal en iode (mg.g <sup>-1</sup> )	520	470	480	280
Taux d'utilisation des sites actifs des filtres (%)	92	43	81	43

Tableau 5.1 : Propriétés de capture des filtres solides chargés d'iode retenus pour les essais de conversion en matrices de conditionnement

## I. Traitement thermique des filtres phosphatiques chargés d'iode

Cette partie est consacrée à la conversion des filtres phosphatiques chargés d'iode en matrice vitreuse par traitement thermique. D'après la littérature, la volatilisation de l'iode présent au sein de l'iodure d'argent, forme sous laquelle l'iode est essentiellement piégé au sein de ces filtres, débute dès 700 °C [GAR11]. Par conséquent, afin de limiter sa volatilisation, les essais de conversion des filtres Ca-AgP ont été effectués à 650 °C. La température appliquée pour le traitement thermique des filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb a ensuite été ajustée en fonction des résultats obtenus.

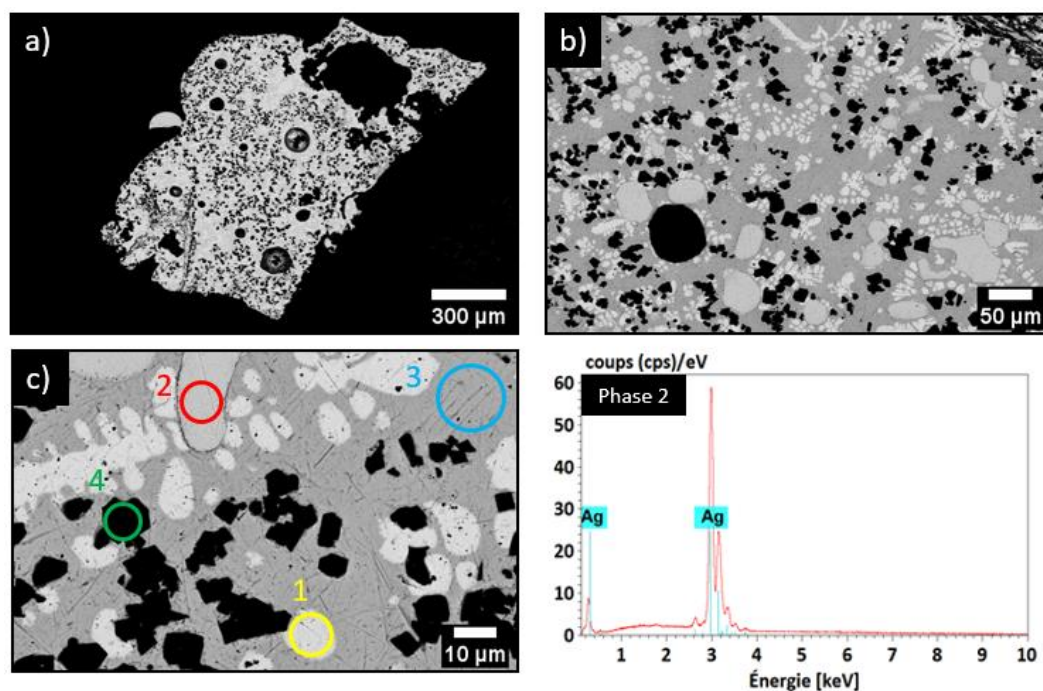
### 1.1. Conversion des filtres Ca-AgP chargés d'iode

#### 1.1.1) Caractérisation de la matrice AgI-AgP

Les matériaux obtenus à la suite du traitement thermique de 3 h à 650 °C des filtres Ca-AgP chargés d'iode sont présentés en Figure 5.1 et seront par la suite nommés en « matrice AgI-AgP ».



Figure 5.1 : Matrice AgI-AgP obtenue suite au traitement thermique à 650 °C des filtres Ca-AgP chargés d'iode. A l'issue du traitement thermique, la conversion des filtres est partielle puisque certaines zones paraissent fondues et d'autres ont conservé la forme initiale des filtres. Malgré l'absence de trace jaune sur les parois du creuset à la suite de l'essai pouvant révéler une potentielle volatilisation d'iode, le cas échéant, une perte de masse de 5,1 % a été mesurée par gravimétrie. L'origine de cette perte de masse n'ayant pas pu être identifiée, elle a été arbitrairement attribuée à de l'iode volatilisé afin de se positionner dans la configuration la plus pénalisante. En se basant sur ce postulat, cela représenterait un relargage de 11 % de l'inventaire total en iode présent au sein des filtres. Une température de traitement de 650 °C de ces filtres pourrait donc être trop élevée. Afin d'identifier les phases présentes au sein de la matrice AgI-AgP obtenue, des caractérisations par MEB (Figure 5.2) et DRX (Figure 5.3) ont été réalisées.



	Pourcentage atomique				
	Ag	I	P	Ca	O
Phase 1	54	45	-	-	-
Phase 3	44	7	9	-	41
Phase 4	-	-	18	18	64

Figure 5.2 : Images MEB (BSE) (a) x50, (b) x500, (c) x1000 et analyses EDS d'une section polie de la matrice AgI-AgP



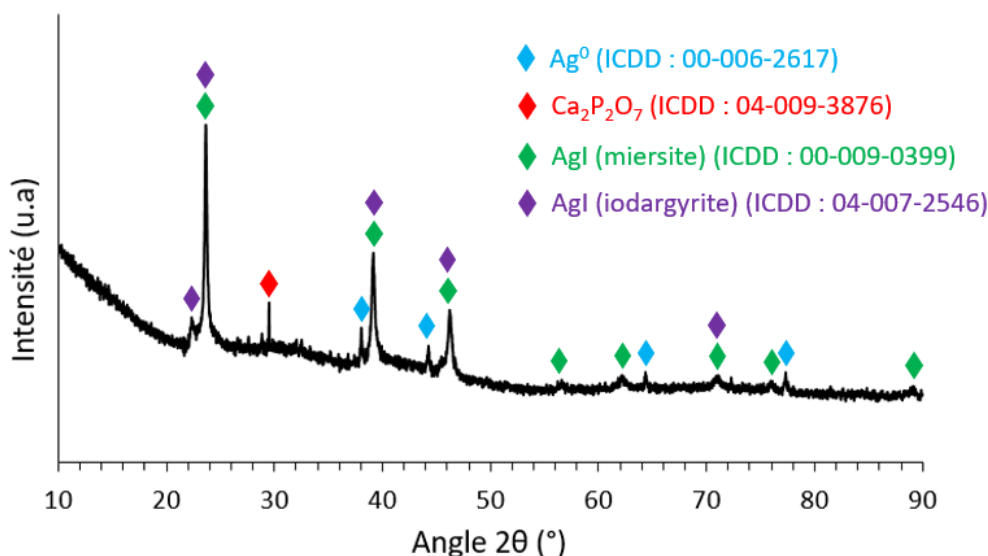


Figure 5.3 : Diffractogramme de rayons X de la matrice AgI-AgP

Macroscopiquement, la matrice obtenue se caractérise par l'enclassement de différentes phases isolées (phases 1, 2 et 4 sur la Figure 5.2) au sein d'une phase englobante (phase 3 sur la Figure 5.2). Ces phases isolées ont été identifiées comme étant de l'iodure d'argent (phase 1), de l'argent métallique (phase 2) et des phosphates de calcium de composition  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (phase 4). Concernant la phase englobante (phase 3), celle-ci est composée de Ag, P, I et O (l'iode est considéré au degré d'oxydation -I pour le dosage stœchiométrique ultérieur de l'oxygène). Cette phase n'est toutefois pas indexée sur le diffractogramme de rayons X (Figure 5.3). En revanche, une phase amorphe pourrait être présente entre 10 et 55 ° c'est pourquoi, cette phase englobante a été attribuée à une phase vitreuse qui, dans ce cas, incorpore de l'iode, de l'argent et du phosphore. Cela démontre par conséquent la possibilité de convertir partiellement les filtres Ca-AgP chargés d'iode en matrice vitreuse incorporant l'iode, sans ajout d'adjuvant.

La présence d'iodure d'argent résiduel au sein de la matrice AgI-AgP prouve que la phase vitreuse englobante obtenue ne peut pas incorporer l'intégralité de l'iode initialement piégé au sein des filtres. Ceci implique que le domaine de vitrification homogène à 650 °C pour le ternaire AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne couvre pas l'ensemble des compositions possibles. C'est aussi le cas à 350 °C comme illustré en Figure 5.4 où la composition de la phase vitreuse englobante (phase 3 sur la Figure 5.2) a été positionnée à titre illustratif. Il est alors possible de constater que pour cette température, la phase vitreuse se situe en dehors de la plage de vitrification homogène du diagramme ternaire.

On retiendra de ces résultats qu'un traitement thermique des filtres Ca-AgP chargés d'iode à 650 °C permet d'obtenir une matrice multiphasique, comportant une phase vitreuse incorporant l'iode à une teneur de 7 %<sub>atom</sub> (soit 13,5 %<sub>mass</sub>). En revanche, de l'iodure d'argent résiduel reste présent et une perte de masse de 5,3 % attribuée de façon pénalisante à de l'iode volatilisé a été mesurée suite au traitement thermique.

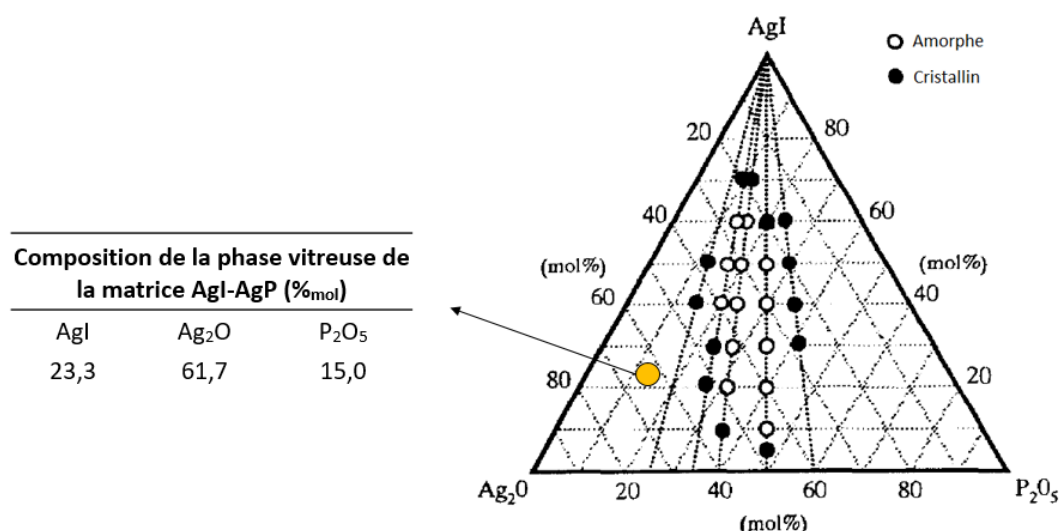


Figure 5.4 : Composition de la phase vitreuse englobante de la matrice AgI-AgP et diagramme ternaire AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (350 °C) [FUJ99]

### 1.1.2) Paramètres à moduler pour une incorporation totale de l'iode dans la phase vitreuse

Les résultats précédents ont mis en évidence la présence d'iode d'argent résiduel au sein de la matrice AgI-AgP. Cependant, dans l'optique d'un stockage en couche géologique du CO<sub>x</sub>, cela est problématique puisque l'iode d'argent n'est pas stable dans ces conditions (remobilisation de l'iode sous forme d'ions iodure) (cf. Chapitre 1 – Partie 2.2.2)). Par conséquent, des ajustements de composition sont nécessaires afin d'obtenir une matrice composée d'une phase vitreuse incorporant l'intégralité de l'iode d'argent (i.e. absence d'iode sous forme d'AgI cristallin). A condition d'admettre que l'étendue et le positionnement du domaine de vitrification homogène soient peu affectés entre 350 et 650 °C et étant donné qu'une large plage de vitrification homogène existe à 350 °C pour une teneur en AgI allant de 10 à 60 %<sub>mol</sub>, différents leviers, basés sur une évolution de la composition (sans ajout d'adjuvant), pourraient être utilisés à cet effet.

Dans un premier temps, en conservant la même teneur en iode au sein des filtres, il pourrait être envisagé de moduler le ratio Ag/P qui, d'après la Figure 5.4, est trop élevé au sein de la phase vitreuse englobante. Pour cela, le réactif utilisé lors de la synthèse des supports Ca-AgP pourrait être modifié. En effet, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, qui possède un rapport molaire Ag/P de 3, peut être substitué par des composés de plus faible rapport Ag/P comme Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Ag/P = 1,7) ou AgPO<sub>3</sub> (Ag/P = 1). Cela permettrait ainsi de tendre vers une augmentation de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au détriment de Ag<sub>2</sub>O au sein du verre, sous réserve que ces différents réactifs aient les mêmes comportements que Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durant les étapes de traitement des filtres (taux de réduction en argent métallique, exclusion du cation divalent du réseau vitreux ...).

Outre le choix du précurseur, les réactions chimiques ayant lieu durant l'étape de traitement thermique sont aussi à considérer. En effet, le rapport Ag/P de la phase vitreuse englobante est de 4,1 contre un rapport de 3 pour le précurseur Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La phase vitreuse englobante contient ainsi plus d'argent par rapport au phosphore que le précurseur initialement utilisé. Cela peut s'expliquer par la formation de la phase Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lors de l'étape de traitement thermique qui consomme une partie du phosphore. Il faut donc tenir compte à la fois de la capacité ou non du réseau vitreux (phase englobante) à incorporer le cation divalent (ici le calcium) et, dans l'éventualité où celui-ci soit faiblement incorporé, de la façon dont il se ségrège (formation d'une phase séparée incorporant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, voire Ag<sub>2</sub>O). Des travaux ont suggéré que

la polarisabilité des cations utilisés pour réticuler le réseau vitreux des verres phosphatiques pouvait impacter leur insertion au sein des verres de phosphates d'argent [CHA19] [LEM15]. Chabauty et al. ont ainsi démontré que pour un rapport Ag/P donné, la solubilité de  $Al^{3+}$  (polarisabilité de  $0,79 \text{ \AA}^3$  [GRI98]) était inférieure à celle de  $Bi^{3+}$  ( $6,12 \text{ \AA}^3$  [GRI98]). Il pourrait donc être intéressant de substituer  $Ca^{2+}$  ( $3,16 \text{ \AA}^3$  [GRI98]) par un autre cation divalent (afin de réticuler le réseau d'alginate lors de la synthèse des supports) plus polarisable comme  $Ba^{2+}$  ( $6,40 \text{ \AA}^3$  [GRI98]) pour favoriser son incorporation au sein de la phase vitreuse et éviter un potentiel appauvrissement de celle-ci en phosphore.

Enfin, dans le cas où la teneur en AgI au sein de la phase vitreuse englobante souhaite être modulée, les propriétés de capture des filtres doivent être modifiées. Cela implique de pouvoir contrôler la quantité d'argent métallique formé au sein des filtres et/ou leur taux d'utilisation. En effet, la quantité d'iodure d'argent formée avant l'étape de traitement thermique est étroitement liée, d'une part, à la quantité d'argent métallique obtenue par réduction lors de la calcination des supports et, d'autre part, à l'accessibilité de ce dernier aux vapeurs d'iode et donc aux caractéristiques granulométriques et porales des filtres. Il serait alors primordial de contrôler les propriétés physico-chimiques des filtres et, en particulier, la teneur en argent métallique. Pour cela, certains paramètres expérimentaux pourraient être modulés comme la teneur initiale en précurseur (ici  $Ag_3PO_4$ ) ou en alginate (agent réducteur permettant de générer l'argent métallique), ou encore la durée/température de calcination des supports solides.

## 1.2. Conversion des filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode

Une perte de masse significative de 5,1 % a été mesurée suite au traitement thermique des filtres Ca-AgP chargés d'iode c'est pourquoi, afin de limiter ce phénomène pour les filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode, il a été fait le choix de les traiter thermiquement à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  plutôt qu'à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les mesures gravimétriques révèlent toutefois des pertes de masse de 1,8 et 7,1 % pour les matrices AgI-AgPMo et AgI-AgPMo-Nb respectivement (soit 9 et 18 % de l'inventaire total en iode présent au sein des filtres en faisant l'hypothèse d'une attribution totale de la perte de masse à la volatilisation d'iode). Ces pertes de masse restent donc comparables au cas précédent (cf. Chapitre 5 - Partie 1.1.1)). Une étude plus complète serait nécessaire pour comprendre l'origine de cette volatilisation et éventuellement limiter le conservatisme d'une attribution de l'intégralité de ces pertes de masse à l'iode. Une telle étude n'a cependant pas été entreprise dans le cadre de ces travaux. Les matrices AgI-AgPMo et AgI-AgPMo-Nb obtenues après un traitement thermique de 3 h à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  sont présentées en Figure 5.5.

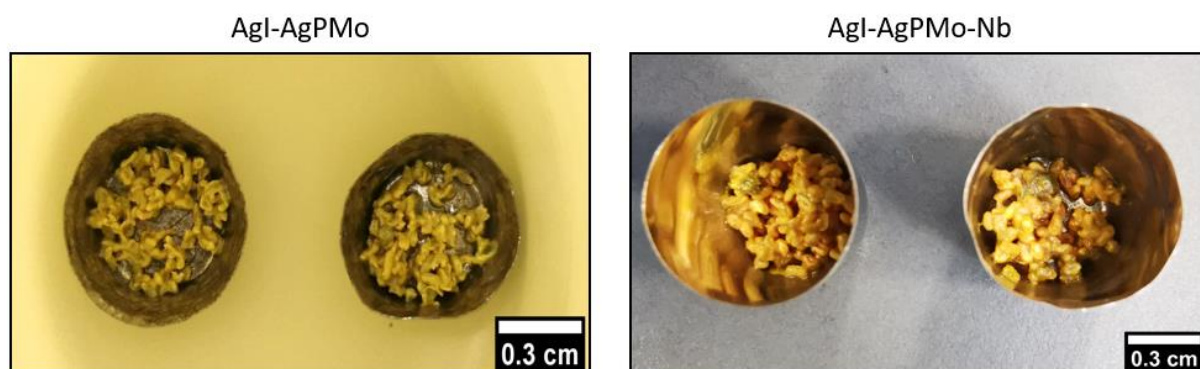
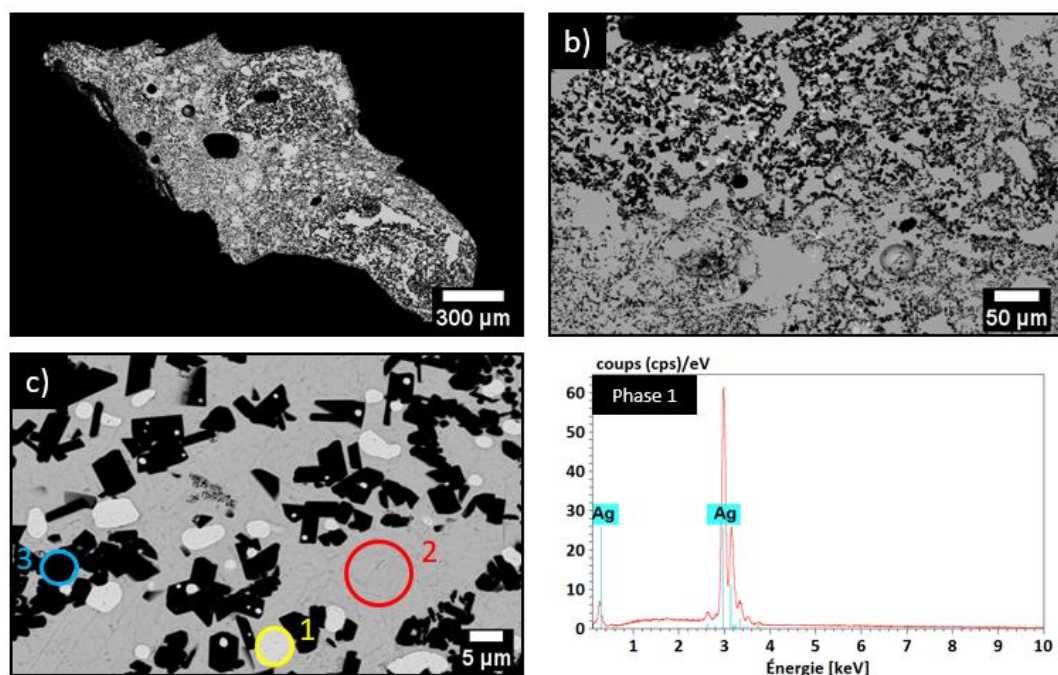


Figure 5.5 : Matrices AgI-AgPMo et AgI-AgPMo-Nb obtenues suite au traitement thermique à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  des filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode

Ces dernières ont conservé la forme des filtres ce qui laisse supposer de prime abord un stade de conversion beaucoup moins avancé en comparaison de la matrice AgI-AgP (Figure 5.1). Les zones fondues sont de fait plus rares. Cette observation pourrait relever de l'impact de la température du traitement thermique et/ou de la différence de compositions entre les différents filtres. Il en résulte un rapport surface sur volume de la matrice qui pourrait ne pas être souhaitable pour un stockage ultérieur (i.e. grande surface d'échange) et ce point devra être amélioré. Parmi les différentes alternatives possibles, il pourrait être envisagé d'augmenter la température de traitement thermique ou encore la durée de palier appliquée, sous réserve de pouvoir identifier clairement les raisons des pertes de masse observées. Ainsi, l'étude de l'impact de ces paramètres expérimentaux devrait aller de pair avec une quantification de l'iode volatilisé afin de pouvoir se positionner sur l'acceptabilité ou non des paramètres choisis. Une autre alternative envisageable afin de diminuer la surface d'échange des matrices obtenues pourrait être de broyer les filtres chargés d'iode avant le traitement thermique. Cela permettrait de favoriser les contacts solide-solide et ainsi aider à la consolidation des matrices.

### 1.2.1) Caractérisation de la matrice AgI-AgPMo

Les caractérisations par MEB (Figure 5.6) et DRX (Figure 5.7) de la matrice AgI-AgPMo mettent en évidence, de façon similaire à la matrice AgI-AgP, des phases isolées (phases 1 et 3 de la Figure 5.6) enchâssées dans une phase englobante (phase 2 de la Figure 5.6). Ces phases isolées, indexées sur le diffractogramme de rayons X (Figure 5.7), ont été identifiées comme étant de l'argent métallique (phase 1) et des phosphates de calcium de composition  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (phase 3). La phase englobante (phase 2) comportant les éléments Ag, I, Mo, P et O est, quant à elle, assimilée à une phase vitreuse.



	Pourcentage atomique					
	Ag	I	Mo	P	Ca	O
Phase 2	33	9	9	3	-	46
Phase 3	-	-	-	18	18	64

Figure 5.6 : Images MEB (BSE) (a) x50, (b) x200, (c) 1500, analyses EDS et quantifications d'une section polie de la matrice AgI-AgPMo

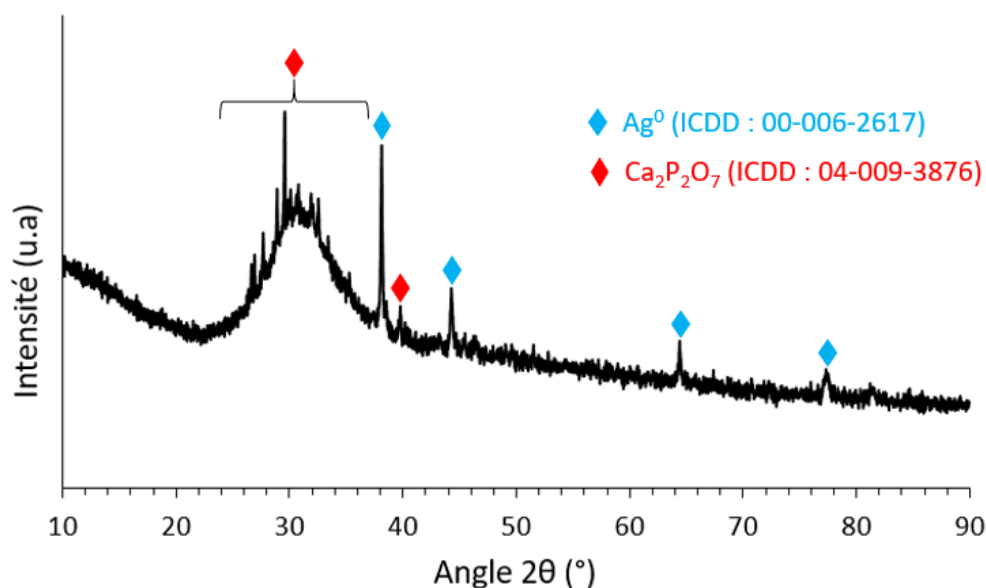


Figure 5.7 : Diffractogramme de rayons X de la matrice AgI-AgPMo

Contrairement à la matrice AgI-AgP (cf. Chapitre 5 – Partie 1.1.1)), aucune trace d'iodure d'argent n'a été mise en évidence dans ce cas ce qui indique que l'iode est uniquement incorporé au sein de la phase vitreuse. Cette composition de verre englobante est par ailleurs capable d'incorporer une plus grande teneur en AgI (Tableau 5.2) en comparaison de celui présent au sein de la matrice AgI-AgP (28,6 contre 23,3 %<sub>mol</sub> respectivement) ce qui pourrait être de nature à expliquer l'absence d'AgI résiduel.

	Composition des phases vitreuses (% <sub>mol</sub> )			
	AgI	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
AgI-AgP	23,3	61,7	15,0	-
AgI-AgPMo	28,6	38,1	4,8	28,6
AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub> [CHA18]	18,7	42,8	12,8	25,7

Tableau 5.2 : Composition des phases vitreuses englobantes des matrices AgI-AgP et AgI-AgPMo ainsi que du verre phosphomolybdique à l'iode visé [CHA18]

La matrice iodée visée après traitement thermique dans le cas des filtres Ca-AgPMo chargés d'iode est AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub> décrite dans les travaux de A. Chabauty [CHA18] et dont la composition est précisée dans le Tableau 5.2. On peut observer une faible teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la phase vitreuse de la matrice AgI-AgPMo par rapport à la matrice iodée visé (4,8 contre 12,8 %<sub>mol</sub> respectivement) qui est peut-être causée par la présence de Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cristallin, consommatrice de phosphore. Pour se rapprocher de la stœchiométrie cible, il pourrait être envisagé d'augmenter la teneur en phosphore au sein du précurseur initialement utilisé lors de la synthèse par voie alginate, ou alors de substituer le calcium par un autre cation divalent (e.g. Ba<sup>2+</sup>) pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas de la matrice AgI-AgP (cf. Chapitre 5 – Partie 1.1.2)). A l'inverse, la phase vitreuse obtenue possède une teneur en AgI plus importante par rapport à la matrice visée. La teneur en argent métallique au sein des filtres Ca-AgPMo pourrait par conséquent être réduite étant donné que la teneur en AgI au sein du verre est directement liée à celle-ci. Pour cela, la quantité d'alginate introduite lors de la synthèse des supports solides pourrait être diminuée ou les conditions de calcination des supports modifiées.

Il sera finalement retenu dans le cas de la matrice AgI-AgPMo qu'une seule phase iodée vitreuse a été obtenue (teneur en iode de 17,9 %<sub>mass</sub>) et qu'aucune trace d'iodure d'argent résiduel n'est observée. De plus, une perte de masse de seulement 1,8 % a été mesurée suite au traitement thermique à 600 °C. En revanche, bien que cohésive, la matrice obtenue n'est pas dense et présente par conséquent une grande surface d'échange.

### 1.2.2) Caractérisation de la matrice AgI-AgPMo-Nb

Dans le cas de la matrice AgI-AgPMo-Nb, les analyses par MEB (Figure 5.8) et DRX (Figure 5.9) révèlent la coexistence de trois phases dont  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (phase 3) qui est l'unique phase indexée sur le diffractogramme de rayons X. Etant donné que ce dernier met en évidence la présence d'une ou de plusieurs phases amorphes, il peut être avancé que la phase 1 identifiée par MEB comportant les éléments Ag, I, Mo, P et O et qui englobe les autres phases est une phase vitreuse iodée. En revanche, aucune trace de niobium n'a été identifiée au sein de cette phase. Il peut de fait être supposé que le niobium se trouve au sein de la phase 2 observée par MEB. Toutefois, en raison de sa faible taille (< 1 µm) incompatible avec des analyses quantitatives par EDS, des cartographies élémentaires ont été effectuées (Figure 5.10) afin de révéler ou non la présence de niobium.

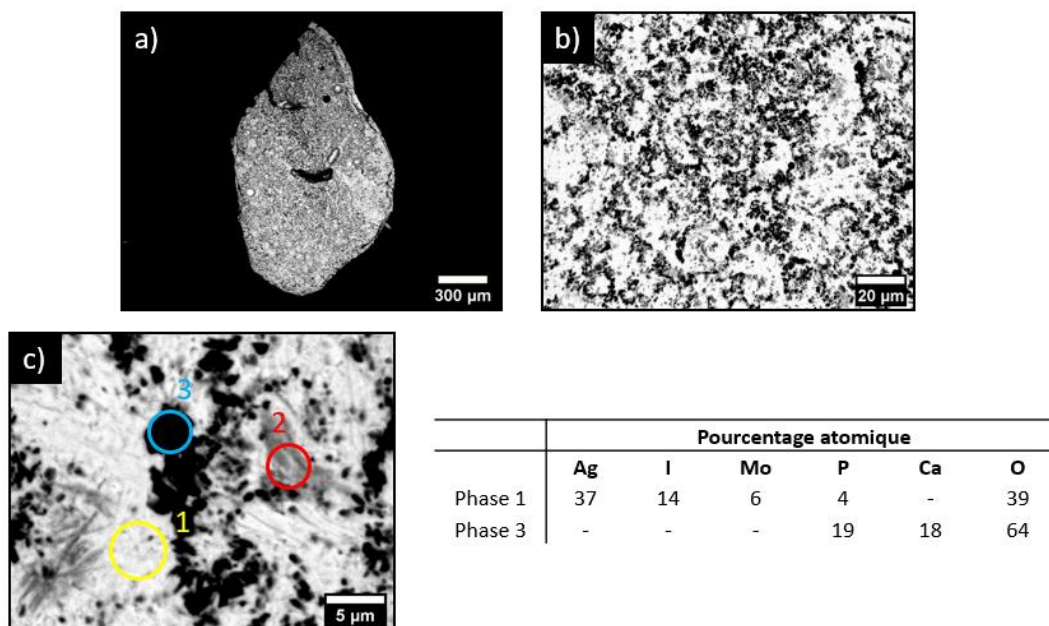


Figure 5.8 : Images MEB (BSE) (a) x50, (b) x800, (c) x3800 et quantifications d'une section polie de la matrice AgI-AgPMo-Nb

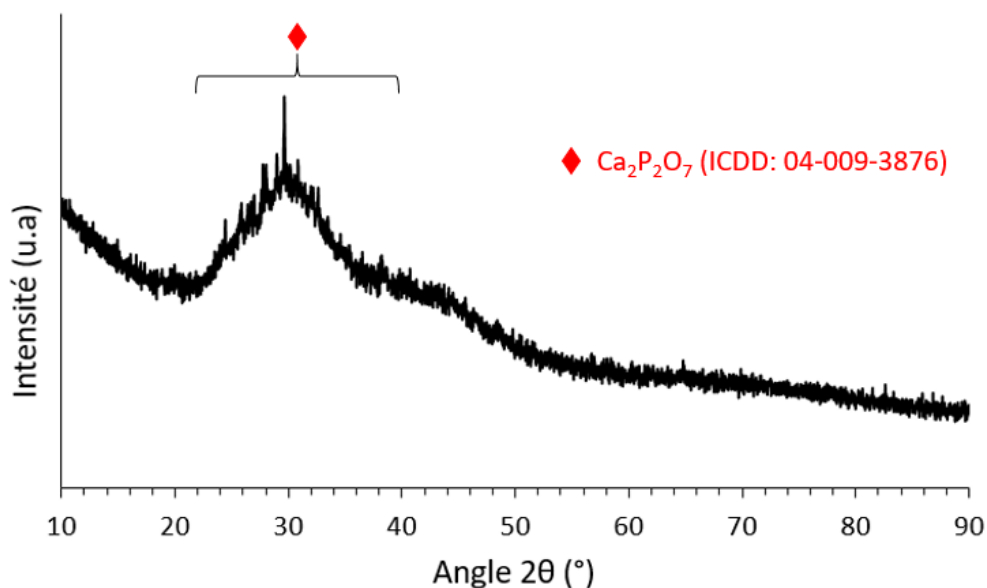


Figure 5.9 : Diffractogramme de rayons X de la matrice AgI-AgPMo-Nb

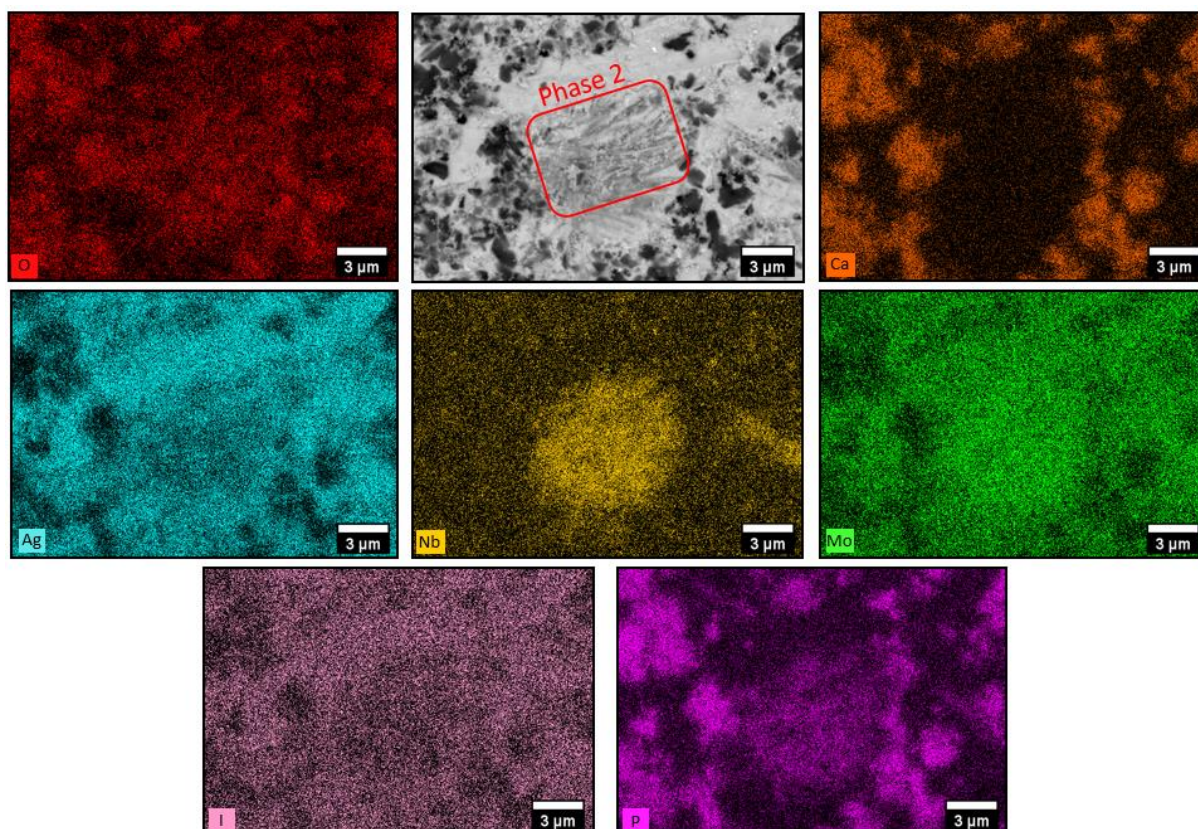


Figure 5.10 : Cartographie élémentaire d'une section polie de la matrice AgI-AgPMo-Nb

La phase 2, au centre des images, révèle une concentration importante de niobium. Le niobium est ainsi présent uniquement au sein de cette phase.

La matrice AgI-AgPMo-Nb contient donc une phase phosphomolybdique à l'iode sans niobium (composition en Tableau 5.3). Cependant, l'objectif du traitement thermique des filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode était d'obtenir une unique phase vitreuse incorporant l'iode et le niobium, similaire à celle obtenue dans les travaux de A. Chabauty [CHA18] (composition en Tableau 5.3). Cette exclusion du niobium de la phase vitreuse iodée peut s'expliquer par sa teneur en AgI particulièrement élevée

(41,8 %<sub>mol</sub>). Il a en effet été montré que pour des verres phosphatiques à l'iode, l'accroissement de la teneur en AgI était susceptible de provoquer l'exclusion des agents de réticulations [LEM13]. Un phénomène similaire pourrait être à l'œuvre dans le cas des verres phosphomolybdiques. Des ajustements de composition pourraient par conséquent être effectués afin d'aboutir à l'incorporation du niobium dans la phase vitreuse iodée formée. Pour cela, une diminution de la teneur en AgI semble essentielle c'est pourquoi, il pourrait être envisagé de réduire la quantité de sites actifs au sein des filtres Ca-AgPMo-Nb pour réduire la quantité d'iodure d'argent formé après capture d'iode. Une réduction de la teneur en alginate présent durant la synthèse des supports solides ainsi que les paramètres expérimentaux appliqués lors de leur calcination pourraient être modifiés.

	Composition des phases vitreuses (% <sub>mol</sub> )				
	AgI	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
AgI-AgPMo-Nb	41,8	34,3	6,0	17,9	-
AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [CHA18]	19,1	40,5	12,1	24,3	4,0

Tableau 5.3 : Composition de la phase vitreuse englobante de la matrice AgI-AgPMo-Nb ainsi que du verre phosphomolybdique à l'iode et au niobium visé [CHA18]

Avant l'étape de traitement thermique, les filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode contenaient de l'argent métallique résiduel (Figure 4.2) (au même titre que les filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo) or, la matrice AgI-AgPMo-Nb n'en contient plus (contrairement aux matrices AgI-AgP et AgI-AgPMo). Cela implique une réactivité de l'argent métallique lors de l'étape de traitement thermique. Par conséquent, l'hypothèse la plus probable est que l'argent métallique se soit oxydé pour ensuite s'incorporer dans l'une des phases constitutives de la matrice AgI-AgPMo-Nb. Le mécanisme d'oxydo-réduction mis en jeu reste toutefois non explicité à ce stade. En comparant au cas de la matrice AgI-AgPMo, qui contient encore de l'argent métallique, la principale différence est la présence du niobium. Un rôle de ce dernier pourrait ainsi être suspecté avec une réduction (e.g. +V → +III) qui entraînerait l'oxydation de l'argent métallique (e.g. 0 → +I). Cette réaction n'a cependant jamais été répertoriée dans la littérature. Notons également qu'une réactivité de l'argent métallique avec des vapeurs d'iode issues d'un début de volatilisation pourraient avoir contribué à la formation d'iodure d'argent puis à son incorporation au sein de la phase vitreuse englobante. Il est en effet courant de rajouter des particules d'argent métallique lors des traitements thermiques de certains filtres à iode pour se prémunir contre un risque de volatilisation de l'iode en formant de l'iodure d'argent [GAR11] [SAV11-b]. En supposant qu'une telle réactivité soit à l'œuvre pour la matrice AgI-AgPMo-Nb, ceci n'explique pas pour autant les différences observées avec les matrices AgI-AgP et AgI-AgPMo, sauf à invoquer une accessibilité différente des sites d'argent résiduels qui n'a pas été mise clairement en évidence lors des études microstructurales.

Ces caractérisations permettent finalement de démontrer que le traitement thermique à 600 °C des filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode permet d'obtenir une matrice multiphasique comportant une phase iodée vitreuse (teneur en iode de 25,1 %<sub>mass</sub>). Le niobium est, pour sa part, exclu du réseau vitreux de cette phase et ne contribue donc pas à sa réticulation. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la matrice vitreuse visée pour le conditionnement de l'iode en couche géologique profonde était AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cf. Chapitre 1 - Partie 4.2.6)). Par conséquent, les propriétés de durabilité chimique de la matrice AgI-AgPMo-Nb pourraient être différentes de celle de la matrice AgI-Ag<sub>5</sub>P<sub>1,5</sub>Mo<sub>1,5</sub>O<sub>10,75</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le niobium



ayant pour effet d'améliorer la tenue à l'altération d'une telle matrice [CHA18] et étant absent de la première alors qu'il est présent dans la seconde. Des essais d'altération sur la matrice AgI-AgPMo-Nb seraient par conséquent pertinents afin de répondre à cette interrogation. Enfin, malgré un traitement à 600 °C des filtres Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode, une perte de masse de 7,1 % attribuée par conservatisme à de l'iode volatilisé a été mesurée.

### 1.3. Conclusion

Cette partie a permis de présenter le traitement thermique des filtres phosphatiques chargés d'iode. Les premiers essais à 650 °C, réalisés sur les filtres Ca-AgP, ont conduit à la production d'une matrice multiphasique, composée de deux phases iodées : une phase vitreuse de phosphate d'argent à l'iode et de l'iodure d'argent. Deux phases supplémentaires ont été identifiées à savoir de l'argent métallique et  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . La présence d'iodure d'argent résiduel est directement liée à la composition de la phase vitreuse obtenue qui se situe vraisemblablement en dehors du domaine de vitrification homogène du diagramme ternaire AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 650 °C. Des ajustements de composition seraient ainsi nécessaires afin d'incorporer l'intégralité de l'iodure d'argent au sein de la phase vitreuse. La matrice obtenue présente par ailleurs un aspect partiellement fondu et une perte de masse de 5,1 % attribuée de façon pénalisante à de l'iode volatilisé a été mesurée suite à l'essai.

Pour les filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb, les traitements thermiques ont été réalisés à 600 °C afin de limiter la volatilisation éventuelle d'iode. Malgré cela, des pertes de masse de 1,8 et 7,1 % ont été respectivement mesurées. Aucune corrélation entre le taux de capture des filtres et les pertes de masse mesurées suite au traitement thermique n'a pu être mise en évidence. Les pertes de masse ne sont donc pas uniquement liées à la température du traitement mais également aux propriétés intrinsèques des filtres (composition, structure ...).

La matrice AgI-AgPMo est composée de trois phases :  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et un verre phosphomolybdique à l'iode. Dans ce cas, l'intégralité de l'iode est incorporée au sein d'une phase vitreuse. Il en va de même pour la matrice AgI-AgPMo-Nb avec trois phases identifiées :  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , une phase vitreuse iodée et une phase riche en niobium. Une modification de la composition de la matrice serait nécessaire afin de se rapprocher de la matrice  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  initialement visée [CHA18], notamment pour incorporer le niobium au sein de la phase vitreuse iodée. Pour cela, une diminution de la teneur en AgI pourrait être envisagée.

Ainsi, à partir des différents filtres phosphatiques chargés d'iode, il a été possible de démontrer que des matrices vitreuses iodées pouvaient être obtenues pour différentes compositions de filtres ce qui offre une large gamme de domaines vitreux accessibles. Ceci démontre le principe d'un chaînage direct entre le piégeage d'iode gazeux et l'élaboration d'une matrice de conditionnement vitreuse.

## II. Densification réactive par SPS des filtres plombeux chargés d'iode

Les essais de piégeage de  $\text{I}_{2(g)}$  à partir des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C ont montré la faculté de ces derniers à piéger l'iode efficacement (155 et 120 mg.g<sup>-1</sup> respectivement). Dans le premier cas, 70 % des sites actifs ont réagi avec l'iode contre 43 % dans le second cas. A partir des compositions données dans le Tableau 4.4 et en faisant abstraction des teneurs en matière carbonée résiduelle (qui restent inconnues), il est possible de calculer, pour 1 g de filtre, les teneurs massiques et par conséquent molaires en  $\text{PbI}_2$ , en

PbS n'ayant pas réagi avec l'iode et en PbVP. Cela permet de déterminer des rapports molaire PbVP/PbI<sub>2</sub> de 2,9 et 3,7 (rapports surestimés par rapport à la réalité en raison de la non prise en compte de la matière carbonée résiduelle présente) pour les filtres obtenus à 290 et 350 °C respectivement. Ces rapports sont importants à connaître avant la conversion de ces filtres par SPS étant donné qu'une teneur en iode trop importante pourrait provoquer des phénomènes de surpression (liés à une volatilisation de l'iodure de plomb au-dessus de 400 °C), engendrant l'endommagement des équipements. Afin d'éviter cela, l'iodure de plomb doit pouvoir réagir en intégralité avec le PbVP pour former l'iodoapatite c'est pourquoi, il est préférable de transformer les filtres dont le rapport PbVP/PbI<sub>2</sub> est supérieur à 3 (PbVP en excès par rapport à PbI<sub>2</sub>). Par conséquent, uniquement les filtres Pb-PbVP calcinés à 350 °C chargés d'iode ont été traités par SPS. Les essais présentés dans la première partie s'intéressent à différents précurseurs à base de PbVP, en l'absence d'iode, ceci afin d'aider à la compréhension des mécanismes de conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode qui seront présentés dans un second temps.

## 2.1. Etude du comportement des phases présentes au sein des filtres Pb-PbVP vis-à-vis du traitement par SPS

Avant d'effectuer la conversion en matrice de conditionnement des filtres Pb-PbVP chargés d'iode par SPS, une étude préliminaire a été réalisée sur plusieurs échantillons composés des phases constitutives des filtres. L'intérêt de cette étude est de comprendre le comportement des différentes phases présentes au sein des filtres vis-à-vis du traitement par SPS et faciliter la compréhension des mécanismes qui entreront en jeu lors de la conversion de ces derniers. Ces essais préliminaires ont été réalisés sur trois échantillons, sans iode, par complexification progressive de leurs compositions. Dans un premier temps, le comportement de la poudre de PbVP (surface spécifique de 8,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) employée pour l'élaboration des filtres a été étudié. La pastille obtenue à la suite de l'essai sera abrégée en PbVP-01. Le second échantillon étudié provient d'une synthèse par voie alginate où uniquement du PbVP a été introduit (absence de PbS). Il s'agit par conséquent de supports solides composés de PbVP et de résidus carbonés étant donné qu'ils ont été calcinés à 350 °C. La pastille PbVP-02 est obtenue à la suite de cet essai. Enfin, le troisième échantillon étudié correspond aux filtres Pb-PbVP qui contiennent du PbVP, des résidus carbonés et du PbS (introduit lors de la synthèse par voie alginate). Dans ce cas, la pastille PbVP-03 est obtenue. Les différents échantillons étudiés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Nomenclature	PbVP-01	PbVP-02	PbVP-03
Echantillon	Poudre de PbVP	Supports PbVP calcinés à 350 °C	Filtres PbVP + PbS calcinés à 350 °C

Tableau 5.4 : Liste des échantillons étudiés pour l'étude préliminaire par SPS

Lors du traitement par SPS, les échantillons sont d'abord compactés sous 70 MPa puis une pression de 40 MPa est appliquée avant que le cycle thermique ne débute. Ce dernier se compose d'une montée en température de 50 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 670 °C puis d'un palier de 5 min. Les courbes de retrait obtenues pour les trois échantillons sont présentées en Figure 5.11.

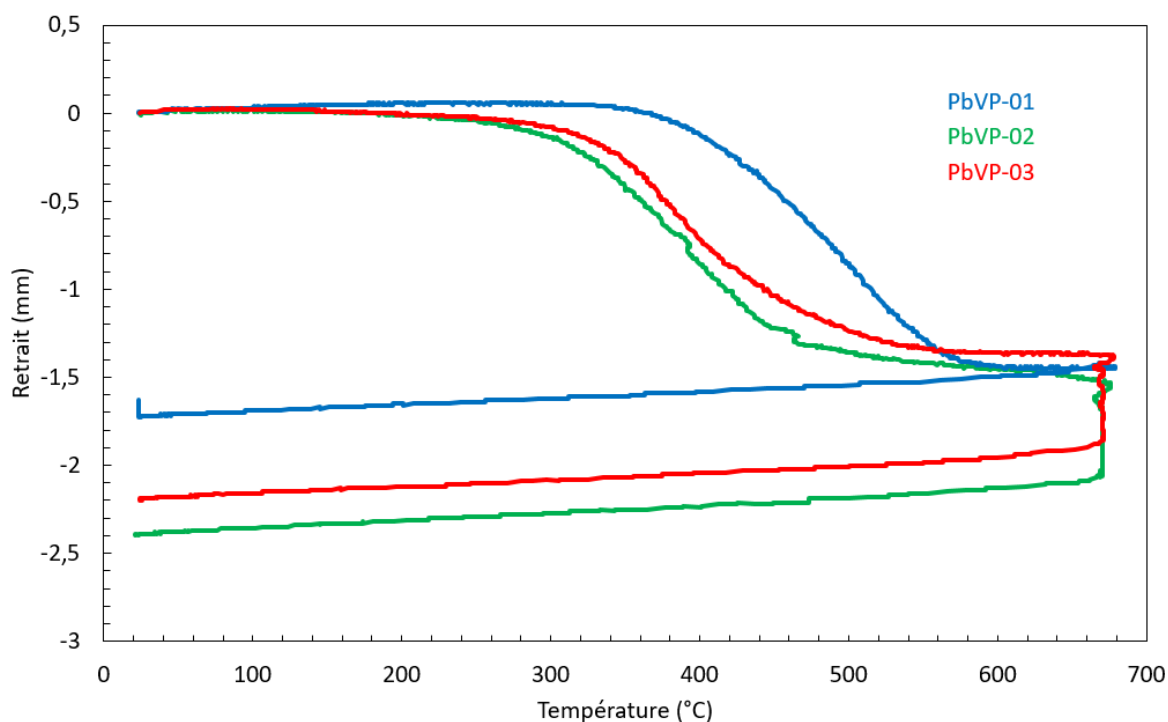


Figure 5.11 : Courbes de retrait des échantillons PbVP-01, PbVP-02 et PbVP-03

La courbe de retrait de l'échantillon PbVP-01 révèle la présence d'un retrait entre 370 et 600 °C. L'analyse par DRX de la pastille obtenue suite au traitement (Figure 5.12) indique la présence d'une unique phase de PbVP. Par conséquent, le retrait de 1,48 mm observé sur cette plage en température peut être intégralement attribué au frittage de cette phase (i.e. absence de réactivité chimique). Le comportement observé est relativement proche en termes de domaine de retrait par rapport à ce qui a été observé dans la littérature pour une poudre de PbVP dont les caractéristiques granulométriques sont proches de celle utilisée dans ces travaux [CAM09].

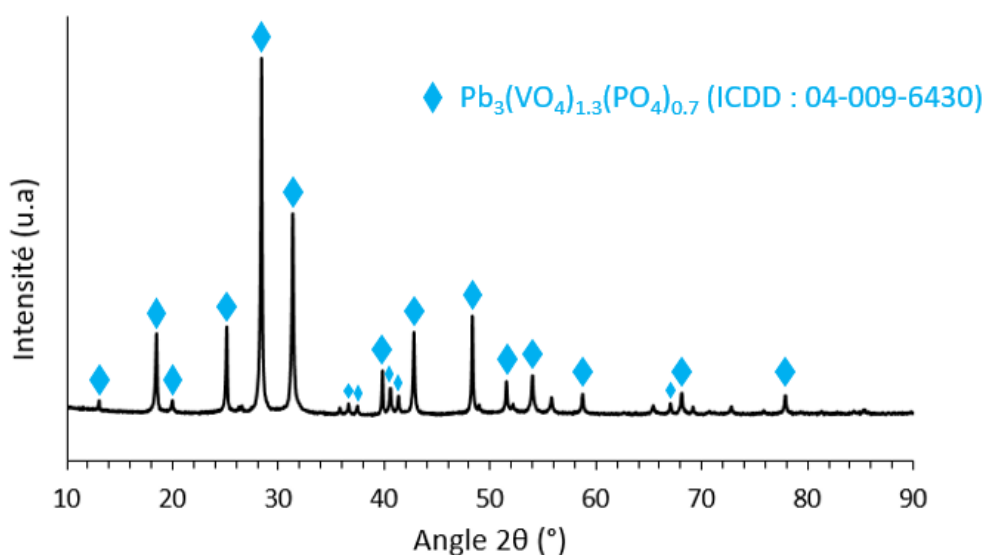


Figure 5.12 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon PbVP-01

Pour l'échantillon PbVP-02 qui contient des résidus carbonés (provenant de la calcination incomplète de l'alginate utilisée lors de la synthèse), une première phase de retrait peut être observée de 220 à 670 °C avec une cinétique plus importante entre 300 et 480 °C (Figure 5.11). Ce retrait, plus précoce que pour

la poudre de PbVP seule (PbVP-01) pourrait être liée aux différences de propriétés physico-chimiques initiales entre les deux échantillons. La première différence est directement due au PbVP lui-même étant donné que pour l'échantillon PbVP-01, la poudre de PbVP utilisée n'a pas été préalablement traitée à 350 °C (contrairement à l'échantillon PbVP-02 où les supports solides précurseurs ont été calcinés à 350 °C). Malgré tout, ce traitement thermique n'est pas de nature à induire une meilleure aptitude au frittage de la poudre de PbVP par rapport à une poudre non traitée. En effet, un prétraitement du PbVP à 350 °C aurait eu pour seule conséquence une sphéroïdisation des grains et un début de mûrissement d'Ostwald conduisant à l'élimination des populations de grains les plus petites. Or, ce sont ces phénomènes qui contribuent à un frittage (et donc un retrait) à plus basse température [BER05-a]. Par conséquent, la raison de ce retrait plus précoce est plus vraisemblablement due à l'influence des résidus carbonés. Ils pourraient dans ce cas se comporter comme une phase rhéofluidifiante<sup>17</sup> (comportement souvent décrit pour des macromolécules carbonées) et ainsi permettre un réarrangement du compact granulaire [BER05-b], provoquant un retrait à plus basse température en comparaison de l'échantillon PbVP-01. Un second retrait est également présent lors du palier à 670 °C contrairement à l'échantillon PbVP-01 où l'intégralité de la densification était terminée avant. Son origine reste mal comprise à ce stade.

Lors de l'extraction de la pastille PbVP-02, des billes de plomb métallique (de l'ordre du mm) ont été récupérées sur les outillages en graphite. Sa présence peut se justifier par l'environnement réducteur imposé à la fois par l'environnement de frittage (outillages en graphite) et par les résidus carbonés au sein du réactif (ces derniers étant en contact direct avec le PbVP et contenant des ions  $Pb^{2+}$  qui a été échangé avec les ions  $Na^+$ ). Le phénomène d'exsudation du plomb mis en évidence peut s'expliquer par l'état liquide de ce dernier au-dessus de 327 °C et l'élimination de la porosité au sein de l'échantillon. Ce phénomène contribue par ailleurs au retrait de l'échantillon PbVP-02 bien que la température exacte à partir de laquelle celui-ci se produit (en lien avec la formation du plomb métallique) reste inconnue.

Le diffractogramme de rayons X de la pastille PbVP-02 obtenue après traitement (Figure 5.13) met en évidence les phases suivantes :  $PbVP$ ,  $Pb^0$ ,  $PbO$  et  $PbV_6O_{11}$ .

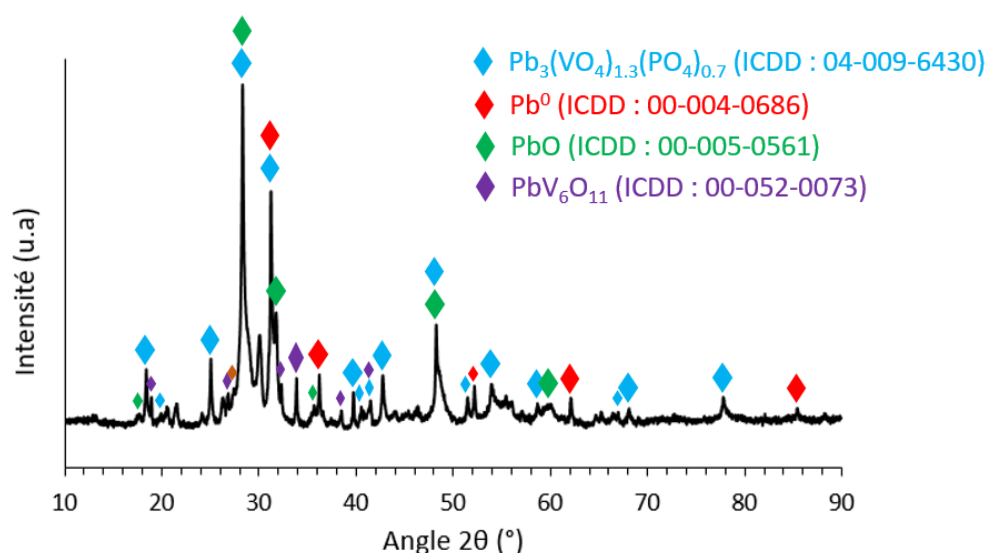


Figure 5.13 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon PbVP-02

<sup>17</sup> Composé dont la viscosité apparente diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente.

De même que pour le plomb métallique, la présence de la phase  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ , qui contient du vanadium aux degrés d'oxydation +IV et +III [MEN96], implique un phénomène de réduction étant donné que le vanadium du PbVP (qui est la seule source de vanadium) est initialement au degré d'oxydation +V. Là encore, les résidus carbonés pourraient être en cause lors de ce processus de réduction. Concernant  $\text{PbO}$ , celui-ci pourrait provenir de l'oxydation du plomb métallique suite à l'exposition de la pastille à l'air ou encore de réactions d'oxydo-réduction en lien avec la réduction du vanadium. Ces différentes réactions pourraient contribuer au retrait de l'échantillon PbVP-02, notamment pendant le palier à 670 °C. Pour clarifier la séquence d'apparition des réactions au cours de la rampe de chauffe, des essais dits de « SPS-stop » (arrêt du cycle SPS à des températures présélectionnées) permettant la caractérisation de pastilles obtenues à différentes températures de palier pourraient être réalisés. Cela met ainsi en évidence qu'en présence de résidus carbonés, une décomposition partielle du PbVP s'opère durant le traitement par SPS.

La courbe de retrait de l'échantillon PbVP-03 (Figure 5.11) est similaire à celle de l'échantillon PbVP-02 avec des retraits globalement plus faibles (1,86 mm au maximum contre 2,07 mm respectivement pour des masses initiales en réactifs identiques). Des billes de plomb millimétriques ont aussi été récupérées à la suite de l'essai. Les caractérisations par DRX de l'échantillon PbVP-03 (Figure 5.14) révèlent la présence de  $\text{Pb}^0$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{PbS}$ . Les mêmes raisons que celles évoquées pour l'échantillon PbVP-02 peuvent expliquer la présence des trois premières phases (en plus de l'intensification des conditions réductrices due à la présence de  $\text{PbS}$ ). Le diffractogramme de rayons X ne permet cependant pas d'identifier la phase de PbVP ce qui implique que celle-ci a plus fortement réagi lors du traitement. Cette différence de réactivité de PbVP-03 par rapport à l'échantillon PbVP-02 reste mal comprise à ce stade. Ici aussi, des essais de « SPS-stop » pourraient s'avérer utiles afin de mieux comprendre cette réactivité.

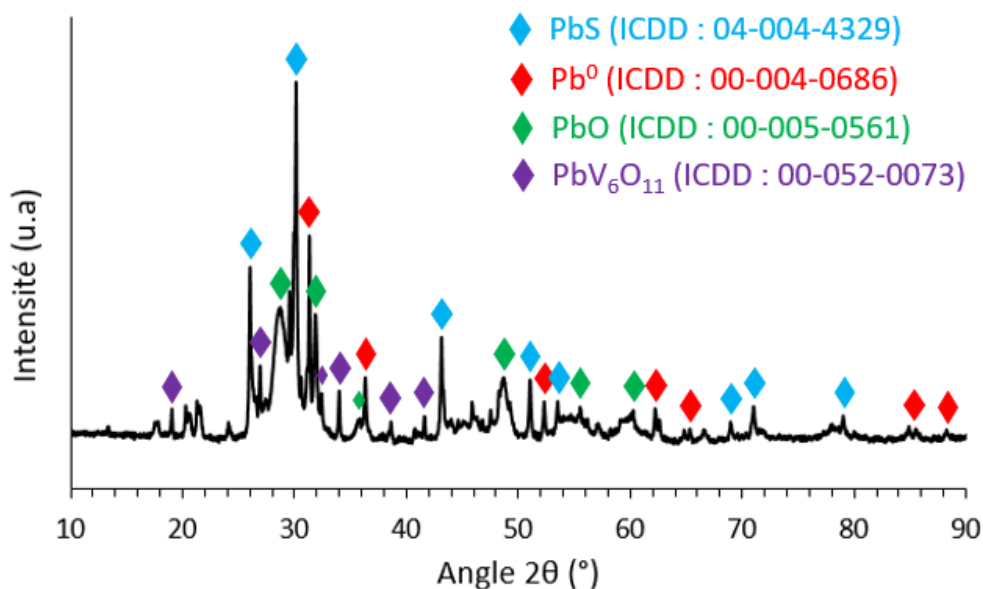


Figure 5.14 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon PbVP-03

Les traitements par SPS appliqués à différents précurseurs contenant du PbVP révèlent une réactivité importante de ce dernier en présence de résidus carbonés pour former  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  ainsi que potentiellement  $\text{Pb}^0$  et  $\text{PbO}$ , ces derniers pouvant aussi être formés par réactivité du plomb présent dans les produits de dégradation des molécules d'alginate. Ces résidus carbonés se comportent aussi comme une phase rhéofluidifiante permettant d'initier les retraits à de plus faibles températures. Par ailleurs, la réactivité du

PbVP croît en présence de PbS bien que les raisons à ce phénomène restent à éclaircir. Cette réactivité devra être prise en compte pour assurer une conversion des filtres en iodoapatite avant la décomposition du PbVP, l'iodoapatite étant formée à partir de ce dernier et de  $PbI_2$ .

## 2.2. Conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode

Cette partie s'intéresse à la conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode en iodoapatite par SPS. Contrairement à la partie précédente où les essais ont été réalisés à  $670\text{ }^\circ\text{C}$ , une température maximale de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  est ici appliquée afin d'éviter d'une part la décomposition de l'iodoapatite que l'on cherche à former et le relargage subséquent d'iode [GAL10] et, d'autre part, afin de limiter la réactivité éventuelle du PbVP par réduction (formation de  $PbV_6O_{11}$ ).

### 2.2.1) Caractérisation de la pastille obtenue après traitement par SPS

Les filtres Pb-PbVP chargés d'iode ont d'abord été compactés sous  $70\text{ MPa}$  à froid puis sous  $40\text{ MPa}$  lors de l'application du cycle en température à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (rampe de  $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Un palier de  $5\text{ min}$  a été appliqué une fois la température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  atteinte. La pastille nommée  $PbI_2\text{-01}$  obtenue suite à l'essai est présentée en Figure 5.15 .

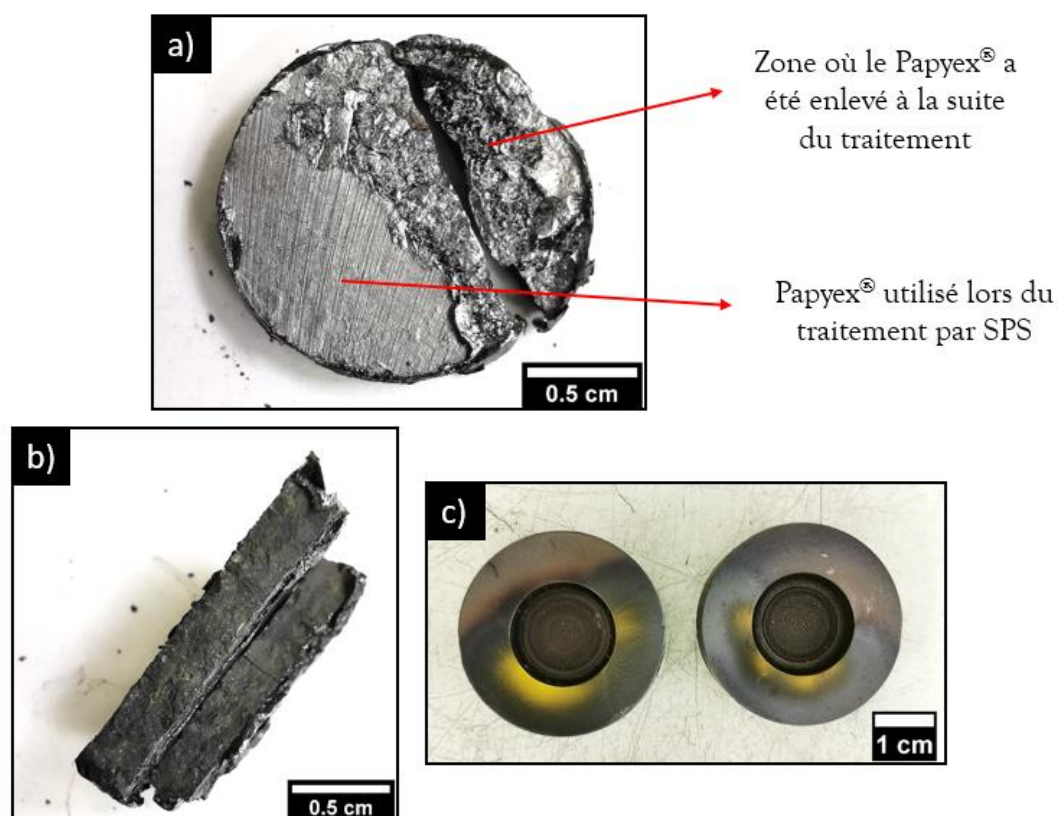


Figure 5.15 : Echantillon  $PbI_2\text{-01}$  (a) vue de face et (b) vue sur la tranche ainsi que (c) les supports en graphite utilisés lors de l'essai

L'examen visuel de la pastille met en évidence un matériau dense, présentant très peu de fractures et dépourvu de porosités macroscopiques. A partir de sa densité théorique mesurée par pycnométrie à hélium ( $6,43 \pm 0,05$ ) et de sa densité hydrostatique mesurée par la méthode d'Archimède ( $6,18 \pm 0,02$ ), un taux de densification de  $96,2 \pm 1,0\%$  a été calculé, ce qui confirme sa densification et son absence de

porosité ouverte. Il est possible d'observer sur la tranche (Figure 5.15-b) des zones de couleurs différentes, principalement noires et vertes/jaunes, pouvant potentiellement révéler la présence de plusieurs phases. Les supports en graphite, initialement noirs, sont devenus partiellement jaunes en surface (Figure 5.15-c) suite au traitement. Ce changement de couleur a été attribué à un dépôt d'iode s'étant volatilisé durant l'essai. Des caractérisations par MEB (Figure 5.16) et DRX (Figure 5.17) de la pastille obtenue ont été réalisées afin de savoir s'il a été possible de former une iodoapatite et si du  $PbI_2$  résiduel est toujours présent suite au traitement.

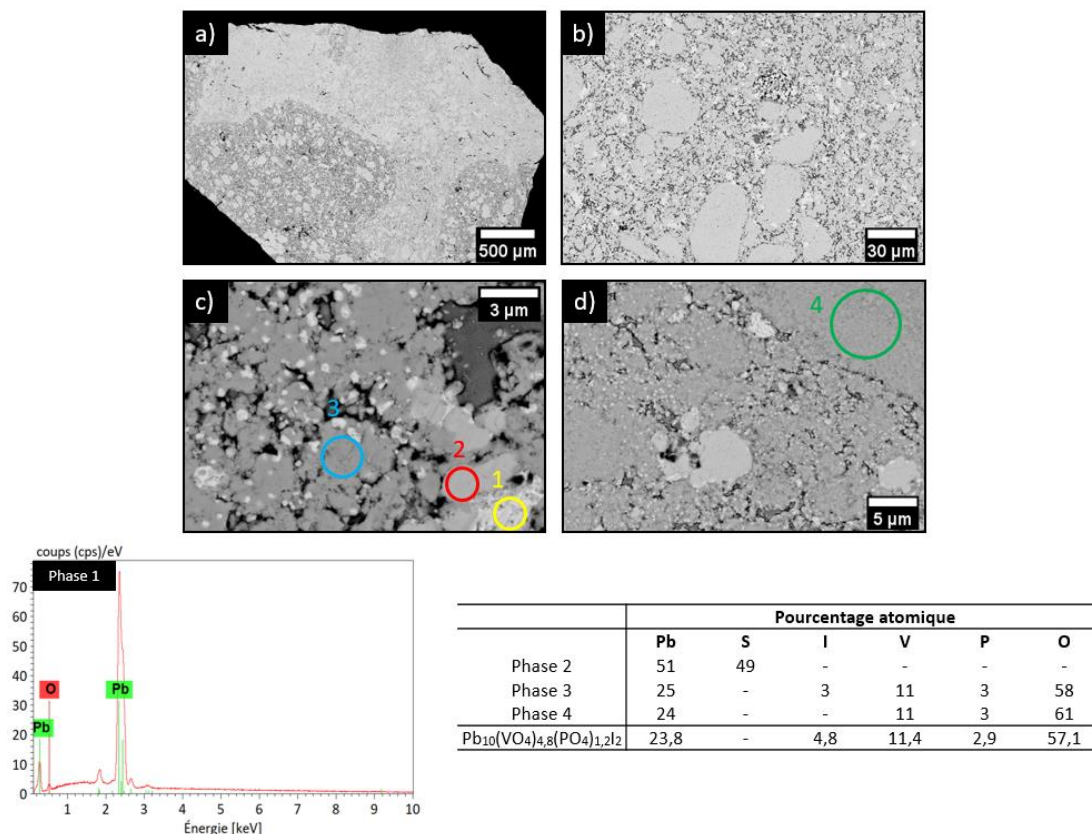


Figure 5.16 : Images MEB (BSE) (a) x34, (b) x500, (c) x6000 et (d) x3000 et analyses EDS d'une section polie de l'échantillon  $PbI_2$ -01. Le pourcentage atomique des différents éléments constitutifs de la matrice d'iodoapatite est aussi indiqué.

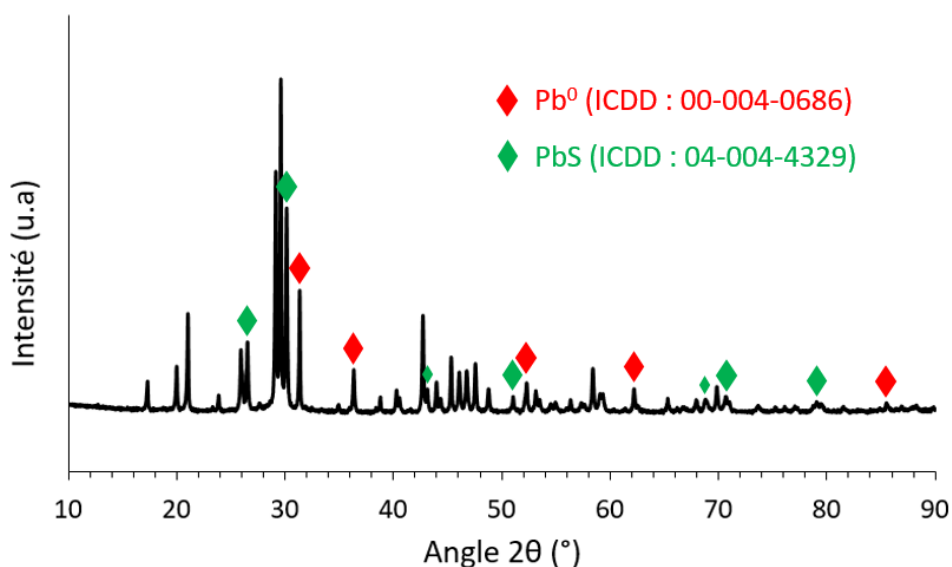
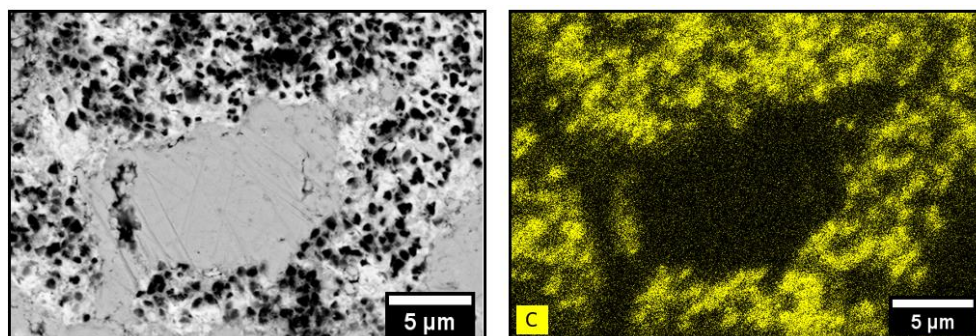


Figure 5.17 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon  $PbI_2-01$ 

Ces caractérisations mettent en évidence la présence de quatre phases dont du plomb métallique (phase 1) et du  $PbS$  (phase 2). Ce plomb métallique pourrait provenir de la réduction du plomb présent au sein des résidus carbonés, ou encore du plomb présent au sein du  $PbVP$ , voire du  $PbI_2$ . Aucune bille de plomb n'a toutefois été récupérée sur les outillages en graphite à la suite du traitement contrairement aux échantillons  $PbVP-02$  et  $PbVP-03$  (cf. Chapitre 5 – Partie 2.1), ce qui révèle l'absence de phénomène d'exsudation. Les analyses MEB indiquent par ailleurs la présence d'un phosphovanadate de plomb qui pourrait correspondre à des résidus de  $PbVP$  (phase 4), phase qui n'est toutefois pas indexée sur le diffractogramme de rayons X. Cela pourrait s'expliquer par sa faible teneur au sein de l'échantillon. Enfin, la phase 3 a une composition chimique proche de la matrice d'iodoapatite visée ( $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ ) bien qu'elle semble contenir une teneur en iode plus faible qu'attendue. Une tentative d'indexation de la phase  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$  sur le diffractogramme de rayons X (Figure 5.17) s'est avérée non concluante. Toutefois, les phases d'apatites de composition  $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$  et  $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$  ont des profils très similaires à ceux des pics restant non indexés, en présentant néanmoins de légers décalages en  $2\theta$ . Ces phases étant de groupe d'espace  $P6_3/m$ , tout comme l'iodoapatite  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$  visée [AUD95], il peut être supposé que les pics non indexés correspondent à une apatite qui, au vu des proportions surfaciques occupées sur les micrographies, a été associée à la phase 3 identifiée par MEB. Celle-ci contenant de l'iode pourrait ainsi s'agir d'une iodoapatite. L'identification plus poussée de cette dernière sera détaillée dans la partie suivante (cf. Chapitre 5 – Partie 2.2.2)).

Des résidus carbonés sont toujours présents au sein de l'échantillon  $PbI_2-01$  (Figure 5.18) et aucune phase contenant du vanadium à des degrés d'oxydation autre que +V n'a été mise en évidence contrairement à  $PbVP-02$  et  $PbVP-03$  où  $PbV_6O_{11}$  (V aux degrés d'oxydation +IV et +III) avait été identifié. La diminution de la température de traitement de 670 à 500 °C pourrait être à l'origine de l'absence d'une réduction délétère du  $PbVP$ .

Figure 5.18 : Image MEB (BSE)  $\times 4000$  et analyse cartographique élémentaire d'une section polie de l'échantillon  $PbI_2-01$ 

La courbe de retrait de l'échantillon  $PbI_2-01$  est présentée en Figure 5.19. Un premier retrait de 1,16 mm peut être observé entre 140 et 360 °C, avec une accélération entre 240 et 360 °C. Un léger retrait est ensuite présent entre 440 et 500 °C. Enfin, une dernière phase de retrait s'opère lors du palier à 500 °C.



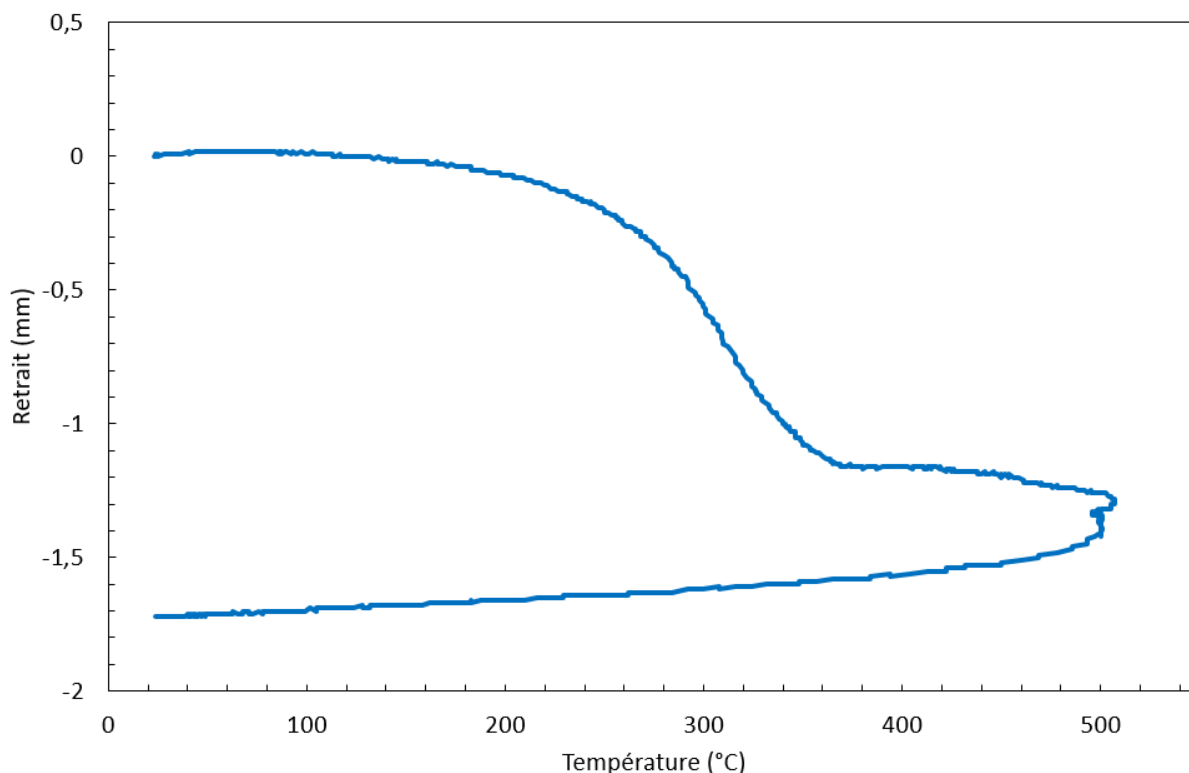


Figure 5.19 : Courbe de retrait de l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01

D'après des travaux antérieurs, une pastille composée d'un mélange de poudre de PbVP et de PbI<sub>2</sub> en proportion stœchiométrique (rapport molaire de 3 pour 1 respectivement) se transforme en iodoapatite par SPS à partir de 300 °C (pour les mêmes conditions de traitement par SPS que ces travaux) [GAL10]. C'est par conséquent lors du retrait de 140 à 360 °C que pourrait débuter la formation de l'iodoapatite (sous réserve d'une réactivité identique compte tenu de la différence de composition existant avec notre étude). Une température de palier de 400 °C serait alors suffisante pour assurer une conversion complète en iodoapatite. L'intégralité de ce retrait n'est toutefois pas liée à la formation de celle-ci. En effet, à partir des masses molaires et des densités du PbVP, de PbI<sub>2</sub> et de l'iodoapatite visée, (densités respectives de 7,302, 6,099 et 7,117 [GAL10]), Le Gallet et al. avaient calculé une contraction de volume de 1,806 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> suite à la formation de l'iodoapatite. Pour une pastille de 15 mm de diamètre et en supposant que celle-ci soit entièrement composée de PbVP et de PbI<sub>2</sub> en proportions stœchiométriques (et pour une masse de 2,6 g), un retrait inférieur à 0,01 mm peut être attendu (ce retrait serait du même ordre de grandeur dans notre cas). Ce retrait pourrait par ailleurs être surestimé dans le cas de l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 étant donné que des résidus carbonés sont présents. Cette valeur est ainsi bien trop faible pour justifier l'intégralité du retrait observé jusqu'à 360 °C. La formation de l'iodoapatite ne contribue finalement que très peu au retrait de la pastille contrairement à son frittage [GAL10]. Concernant les autres retraits, il n'est pas possible d'identifier clairement leurs causes à partir des informations recueillies ici. Des essais de « SPS-stop » seraient nécessaires afin de comprendre plus précisément leur origine.

Finalement, le traitement par SPS à 500 °C sous 40 MPa des filtres plombés chargés d'iode permet d'obtenir une pastille dense (96,2 ± 1,0 %), incorporant l'iode dans sa structure par formation d'une iodoapatite et sans iodure de plomb résiduel.

### 2.2.2) Détermination de la composition de la phase d'iodoapatite obtenue

Dans la partie précédente, il a été montré que l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 pouvait contenir une phase d'iodoapatite sous-stœchiométrique en iode par rapport à celle théoriquement visée Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>2</sub> sans pour autant le confirmer. La normalisation des résultats de quantification par EDS (Figure 5.16) amènerait à une écriture formelle Pb<sub>10,7</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>I<sub>1,3</sub>O<sub>0,9</sub>. Cette normalisation consiste à fixer la somme V+P à 6 car il n'a jamais été observé de lacunes sur les sites cristallographiques associés quelle que soit la composition de l'apatite. Il est par ailleurs à noter qu'une sous-stœchiométrie en iode peut exister « par principe » car des travaux antérieurs ont démontré qu'il n'était pas possible d'introduire rigoureusement deux ions iodure au sein de la maille d'une iodoapatite (maille hexagonale de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m) en raison du volume élevé de ces ions [AUD95]. Toutefois, la sous-stœchiométrie observée ici semble plus importante que celle décrite dans la littérature. Elle pourrait s'expliquer à la fois par un fort déficit initial en PbI<sub>2</sub> par rapport à la stœchiométrie théorique (rapport molaire PbVP/PbI<sub>2</sub> de 4,4 au lieu de 3) et/ou par une légère volatilisation de PbI<sub>2</sub>. D'autre part, la présence d'une sur-stœchiométrie en plomb peut être observée. Toutefois, les apatites présentent généralement des lacunes en cations divalents (Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>...) et en anions monovalents (I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>...) [AUD06] et les cas de sur-stœchiométrie de ces ions sont rares [BON88]. Il en résulte un excédent d'oxygène, nécessaire pour respecter l'électronéutralité de la structure. Cet oxygène occupe alors les sites laissés vacants par l'iode. Par convention d'écriture, l'oxygène a été considéré sous forme O<sup>2-</sup>. Si on omet la sur-stœchiométrie en plomb (qui pourrait aussi bien trouver son origine dans la précision des analyses EDS), l'écriture de la composition de l'iodoapatite se traduirait par Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>I<sub>1,3</sub>O<sub>0,3</sub> (ce qui peut aussi s'écrire Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>I<sub>1,3</sub>(OH)<sub>0,6</sub> si on raisonne en termes de groupements hydroxyle au lieu de groupements oxyde).

La caractérisation par DRX de l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 (Figure 5.17) ne permet pas d'indexer la phase d'iodoapatite obtenue en raison de l'absence d'une phase de composition rigoureusement identique au sein de la base de données utilisée. Afin d'y remédier, un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme de rayons X à partir de modèles cristallographiques et de comparer le diffractogramme simulé avec celui obtenu expérimentalement. Cela permet in-fine de pouvoir extraire diverses informations sur les phases présentes au sein d'un échantillon comme leurs paramètres de maille. La méthode d'affinement employée ainsi que les paramètres de départ et ceux obtenus suite à l'affinement sont indiqués en Annexe 12. Les résultats de l'affinement sont présentés en Figure 5.20.

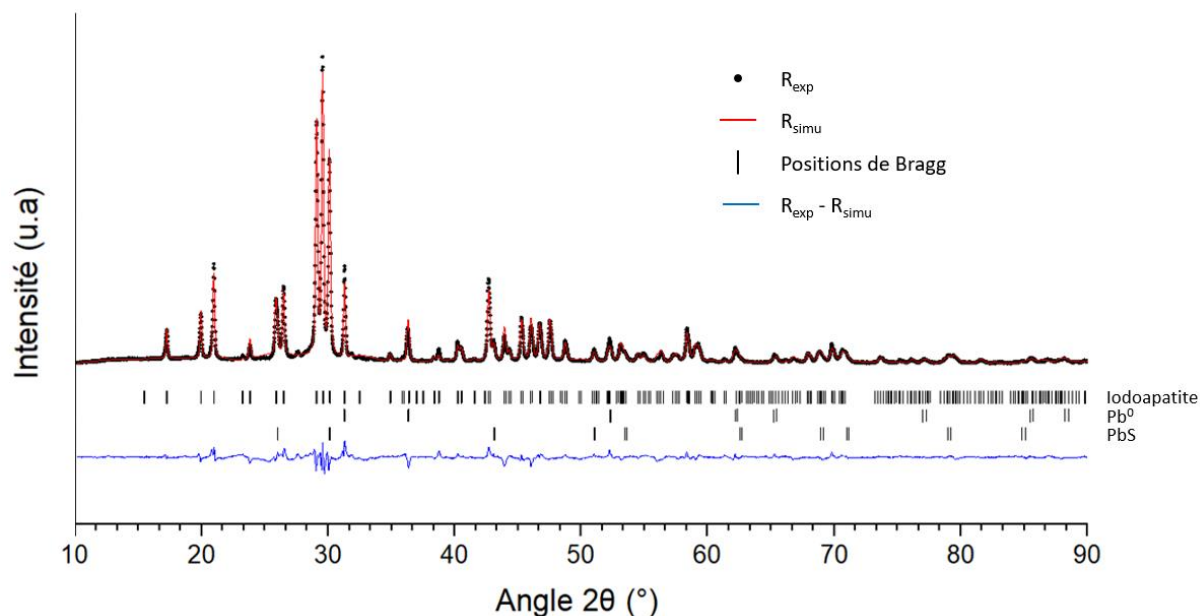


Figure 5.20 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon  $PbI_2-01$  expérimental ( $R_{exp}$ ) et simulé ( $R_{simu}$ ). Les positions de Bragg des différentes phases ainsi que les différences d'intensités entre  $R_{exp}$  et  $R_{simu}$  sont aussi présentées.

En comparant le diffractogramme de rayons X expérimental avec celui simulé, une bonne superposition est observée ce qui implique bien la présence d'une phase d'iodoapatite au sein de l'échantillon  $PbI_2-01$ . Les paramètres de maille de cette dernière extraites à partir de cette simulation, comparés à ceux d'autres apatites issus de la littérature, sont référencés en Tableau 5.5.

Phase cristalline	a (Å)	c (Å)
Iodoapatite de l'échantillon $PbI_2-01$	10,283	7,468
$Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ [AUD95]	10,372	7,471
$Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}(OH)_2$ [AUD95]	10,113	7,463

Tableau 5.5 : Paramètres de maille de l'iodoapatite de l'échantillon  $PbI_2-01$  ainsi que de  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$  et  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}(OH)_2$  [AUD95]

A partir de ces données, il est mis en évidence des différences notables du paramètre  $a$  entre les différentes apatites contrairement au paramètre  $c$  qui varie peu. Des travaux antérieurs avaient en effet démontré que la substitution des groupements  $OH^-$  par des groupements  $I^-$  avait pour conséquence une augmentation du paramètre  $a$  et un impact négligeable sur  $c$  [AUD95]. Etant donné que l'iodoapatite de l'échantillon  $PbI_2-01$  présente un paramètre  $a$  situés entre ceux de  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$  et  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}(OH)_2$ , il est possible de confirmer qu'elle présente bien une sous-stœchiométrie en iode. Une substitution complète des groupements  $OH^-$  par  $I^-$  induit une augmentation du paramètre  $a$  de 0,259 Å. Dans le cas de l'iodoapatite de l'échantillon  $PbI_2-01$ , une augmentation de 0,170 Å peut être calculée ce qui représente un taux de substitution à hauteur de 66 %, soit un composé d'écriture formelle  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_{1,3}(OH)_{0,7}$  qui est proche de celui déduit des analyses MEB (phase 3 de la Figure 5.16) :  $Pb_{10}(VO_4)_{4,7}(PO_4)_{1,3}I_{1,3}(OH)_{0,6}$ . Ainsi, les résultats de l'affinement permettent de confirmer la présence d'une iodoapatite sous-stœchiométrique en iode au sein de l'échantillon  $PbI_2-01$ .

### 2.2.3) Influence de la pression sur la conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode

Les résultats précédents ont démontré que l'iodoapatite peut être formée par SPS à 500 °C à partir de filtres plombés chargés d'iode. Toutefois, une volatilisation d'iode accompagne sa formation, comme en témoignent les dépôts jaunes sur les supports en graphite (Figure 5.15-c). Plusieurs paramètres pourraient être modifiés afin de limiter cette volatilisation en fonction de son origine. Ainsi, d'après la littérature et pour les mêmes conditions expérimentales, la formation de l'iodoapatite débute dès 300 °C [GAL10] mais un début de décomposition peut apparaître dès 500 °C [AUD95] c'est pourquoi, un traitement thermique des filtres plombés chargés d'iode à 400 °C pourrait être envisagé. D'autre part, la pression peut également avoir un rôle en limitant le processus de décomposition de l'iodoapatite (provoquée par la volatilisation d'iode) c'est pourquoi, un essai de conversion des filtres sous 70 MPa (contre 40 MPa pour l'essai précédent) a été réalisé en conservant la température de palier de 500 °C. L'échantillon obtenu suite à cet essai est nommé  $PbI_2-02$ . Les supports en graphite récupérés après l'essai ainsi que la courbe de retrait de l'échantillon  $PbI_2-02$  (représentée avec celle de l'échantillon  $PbI_2-01$  qui a été traité sous 40 MPa) sont présentés en Figure 5.21.

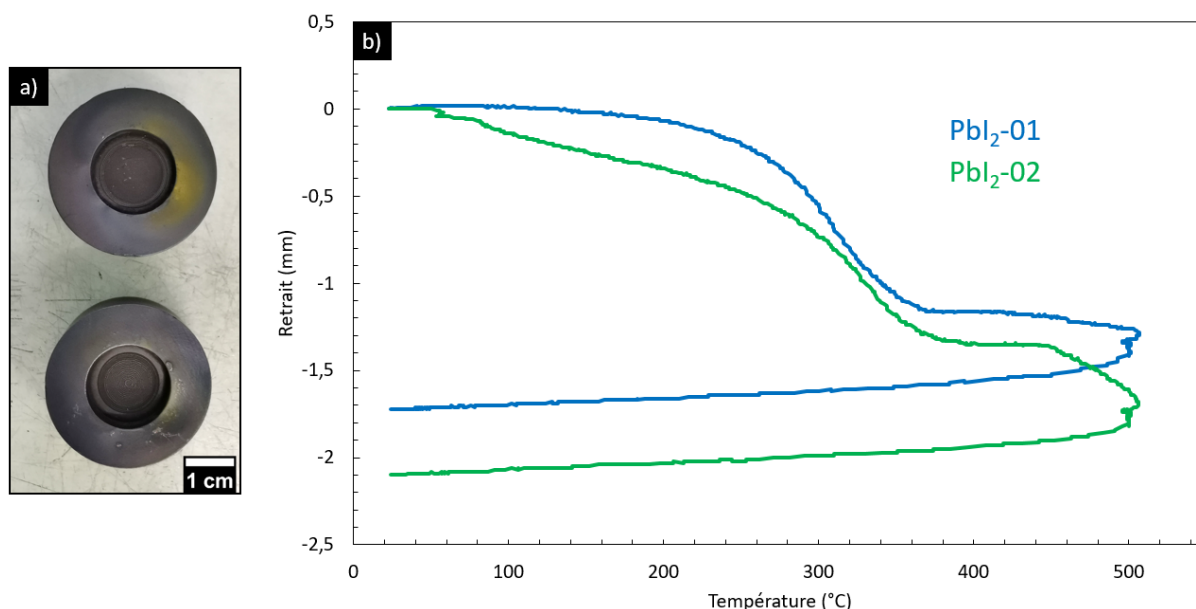


Figure 5.21 : (a) Supports en graphite récupérés suite à l'essai de l'échantillon  $PbI_2-02$  et (b) courbes de retrait des échantillons  $PbI_2-01$  et  $PbI_2-02$

Des traces jaunes sont visibles sur les supports en graphite, ce qui indique que de l'iode s'est volatilisé durant le traitement par SPS. Toutefois, d'un point de vue qualitatif et en comparaison de l'essai de l'échantillon  $PbI_2-01$  (Figure 5.15-c), ces traces recouvrent moins de surface et leur couleur est moins vive. Ainsi, la volatilisation de l'iode pourrait donc être moindre. Un retrait majoritaire s'étalant de 60 à 380 °C, avec une accélération à 280 °C peut être observé sur la courbe de l'échantillon  $PbI_2-02$ . Un second retrait a lieu de 450 °C jusqu'à la fin du palier en température à 500 °C. L'augmentation de la pression appliquée lors du traitement provoque ainsi des retraits à des températures plus basses en comparaison à l'échantillon  $PbI_2-01$ . De nombreuses raisons peuvent expliquer ces différences de retrait comme par exemple des réactions chimiques ou des phénomènes de frittage débutant à des températures plus basses en raison de la pression plus élevée. Un retrait total de 1,85 mm peut être mesuré pour l'échantillon  $PbI_2-02$ , contre 1,45 mm pour  $PbI_2-01$ . A partir de sa densité théorique obtenue par pycnométrie à hélium et de sa densité hydrostatique ( $6,18 \pm 0,01$  et  $6,06 \pm 0,06$  respectivement), un taux de densification de

98,1 ± 1,2 % est calculé pour l'échantillon PbI<sub>2</sub>-02, contre 96,2 ± 1,0 % pour l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01. En prenant en considération les incertitudes de mesure, des taux de densification du même ordre sont obtenus dans les deux cas, démontrant un faible impact de l'augmentation de la pression sur le taux de densification. Les caractérisations MEB et DRX de la pastille PbI<sub>2</sub>-02 (Annexe 13) mettent en évidence les mêmes phases que celles identifiées pour l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01, à savoir Pb<sup>0</sup>, PbS, PbVP et une iodoapatite. En normalisant les teneurs atomiques de l'iodoapatite pour fixer la somme V+P à 6, il est possible d'établir la formule chimique Pb<sub>11</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>1,2</sub>O<sub>1,4</sub>. A partir du même raisonnement que celui effectué pour l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 (cf. Chapitre 5 - Partie 2.2.2)), cette formule peut être réécrite en Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>1,2</sub>O<sub>0,4</sub> ou Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>1,2</sub>(OH)<sub>0,8</sub>.

Finalement, ces résultats démontrent que malgré une conversion par SPS des filtres Pb-PbVP chargés d'iode sous 70 MPa, de l'iode continue de se volatiliser en raison des dépôts observés sur les supports en graphite récupérés à la suite de l'essai et ce, en dépit d'une pression plus élevée que pour l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01. Les proportions volatilisées semblent toutefois plus faibles ce qui tend à confirmer le rôle positif joué par la pression pour limiter la tendance à la volatilisation au cours de ce frittage réactif par SPS. Des matrices de compositions similaires sont par ailleurs obtenues dans les deux cas. L'augmentation de la pression appliquée lors de la conversion des filtres Pb-PbVP chargés d'iode par SPS à 500 °C a aussi peu d'impact sur le taux de densification obtenu dans la gamme considérée.

### 2.3. Conclusion

Cette partie était consacrée à l'étude de la conversion par SPS à 500 °C des filtres Pb-PbVP calcinés à 350 °C et chargés d'iode. Qu'une pression de 40 ou 70 MPa soit appliquée lors des traitements (échantillons PbI<sub>2</sub>-01 et PbI<sub>2</sub>-02 respectivement), des pastilles denses, multiphasiques, composées de Pb<sup>0</sup>, PbS, PbVP et d'une iodoapatite sous-stœchiométrique en iode ont été obtenues. Le plomb métallique est vraisemblablement généré à partir des résidus carbonés présents au sein des filtres en raison de l'environnement réducteur imposé par les conditions de frittage par SPS et de la nature de ces résidus elle-même. La présence de PbS peut également être de nature à accroître le phénomène. Dans le cas d'un traitement à une pression de 40 MPa (échantillon PbI<sub>2</sub>-01), une iodoapatite de composition Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>I<sub>1,3</sub>(OH)<sub>0,6</sub> a été identifiée. Ses paramètres de maille ont par ailleurs été calculés par affinement par la méthode de Rietveld et confirment la présence d'une sous-stœchiométrie en iode. Une iodoapatite similaire a été obtenue dans le cas où un traitement de 70 MPa a été appliqué (échantillon PbI<sub>2</sub>-02).

Suite aux essais de frittage réactif par SPS, des dépôts jaunes attribués à de l'iode volatilisé ont été mis en évidence sur les supports en graphite. Qualitativement, ces dépôts sont présents en plus faible quantité lorsqu'une pression de 70 MPa est appliquée. Par conséquent, une densification des filtres Pb-PbVP chargés d'iode à une pression plus élevée permettrait potentiellement de diminuer la teneur en iode volatilisé durant le traitement. Des retraits s'effectuant à des températures globalement plus basses ont par ailleurs été observés lorsque la pression augmente. Cela implique que les réactions chimiques et/ou les phénomènes de frittage ayant lieu durant les cycles thermiques correspondant débutent à de plus faibles températures lorsque la pression appliquée augmente. Enfin, des taux de densification d'environ 97 % ont été obtenus indépendamment de la pression appliquée, ce qui est caractéristique d'une porosité fermée. Malgré la présence de traces d'iode volatilisé, ces résultats démontrent la possibilité de transformer directement les filtres plombés chargés d'iode en matrice de conditionnement de type iodoapatite. Afin

de limiter davantage la volatilisation d'iode, il peut être envisagé de convertir par SPS les filtres Pb-PbVP chargés d'iode à 400 °C au lieu de 500 °C sous réserve que la diminution de la température de palier conduise toujours à la formation d'une unique phase iodée d'iodoapatite (i.e. absence d'iodure de plomb résiduel) et que le taux de densification obtenu corresponde toujours à une porosité fermée (i.e. taux de densification supérieur à 92 %).

### III. Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif l'étude de la conversion directe des filtres phosphatiques chargés d'iode en matrice vitreuse ainsi que des filtres plombés en matrice d'iodoapatite.

Les premiers essais, réalisés à 650 °C avec les filtres Ca-AgP, ont permis d'obtenir une matrice conservant partiellement la forme initiale des filtres et composée de plusieurs phases dont de l'iodure d'argent résiduel et un verre de phosphate d'argent à l'iode. Une perte de masse de 5,1 %, attribuée de façon pénalisante à de l'iode volatilisé, a été mesurée suite au traitement thermique. Afin de tenter de limiter cette volatilité, les filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb ont été traités thermiquement à 600 °C. Malgré une température de traitement plus basse, des pertes de masse de 1,8 et 7,1 % ont été mesurées respectivement. Bien que la température appliquée lors du traitement thermique influence la quantité d'iode relâchée, aucune corrélation n'a pu être faite entre le taux de capture des filtres et la perte de masse suite au traitement thermique. Par conséquent, les pertes de masse sont aussi liées aux propriétés intrinsèques des filtres (composition, structure ...). Les matrices obtenues se présentent sous forme de « grains » soudés entre eux en raison d'une vitrification partielle des filtres et possèdent donc une grande surface d'échange. Pour les matrices AgI-AgPMo et AgI-AgPMo-Nb, l'iode a été intégralement incorporé au sein d'un verre phosphomolybdique validant ainsi l'un des objectifs initialement fixés. En revanche, pour la matrice AgI-AgPMo-Nb, le niobium ne s'incorpore pas dans la phase vitreuse iodée. L'obtention d'une unique phase iodée phosphomolybdique contenant du niobium n'a par conséquent pas été démontrée. Des modifications de la composition des filtres seraient nécessaires afin de se rapprocher de celle de la matrice  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  initialement visée. Pour cela, en particulier, une diminution de la teneur en AgI au sein de la matrice AgI-AgPMo-Nb serait nécessaire. Cela impliquerait de modifier le protocole de préparation des supports solides (teneur en alginate, rapport Ag/(P+Mo) du précurseur, conditions de calcination ...) puisque la composition de la matrice finale dépend étroitement de l'ensemble des étapes impliquées lors de la fabrication des filtres.

Dans le cas des filtres plombés, des conversions par frittage réactif par SPS à 500 °C sous 40 et 70 MPa ont été réalisées. Cela a permis d'obtenir dans les deux cas, des matrices multiphasiques incorporant l'intégralité de l'iode au sein d'une unique phase d'iodoapatite, répondant ainsi en partie à l'objectif initial. Des traces d'iode ont été mises en évidence sur les outillages en graphite ce qui indique qu'une partie de l'iode s'est volatilisée durant les essais. Des iodoapatites sous-stœchiométriques en iode ont été identifiées suite aux essais. Celles-ci sont chimiquement proche de la matrice  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$  initialement visée. Par ailleurs, des taux de densification de l'ordre de 97 % ont été calculés, ce qui relève d'une porosité essentiellement fermée. Ces différents éléments font de ces matrices des candidates intéressantes dans l'optique d'un stockage de l'iode en couche géologique profonde. Ces travaux pourraient être par ailleurs complétés avec des mesures des propriétés de durabilité chimique. En effet, l'incidence d'une variation de composition entre les iodoapatites obtenues expérimentalement et  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$ , ainsi que de la présence des phases secondaires ( $\text{Pb}^0$ , PbS et PbVP) détectées au sein

des matrices pourrait ainsi être investigué. En cas d'absence d'incidence nuisible, ces matrices seraient aptes à pouvoir être stockées telles quelles en couche géologique profonde.

En se basant sur les contraintes liées à un stockage en couche géologique de l'iode (cf. Chapitre 1 - Partie 2.3) ainsi que des résultats obtenus dans ce chapitre, il semble difficile de considérer la matrice vitreuse obtenue apte à pouvoir être employée en l'état pour l'application visée. Différents points restent en effet à optimiser. Il est d'une part nécessaire d'identifier les éléments qui se volatilisent lors du traitement thermique des filtres phosphatiques chargés d'iode. Dans le cas où l'iode en soit la cause, des modifications du protocole de traitement thermique devraient alors être mises en place. De plus, la matrice obtenue se présente sous la forme de « grains » soudés entre eux ce qui implique un faible taux de densification et donc une surface d'échange élevée. Là encore, des modifications du traitement thermique appliqué pourrait être réalisées. Enfin, bien que l'iode soit capable de s'incorporer en intégralité au sein d'une phase vitreuse, le niobium reste exclu de celle-ci. Or, sa présence est indispensable afin d'avoir des propriétés de durabilité chimiques satisfaisantes. Cette exclusion du niobium pourrait être provoquée par une teneur en AgI trop élevée c'est pourquoi, une modification de la composition des filtres est nécessaire avec en particulier, une diminution de la teneur en sites actifs. En revanche, pour la matrice d'iodoapatite, la quasi-intégralité des critères initialement établis sont respectés. Certains points, comme la teneur en iode volatilisée durant le traitement par SPS, resteraient toutefois à investiguer pour mieux asseoir cette assertion. Dans le cas où cette volatilisation serait trop importante pour être négligée, il pourrait être envisagé de diminuer la température appliquée lors du traitement par SPS et, si besoin, d'augmenter la pression. Par ailleurs, il sera nécessaire, à terme, de pouvoir mesurer ses propriétés de durabilité chimique, notamment pour mieux tenir compte de l'incidence de la présence de phases secondaires ( $Pb^0$ , PbS et résidus carbonés) dont le comportement à l'altération reste à ce jour inconnu.

# Conclusion générale

---

---

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le contexte de la gestion des déchets radioactifs et en particulier celle de l'iode. L'objectif est de définir une voie de gestion alternative à celle actuellement employée qui repose sur une dilution isotopique en milieu marin. Pour cela, une alternative s'appuyant sur le stockage en couche géologique profonde de l'iode est envisagé. A ce titre, le projet du futur site Cigéo a été pris en référence. Un principe directeur serait alors de mettre au point un moyen de piégeage de l'iode radioactif gazeux sur des filtres solides préhensibles directement convertibles (ou en un minimum d'étapes) en une matrice de conditionnement adaptée aux conditions de stockage géologique. Deux types de matrices ont ici été visées notamment en raison de leurs propriétés de durabilité chimique qui pourraient assurer une compatibilité avec les conditions rencontrées au sein de cette couche géologique. Il s'agit d'une matrice vitreuse phosphomolybdique au niobium et à l'iode ainsi que d'une matrice d'iodoapatite de type céramique. Le choix et la volonté d'aboutir à une conversion la plus directe possible entre les étapes de piégeage et le procédé de conditionnement font peser un certain nombre de contraintes sur la définition des filtres qui ne sont pas remplies pour ceux actuellement utilisés ou envisagés. Par conséquent, de nouveaux filtres destinés au piégeage sélectif d'iode gazeux doivent être définis. Ces derniers doivent de plus être chimiquement compatibles avec les matrices de conditionnement visées. Cette thèse a donc eu pour objectif d'évaluer la possibilité d'un chaînage direct entre le piégeage d'iode gazeux sur des filtres solides et leur conversion en matrice de conditionnement apte à pouvoir être stockée sur le futur site Cigéo. Cela passe par une première étape de sélection et de synthèses de filtres à partir de supports solides préhensibles, précurseurs de la matrice de conditionnement, et de leur fonctionnalisation consistant à y ajouter une fonction active capable de réagir avec l'iode gazeux. Vient ensuite une deuxième étape d'évaluation de l'efficacité de piégeage et enfin une dernière étape de transformation en matrice de conditionnement de l'iode selon les critères requis.

Pour la matrice vitreuse phosphomolybdique au niobium et à l'iode, une approche incrémentale a été menée au cours de laquelle un support précurseur du verre phosphatique de composition simple a d'abord été visé. La composition a ensuite été complexifiée en ajoutant du molybdène puis du niobium. L'ajout de ces éléments a pour objectif de limiter l'acidification des solutions au cours de l'altération aqueuse et de réticuler le réseau vitreux respectivement, ceci afin d'accroître les propriétés de durabilité chimique. Ces trois verres requièrent de l'AgI en tant que réactif pour être synthétisés c'est pourquoi, les filtres précurseurs de ces verres doivent présenter une fonction active à base d'argent, capables de réagir avec l'iode gazeux pour former AgI. Trois filtres de compositions différentes ont ainsi été synthétisés à partir d'un protocole original de formation de supports solide par voie liquide (voie alginate). En fonction de la matrice vitreuse visée, différents précurseurs ont été utilisés à savoir :  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . A partir de ces derniers et d'un template organique sacrificiel d'alginate de sodium, des supports solides préhensibles se présentant sous la forme de billes de 2 mm de diamètre ont pu être obtenus. Le caractère sphérique et préhensible de ces supports est dû à la réticulation du réseau d'alginate par substitution cationique  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  lors du transvasement au goutte à goutte du mélange des réactifs (précurseur + alginate) dans une solution contenant du nitrate de calcium. La dernière étape de synthèse consiste à calciner les billes à 500 °C afin d'éliminer l'alginate ce qui conduit à l'obtention de supports solides de compositions variées mais présentant tous de l'argent métallique. La présence de ce



dernier s'explique par la décomposition de l'alginate, principalement composé de carbone, qui impose un environnement suffisamment réducteur pour réduire l'argent initialement présent au sein des précurseurs ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ). La synthèse par voie alginate des matériaux phosphatiques présente ainsi la particularité de permettre la fonctionnalisation in-situ des supports solides phosphatiques par formation d'argent métallique. Des filtres nommés Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb en fonction des précurseurs  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_{10,75}\text{-Nb}_2\text{O}_5$  respectivement employés ont été obtenus. Ceux-ci présentent des surfaces spécifiques BET allant de 0,04 à 0,14  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Pour la matrice d'iodoapatite, la synthèse par voie alginate a aussi été employée pour la synthèse des filtres mais adaptée en la circonstance à des précurseurs plombeux. Pour cela, le précurseur de  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$  (PbVP), nécessaire à la synthèse de cette matrice a d'abord été utilisé. Afin de réticuler le réseau d'alginate par substitution cationique lors du transvasement au goutte à goutte du mélange des réactifs, une solution de nitrate de plomb a été utilisée ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ). Bien que des billes préhensibles aient été obtenues, l'étape de calcination à 500 °C a engendré la formation de  $\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_2\text{O}$  dont la présence n'est pas favorable à la formation ultérieure de la matrice d'iodoapatite. Un ajustement du rapport Pb/(V+P) du précurseur et de la proportion relative précurseur/alginate ont été nécessaires pour contourner cette difficulté. Le précurseur de PbVP a finalement été substitué par du  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et sa teneur initialement introduite adaptée pour conduire à des supports solides de surface spécifique BET de 1,02  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  composés quasi-intégralement de  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  (supports Pb- $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ @60%). Ceux-ci ne possédant toutefois pas de fonction active capable de piéger l'iode gazeux, une étude de leur fonctionnalisation a donc dû être menée.

Afin de synthétiser la matrice d'iodoapatite, le réactif  $\text{PbI}_2$  est requis. Cela implique que les filtres doivent posséder une fonction active à base de plomb capable de réagir avec l'iode gazeux pour former  $\text{PbI}_2$ . Différents réactifs dont  $\text{Pb}^0$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{PbS}$  ont été testés vis-à-vis du piégeage de  $\text{I}_{2(g)}$  à 60 °C afin d'identifier une telle fonction active. Les résultats de ces essais ont démontré que  $\text{PbS}$  était le seul réactif capable de remplir ce rôle. Ce résultat n'était pas attendu au regard des calculs thermodynamiques qui prévoyaient la formation majoritaire de  $\text{PbSO}_4$ . Des raisons de cinétiques d'oxydation seraient à l'origine de ces divergences. Par conséquent, différentes méthodes de fonctionnalisation des supports Pb- $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ @60% par du  $\text{PbS}$  ont été testées. Une « imprégnation » en solution aqueuse n'a conduit qu'à une fonctionnalisation partielle de la surface externe des supports en raison d'une taille en particules de  $\text{PbS}$  trop grande par rapport à la porosité des supports. Une alternative à la fonctionnalisation par imprégnation de ces supports a été de former du  $\text{PbS}$  « in-situ » directement au sein de la porosité par précipitation mais là encore, seule la surface externe a été affectée.

Compte tenu du faible taux de fonctionnalisation des supports Pb- $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ @60% atteint, deux nouvelles méthodes ont été développées. La première avait pour objectif de synthétiser des supports solides à porosité modulable par émulsions de Pickering. Pour cela, du PbVP a été utilisé afin de stabiliser des gouttelettes d'huile dans de l'eau, ces dernières préfigurant la porosité finale des supports solides. Pour solidifier ces émulsions, un procédé sol-gel nécessitant de la silice a été utilisé. Bien que des monolithes gélifiés possédant des gouttelettes de taille modulable aient pu être obtenus, le lavage à l'extracteur Soxhlet à 60 °C permettant d'éliminer les gouttelettes d'huile a conduit à leur fragmentation. Par conséquent, les matériaux obtenus ne se prêtaient pas à une utilisation ultérieure en tant que supports solides malgré la présence de pores interconnectés. Une deuxième voie de synthèse a donc été investiguée et a consisté à revisiter la synthèse par voie alginate en introduisant du  $\text{PbS}$ , en plus du PbVP, directement en tant que précurseurs. Les billes obtenues ont été calcinées à différentes températures (220 à 500 °C) afin d'éliminer

un maximum d'alginate tout en évitant une réactivité délétère du PbVP et du PbS. C'est finalement pour des températures de calcination allant de 290 à 350 °C que ces contraintes ont été les mieux satisfaites. Des filtres plombeux fonctionnalisés par du PbS (filtres Pb-PbVP) ont ainsi été obtenus.

Afin d'évaluer les performances des filtres phosphatiques et plombeux vis-à-vis du piégeage de  $I_{2(g)}$ , des essais de capture en conditions statiques ont été réalisés. Dans le premier cas, les essais ont eu lieu à 110 °C et des taux de capture de 480, 200 et 390  $mg.g^{-1}$  ont été mesurés pour les filtres Ca-AgP, Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb respectivement. L'iode est dans ces cas piégé intégralement par chimisorption en formant AgI. Bien que ces filtres possèdent des teneurs en argent métallique similaires (~ 230  $mg.g^{-1}$ ), les taux d'utilisation de l'argent varient fortement en fonction du filtre considéré (43 à 92 %). Des problèmes d'accessibilité de l'iode vers les sites actifs pourraient être en cause afin d'expliquer ces différences. Pour les filtres Ca-AgP et Ca-AgPMo-Nb, des phases iodées secondaires formées par une réactivité avec AgI sont aussi présentes.

Dans le cas des filtres plombeux Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@60% fonctionnalisés par « imprégnation » et formation de PbS « in-situ », les essais de piégeage d'iode effectués à 60 °C ont permis de déterminer un taux de capture de l'ordre de 50  $mg.g^{-1}$  suite à la formation de PbI<sub>2</sub>. Ces mêmes essais, effectués à partir des filtres Pb-PbVP calcinés à 290 et 350 °C, ont quant à eux révélés des taux de capture de 155 et 120  $mg.g^{-1}$  respectivement. Ces différences s'expliquent essentiellement par le taux de fonctionnalisation et la localisation du PbS. Pour une fonctionnalisation par « imprégnation » ou par formation de PbS « in-situ », la présence de PbS est limitée à la surface alors que pour les filtres Pb-PbVP une fonctionnalisation supplémentaire à cœur a été observée. Dans ce dernier cas et après piégeage d'iode, PbI<sub>2</sub> est formé aussi bien en surface qu'à cœur des filtres. Là encore, des taux d'utilisation en sites actifs variables ont été déterminés et, en faisant l'analogie avec les filtres phosphatiques, pourraient être liés à des problèmes d'accessibilité de l'iode aux sites actifs.

Suite au piégeage d'iode gazeux en conditions statiques des filtres phosphatiques et plombeux, leur conversion en matrices de conditionnement par traitement thermique a été étudiée. Pour les filtres phosphatiques Ca-AgP, un traitement thermique à 650 °C a permis d'obtenir une matrice multiphasique se présentant sous la forme de « grains » cohésifs. Différentes phases contenant de l'iode ont été mises en évidence dont de l'iodure d'argent résiduel ainsi qu'un verre de phosphate d'argent à l'iode. La présence d'iodure d'argent prouve que l'intégralité de l'iode n'a pas pu s'incorporer au sein du verre. Des ajustements de composition et, en particulier, une diminution de la teneur en iode au sein des filtres serait nécessaire afin d'éviter la présence d'iodure d'argent résiduel. Une perte de masse de 5,1 % attribuée de manière pénalisante à de l'iode volatilisé a aussi été mesurée suite à l'essai. Afin de limiter cette volatilisation, les filtres Ca-AgPMo et Ca-AgPMo-Nb chargés d'iode ont été traités à 600 °C. En dépit de cet abaissement de température, des pertes de masse du même ordre ont été mesurées suite aux essais. Les propriétés intrinsèques des filtres (structure, composition ...) pourraient peut-être expliquer ces tendances. Contrairement aux filtres Ca-AgP, l'iode a dans ces cas été intégralement incorporé au sein de phases vitreuses (absence d'iodure d'argent résiduel) ce qui démontre la possibilité d'assurer sur le principe un chaînage direct filtre-matrice en une seule étape. Là encore, les matrices obtenues se présentent sous la forme de « grains » cohésifs soudés entre eux ce qui génère une grande surface d'échange et n'est pas optimal dans la perspective d'un stockage en couche géologique profonde. Dans le cas des filtres Ca-AgPMo-Nb où l'objectif était d'obtenir une matrice composée d'une phase vitreuse phosphomolybdique au niobium et à l'iode, il n'a été possible d'obtenir qu'un verre phosphomolybdique

à l'iode non réticulé. En effet, le niobium a été exclu de la phase vitreuse en raison d'une teneur en iode trop élevée.

Pour les filtres plombés Pb-PbVP chargés d'iode, seuls ceux initialement calcinés à 350 °C ont été traités par Spark Plasma Sintering (SPS) à 500 °C pour assurer un excès de PbVP par rapport à  $PbI_2$  et se prémunir contre une volatilité excessive. Qu'une pression de 40 ou 70 MPa soit appliquée, des matrices monolithiques se présentant sous la forme de pastilles denses à plus de 97 % (porosité fermée) ont été obtenues. Celles-ci comportent plusieurs phases dont du plomb métallique, du sulfure de plomb, du PbVP résiduel, ainsi qu'une phase d'iodoapatite, sous-stoechiométrique en iode, proche de celle initialement visée :  $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ . Comparativement aux matériaux phosphatés, la possibilité d'un chaînage direct filtre-matrice semble donc plus abouti. La présence de plomb métallique suite à la conversion de ces filtres se justifie par l'environnement réducteur imposé par les conditions de frittage par SPS. Enfin, à la suite de ces essais, des dépôts jaunes assimilables à de l'iode volatilisé ont été mis en évidence sur les outillages en graphite. Bien qu'aucune quantification de cet iode volatilisé n'ait été entreprise, ces dépôts paraissent qualitativement présents en plus faible quantité lorsqu'une pression de 70 MPa est appliquée.

En définitive, ces résultats tendent à montrer qu'une stratégie de gestion de l'iode par conditionnement et stockage en couche géologique profonde, alternative à sa dilution isotopique, est envisageable. Cette stratégie qui repose sur les performances de confinement de matrices de conditionnement adaptées aux conditions géologiques dans lesquelles elles évolueront impose la définition d'une nouvelle filière de gestion de l'iode. Dans cette filière, l'iode est idéalement fixé sur un média de capture par chimisorption qui pourra servir de point d'entrée direct au procédé de conditionnement. Deux matrices ont été sélectionnées : une première, vitreuse, qui est constituée d'un phosphomolybdate d'argent et une seconde, cristallisée, correspond à une iodoapatite au plomb. Dans chaque cas, un filtre fonctionnalisé a pu être obtenu par une synthèse à basse température par voie alginatée. La fonctionnalisation des filtres de phosphomolybdate d'argent repose sur une réduction in-situ de l'argent conduisant à la formation de nodules d'argent métallique tandis que celle des filtres plombés impose l'introduction d'une fonction active à base de PbS dès les premières étapes de la synthèse. Les capacités de capture de  $I_{2(g)}$  en conditions statiques de chacun des filtres sont dans l'ordre de grandeur des filtres actuellement utilisés dans les usines de retraitement des combustibles usés avec des valeurs supérieures à 100 mg.g<sup>-1</sup>. Même si un certain nombre de paramètres restent à optimiser, le principe d'une conversion directe en matrice de conditionnement par traitement thermique (vitrification et frittage réactif par SPS) a été démontré. Le paragraphe suivant s'intéresse par conséquent aux perspectives de ce travail et aux points à instruire pour conforter cette démonstration.

Dans la perspective d'un chaînage direct entre l'étape de piégeage d'iode à partir de filtres et leur conversion matrice de conditionnement, il est primordial de s'assurer de l'absence de génération d'effluents secondaires iodés non maîtrisés. Leur présence pourrait en effet remettre en question la viabilité même de ce type de filière de gestion par rapport au principe actuel de gestion par dilution isotopique. A ce titre, s'il peut être envisagé qu'une faible quantité d'iode gazeux puisse ne pas être fixée sur les filtres solides en raison de facteurs de décontamination qui ne sont, par définition, pas infinis et que celle-ci soit alors gérée au travers d'une autorisation réglementée de rejet atmosphérique (comme actuellement), il est peu concevable de devoir prendre en compte une part de volatilité liée au traitement thermique de conversion des filtres. Dans le cas des matrices vitreuses de phosphomolybdates d'argent, la nature des espèces impliquées dans les pertes de masse mesurées lors de ces traitements thermiques devra donc être précisée. Un suivi des gaz émis lors de la chauffe par spectrométrie de masse haute température

pourrait ainsi permettre d'identifier si les pertes de masse observées peuvent être attribuées ou non à une volatilisation de l'iode. Le cas échéant, la température de traitement thermique devra être abaissée. Pareillement, dans le cas de la matrice d'iodoapatite, un abaissement de la température de frittage réactif par SPS de 500 à 400 °C peut être envisagée pour s'affranchir d'une volatilité de l'iode.

Au-delà de ces adaptations des conditions de traitement thermique pour convertir les filtres chargés d'iode, la question des microstructures obtenues et de leur acceptabilité en situation de stockage géologique devra être résolue. En effet, l'impact au stockage d'un matériau de conditionnement est guidé à la fois par un terme dit source qui dépend des performances de durabilité chimique intrinsèques du matériau et par la surface exposée à un vecteur de dissémination. La microstructure obtenue (nature de l'assemblage minéralogique et structure porale) devra donc à la fois satisfaire des critères liés à la durabilité chimique et à la minimisation des surfaces d'échange. En raison du choix des matrices visées dans ces travaux, la durabilité chimique est censée être garantie par principe. Toutefois, celle-ci se base sur des performances qui ont été établies pour des phases pures. Or, quel que soit le filtre initialement considéré, les matrices obtenues à partir de ceux-ci sont multiphasiques bien que la phase majoritairement présente au sein de l'assemblage minéralogique est une phase iodée dont la composition s'approche de celle visée au départ. Il faudra donc vérifier à ce que les performances de durabilité chimique de ces assemblages soient du même ordre de grandeur que celles des phases pures visées. En particulier, il faudra s'assurer de l'absence d'effet délétère lié à la présence de certaines phases secondaires. Dans le cas de la matrice vitreuse, il faudra également veiller à ce que le niobium (agent de réticulation du réseau vitreux) ne soit pas exclu du verre sous forme de phase séparée sous peine qu'il ne contribue plus à l'amélioration de la résistance à l'altération aqueuse. Pour cela, il peut être envisagé de diminuer la quantité d'iodure d'argent sur les filtres avant conversion en adaptant les conditions de capture (température, durée des essais de piégeage ...), les proportions initiales de précurseurs (proportion relative alginate/phosphomolybdate d'argent ...) ou encore les traitements de calcinations des billes obtenues. De la même façon, il conviendra de s'assurer que les surfaces d'échange sont minimales. Si cet état microstructural semble déjà acquis pour la matrice d'iodoapatite (sous réserve de le conserver en cas de modifications des conditions de frittage réactif), il semble plus délicat à atteindre dans le cas de la matrice phosphomolybdique. Pour améliorer la densification de ce type de matrice, il pourrait être intéressant de procéder à un broyage préalable du filtre post-capture et à un compactage à froid avant conversion par traitement thermique. Ce traitement mécanique pourrait favoriser les zones de contacts solide-solide et par conséquent la densification.

Pour ce qui est des filtres en eux-mêmes, ces travaux ont mis en évidence de bonnes performances de capture de  $I_{2(g)}$  en conditions statiques. Il sera nécessaire d'étendre ces conditions à des conditions plus représentatives des situations rencontrées dans les ateliers de dissolution des combustibles nucléaires usés. Pour cela, il devra être tenu compte des fractions minoritaires en  $CH_3I$  et les efficacités de capture correspondantes devront être déterminées. De même, la sélectivité des filtres vis-à-vis des espèces iodées gazeuses devra être précisée en présence d'espèces compétitrices (vapeur d'eau,  $NO_x$  ...). Ces études pourront être réalisées à l'aide d'un banc de capture mis au point au cours de ces travaux (banc ODIN). Celui-ci, capable de fonctionner en conditions dynamiques, permettra in-fine de répondre à ces interrogations. Un point de vigilance particulier devra être porté à l'évolution de ces propriétés au cours du temps pour tenir compte d'un éventuel vieillissement de filtres.

Ce n'est qu'au terme de l'ensemble de ces étapes qu'une filière de gestion de l'iode basée sur son conditionnement pourra être considérée comme viable. Il faudra également veiller à introduire dans cette

réflexion les aspects propres à la manipulation d'iode radioactif dont il n'a pas été tenu compte au cours de ces travaux.

# Bibliographie

---

---

- [ABA20] : F. Abasalizadeh et al., Alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3D bioprinting, *J. Biol. Eng.*, 14 (8), 2020
- [ADD03] : C. W. E. Addison et al., Radioactive waste management glossary, IAEA, 2003
- [ADV08] : T. Advocat et al., Vitrification des déchets radioactifs, *Technique de l'ingénieur*, 2008
- [ALM20] : M. Al-Mamoori et al., Development of bismuth-mordenite adsorbents for iodine capture from of-gas streams, *Chemical Engineering Journal*, 391, 2020, 123583-123590
- [AMA05] : S. Amagachi et al., Microbial influence on the mobility and transformation of radioactive iodine in the environment, *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 6 (1), 2005, 21-24
- [AND05] : ANDRA, Dossier 2005 Argile, 2005
- [AND06] : ANDRA, Catalogue descriptif des familles de déchets radioactifs, 2006
- [AND15] : ANDRA, Projet de stockage de déchets radioactifs de faible activité massique à vie longue, 2015
- [AND19-a] : ANDRA, Rapport d'activité 2018, 2019
- [AND19-b] : ANDRA, Le projet Cigéo, Réunion d'informations et d'échange Andra-CLIS, 2019
- [AND22] : ANDRA, Inventaire National des matières et déchets radioactifs, 2022
- [ANG20] : T. N. Ang et al., Breakthrough analysis of continuous fixed-bed adsorption of sevoflurane using activated carbons, *Chemosphere*, 239, 2020, 124839-124851
- [ASM19] : R. M. Asmussen et al., Investigating the Durability of Iodine Waste Forms in Dilute Conditions, *Materials*, 12 (5), 2019, 686-707
- [ATK90] : M. Atkins et al., The use of silver as a selective precipitant for  $^{129}\text{I}$  in radioactive waste management, *Waste management*, 10 (4), 1990, 303-308
- [AUD06] : F. Audubert, Des phosphates comme matériaux de conditionnement des déchets nucléaires séparés, *Dossier de HDR*, 2006, Institut national polytechnique de Toulouse
- [AUD95] : F. Audubert, Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129, *Thèse*, 1995, Institut national polytechnique de Toulouse
- [AVE03] : R. Aveyard et al., Emulsions stabilised solely by colloid particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 2003, 503-546
- [BAR60] : R. A. Barkley et T. G. Thompson, The total iodine and iodate-iodine content of sea-water, *Deep-Sea Research*, 7, 1960, 24-34
- [BAR71] : C. J. Barley et J. B. Jones, The broken hill silver halides, *Journal of the Geological Society of Australia*, 18 (2), 1971, 149-157
- [BAS07] : A. Basch et al., The structural change of intercalated iodine determined by the inner surface properties of ion-exchanged zeolite A, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 2007, 244-250
- [BEL02] : E. A. Belousova et al., Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type, *Journal of Geochemical Exploration*, 76, 2002, 45-69

- [BER05-a] : D. Bernache-Assolant et J. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide, *Techniques de l'ingénieur*, 2005
- [BER05-b] : D. Bernache-Assolant et J. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide, *Techniques de l'ingénieur*, 2005
- [BHA19] : A. Bhadauria et al., Nanoindentation and nanoscratch properties of graphene nanoplatelets reinforced spark plasma sintered aluminium-based nanocomposite, *Advances in Materials and Processings Technologies*, 5 (2), 2019, 295-302
- [BIN07] : B. P. Binks et J. A. Rodrigues, Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant, *Langmuir*, 23, 2007, 3626-3636
- [BOE94] : H. P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32 (5), 1994, 759-769
- [BOL08] : K. I. Bolotin et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146, 2008, 351-355
- [BON88] : G. Bonel et al., Apatitic calcium orthophosphates and related compounds for biomaterials preparation, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 523, 1988, 115-130
- [BOW71] : P. C. Bowes et A. Cameron, Self-Heating and Ignition of Chemically Activated Carbon, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 21, 1971, 244-250
- [BRU15] : S. H. Bruffey et al., Complete Iodine Loading of NO-Aged Ag<sup>0</sup>-Functionalized Silica Aerogel, *U.S Department of Energy*, 2015
- [BRU16] : S. H. Bruffey et al., Fundamental aspects of zeolite waste form production by hot isostatic pressing, *U.S Department of Energy*, 2016
- [BRU19] : S. H. Bruffey et R. T. Jubin, Iodine capture and mechanical stability of modified silver-functionalized silica aerogel, *U.S Department of Energy*, 2019
- [BRU83] : L. W. Bruch, Theory of physisorption interactions, *Surface Science*, 125, 1983, 194-217
- [BUE14] : L. C. Buettner et al., Instantaneous Ignition of Activated Carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 2014, 15793-15797
- [CAM03] : L. Campayo, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés, *Thèse*, 2003, Université de Limoges
- [CAM09] : L. Campayo et al., Spark plasma sintering of lead phosphovanadate  $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$ , *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 1477-1484
- [CAM15] : L. Campayo et al., French Studies on the Development of Potential Conditioning Matrices for Iodine 129, *MRS Proceedings, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXVIII*, 2015
- [CAM17] : L. Campayo et N. Massoni, Etat d'avancement des études de faisabilité de filtres à iode directement conditionnables, CEA, 2017, SEVT/NT/2017.037
- [CAM20] : L. Campayo, Une gestion de certains radionucléides volatils par conditionnement spécifique : de la loi de 1991 à l'usine de retraitement du futur, *Dossier de HDR*, 2020, Université de Montpellier

- [CAM21] : L. Campayo et R. Pénélope, Matériau inorganique, particulière et poreux, à base d'un vanadate ou phosphovanadate de plomb, utile pour la capture d'iode gazeux, son procédé de préparation et ses utilisations, *Brevet*, 2021, FR2114366
- [CAR97] : J. Carpena et J. Lacout, Des apatites naturelles aux apatites synthétiques, *L'actualité Chimique*, 2, 1997, 3-9
- [CEJ20] : J. Čejka et al., Advances and challenges in zeolite synthesis and catalysis, *Catalysis Today*, 345, 2020, 2-13
- [CHA11] : K. W. Chapman et al., Trapping Guests within a Nanoporous Metal-Organic Framework through Pressure-induced Amorphization, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 2011, 18583-18585
- [CHA18] : A. Chabauty, Conditionnement de l'iode radioactif dans des verres de phosphate d'argent, *Thèse*, 2018, Université de Lille
- [CHA19] : A. Chabauty et al., Niobium- and bismuth-silver phosphate glasses for the conditioning of radioactive iodine, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 510, 2019, 51-61
- [CHE13] : Y. Chevalier et M. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 2013, 23-34
- [CHI16] : S. Chibani et al., Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DTF study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 2016, 25574-25581
- [CHO01] : B. Choi et al., Adsorption Equilibrium and Dynamics of Methyl Iodide in a Silver Ion-Exchanged Zeolite Column at High Temperatures, *Adsorption*, 7, 2001, 91-103
- [CHO15-a] : Y. Cho et al., Bismuth-embedded SBA-15 mesoporous silica for radioactive iodine capture and stable storage, *Journal of Nuclear Materials*, 465, 2015, 556-564
- [CHO15-b] : Z. Z. Chowdhury et al., Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes, *BioResources*, 10 (1), 2015, 732-749
- [CHO21] : S. Choi et al., Aging kinetics on silver-functionalized silica aerogel in off-gas streams including dry air, humid air, NO and NO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 2021, 100191-100200
- [CHU16] : H. Chun et al., First principles computational study on the adsorption mechanism of organic methyl iodide gas on triethylenediamine impregnated activated carbon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 2016, 32050-32056
- [COU14] : A. Coulomb, Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique, *Thèse*, 2014, Université de Limoges
- [CRO12] : M. Crobu et al., Chain-length-identification strategy in zinc polyphosphate glasses by means of XPS and ToF-SIMS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 2012, 1415-1432
- [DAR99] : J. G. Darab et al., Behaviour of simulated handford slurries during conversion to glass, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII*, 556, 1999, 223-230
- [DAS00] : P. Dasgupta, On the use of pseudo-Voigt profile in the diffraction line broadening analysis, *Fizikia A*, 9 (2), 2000, 61-66



- [DAU21] : E. Dautzenberg et al., Enhanced surface area and reduced pore collapse of methylated, imine-linked covalent organic frameworks, *Royal Society of Chemistry*, 13, 2021, 19446-19452
- [DES92] : R. Deshpande et al., Pore structure evolution in silica gel during aging/drying, effects of surface tension, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144, 1992, 32-44
- [DHA18] : A. Dhakshinamoorthy et al., Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks, *Chemical Society Review*, 47, 2018, 8134-8172
- [DOI93] : A. Doi et al., Ultrasonic study of  $(AgI)_x(Ag_4P_2O_7)_{1-x}$  glasses in the region of the glass-transition temperature, *Physical Review B*, 47 (21), 1993, 14136-14141
- [DOI96] : A. Doi et al., Ultrasonic study of liquid-quenched  $(AgI)_x(Ag_3PO_4)_{1-x}$  compared with  $(AgI)_x(Ag_4P_2O_7)_{1-x}$ , *Journal of the Electrochemical Society*, 31, 1996, 4811-4816
- [DRI16] : E. Drioli et L. Giorno, Encyclopedia of Membranes, *Springer*, 2016
- [FAN21] : W. Fan et al., Isoreticular chemistry within metal-organic frameworks for gas storage and separation, *Coordination Chemistry Review*, 440, 2021, 213968-214022
- [FAR19] : J. Farebrother et al., Excess iodine intake: sources, assessment, and effects on thyroid function, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1441 (1), 2019, 44-65
- [FEN21] : C. Feng et al., Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 144, 2021, 110954-110980
- [FIG05] : E. Figueira da Silva, Geochemistry and environmental mobility of iodine-129, *International Nuclear Atlantic Conference*, 2005
- [FOU16] : M. Fournier, Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement, *Thèse*, 2016, Université de Montpellier
- [FRA20] : L. Fralova, Transport diffusif de l'uranium dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien, mécanismes et sensibilité aux perturbations chimiques, *Thèse*, 2020, Université Paris Sciences et Lettres
- [FRE10] : J. Frelichowska et al., Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions, *Journal of Colloids and Interface Science*, 351, 2010, 348-356
- [FUG15] : R. Fuge et C. C. Johnson, Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review, *Applied Geochemistry*, 63, 2015, 282-302
- [FUJ99] : H. Fujihara et al., Low temperature vitrification of radioiodine using  $AgI-Ag_2O-P_2O_5$  glass system, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 556, 1999, 375-382
- [FUK96] : T. Fukasawa et al., Influences of Impurities on Iodine Removal Efficiency of Silver Alumina Adsorbent, *Proceedings of the 24<sup>th</sup> DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference*, 1996, 563-575
- [GAL10] : S. Le Gallet et al., Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite, *Journal of Nuclear Materials*, 400, 2010, 251-256
- [GAN21] : R. Ganesamoorthy et al., Aerogels for water treatment: A review, *Journal of Cleaner Production*, 329, 2021, 129713-129733
- [GAR11] : T. J. Garino et al., Low-temperature sintering Bi-Si-Zn oxide glasses for use in either glass composite materials or core/shell  $^{129}I$  waste forms, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (8), 2011, 2412-2419

- [GOD14] : N. Godon et I. Ribet, Altération par l'eau des verres borosilicatés – Exemple des verres nucléaires, *Techniques de l'ingénieur*, 2014
- [GOS19] : A. Gossard et al., High internal phase emulsions stabilized by a zeolite-surfactant combination in a composition-dependent manner, *Langmuir*, 35, 2019, 17114-17121
- [GOS21] : A. Gossard et al., Effects of the zeolite concentration on the microstructure of high internal phase emulsions stabilized by surfactant-coated zeolite particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, 2021, 126853-126858
- [GRI98] : N. W. Grimes et R. W. Grimes, Dielectric polarizability of ions and the corresponding effective number of electrons, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, 1998, 3029-3034
- [GUY02] : C. Guy et al., New conditionings for separated long-lived radionuclides, *Comptes Rendus Physique*, 3, 2002, 827-837
- [HAE07] : D. R. Haefner et T. J. Tranter, Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A literature Survey, *U.S Department of Energy*, 2007
- [HAN19] : S. Han et al., Development of bismuth-functionalized graphene oxide to remove radioactive iodine, *Dalton Transactions*, 48, 2019, 478-485
- [HAN21] : W. Han et al., Sintering Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ternary low temperature glass by hydration device to solidify iodine containing silver-coated silica gel, *Radiochimica Acta*, 110 (3), 2021, 193-203
- [HAY16] : E. Haye, Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferite de lanthane LaFeO<sub>3</sub> élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, *Thèse*, 2016, Université de Lorraine
- [HE22] : X. He et al., Performance research and engineering application of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass powder for solidifying iodine-containing silver silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 576, 2022, 121305-121311
- [HER96] : F. J. Hermann et al., Control of Radio-Iodine at the German Reprocessing Plant WAK during Operation and after Shutdown, *Proceedings of the 24<sup>th</sup> DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference*, 1996, 618-627
- [HO19] : K. Ho et al., Adsorptive removal of gaseous methyl iodide by triethylenediamine (TEDA)-metal impregnated activated carbons under humid conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 368, 2019, 550-559
- [HOL19] : C. F. Holder et R. E. Schaak, Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials, *ACS Nano*, 13 (7), 2019, 7359-7365
- [HOO21] : J. Hoon et S. Park, Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: a review, *Carbon*, 163, 2020, 1-18
- [HU15] : Z. Hu et al., Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 2015, 139-148
- [HUA19] : Y. Huang et al., Study on stabilizing emulsion by mixing nano-silica and cationic surfactants with different chain length, *Environmental Earth Sciences*, 218, 2019
- [HUV18] : J. Huve et al., Porous sorbent for the capture of radioactive iodine compounds: a review, *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 2018, 29248-29273

- [ION15] : G. Ionita et al., Ion exchange in alginate gels – dynamic behaviour revealed by electron paramagnetic resonance, *Soft Matter*, 11, 2015, 8968-8974
- [IRS01] : IRSN, Fiche radionucléide I 131, 2001
- [IRS02] : IRSN, Fiche radionucléide I 129, 2002
- [IRS05] : IRSN, Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, 2005
- [IRS17] : IRSN, Projet de stockage Cigéo – Examen du dossier d’options de sûreté, 2017, Tome 1
- [JAB19] : H. Jabraoui et al., Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings, *Applied Surface Science*, 485, 2019, 56-63
- [JAN17] : S. Jana et al., Characterization of physicochemical and thermal properties of chitosan and sodium alginate after biofield treatment, *Pharmaceutica Analytica Acta*, 6 (10), 2015
- [JIA13] : J. Jiang et al., Switchable Pickering emulsion stabilized by silica nanoparticles hydrophobized in situ with a switchable surfactant, *Angewandte Chemie*, 125, 2013, 12599-12602
- [JIA18] : Q. Jiang et al., Highly porous covalent triazine frameworks for reversible iodine capture and efficient removal of dye, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 2018, 15114-15121
- [JIA21] : K. Jia et al., pH-responsive pickering emulsions stabilized solely by surface-inactive nanoparticles via an unconventional stabilization mechanism, *Royal Society of Chemistry*, 17, 2021, 3346-3357
- [JJA21] : J. Jjagwe et al., Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment : a review, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6 (4), 2021, 292-322
- [JOL20] : V. Jolivet et al., High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 533, 2020, 152112-152122
- [JUB12] : R. T. Jubin et al., Impact of Pretreatment and Aging on the Iodide Capture Performance of Silver-Exchanged Mordenite, *Waste Management 2012 Conference*, 2012
- [JUB14] : R. T. Jubin et al., Expanded Analysis of Hot Isostatic Pressed Iodine-Loaded Silver-Exchanged Mordenite, *U.S Department of Energy*, 2015
- [KAL17] : S. N. Kale et S. L. Deore, Emulsion micro emulsion and nano emulsion: a review, *Systematic Reviews in Pharmacy*, 8 (1), 2017, 39-47
- [KAS10] : M. Kaszuba et al., High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 2010, 4439-4451
- [KIK78] : M. Kikuchi et al., Removal of Radioactive Methyl Iodine by Silver Impregnated Alumina and Zeolite, *Nuclear Engineering and Design*, 47, 1978, 283-287
- [KIM12] : M. Kimling et al., Uranyl-sorption properties of amorphous and crystalline TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> millimeter-sized hierarchically porous beads, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 2012, 7913-7920
- [KRA16] : M. Kragovic et al., Kinetic of thermal degradation of alginate-zeolite composites, *Zastita Materijala*, 57 (4), 2016, 559-564
- [KUM19] : R. Kumar et al., Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries, *Progress in Energy and Combustion Science*, 75, 2019, 100786-100841

- [LAC10] : M. Lacoue-Nègre, Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau, *Thèse*, 2010, Université des sciences et technologies de Lille
- [LAW21] : H. D. Lawson et al., Metal-organic frameworks for drug delivery: a design perspective, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (6), 2021, 7004-7020
- [LEE08] : C. Lee et al., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321, 2008, 385-388
- [LEE12] : K. Lee et D. J. Mooney, Alginate: properties and biomedical applications, *Prog. Polym. Sci.*, 37, 2012, 106-126
- [LEE15] : Y. Lee et al., ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chemical Engineering Journal*, 271, 2015, 276-280
- [LEE20] : J. Lee et S. Park, Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review, *Carbon*, 163, 2020, 1-18
- [LEM13] : T. Lemesle, Etude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif, *Thèse*, 2018, Université de Lille 1
- [LEM14] : T. Lemesle et al., Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses, *Journal of Hazardous Materials*, 264, 2014, 117-126
- [LEM15] : T. Lemesle et al., Bismuth silver phosphate glasses as alternative matrices for the conditioning of radioactive iodine, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 56 (2), 2015, 71-75
- [LI19] : H. Li et al., Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: status and challenges, *EnergyChem*, 1 (1), 2019, 100006-1000044
- [LI21] : C. Li et al., A review of silicon-based aerogel thermal insulation materials: Performance optimization through composition and microstructure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553, 2021, 120517-120534
- [LID08] : D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, *CRC Press*, 89<sup>ème</sup> édition, 2009
- [LIU21] : Yi. Liu et al., Low-sintering-temperature borosilicate glass to immobilize silver-coated silica-gel with different iodine loadings, *Journal of Hazardous Materials*, 403, 2021, 123588-123595
- [MAD04] : E. R. Maddrell et P. K. Abraitis, A comparison of wasteforms and processes for the immobilization of iodine-129, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 807, 2004
- [MAD15] : E. R. Maddrell et al., Capture of iodine from the vapour phase and immobilization as sodalite, *Journal of Nuclear Materials*, 467, 2015, 271-279
- [MAD19] : E. R. Maddrell et al., Silver iodide sodalite - Wasteform/HIP canister interactions and aqueous durability, *Journal of Nuclear Materials*, 517, 2019, 71-79
- [MAS16] : K. Masuda et al., Iodine immobilization: Development of solidification process for spent silver-sorbent using hot isostatic press technique, *Progress in Nuclear Energy*, 92, 2016, 267-272
- [MAT11] : J. Matyas et al., Fonctionnalized Silica Aerogels: Advanced Materials to Capture and Immobilize Radioactive Iodine, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 32, 2011, 23-31
- [MAT16] : J. Matyas et al., Silica-based waste form for immobilization of iodine from reprocessing plant off-gas streams, *Journal of Nuclear Materials*, 476, 2016, 255-261

- [MEN96] : O. Mentre et F. Abraham, New mixed valence compounds in the Pb-V-O System: Synthesis and crystal structure of hollandite-related  $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$  and R-type hexagonal ferrite  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ , *Journal of solid state chemistry*, 125, 1996, 91-101
- [MET01] : E. Metwalli et R. K. Brow, Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289, 2001, 113-122
- [MIE21] : E. D. Miensah et al., Ultrahigh capture of radioiodine with zinc oxide-decorated, nitrogen-doped hierarchical nanoporous carbon derived from sonicated ZIF-8 precursor, *Journal of Materials Science*, 56, 2021, 9106-9121
- [MOR09] : F. Moreau et al., Structure and properties of high  $\text{Li}_2\text{O}$ -containing aluminophosphate glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 1895-1902
- [MOR21] : Y. Morizet et al., Immobilization of  $^{129}\text{I}$  in nuclear waste glass matrixes synthesized under high-pressure conditions: an experimental study, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 2021, 23902-23915
- [MOW15] : C. D. Mowry et al., Development and Durability Testing of a Low-Temperature Sintering Bi-Si-Zn Oxide Glass Composite Material (GCM)  $^{129}\text{I}$  Waste Form, *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (10), 2015, 3094-3104
- [MUK09] : A. Mukunoki et al., Further development of iodine immobilization technique by low temperature vitrification with  $\text{BiPbO}_2\text{I}$ , *Proceedings of the 2009 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management*, 2009
- [NAF17] : M. Nafees et al., Thermal stability of lead sulfide and lead oxide nano-crystalline materials, *Applied Nanoscience*, 7, 2017, 399-406
- [NAK01] : T. Nakazawa et al., Iodine immobilization by sodalite waste form, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 663, 2001
- [NOR90] : J. K. Norsko, Chemisorption on metal surfaces, *Reports on Progress in Physics*, 53, 1990, 1253-1295
- [ORA20] : Orano, Rapport d'information du site Orano la Hague, 2020
- [PAR01] : G. Park et al., Effect of Temperature on the Adsorption and Desorption Characteristics of Methyl Iodide over TEDA-Impregnated Activated Carbon, *Carbon Science*, 2 (1), 2001, 9-14
- [PAT14-a] : K. K. Patton et al., Iodine Loading of NO Aged Silver Exchanged Mordenite, *U.S Department of Energy*, 2014,
- [PAT14-b] : K. K. Patton et al.,  $\text{NO}_2$  Aging and Iodine Loading of Silver-Funcionnalized Aerogels, *U.S Department of Energy*, 2014
- [PHA16] : T. Pham et al., Capture of iodine and organic iodides using silica zeolites and the semiconductor behaviour of iodine in a silica zeolite, *Energy & Environmental Science*, 9, 2016 1050-1062
- [PLO00] : M. J. Plodinec, Borosilicate glasses for nuclear waste immobilization, *Glass Technology*, 41 (6), 2000, 186-192
- [PRA74] : P. R. Prager, Polytypism in silver iodide, *Acta Crystallographica*, 30, 1974, 369-373
- [PRI18] : S. Priyadarsini et al., Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8, 2018, 123-137

- [RAD21] : L. R. Rad et M. Anbia, Zeolite-based composite for the adsorption of toxic matters from water: a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2021, 106088-106101
- [RAM13] : V. S. Ramos et al., New filter for iodine applied in nuclear medicine services, *Applied Radiation and Isotopes*, 82, 2013, 111-118
- [RID15] : L. Ridel, Emulsions de Pickering : Approche théorique et applications. Analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux. Obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering, *Thèse*, 2015, Université Claude Bernard – Lyon 1
- [RIL16] : B. J. Riley et al., Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, *Journal of Nuclear Materials*, 470, 2016, 307-326
- [RIL17] : B. J. Riley et al., Silver-loaded Aluminosilicate Aerogels As Iodine Sorbents, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2017, 32907-32919
- [RIL20] : B. J. Riley et al., Evaluation of getter metals in Na-Al-Si-O aerogels and xerogels for the capture of iodine gas, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (17), 2020, 19682-19692
- [ROB00] : T. Robin, Etude du frittage de la solution solide  $Pb_3(VO_4)_{2(1-x)}(PO_4)_{2x}$  dans le cadre du conditionnement de l'iode 129, *Thèse*, 2000, Université de Limoges
- [ROB08] : J. Robinet, Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse/Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique, *Thèse*, 2009, Université de Poitiers
- [ROB78] : C. Robert, Handbook of Chemistry and Physics, *CRC Press*, 59<sup>ème</sup> édition, 1978
- [ROU99] : F. Rouquerol et al., Adsorption by Powders and Porous Solids, *Elsevier*, 1999, 355-399
- [SAI12] : A. Saiz-Lopez et al., Atmospheric Chemistry of iodine, *Chemical Reviews*, 112, 2012, 1773-1804
- [SAK96] : T. Sakurai et al., Behaviour of iodine in dissolution of spent nuclear fuels, *Proceedings of the 24<sup>th</sup> DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference*, 1996, 550-562
- [SAV11-a] : D. F. Sava et al., Capture of Volatile Iodine, a Gaseous Fission Product, by Zeolitic Imidazolate Framework-8, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 2011, 12398-12401
- [SAV11-b] : D. F. Sava et al., Iodine confinement into metal-organic frameworks (MOFs): Low-temperature sintering glasses to form novel glass composite materials (GCM) alternative waste forms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2012, 614-620
- [SAV17] : D. F. Sava et al., Iodine gas adsorption in nanoporous materials: a combined experiment-modeling study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (8), 2017, 2331-2338
- [SCH83] : R. D. Scheele et al., Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite, *Pacific Northwest National Laboratory*, 1983
- [SCO15] : S. M. Scott et al., Graphene-based sorbents for iodine-129 capture and sequestration, *Carbon*, 90, 2015, 1-8
- [SHE22] : Z. Shen et al., Silver-functionalized silica aerogel for iodine capture: Adsorbent aging by  $NO_2$  in spent nuclear fuel reprocessing off-gas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 336, 2022, 111898-111909
- [SHI67] : T. Shimohira et al., Compound formation and phase relation in the system  $PbO-V_2O_5$ , *Journal of the Ceramic Association, Japan*, 75 (12), 1967, 352-358

- [SIM20] : G. Simões dos Reis et al., Sustainable biomass activated carbons as electrodes for battery and supercapacitors- a mini-review, *Nanomaterials*, 10 (7), 2020, 1398-1421
- [SMA19] : L. J. Small et al., Reversible MOF-based sensors for the electrical detection of iodine gas, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 2019, 27982-27988
- [SMY21] : P. P. A. Smyth, Iodine, seaweed, and the thyroid, *European Thyroid Journal*, 10 (2), 2021, 101-108
- [STR11] : D. M. Strachan et al., Summary Report on the Volatile Radionuclide and Immobilization Research for FY2011 at PNNL, *Pacific Northwest National Laboratory*, 2011
- [SUN14] : X. Sun, et al., Effects of increased iodine intake on thyroids disorders, *Endocrinology and metabolism*, 29 (3), 2014, 240-247
- [SUN15] : H. Sun et al., Capture and reversible storage of volatile iodine by porous carbon with high capacity, *Journal of Materials Science*, 50, 2015, 7326-7332
- [SUN17] : H. Sun et al., Innovative nanoporous carbons with ultrahigh uptakes for capture and reversible storage of CO<sub>2</sub> and volatile iodine, *Journal of Hazardous Materials*, 321, 2017, 210-217
- [SUN18] : H. Sun et al. Efficient Capture and Reversible Storage of Radioactive Iodine by Porous Graphene with High Uptake, *ChemistrySelect*, 3, 2018, 10147-10152
- [SUN19] : H. Sun et al., Biomass derived porous carbon for efficient capture of carbon dioxide, organic contaminants and volatile iodine with exceptionally high uptake, *Chemical Engineering Journal*, 372, 2019, 65-73
- [TAK72] : T. Takahashi et al., Solid-state ionics-solids with high ionic conductivity in the systems silver iodide-silver oxyacid salts, *Journal of the Electrochemical Society*, 119, 1972, 477-482
- [TAN20-a] : P. Tang et al., Metal organic framework-polyethersulfone composite membrane for iodine capture, *Polymers*, 12, 2020, 2309-2314
- [TAN20-b] : S. Tang et al., Adsorption of methyl iodide on reduced silver-functionalized silica aerogel: kinetics and modeling, *American Institute of Chemical Engineers*, 67, 2020
- [TAT19] : M. Tattr, Emulsions de Pickering stimulables stabilisées par des microgels : des interfaces modèles aux propriétés des émulsions, *Thèse*, 2019, Université de Bordeaux
- [THO15] : M. Thommes et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 2015, 1051-1069
- [TIE12] : S. Tietze et al., Adsorption and revaporisation studies on iodine oxide aerosols deposited on containment surface materials in LWR, *Nordic nuclear safety research*, 2012
- [TRE83] : L. E. Trevorrow et al., Compatibility of technologies with regulations in the waste management of H-3, I-129, C-14, and Kr-85. Part I, *Argonne National Laboratory*, 1983
- [TSU71] : S. Tsunogai, T. Henmi, Iodine in the surface water of the ocean, *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 27 (2), 1971, 67-72
- [VAL18] : B. Valizadeh et al., Porous metal-organic framework@polymer beads for iodine capture and recovery using a gas-sparged column, *Advanced Functional Materials*, 28, 2018, 1801596-1801601

- [VAU11] : A. Vaudano et al., Method for regenerating a solid iodine filter, *Brevet*, 2010, WO2011009816A1
- [WAD04] : R. Wada et al., Manufacturing of rock solidified waste by HIP, *Nippon Genshiryoku Gakkai Wabun Ronbunshi*, 3 (2), 2004, 165-173
- [WAN18] : P. Wang et al., Exceptional iodine capture in 2D covalent organic frameworks, *Advanced Materials*, 30, 2018, 1801991-1801996
- [WAN21] : X. Wang et al., The immobilization on various concentrations of iodine in silver-coated silica gel via  $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$  based material, *Materials Chemistry and Physics*, 259, 2021, 124040-124047
- [WAN22] : S. Wang et al., Two-dimensional assembly made up of ZIF-8 particles for the high-efficient capture of the iodine and dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 430, 2022, 128501-128513
- [WEI20] : G. Wei et al.,  $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ -ZnO based materials for low-sintering temperature immobilization of iodine adsorbed waste, *Journal of Solid State Chemistry*, 289, 2020, 121518-1223
- [WIL77] : J. G. Wilhelm et J. Furrer, Head-end Iodine Removal From a Reprocessing Plant With a Solid Sorbent, *Proceedings of the 14<sup>th</sup> ERDA Air Cleaning Conference*, 1977, 447-447
- [WU22] : D. Wu et al., Immobilization of iodine waste at low sintering temperature: Phase evolution and microstructure transformation, *Annals of Nuclear Energy*, 173, 2022, 109145-109152
- [XIE13] : T. Xie et al., A unique carbon with a high specific surface area produced by the carbonization of agar in the presence of graphene, *Chemical Communications journal*, 49, 2013, 10427-10429
- [XIE19] : W. Xie et al., Iodine capture in porous organic polymers and metal-organic frameworks materials, *Materials Horizons*, 6, 2019, 1571-1595
- [YAM15] : T. Yamamoto et al., Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 262, 2015, 702-709
- [YAN15] : J. Yang et al., Novel synthesis of bismuth-based adsorbents for the removal of  $^{129}I$  in off-gas, *Journal of Nuclear Materials*, 457, 2015, 1-8
- [YAN17] : J. H. Yang et al.,  $Al_2O_3$ -containing silver phosphate glasses as hosting matrices for radioactive iodine, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54 (12), 2017, 1330-1337
- [YAN21-a] : M. Yan et al., Direct immobilization of iodine-loaded silver-coated silica gel with silicate glass powders at low temperature, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 329, 401-410
- [YAN21-b] : J. Yang et al., Utilization of  $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ -ZnO low-temperature glass-ceramics to immobilize iodine-loaded silver-coated silica-gel, *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 2021, 10462-10453
- [YAN21-c] : W. Yuan et al., Immobilization of silver-coated silica gel with varying iodine loading in silicate glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 551, 2021, 120433-120440
- [YU21] : Q. Yu et al., Porous ZIF-8@polyacrylonitrile composite beads for iodine capture, *Royal Society of Chemistry*, 11, 2021, 30259-30270
- [ZHA18] : Z. Zhang et al., Mechanism of iodine release from iodoapatite in aqueous solution, *RSC Advances*, 8, 2018, 3951-3957
- [ZHA19] : Q. Zhao et al., Controllable synthesis of porous Cu-BTC@polymer composite beads for iodine capture, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 2019, 42635-42645



[ZHA20] : Z. Zhao et al., Interfacial engineering of Pickering emulsion co-stabilized by zein nanoparticles and tween 20: effects of the particle size on the interfacial concentration of gallic acid and the oxidative stability, *Nanomaterials*, 10, 2020, 1068-1083

[ZHA21] : H. Zhang et al., Investigation on boron and iodine behaviour during nuclear glass vapor hydration, *Npj Materials Degradation*, 5 (10), 2021

[ZHA22] : X. Zhang et al., Adsorption of iodine in metal-organic framework materials, *Chemical Society Reviews*, 51, 2022, 3243-3262

# Annexes

Annexe 1 : Review sur les filtres à iode directement convertibles en matrices de conditionnement publiée dans Journal of Nuclear Materials (doi :10.1016/j.jnucmat.2022.153635)

Journal of Nuclear Materials 563 (2022) 153635



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnucmat](http://www.elsevier.com/locate/jnucmat)



Review

## Solid sorbents for gaseous iodine capture and their conversion into stable waste forms



R. Pénélope<sup>a,\*</sup>, L. Campayo<sup>a</sup>, M. Fournier<sup>a</sup>, A. Gossard<sup>b</sup>, A. Grandjean<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CEA, DES, ISEC, DE2D, University of Montpellier, Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

<sup>b</sup>CEA, DES, ISEC, DMRC, University of Montpellier, Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 July 2021

Revised 20 January 2022

Accepted 1 March 2022

Available online 5 March 2022

#### Keywords:

Adsorption

Disposal

Environment

Filter

Immobilization

Nuclear

Matrix

### ABSTRACT

The reprocessing of nuclear fuel generates gaseous radionuclides including various isotopes of xenon, krypton and iodine. Iodine, mainly present as long-lived  $^{129}\text{I}$  (half-life,  $1.57 \times 10^7$  years) and short-lived  $^{131}\text{I}$  (half-life, 8.02 days) is a particular concern because of its high volatility and mobility in the environment. Deep geological disposal is therefore favored over release into the marine environment or the atmosphere. To this end, gaseous iodine must first be captured in solid sorbents and then immobilized in a stable waste form. While the literature on iodine sorbents (also called filters) and iodine immobilization materials is extensive, the conversion of the sorbents into stable waste forms has not received as much attention. The aim of this review is to examine the links between these two research fields: iodine trapping on solid sorbents and iodine conditioning matrices described in the literature.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

### Introduction

Nuclear fuel reprocessing generates various types of waste, notably minor actinides and fission products. These are managed using different treatment processes depending on their level of activity and half-life. High-level waste is more often vitrified for deep geological disposal [1–4]. One of the main isotopes of iodine in fission products is iodine-131, whose short half-life (8.02 days) and high radioactivity ( $4.6 \times 10^{15} \text{ Bq.g}^{-1}$ ) make it particularly dangerous if released into the environment [5–7]. The other main iodine isotope produced by fission, iodine-129 ( $6.7 \times 10^6 \text{ Bq.g}^{-1}$ ) poses a long-term risk because of its long radioactive half-life (15.7 million years) [5–7]. As well as being highly volatile and propagating readily in air and groundwater, iodine is absorbed by the thyroid gland in mammals, and exposure to high doses therefore has severe toxic effects [8,9].

This means that specific processes are required to manage radioactive iodine. Vitrification in borosilicate glass, as used for high-level waste, is not a viable option since iodine volatilizes rapidly at the high temperatures involved ( $> 1000 \text{ °C}$ ) [10–12]. As a result, iodine is managed in some countries such as France and the UK by isotopic dilution in marine environments limited by reject regulations.

Other management approaches that avoid release into the environment are under study. Transmutation, which involves transforming long-life radionuclides into shorter-lived radioisotopes or stable elements, is an attractive solution [13–16]. However, deep geological disposal is currently seen as the most feasible alternative.

This approach rests on the immobilization of iodine in a durable matrix material guaranteed to remain stable over millions of years in the chosen geological environment. Different materials have been studied for this application with most of the studies focused on ceramics and glasses [17]. For instance, in the French context, for ceramics, apatites with several compositions (lead-vanadate, calcium-phosphate ...) have received much attention [18–20] because of their irradiation stability and high iodine content [21]. This interest comes from geological investigations of the natural nuclear reactors in the Franceville basin (Gabon) that have shown that they have good long-term durability [22,23]. For glasses, low temperature forming glasses are often required to overcome volatility issues coming from the poor thermal stability of iodine-containing materials. This feature can be illustrated by the case of silver phosphate-based glasses [24–26] that have low melting temperature and can incorporate high iodine amount [27].

Before immobilization however, the gaseous iodine produced in nuclear fuel reprocessing plants needs to be captured efficiently. This can be done using various wet processes (caustic scrubbing, the Iodex or Mercurex processes [28–32]) or by dry scrubbing, using solid sorbents. The main advantage of dry systems is that non-

\* Corresponding author.

E-mail address: [raphael.penelope@cea.fr](mailto:raphael.penelope@cea.fr) (R. Pénélope).

dispersible solid waste is obtained directly compared to wet processes where several steps are required. Selective solid sorbents for iodine capture have been reviewed extensively [17,33–35], but the question of transforming these materials into a stable waste form is rarely discussed. When it is discussed, several steps are often necessary to get a suitable wasteform from a solid sorbent designed for the trapping of gaseous iodine and this requires most of the time the use of chemical processes [17]. Actually, very few solid sorbents were seen “versatile” enough to be directly converted in a minimum of steps into a dense monolith that could be further disposed of in a deep geological repository. However, new insights have been obtained in this field in the recent years and it was thought that it could be a good opportunity to make a freeze on the current state of the art in this field.

Hence, the aim of this review is to investigate the possible links between the selective iodine sorbents described in the literature and the immobilization matrices (monolithisation processes) that have been developed from these sorbents.

The first part of the review focuses on the various mechanisms available to capture molecular ( $I_2$ ) and organic ( $CH_3I$ ) iodine. Then, the iodine trapping properties of sorbents from literature is presented according to their composition. Their direct transformation (processes in which sorbents are used directly as a primary material without prior transformation) into waste forms after iodine capture is also discussed. The physicochemical properties (microstructure, chemical durability etc.) of the resulting waste forms are discussed in detail. Sorbents whose conversion into waste forms has not been studied or involves wet processing and potential secondary iodine effluents are not considered.

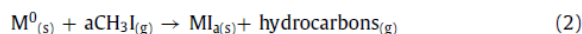
### Iodine capture mechanisms

Various sorbents can be used to capture molecular or organic gaseous iodine through several mechanisms. In physisorption, iodine is captured on the surface of the sorbent via weak and readily reversible Van der Waals-type interactions. This is the phenomenon typically exploited in metal-organic frameworks (MOFs) [36–38] and activated carbon [39–41]. In other sorbents, the reactivity of certain metals and cations for iodine is exploited to capture the latter by chemisorption in what are known as the active sites of the sorbent. On interaction with these active sites, gaseous iodine forms salts, mainly iodide ( $I^-$ ) compounds. Iodine is then captured irreversibly through the formation of strong chemical bonds with high dissociation energies. Different chemical reactions can occur depending on the nature of active site (metallic, cationic) and the type of iodine (molecular or organic) involved. Molecular iodine reacts with metallic active sites (a metallic element, M) as follows:

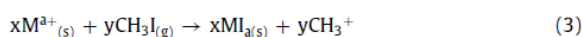


(a is an integer greater than 0).

The reaction with organic iodine is similar, but with hydrocarbons as secondary products:



When the active site is cationic ( $M^{3+}$ ) and integrated in the sorbent's structure (rather than forming a separate phase), this means it contributes to the electrical neutrality of the material. Reactions with iodine thereby lead to a charge deficit. With organic iodine, the reaction can be charge balanced by positively charged methyl groups:



(with integers  $x \geq y > 0$ ).

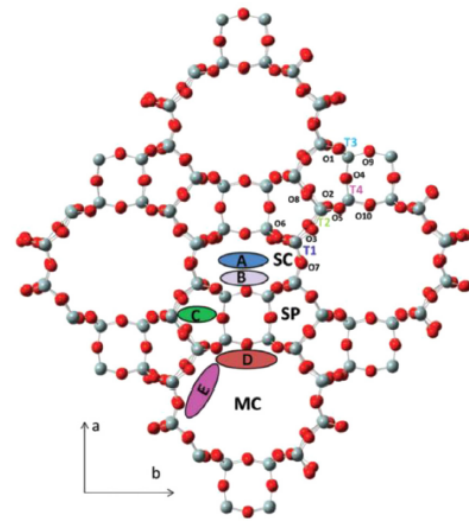
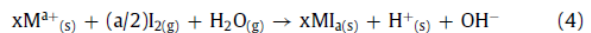
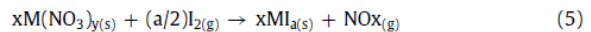


Fig. 1. Crystal structure of mordenite with the main channel (MC), side channel (SD) and side pocket (SP).  $Ag^+$  cations can occupy the sites indicated by capital letters (A-E) and Al atoms occupy the tetrahedral sites T1–T4. (Si atoms in grey, O in red) [45].

With molecular iodine however, charge balancing from the environment is required. This can for instance involve a hydrogen ion from the decomposition of a water molecule:



Sorbents can also have salts as active sites, most commonly nitrates. Reactions with molecular and organic iodine generate nitrogen oxides ( $NO_x$ ) as follows:



### Silver mordenites

Mordenites (MORs) are porous aluminosilicate zeolites with the chemical formula  $(Ca,Na,K)_2Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$  and an orthorhombic structure (Cmcm space group) [42]. After cationic exchange with silver ions,  $Ag^+$ -MORs can be used as iodine sorbents, while after  $H_2$  treatment, the metallic silver in  $Ag^0$ -MORs behaves as an active site.

### Location and insertion of silver into mordenites

Structurally, mordenite (Fig. 1) consists of several cages occupied by cations ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ). Mordenites are the most studied zeolites for iodine adsorption because they are stable in acid gases (radioactive iodine is generated in a nitric acid environment) and because they are one of the rare zeolites that can be synthesized with a wide range of Si/Al ratios [43,44]. This ratio is important because it allows the cation content of the structure to be adjusted without modifying the crystal structure or lattice parameters [45]. The cation content of the structure, and thus its  $Ag^+$  content, is inversely proportional to the Si/Al ratio. As shown in Fig. 1, silver ions can occupy several different sites in the structure.

$Ag^+$ -MOR is usually transformed into  $Ag^0$ -MOR by heating in flowing  $H_2$ . This leads to the substitution of  $Ag^+$  by  $H^+$  and the mi-

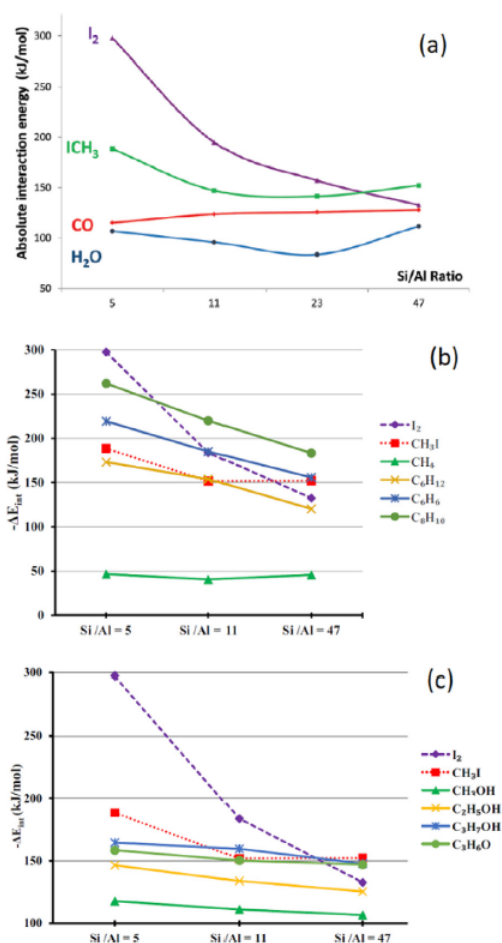


Fig. 2. (a) Average interaction energy in absolute value between  $\text{Ag}^+$ -mordenites with several Si/Al ratios and different gaseous compounds [45]. (b,c) Evolution of the interaction energies of  $\text{Ag}^+$ -mordenites with (b) iodine compounds and hydrocarbons or (c) oxygenated compounds, as a function of the Si/Al ratio [50].

gration of the former to the surface of the material where it forms silver metal nanoparticles [46–48].

### Iodine capture performance of $\text{Ag}^+$ -MORs

The iodine capture properties of  $\text{Ag}^+$ -MORs in the presence of contaminants have been studied by DFT modelling. Chibani et al. calculated the mean interaction energies between  $\text{Ag}^+$ -MORs and different compounds ( $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ , CO et  $\text{H}_2\text{O}$ ) as a function of the Si/Al ratio (and thus the  $\text{Ag}^+$  content; Fig. 2a) [45]. Their results show that at low  $\text{Ag}^+$  contents (Si/Al ratios of 47 and 23), the interaction energies of iodine species are slightly lower than those of water molecules and of CO, suggesting a competition effect, in particular with CO, as described for faujasite by Chebbi et al. [49]. Reducing the Si/Al ratio (down to 11 or 5), leads to a substantial decrease in the interaction energies with iodine species, while those for CO and  $\text{H}_2\text{O}$  remain almost unchanged. This implies that increasing the  $\text{Ag}^+$  content of mordenites favours interactions with iodine species over those with CO and  $\text{H}_2\text{O}$ .

The results of a similar study [50] involving different organic contaminants such as methane ( $\text{CH}_4$ ), cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) and

methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), shown in Fig. 2b,c, indicate that iodine can only be selectively captured in the presence of these organic compounds at the very lowest Si/Al ratios (here, 5). These studies show that contaminants ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO, hydrocarbons etc.) typically have a negative effect on the performances of  $\text{Ag}^+$ -MORs.

The capture properties of  $\text{Ag}^+$ -MORs for  $\text{CH}_3\text{I}$  were studied under dynamic conditions using breakthrough experiments at 100 °C [51]. Sorbents containing 5.9 and 7.3 wt.% silver were found to capture 82 and 120  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  of iodine respectively (28 and 34% of which was physisorbed), indicating that the amount of iodine captured is proportional to the silver content of the sorbent, although a considerable proportion is physisorbed.

### Iodine capture performance of $\text{Ag}^0$ -MORs

Scheele et al. used a specific fixed bed capture setup with a mixture of  $\text{CH}_3\text{I}$  and air percolating through a column filled with sorbent to study the iodine capture efficiency of  $\text{Ag}^0$ -MORs [48]. Several parameters were varied, such as the temperature (from 86 to 200 °C), the gas flow rate (3.75 to 15  $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and the presence or not of NO and  $\text{NO}_2$ . The maximum capacity of the sorbents was found to be proportional to temperature and inversely proportional to the gas flow rate and the amount of NOx present. A reasonable explanation for these results is that NOx reacts with active sites thereby reducing the sorbent's capacity for iodine. Meanwhile, increasing the flow rate reduces the contact time of iodine with the active sites, and thus presumably also the capture rate. The variation with temperature is harder to explain. Under optimal conditions (200 °C, 3.75  $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  flow rate, no NOx), the iodine sorption capacity was 217  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . In the presence of contaminants (NOx and  $\text{H}_2\text{O}$ ) and at 150 °C, the sorption capacity was found to be 52  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [52].

In another study focussing on  $\text{I}_2$  capture under dynamic conditions (without NOx) [47],  $\text{Ag}^0$ -MORs were found to capture 115, 135, and 100  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  on average at 100, 150 and 200 °C, respectively. The authors state that the loading capacity should decrease as the temperature increases, but between 100 and 150 °C the opposite was observed. The proposed explanation is that the water initially present in  $\text{Ag}^0$ -MOR hinders  $\text{I}_2$  capture by reacting with  $\text{Ag}^0$ . Since there is more water in the structure at lower temperatures, this explains why more iodine is captured at 150 °C than at 100 °C. Another interesting result of this study is that the proportion of chemisorbed iodine decreases from 97 to 91% between 100 and 200 °C.

### Differences between $\text{Ag}^+$ - and $\text{Ag}^0$ -MORs

The oxidation state of Ag in these sorbents has a direct effect on the iodine adsorption capacity and the types of AgI crystals formed. Nan et al. demonstrated this behavior by modulating the  $\text{H}_2$  reduction treatment (170 up to 500 °C during 24 up to 336 h) of the sorbents and therefore the  $\text{Ag}^0$  content to the detriment of  $\text{Ag}^+$  [47]. After 24 h reduction at 230 °C, the iodine adsorption capacity measured in a continuous flow setup (temperature not specified) was 65  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , whereas after 24 h at 400 °C (complete reduction) the adsorption capacity was 105  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . There is therefore an increase of iodine loading capacity when the quantity of  $\text{Ag}^0$  increases explained by a better accessibility of iodine with active sites principally localized on the surface [46–48].

Regarding the crystal structure of the silver iodide produced, Chapman et al. [53] found that below 147 °C, a single  $\beta$ -AgI phase (with wurtzite structure) forms regardless of the oxidation state of the silver ( $\text{Ag}^0$  or  $\text{Ag}^+$ ). However, this is not the case at higher temperatures. In the presence of  $\text{Ag}^0$ , two phases form:  $\alpha$ -AgI (body-centered cubic structure) and a metastable  $\gamma$  phase. The crystallites of the  $\alpha$ -phase are sub-nanometer in size and found on the

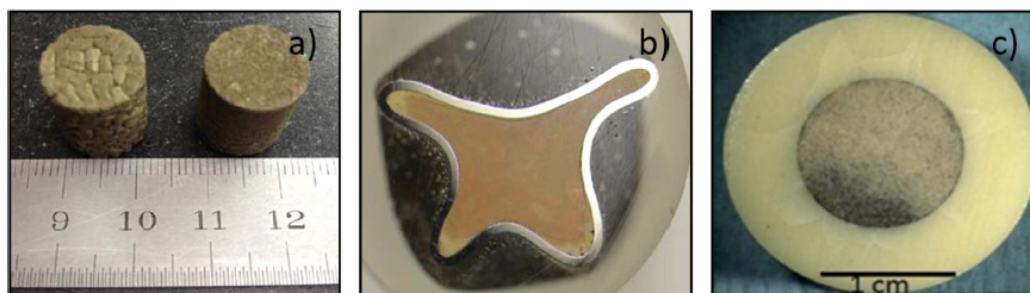


Fig. 3. (a) Photograph of AgI-mordenite matrices obtained from (left) pellets and (right) powder after hot uniaxial pressing at 750 °C and 27.5 MPa [54,57]. (b) Photograph of a AgI-mordenite matrix obtained after hot isostatic pressing at 700 °C and 175 MPa [54,57]. (c) Photograph of a sintered core/shell matrix with a 100% glass shell and glass/AgI-mordenite/Ag core [56].

inside of the pores in the Ag<sup>0</sup>-MOR while the crystallites of  $\gamma$ -AgI are micrometer scale and found on the surface. In the presence of Ag<sup>+</sup>, only the  $\alpha$ -phase forms and is found exclusively in the pores. Thus, while Ag<sup>+</sup>-MORs capture less iodine than Ag<sup>0</sup>-MORs, the AgI crystallites that form in the former are all nanoconfined inside the structure.

#### Conversion of iodine-loaded Ag<sup>0</sup>-MORs into stable waste forms

The conversion of iodine-loaded Ag<sup>0</sup>-MOR into waste forms by hot pressing has been studied at Oak Ridge National Laboratory [54]. Preliminary tests using hot uniaxial pressing (HUP, at 750 °C at 27.5 MPa) on sorbents without iodine showed that the pressure with this technique was insufficient to collapse the mordenite pores and that the resulting materials were too friable (Fig. 3a). However, thanks to the higher pressures achievable by hot isostatic pressing (HIP) (175 MPa at 525 °C), the materials obtained (in galvanized steel containers) were monolithic, compact and non-friable, and consisted of a mixture of crystalline (AgI and Ag(IO<sub>4</sub>)) and amorphous regions. Furthermore, no iodine volatilization was detected. HIP at 700 °C produced the same results (Fig. 3b). However, the chemical durability of this waste form was not studied. It is also possible to convert these sorbents (and more generally temperature sensitive sorbents) by densification at ambient temperature [55]. By mixing them with ductile metallic powder (Sn, Au, Cu ...), a compacted metallic matrix which encapsulates the iodine-loaded sorbents can be obtained after uniaxial pressing at 172 MPa.

Another method that has been studied to transform these sorbents into stable waste forms is to mix them with a low sintering temperature glass. Garino et al. mixed AgI-MOR with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO glass powder at 20/80 wt.% [56]. Metallic silver was added in excess (5 wt.%) to capture any iodine (most likely the physisorbed portion) released during the treatment. The mixture was uniaxially pressed at 70 MPa to form pellets that were then heated at 550 °C for 1 h. Cohesive multiphase materials were obtained, consisting of amorphous, Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mordenite and AgI phases, in the form of a composite AgI-MOR core, glass shell matrix, as shown in Fig. 3c. The thermal treatment led to partial crystallization of the glass into Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, and transformation of metallic silver into AgI. Chemical durability tests performed for 7 days in deionized water (15 mL for 1.5 g of sample) at 90 °C indicates that the element detected at the highest concentration in solution was boron, at 8.6 ppm.

The different techniques presented above and more specifically the densification at ambient temperature [55] can potentially be used on faujasites, another kind of porous aluminosilicate belonging to zeolite family. Several works have demonstrated the perfor-

mances of silver-faujasites both for I<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>I trapping [51,58–61].

#### Silver-silica aerogels

Aerogels are extremely porous semi-rigid materials with very high specific surface area (sometimes greater than 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and containing more than 90 wt.% air [62,63]. They are composed mainly of carbon materials, silicon and metal oxides and are good candidate materials for the capture and immobilization of gaseous iodine.

#### Iodine capture performance and aging of silver-silica aerogels with thiol functions

In this context, silver-silica aerogels have been functionalized with thiol functions by reaction with silane-thiol (Si-SH) groups [64]. When the sorbent is impregnated with an AgNO<sub>3</sub>-containing solution, these thiol functions lead to the formation of silver complexes (S-Ag bonds) in the structure, such that the silver is covalently bonded to the silicon network. Ag<sup>0</sup>-based sorbents are finally obtained after thermal treatment under argon/H<sub>2</sub>. In dynamic I<sub>2</sub> adsorption experiments in humid air at 150 °C, these sorbents captured 480 mg.g<sup>-1</sup> iodine in 11 days, with very little physisorption (less than 10 mg.g<sup>-1</sup>) [64]. In iodine release experiments performed after 2 months' storage in the laboratory (at ambient temperature and pressure), the sorbents released 15% of the captured iodine under static conditions (at 150 °C in air containing 2 vol.% NO<sub>2</sub>) [65] and 43% under dynamic conditions (flowing air + 1 vol.% NO) [66]. Over 6 months' storage in humid air, without NO<sub>x</sub>, around 22 wt.% of the iodine was released [66].

Thus, although these sorbents capture iodine by chemisorption, the iodine seems to be released as they age under the effect of different gaseous species. The stability of the sorbents over time is therefore an important consideration to limit iodine release.

Matyas et al. studied the ageing process in these aerogels (in the absence of iodine) in different gases (air, H<sub>2</sub>O and NO) at 150 °C [67]. In the presence of NO, the surface thiol groups are oxidized, leading to the formation of R-SO<sub>4</sub> sulphate groups. In air (dry or humid), some of the thiol groups become oxidized to sulphate and silver sulphate is produced. This is the proposed mechanism through which AgI becomes destabilized and the material is thought to age.

#### Iodine capture performance of silver-silica aerogels without thiol functions

Riley et al. prepared Al-Si-O and Na-Al-Si-O aluminosilicate aerogels impregnated with AgNO<sub>3</sub> for I<sub>2</sub> capture [68]. While the

Ag loading efficiency of the Al-Si-O aerogels was low, with few silver active sites on the surface, limiting the iodine adsorption capacity, the impregnation of the Na-Al-Si-O gels was much more efficient, with  $\text{Ag}^+$  replacing  $\text{Na}^+$  ions in the structure by cationic exchange (as in mordenites). In iodine loading tests performed in an iodine-saturated chamber at 150 °C, the iodine sorption capacity of the Na-Al-Si-O aerogels was measured at 517  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and at 555  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  after reduction of the  $\text{Ag}^+$  to  $\text{Ag}^0$  by heat treatment under argon/ $\text{H}_2$ . The ageing behaviour of these sorbents was not studied however.

#### Conversion of iodine-loaded silver-silica aerogels into stable waste forms

Matyas et al. have studied the effects of densification on silver-silica aerogels with thiol functions as a means to immobilize captured molecular iodine [69]. After HUP (1200 °C, 29 MPa), the measured residual open porosity was 17% with 7% iodine loss. After HIP (1200 °C, 207 MPa), with the sorbent encased in a metal canister, 100% densification was obtained and no iodine release was detected. HIP therefore seems to be the best option to densify iodine-loaded aerogels. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of these material's microstructure after sintering revealed four separate phases, identified by X-ray diffraction (XRD) as an amorphous silica-based phase, metallic silver,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , and AgI. The chemical durability of this waste form was not studied.

#### Silver silica and silver alumina

Solid supports based on mesoporous alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or silica ( $\text{SiO}_2$ ) impregnated with silver nitrate are some of the earliest-studied materials for gaseous iodine capture [28,70]. These sorbents are now widely used in nuclear reprocessing plants.

#### Iodine capture performance of silver silica

Solid sorbents based on silica impregnated with silver nitrate were developed in Germany in the 1970s for the Karlsruhe pilot reprocessing plant (WAK, shut down in 1992) to comply with regulations on iodine release into the atmosphere [71]. These sorbents, sold under the name AC-6120, are prepared as small beads, 1–2 mm in diameter and have a specific surface area of 65–110  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , a pore size distribution of 20–40 nm and a maximum  $\text{Ag}^+$  content of 12 wt.% [28]. Decontamination factors (DFs, the ratio of the concentration or activity of the gaseous iodine before and after passing through the sorbent) greater than 99% have been measured in laboratory-scale fixed bed adsorption experiments for  $\text{I}_2$  in air containing 1–5 vol.%  $\text{NO}_2$  [72]. The removal efficiency is substantially lower at high levels of humidity however, dropping from 99% at 70% relative humidity to 27% at 100% relative humidity. These sorbents were successfully used in the WAK plant to remove at least 90% of the iodine from the off-gas [71].

#### Conversion of iodine-loaded silver silica into stable waste forms

Wada et al. used HIP (750 °C, 100 MPa) to densify 13.2 wt.% iodine-loaded silver silica, achieving a volume reduction of 48% [73]. No iodine release was detected during the treatment. The waste form obtained (Fig. 4) consisted of  $\text{SiO}_2$ , Ag, and AgI phases, indicating that the iodine was retained as silver iodate and did not enter the silica matrix. The chemical durability of this waste form was not investigated however.



Fig. 4. Photograph of an iodine-loaded silver-silica waste form obtained by hot isostatic pressing at 750 °C and 100 MPa [73].

#### Iodine capture performance of silver alumina

Silver-loaded alumina sorbents were developed in Japan in the 1980s for the Tokai reprocessing plant (shut down in 2014) [28]. These sorbents in the form of beads roughly 2 mm in diameter can carry up to 24 wt.% silver and their physical properties are similar to those of the silver-silica beads described in the preceding paragraph. In laboratory-scale experiments at 150 °C under dynamic conditions with flowing air containing  $\text{CH}_3\text{I}$ , the iodine sorption capacities of materials with 10 and 24 wt.% Ag were measured at 100 and 230  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [74]. Experiments performed under the same conditions but this time with  $\text{I}_2$  yielded similar results, with a sorption capacity of 220  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for the material loaded with 24 wt.% Ag [75]. The extraction performance seems therefore to depend little on the form of the iodine. It was also shown that 78% of the silver in the material reacted with iodine to form AgI and the DF was found to be proportional to temperature over the range 25–150 °C. The authors suggest that this is because iodine and silver are less likely to interact at lower temperatures [75]. In another study however, the performance of these sorbents for  $\text{I}_2$  under dynamic conditions was found to vary little with temperature over 100–650 °C except for a drop at the highest temperature [76]. This is likely because the silver had melted (above 558 °C), leading to volatilization of the iodine. This is in keeping with iodine release tests performed on AgI-loaded sorbents, which showed weight loss starting from about 530 °C [75].

Studies have also shown that when the pores inside the material are too small, the DF of these sorbents tends to decrease as the relative humidity of the environment increases, [77,78]. Indeed, capillary condensation leads to pores smaller than 50 nm becoming filled with water molecules, preventing any contact between the gaseous iodine and the silver active sites and reducing the sorption efficiency. This effect does not occur in pores larger than 50 nm, explaining why the efficiency of sorbents with pores mainly 40–70 nm in diameter was maintained at more than 95% at a relative humidity of 95% [77].

#### Conversion of iodine-loaded silver-alumina into stable waste forms

These sorbents can be stabilized by HIP treatment Fig. 5. from Masuda et al. [79] shows that after thermal pretreatment at 480 °C (to remove contaminants), and HIP at 175 MPa and 1200 °C, the concentration of silver (aluminium) is much higher (lower) in the core of the sample than on the outside. This is consistent with the presence of two phases, namely AgI mainly in the center and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mainly on the outside.

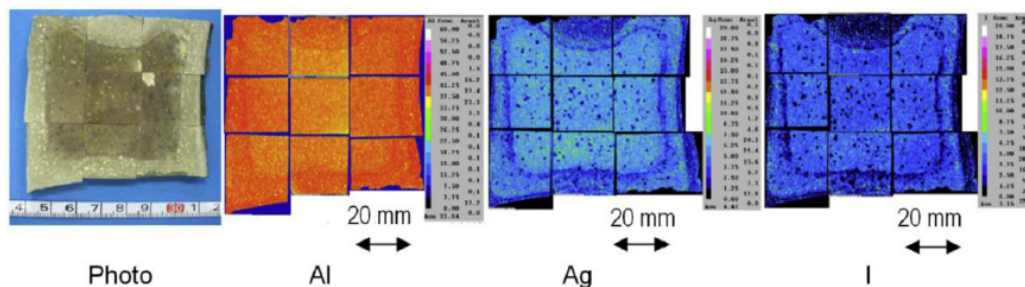


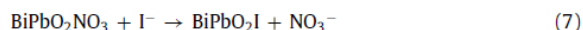
Fig. 5. Cross-sectional photograph of an iodine-loaded silver-alumina sorbent after hot isostatic pressing (1200 °C, 175 MPa) and the corresponding elemental distributions measured by electron probe microanalysis [79].

By adding a second pretreatment step, in a vacuum ( $< 7 \times 10^{-2}$  Pa) at between 400 and 500 °C, Matsuda et al. were able to reduce the void volume inside the densified waste from 15 vol.% to less than 5 vol.% [79].

### Lead-bismuth

#### Mechanism of iodine capture

Lead bismuth-based sorbents have been developed by Mukunoki et al [80], to regenerate primary sorbents. This process involves treating loaded gaseous iodine sorbents (for example, Ag-based sorbents) under  $H_2$  flow to reduce and desorb the iodine. The released gaseous iodine is then captured in a  $BiPb_2O_2NO_3$  sorbent by ion exchange via the following reaction:



#### Conversion of iodine-loaded lead-bismuth

Once loaded with iodine, the second sorbent is mixed with ZnO and vitrified at 540 °C (low enough to ensure no iodine is released) producing a homogenous glass with 2 wt.% iodine [80]. In chemical durability tests performed at ambient temperature in a reducing environment, the formation of an alteration layer on the surface of the glasses was observed, which should favour iodine retention, particularly in basic environments. These results are difficult to interpret however.

### Chalcogels

#### Iodine capture performance

Chalcogenide-based aerogels (chalcogels) with chemical formula  $Sn_2S_3$  (SnS) and  $Sb_{13.5}Sn_5S_{20}$  (SbSnS) are another type of material that has been developed to trap and immobilized iodine [81]. In static  $I_2$  capture tests performed under vacuum in desiccators (temperature not specified), the loading capacity of the SnS sorbent reached  $680 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . In powder form, the sorbents became saturated after about 5 days and in the form of granules, after about 20 days. This is because the pores are much more accessible in the powder. With the SbSnS sorbent, the sorption capacity was measured at  $540 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the conclusions regarding the physical form of the sorbent (powder or granular) were the same. X-ray diffraction data showed the presence of several iodine-containing phases,  $SnI_4$  and  $SnI_4(S_8)_2$  in the SnS sorbent, and  $SbI_3$  and  $SbI_3(S_8)_3$  in the SbSnS sorbent.

Subrahmanyam et al. have also investigated chalcogels for iodine capture [82]. They notably developed a  $Zn_2Sn_2S_6$  sorbent with a specific surface area of  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a wide range of pore sizes

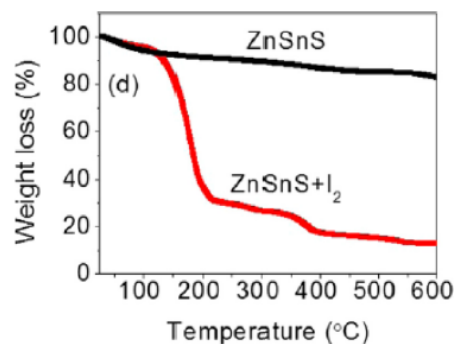


Fig. 6. Thermogravimetric analysis of  $Zn_2Sn_2S_6$  before and after iodine capture [82].

(from micro to macroscale) and tin active sites that react with iodine by chemisorption to form  $SnI_4$ . The sorption capacity of this material for  $I_2$  was measured at  $2250 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  in a sealed nitrogen environment at 60 °C, and  $1970 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  in static conditions under vacuum at 22 °C. The authors explain the lower performance in the second test by surface oxidation due to prolonged exposure to air during preparations, which reduced the number of tin active sites. Subsequent thermogravimetric analysis of sorbents with and without iodine (Fig. 6) showed weight loss of about 70% between 150 and 200 °C, indicating iodine release from the melting of  $SnI_4$  at 143 °C. A further 10% of the initial weight was lost between 200 and 400 °C, corresponding to the volatilization of  $SnI_4$  at 348 °C.

#### Conversion of iodine-loaded chalcogen into stable waste forms

Since SnS does not form a glass by itself [83,84], Riley et al. investigated the possibility of vitrifying their SnS sorbents after adding germanium [81]. The precursors were sealed inside a quartz tube and heated for 10 min at 400, 500 and 600 °C, leading to the release of black fumes inside the tube Fig. 7.a shows the samples before and after heat treatment. X-ray diffraction analysis revealed the presence of an amorphous phase,  $SnI_4$  (corresponding to the yellow areas in Fig. 7.a),  $SiO_2$  (from the quartz tube) and  $GeS_4$ . Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) showed that 24 at% of the iodine was in the amorphous phase. The chemical durability of this potential waste form was not studied.

The SbSnS sorbent was consolidated directly in a sealed quartz tube with the sample placed inside a glassy carbon crucible to avoid any  $SiO_2$  entering the final waste form [81]. No germanium was required in this case because the Sb-Sn-S-I system forms a homogeneous glass at 600 °C. Red fumes were observed in the tube when the sample was taken out of the oven after 3 h at 600 °C.

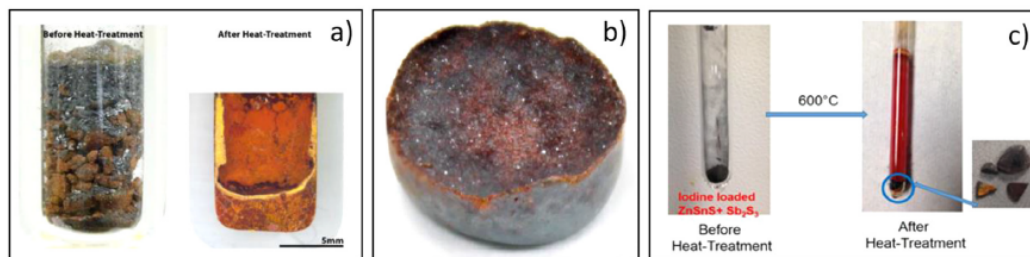


Fig. 7. (a) Photographs of iodine-loaded SnS filters mixed with  $\text{GeS}_2$  (left) before heat treatment and (right) a polished cross-section after heat treatment [81]. (b) Photograph of iodine-loaded SbSnS filters after vitrification at 600 °C [81]. (c) Photograph of iodine-loaded  $\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{S}_6$  filters after vitrification at 600 °C [82].

The material obtained after a second heat treatment at 500 °C is shown in Fig. 7b. X-ray diffraction and EDS showed the presence of several crystalline phases such as SbSI,  $\text{SbI}_3$  and  $\text{SiO}_2$  as well as heterogeneities linked with the porous nature of the material. The vitrification conditions tested here do not therefore produce a dense and homogeneous immobilization matrix.

Similar tests were performed on iodine loaded  $\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{S}_6$  sorbents with the aim of transforming them into solidified waste [82].  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  was added to promote the formation of a homogeneous glass. The precursors were heated at 600 °C and then water quenched. The contents of the quartz tube before and after heat treatment are shown in Fig. 7c. The presence of orange deposits on the side of the tube after heat treatment is a sign of volatilisation. The final glassy material was found to consist mainly of antimony and sulfur, with 25 wt.% iodine and small amounts of zinc and tin, indicating a type of ternary Sb-S-I glass [85]. The residues on the side of the tube were found to contain  $\text{SbI}_3$  and SbSI. The chemical durability of this potential waste form has not been studied.

#### Metal organic frameworks (MOFs)

Metal-organic frameworks (MOFs) are hybrid organic-inorganic crystalline materials consisting of metal ions or clusters coordinated by organic ligands and forming organized 1D, 2D, or 3D structures with specific surface areas that can be as high as  $10^4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Their high porosity and the large quantities of different structures make them often considered for iodine trapping [35].

#### Iodine capture performance of ZIF-8 and HKUST-1

The MOFs that have been studied the most for iodine gas capture are the ZIF-8 and HKUST-1 (also known as Cu-BTC) classes, whose crystal structures are shown in Fig. 8. Zeolite imidazolate frameworks (ZIFs) consist of zinc tetrahedra connected by imidazolate linkers and HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) is made up of copper dimers connected by trimesic acid linkers.

Sava et al. have shown that ZIF-8 can capture up to  $1250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ I}_2$  when placed inside a hermetically adsorption chamber at 77 °C and ambient pressure [88]. Under the same experimental conditions, Chapman et al. measured an iodine loading of  $1200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [89]. These results are in keeping with the maximum loading level of  $1487 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  calculated using Monte-Carlo simulations [90]. The temperature in these simulations was 25 °C and dynamic effects were ignored. In a more recent combined experimental and modelling study [91], the two approaches yielded similar results for  $\text{I}_2$  capture at 75 °C and 1.17 bar, with loading capacities of  $1100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (calculated) and  $1170 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (measured under static conditions). MOFs are usually used in a powdery form. This is why Tang et al. worked on a way to transform them into easily usable sorbents [92]. They made a mixed membrane sorbents by mixing

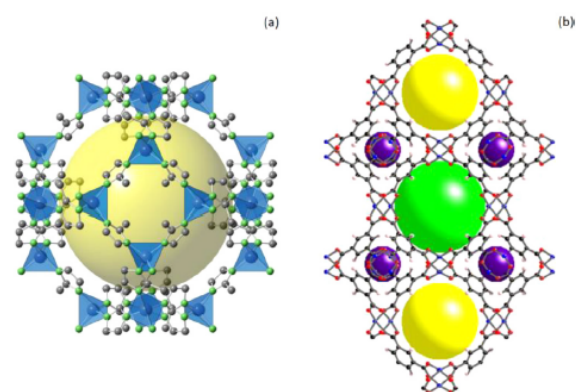


Fig. 8. Crystal structures of (a) ZIF-8 ( $\text{Zn}^{2+}$  in blue, N in green, C in grey ; the yellow sphere is a pore) and (b) HKUST-1 ( $\text{Cu}^{2+}$  in blue, O in red, C in black and H in pink ; the yellow, green and purple spheres are pores of different sizes) metal-organic frameworks [86,87].

ZIF-8 with polyethersulfone. In their initial form, ZIF-8 can trap iodine with a capacity of  $876 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (temperature not specified) whereas after transformation, they can reach  $1387 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . This modification has the double beneficial effect of increasing the capacity (supposed to be related with the increase of void volume) and making these sorbents easily usable which is important at industrial scale.

For HKUST-1, the combined experimental and modelling study was also carried out [91]. The loading level predicted by simulations was much higher than the experimental measurements under static conditions ( $1450$  vs  $760 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [91]. The authors suggest that this discrepancy may be due to differences in pore sizes. Indeed, while in HKUST-1 the large cavities and pore apertures are respectively 14 and 10 Å in diameter, the pores in ZIF-8 are much smaller (respectively 11.6 and 3.4 Å across) [88,93]. This means that physisorbed iodine is more likely to desorb in HKUST-1 than in ZIF-8. Furthermore,  $\text{I}_2$ -framework interactions were estimated to be weaker in HKUST-1 than in ZIF-8. Under the same experimental conditions but with a relative humidity of 3.5%, Sava Gallis et al. measured an iodine sorption capacity of  $1750 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [36], indicating that at low concentrations, water vapor promotes iodine capture but does not alter the selectivity of HKUST-1.

The iodine sorption performance of HKUST-1 and ZIF-8 have also been studied under dynamic conditions. Chebbi et al. measured sorption capacities of  $1425$  and  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for HKUST-1 and ZIF-8, respectively, in  $\text{CH}_3\text{I}$  sorption tests performed at 35 °C until saturation (for up to 130 min) [94]. For HKUST-1, the results are similar to those measured in static experiments [36]. For ZIF-8 however, the authors explain the very low iodine loading ca-



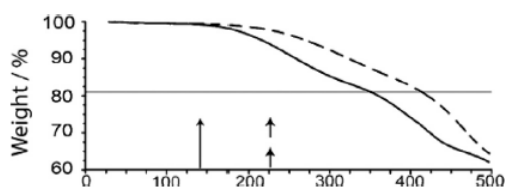


Fig. 9. Thermogravimetric analysis of iodine-loaded ZIF-8 before (solid line) and after (dashed lined) ball milling [97].

capacity by the large  $\text{CH}_3\text{I}$  molecules (5–6 Å) being unable to pass through the narrow pore apertures (3.4 Å) in the structure. This drastic drop in efficiency is therefore due to the use of  $\text{CH}_3\text{I}$  (instead of  $\text{I}_2$  for the static experiments) rather than the dynamic nature of the experiments. These results show that while ZIF-8 is only well suited to trap  $\text{I}_2$ , HKUST-1 can be used to trap iodine in both molecular and organic form.

#### Temperature dependence of iodine retention

Transforming sorbents into stable waste forms often requires heating to eliminate pores in the structure. Understanding the temperature behaviour of iodine-loaded sorbents is therefore important because there are no active functions involved. Using thermogravimetric analysis, Sava et al. [88], observed that weight loss in their iodine-loaded sorbents began at 120 °C regardless of the iodine content. Indeed,  $\text{I}_2$  trapped by physisorption is much more thermally unstable than chemisorbed iodine. Thereafter, the thermal decomposition of ZIF-8, which begins at around 302 °C inevitably leads to the release of the remaining iodine, even the portion trapped in the smallest pores [95,96]. Bennett et al. [97], have nevertheless shown that the thermal stability of these materials can be increased, and iodine release reduced, by ball milling for 30 min at 25 Hz, which collapses the porous network. Thermogravimetric analysis of the sorbents before and after ball milling (Fig. 9) showed that mass loss in the (amorphous) treated sorbents only began above 200 °C and that iodine was only completely released at about 425 °C, compared with about 350 °C in the (crystalline) untreated material. These results highlight how pore closure acts as a physical barrier against iodine release.

Similar results have been described for HKUST-1, with iodine release beginning at temperatures as low as 150 °C [36] and completed at about 250 °C with the thermal decomposition of the network.

Despite this physisorption phenomenon, MOFs look promising as reversible sensors to detect gaseous iodine, even at very low concentration, for nuclear site monitoring [98–100].

#### Conversion of MOF-glass composites into stable waste forms

Sava et al. investigated coating with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  glass powders as a means to transform these MOFs into durable glass-composite waste forms [101]. The MOFs (10 wt.%) were mixed in a mortar and pestle with glass powder (80 wt.%) and metallic silver (10 wt.%), included to capture (as AgI) any iodine released during the treatment process. The pellets were then heat treated at 500 °C, forming dense, cohesive monoliths (Table 1, Fig. 10).

No iodine release was detected during heat treatment, which usually is the main limitation of this process Table 1. shows that all four glass composites contained  $\text{Ag}^0$  and AgI. However, whereas the composites prepared using  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  powder had amorphous areas, those prepared with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  contained several crystalline phases. The presence of iodine in the amorphous

regions was not studied. Thermogravimetric analysis showed that they remained stable up to 500 °C, with less than 1% weight loss. After chemical durability tests performed in 10 mL deionised water at 90 °C for 7 days, inductively coupled plasma–mass spectrometry analysis of the supernatant revealed detectable concentrations of iodine only for glass composite 1 (97 ppm, Table 1). This is because crystalline  $\text{BiI}_3$  is partially soluble in water [102]. Longer tests performed under reducing conditions would be interesting to establish whether these glass composites can be used for deep geological disposal.

#### Conversion of other MOFs designed for iodine trapping

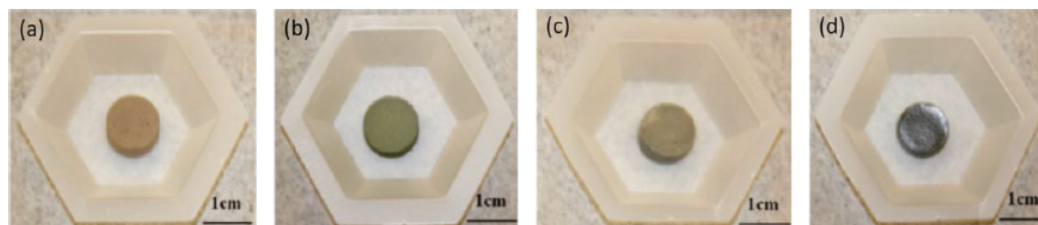
The previous paragraph demonstrates the possibility of transforming iodine-loaded MOFs (HKUST-1 and ZIF-8) into glass composite conditioning matrices. In that case, metallic silver is used to chemisorb iodine that had been initially trapped in the MOFs (by formation of AgI) and glass powder precursors act as a physical and chemical barrier to prevent iodine release (encapsulation). Thereby, even if the different phases formed in the final matrices can be linked to the intrinsic nature of the MOF (metals, organic linkers ...), this process seems to be transposable to other types of existing MOFs. A recent review on the different MOFs designed for gaseous iodine trapping (and in solution) has been published by Xie et al. [35]. Hereafter, other works (published after the review of Xie et al.) dealing with the trapping of gaseous iodine are also discussed.

Chen et al. focused their work on Zr-based MOFs because of their versatility to be synthesized with various organic linkers [103]. Their iodine capture tests in static conditions at 80 °C reveal a capacity of 2180  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for MOF-808 and 1450  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for NU-1000. These high capacities are directly linked to high specific surface areas (1930 and 2126  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  respectively) and are due to high connectivity between pores and rigid organic linkers. On the other hand, UiO-67 and MOF-867, which have higher specific surface areas (2638 and 2403  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  respectively), are less efficient for iodine trapping in the same conditions (530 and 880  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively). Their lower connectivity and the nature of the flexible organic linkers can explain these results. Other tests with relative humidity of 18 % showed a sharp decrease of around 70 % of the maximum loading for all previous MOFs. Among Zr-based MOFs, UiO-66 also demonstrated a capacity of 660  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  in static conditions at 80 °C [103]. To improve the efficiency of UiO-66, some works focused on their chemical modification by adding organic linkers to increase electro-donating properties [104,105]. These modifications made it possible to reach a capacity of 1330  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  in static conditions at 75 °C. However, the highest capacity obtained for UiO-66 sorbents was finally obtained thanks to the presence of defects in the structure [106]. In that case, iodine capture tests in static conditions at 80 °C reveal a capacity of 2250  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Leloire et al. also demonstrated the interest of using UiO-66- $\text{NH}_2$  sorbents (UiO-66 functionalized with  $\text{NH}_2$  groupements) in severe nuclear conditions [107]. Their millimetric spherical sorbents (size range of 0.5–1.4 mm) made with a binderless method were irradiated under doses of 2 MGy of gamma irradiation. The results indicated the conservation of their size and structure. Moreover, others irradiation tests were carried out on the same sorbents but loaded with radioactive iodine. After 30 h of exposure under a flow of irradiated air (1.9  $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ) at 120 °C, 3.5 bar and 20 % of relative humidity, no radioiodine was released which proves the stability of these materials under simulated nuclear accidental conditions.

A new kind of MIL-101 was studied in the presence (or not) of Cu nanoparticles encapsulated inside them to improve their chemical affinity with  $\text{I}_2$  [108]. The different tests done in static conditions at 77 °C (up to 12 h) showed a capacity of 3000  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for MIL-101 without Cu against 3420  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  with Cu nanoparti-

**Table 1**  
Characteristics of iodine-loaded sintered glass composite materials [101]

Sample	Precursors	Phases
Glass composite 1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZIF-8	BiOI + BiI <sub>3</sub> + Ag <sup>0</sup> + AgI
Glass composite 2	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HKUST-1	BiOI + Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> + Ag <sup>0</sup> + AgI
Glass composite 3	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-SiO <sub>2</sub> + ZIF-8	Amorphous area + Ag <sup>0</sup> + AgI
Glass composite 4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-SiO <sub>2</sub> + HKUST-1	Amorphous area + Ag <sup>0</sup> + AgI



**Fig. 10.** Photographs of iodine-loaded sintered glass composite materials [101], produced from (a) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZIF-8, (b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HKUST-1, (c) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> + ZIF-8 and (d) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> + HKUST-1 precursors.

cles. Results obtained for MIL-101 without Cu are not so far from the computational study done by Salles and Zajac where a capacity of around 2200 mg·g<sup>-1</sup> was estimated under the same conditions [109]. Studies on organic iodide trapping were also carried out with MIL-101 [110]. The dynamic test in presence of CH<sub>3</sub>I/N<sub>2</sub> gas (done at 150 °C) indicated a capacity of around 240 mg·g<sup>-1</sup>. This result (rather low) could be explained by the high temperature condition of the test or the larger volume of CH<sub>3</sub>I (compared to I<sub>2</sub>). However, like for UiO-66, by modifying organic linkers, it is possible to increase the capacity. With triethylenediamine and hexamethylenetetramine, capacities of 710 mg·g<sup>-1</sup> and 620 mg·g<sup>-1</sup> can be reached respectively. The authors explained this improvement by a better stability of the modified MIL-100 against temperature.

MOF-808 was studied by Wang et al. in order to obtain bead-shaped sorbents of around 2 mm of diameter [111]. This type of study is of interest in the perspective of an industrial use of MOFs for iodine trapping where easy to handle materials are targeted. Their sorbents (obtained through a wet synthesis by addition of poly(vinylidene fluoride) at 30 wt.%) can trap 1420 mg·g<sup>-1</sup> of iodine in static conditions at 80 °C during 24 h. However, it is lower than the powdery form of MOF-808 for which 2010 mg·g<sup>-1</sup> was obtained. In dynamic conditions, the same capacity was obtained (1360 mg·g<sup>-1</sup>) and the authors demonstrated that the time to reach saturation was shorter when temperature and iodine concentration increased. On the other hand, the presence of water makes these sorbents less efficient due to the hydrophilic property of Zr metal in the structure.

Some unusual MOFs have also been studied for gaseous iodine trapping like NUC-5 with In as metallic cluster [112]. I<sub>2</sub> capture test in static conditions at 77 °C indicated a capacity of 780 mg·g<sup>-1</sup>. However, thermogravimetric analysis highlighted an iodine release from 30 °C up to 200 °C, temperature for which no more iodine was present. Modified MIF-53 with fumaric acid demonstrated good iodine capture properties [113]. Tests performed under static conditions at different temperatures (room temperature up to 70 °C) revealed a capacity of around 1120 mg·g<sup>-1</sup> for the test carried out at 70 °C. Gogia et al. synthesized a nitrogen-rich 3D MOF which has the particularity of trapping I<sub>2</sub> in static conditions at 70 °C with a capacity of 2130 mg·g<sup>-1</sup>.

New types of MOFs allowing the trapping of iodine by chemisorption are also under investigation. The aim is to obtain sorbents that can retain iodine at high temperature which could

be particularly useful in the case of a nuclear accident or if a heat-treatment is necessary to obtain a conditioning matrix. Jung et al. developed a bismuth-based MOF (Bi-mna) which can trap around 700 mg·g<sup>-1</sup> of iodine in static conditions from 77 up to 300 °C [114]. Even if its capacity is lower than that of other MOFs, none iodine release was measured out below 300 °C because of the formation of BiI<sub>3</sub> and Bi-O-I bonds.

## Conclusion and future prospects

This review has focused on the characteristics of solid sorbents for gaseous radioactive iodine capture (I<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub>I), listed in Table 2, whose conversion into stable waste has been described in the literature. The development of these materials has been guided by the objective of producing a waste form suitable for deep geological storage to minimize their radiological impact.

The sorbents can trap iodine by two different mechanisms. One is associated to physisorption where iodine is weakly and reversibly trapped on the surface thanks to Van der Waals-type interactions. The other one using chemisorption insure an irreversible trapping of iodine through the formation of strong chemical bonds between the active sites (metals, cations or salts) and iodine. The active sites are often made of silver (Ag<sup>0</sup>, Ag<sup>+</sup> or AgNO<sub>3</sub>) because it has an extremely strong thermodynamic affinity for iodine with correspondingly strong interaction energies (less than -100 kJ·mol<sup>-1</sup>). The reaction product of these reagents is AgI. In some cases (minority report by comparison with silver), other metals like Bi or Cu are considered.

The various silver-functionalized sorbents reviewed here, namely silver mordenites, silver-silica aerogels and silver alumina can trap iodine efficiently at up to 200 mg·g<sup>-1</sup>. In chalcogels, other active sites such as Sb and Sn can be used, whereas in MOFs, the absence of active sites means that iodine is exclusively trapped by physisorption in the pores of the material. In this case, the pore size distribution can make the materials selective for certain forms of iodine. Although physisorption is reversible, very high iodine loading capacities can be achieved (> 1000 mg·g<sup>-1</sup>). Note however that comparing the loading capacities in terms of milligrams per gram of sorbent is difficult because the sorbents have different specific masses. It would be more informative to express results in millimoles of iodine per mole of sorbent, or as milligrams of iodine per cm<sup>3</sup> of sorbent.

**Table 2**  
Summary of reviewed results.

	Silver-mordenite	Silver-silica aerogels	Silver alumina	Lead bismuth	Chalcogels	ZIF-8 and HKUST-1
Active sites	Ag <sup>+</sup> or Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup> or Ag <sup>0</sup>	AgNO <sub>3</sub>	BiPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	1) S 2) Sb 3) Sn	None
Measured iodine sorption capacity	120 mg.g <sup>-1</sup> with Ag <sup>+</sup> (dynamic test with CH <sub>3</sub> I) 217 mg.g <sup>-1</sup> with Ag <sup>0</sup> (dynamic test with CH <sub>3</sub> I)	480 mg.g <sup>-1</sup> (thiolated Ag <sup>+</sup> , dynamic test with I <sub>2</sub> ) 517 mg.g <sup>-1</sup> (unthiolated-Ag <sup>+</sup> , static test with I <sub>2</sub> ) 555 mg.g <sup>-1</sup> (unthiolated-Ag <sup>0</sup> , static test with I <sub>2</sub> )	- 230 mg.g <sup>-1</sup> (dynamic test with CH <sub>3</sub> I) - 220 mg.g <sup>-1</sup> (dynamic test with I <sub>2</sub> )	Not reported	1) 680 mg.g <sup>-1</sup> (static test with I <sub>2</sub> ) 2) 540 mg.g <sup>-1</sup> (static test with I <sub>2</sub> ) 3) 2250 mg.g <sup>-1</sup> (static test with I <sub>2</sub> )	- ZIF-8: 1250 mg.g <sup>-1</sup> (static test with I <sub>2</sub> ) - ZIF-8: 7 mg.g <sup>-1</sup> (dynamic test with CH <sub>3</sub> I) - HKUST-1: 1750 mg.g <sup>-1</sup> (static test with I <sub>2</sub> ) - HKUST-1: 1425 mg.g <sup>-1</sup> (dynamic test with CH <sub>3</sub> I)
Iodine capture mechanism Contaminants and sensitivities	Chemisorption - Hydrocarbons and CO for low Ag <sup>+</sup> content - NOx and H <sub>2</sub> O for Ag <sup>0</sup>	Chemisorption NO and H <sub>2</sub> O for thiolated Ag <sup>+</sup> gel No information for unthiolated gels	Chemisorption H <sub>2</sub> O for pores < 50 nm	Chemisorption Not reported	Chemisorption Not available	Physisorption Not available
Conversion into stable waste forms	Starting from Ag <sup>0</sup> material: 1) HUP (750 °C, 27.5 MPa) 2) HIP (700 °C, 175 MPa) 3) HUP with addition of glass and Ag <sup>0</sup> flakes (550 °C, 70 MPa)	Starting from thiolated-Ag <sup>+</sup> gel: 1) HUP (1200 °C, 29 MPa) 2) HIP (1200 °C, 207 MPa)	HIP (1200 °C, 175 MPa)	Vitrification with ZnO (540 °C)	1) Vitrification in quartz tube with GeS <sub>2</sub> (600 °C) 2) Vitrification in quartz tube (600 °C) 3) Vitrification in quartz tube with Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (600 °C)	Pressing followed by thermal treatment (500 °C): with Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Ag <sup>0</sup> 1) I <sub>2</sub> -loaded ZIF-8 2) I <sub>2</sub> -loaded HKUST-1 with Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-SiO <sub>2</sub> and Ag <sup>0</sup> 3) I <sub>2</sub> -loaded ZIF-8 4) I <sub>2</sub> -loaded HKUST-1
Waste form microstructure	Only for Ag <sup>0</sup> material: 1) Not reported 2) Glass + AgI + AgI(IO <sub>4</sub> ) 3) Glass + AgI + Bi <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + mordenite	Only for thiolated-Ag <sup>+</sup> gel: 1) Not reported 2) Glass + AgI + Ag <sup>0</sup> + Ag <sub>2</sub> S	AgI + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Homogeneous glass	1) Glass + SnI <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub> + GeS <sub>4</sub> 2) SbSI, SbI <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> 3) Glass + SbI <sub>3</sub> + SbSI	1) BiOI + BiI <sub>3</sub> + Ag <sup>0</sup> + AgI 2) BiOI + Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> + Ag <sup>0</sup> + AgI 3) Glass + Ag <sup>0</sup> + AgI 4) Glass + Ag <sup>0</sup> + AgI
Chemical durability	Only for Ag <sup>0</sup> material: 1) Not studied 2) Not studied 3) Deionized water at 90 °C for 7 d. Low release of glass elements	Not studied	Not studied	Reducing environment at 25 °C for 7 d. Formation of alteration layer limiting iodine release	Not studied	For all waste forms: Deionized water at 90 °C for 7 d. Negligible iodine release except for 1)

To transform these sorbents into stable waste forms after iodine capture, the open porous network has to be collapsed or blocked to limit the release of iodine in contact with a propagation medium. This is achieved by heat treatment, in some cases at high pressure. HUP and HIP have thereby been used to transform silver-functionalised sorbents directly, without adjuvants. Results show that the waste forms obtained with HIP are less porous, with no iodine release during the process. After both HUP and HIP, the solidified waste contains multiple phases, with iodine present as AgI. Other types of sorbents can be vitrified. This process is effective for lead bismuth sorbents, producing a homogeneous glass with no iodine volatilisation. For chalcogels however, the release of vapours means the sorbents have to be vitrified in sealed quartz tubes. A multiphase material is obtained with iodine retained at the active sites. With MOFs finally, multiphase glass-composite waste forms with iodine trapped as AgI have been obtained by mixing the sorbent with glass powder and Ag<sup>0</sup>, and then heat-treating pressed pellets of the mixture. Even though the iodine was initially physisorbed, none was released during the process, mainly thanks to the addition of Ag<sup>0</sup>. Studies show that the volatility of iodine can be managed, but requires either a sealed environment, often with pressure treatment (such as in HIP), or low temperature vitrification, often with additional Ag<sup>0</sup> (to produce a homogenous glass or a composite in which the amorphous phase acts as a seal and diffusion barrier for the sorbent). The best choice of conversion process depends on the type of sorbent but also on technico-economic factors.

Very little data is available on the chemical durability of the waste forms produced, despite this being a crucial point in evaluating the radiological impact of these materials, since water is the main contact medium in geological storage. The data that are available were obtained under a variety of alteration conditions (H<sub>2</sub>O or reducing environments, temperatures ranging from 25 to 90 °C) and are difficult to extrapolate to the actual conditions in storage sites, which depend on the local geology, pH, groundwater composition, redox potential etc. Nevertheless, under anoxic conditions, thermodynamic data show that phases such as AgI are not stable and iodine trapped in this form is likely to be released [115,116]. It is therefore crucial to perform chemical durability tests in conditions that are representative of those in actual geological repositories.

Regarding immobilization matrices developed specifically for iodine with potentially high chemical durability [117–119], these are not compatible with current dry filtration systems for iodine capture. They may however serve as starting materials to synthesize new sorbents and provide a source of new solutions for effective iodine management.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

- [1] M. Harrison, Vitrification of High Level Waste in the UK, *Procedia Materials Science* 7 (2014), doi:10.1016/j.mspro.2014.10.003.
- [2] A. Goel, J.S. McCloy, R. Pokorny, A.A. Kruger, Challenges with vitrification of Hanford High-Level Waste (HLW) to borosilicate glass – An overview, *Journal of Non-Crystalline Solids: X* 4 (2019) 100033, doi:10.1016/j.nocx.2019.100033.
- [3] J.D. Vienna, Nuclear Waste Vitrification in the United States: Recent Developments and Future Options, *International Journal of Applied Glass Science* 1 (2010) 309–321, doi:10.1111/j.2041-1294.2010.00023.x.
- [4] G. Roth, S. Weisenburger, Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology, *Nuclear Engineering and Design* 202 (2000) 197–207, doi:10.1016/S0029-5493(00)00358-7.
- [5] S. Yamashita, S. Suzuki, Risk of thyroid cancer after the Fukushima nuclear power plant accident, *Respiratory Investigation* 51 (2013) 128–133, doi:10.1016/j.resinv.2013.05.007.
- [6] F.N. von Hippel, The radiological and psychological consequences of the Fukushima Daiichi accident, *Bulletin of the Atomic Scientists* 67 (2011) 27–36, doi:10.1177/0096340211421588.
- [7] J.E.T. Hoeve, M.Z. Jacobson, Worldwide health effects of the Fukushima Daiichi nuclear accident, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 8743–8757, doi:10.1039/C2EE22019A.
- [8] X. Sun, Z. Shan, W. Teng, Effects of Increased Iodine Intake on Thyroid Disorders, *Endocrinol Metab (Seoul)* 29 (2014) 240–247, doi:10.3803/EnM.2014.29.3.240.
- [9] S. Yamashita, S. Suzuki, S. Suzuki, H. Shimura, V. Saenko, Lessons from Fukushima: Latest Findings of Thyroid Cancer after the Fukushima Nuclear Power Plant Accident, *Thyroid* 28 (2018) 11–22, doi:10.1089/thy.2017.0283.
- [10] B.J. Riley, M.J. Schweiger, D.-S. Kim, W.W. Lukens, B.D. Williams, C. Iovin, C.P. Rodriguez, N.R. Overman, M.E. Bowden, D.R. Dixon, J.V. Crum, J.S. McCloy, A.A. Kruger, Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1000 °C, *Journal of Nuclear Materials* 452 (2014) 178–188, doi:10.1016/j.jnucmat.2014.04.027.
- [11] V. Jolivet, Y. Morizet, M. Paris, T. Suzuki-Muresan, High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses, *Journal of Nuclear Materials* 533 (2020) 152112, doi:10.1016/j.jnucmat.2020.152112.
- [12] P.R. Hrma, Retention of Halogens in Waste Glass, Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States) (2010), doi:10.2172/981571.
- [13] J. Magill, H. Schwoerer, F. Ewald, J. Galy, R. Schenkel, R. Sauerbrey, Laser transmutation of iodine-129, *Appl. Phys. B* 77 (2003) 387–390, doi:10.1007/s00340-003-1306-4.
- [14] R.J.M. Konings, Transmutation of iodine: results of the EFTTRA-T1 irradiation test, *Journal of Nuclear Materials* 244 (1997) 16–21, doi:10.1016/S0022-3115(96)00729-5.
- [15] D. Li, K. Imasaki, K. Horikawa, S. Miyamoto, S. Amano, T. Mochizuki, Iodine Transmutation through Laser Compton Scattering Gamma Rays, *Journal of Nuclear Science and Technology* 46 (2009) 831–835, doi:10.1080/1881248.2007.9711592.
- [16] W.C. Wolkenhauer, J. Leonard, B.F. Gore, Transmutation of high-level radioactive waste with a controlled thermonuclear reactor, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, Wash. (USA) (1973), doi:10.2172/4407391.
- [17] B.J. Riley, J.D. Vienna, D.M. Strachan, J.S. McCloy, J.L. Jerden, Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, *Journal of Nuclear Materials* 470 (2016) 307–326, doi:10.1016/j.jnucmat.2015.11.038.
- [18] C. Cao, A. Goel, Apatite based ceramic waste forms for immobilization of radioactive iodine – An overview, in: 2016, doi:10.13140/RG.2.2.11993.11362.
- [19] A. Coulon, A. Grandjean, D. Laurencin, P. Jollivet, S. Rossignol, L. Campayo, Durability testing of an iodate-substituted hydroxyapatite designed for the conditioning of 129I, *Journal of Nuclear Materials* 484 (2017) 324–331, doi:10.1016/j.jnucmat.2016.10.047.
- [20] F. Audubert, J. Carpena, J.L. Lacout, F. Tetard, Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> matrix, *Solid State Ionics* 95 (1997) 113–119, doi:10.1016/S0167-2738(96)00570-X.
- [21] J. Wang, Incorporation of iodine into apatite structure: a crystal chemistry approach using Artificial Neural Network, *Frontiers in Earth Science* 3 (2015) 20, doi:10.3389/feart.2015.00020.
- [22] F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, P.-L. Blanc, Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 4831–4852, doi:10.1016/S0016-7037(96)00245-1.
- [23] V. Sere, Geochemistry of neo-formed minerals at Oklo (Gabon), geologic history of the Oklo basin: a contribution for the studies of geologic disposals of radioactive wastes, France, 1996.
- [24] A.-L. Chabauty, F.O. Méar, L. Montagne, L. Campayo, Chemical durability evaluation of silver phosphate-based glasses designed for the conditioning of radioactive iodine, *Journal of Nuclear Materials* 550 (2021) 152919, doi:10.1016/j.jnucmat.2021.152919.
- [25] R. Pénélope, L. Campayo, M. Fournier, A. Gossard, A. Grandjean, Silver-phosphate glass matrix for iodine conditioning: from sorbent design to vitrification, *Journal of Nuclear Materials* (2021) 153352, doi:10.1016/j.jnucmat.2021.153352.
- [26] J.H. Yang, H.-S. Park, Y.-Z. Cho, Silver phosphate glasses for immobilization of radioactive iodine, *Annals of Nuclear Energy* 110 (2017) 208–214, doi:10.1016/j.anucene.2017.06.042.
- [27] H. Fujihara, T. Murase, T. Nisli, K. Noshita, T. Yoshida, M. Matsuda, Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass System, *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 556 (1999), doi:10.1557/PROC-556-375.
- [28] Daryl Haefner, Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey, 2007, doi:10.2172/911962.
- [29] R.T. Jubin, Airborne waste management technology applicable for use in reprocessing plants for control of iodine and other off-gas constituents, Oak Ridge National Lab., TN (USA) (1988), doi:10.2172/5169490.
- [30] L.L. Burger, R.D. Scheele, PNNL-14860 HWVP Iodine Trap Evaluation, 2004.
- [31] D.E. Horner, J.C. Mailen, F.A. Posey, Electrolytic trapping of iodine from process gas streams, US4004993A, 1977, <https://patents.google.com/patent/US4004993/en> (accessed November 12, 2020).
- [32] P. Paviet-Hartmann, W. Kerlin, S. Bakhtiar, Treatment of gaseous effluents issued from recycling – A review of the current practices and prospective improvements, (2022) 12.

- [33] J. Huve, A. Ryzhikov, H. Nouali, V. Lalia, G. Augé, T.J. Daou, Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: a review, *RSC Adv* 8 (2018) 29248–29273, doi:10.1039/C8RA04775H.
- [34] S.U. Nandanwar, K. Coldsnow, V. Utgikar, P. Sabharwal, D.Eric Aston, Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review, *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) 369–381, doi:10.1016/j.cej.2016.07.073.
- [35] W. Xie, D. Cui, S.-R. Zhang, Y.-H. Xu, D.-L. Jiang, Iodine capture in porous organic polymers and metal-organic frameworks materials, *Mater. Horiz.* 6 (2019) 1571–1595, doi:10.1039/C8MH01656A.
- [36] D.F. Sava, K.W. Chapman, M.A. Rodriguez, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, H. Zhao, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, Competitive I<sub>2</sub> Sorption by Cu-BTC from Humid Gas Streams, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2591–2596, doi:10.1021/cm401762g.
- [37] D. Banerjee, X. Chen, S.S. Lobanov, A.M. Plonka, X. Chan, J.A. Daly, T. Kim, P.K. Thallapally, J.B. Parise, Iodine Adsorption in Metal Organic Frameworks in the Presence of Humidity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 10622–10626, doi:10.1021/acsami.8b02651.
- [38] G. Massasso, J. Long, J. Haines, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, A. Grandjean, B. Onida, B. Donnadiou, J. Laronova, C. Guérin, Y. Guari, Iodine Capture by Hofmann-Type Clathrate NiII(pz)NiII(CN)<sub>4</sub>, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 4269–4271, doi:10.1021/ic500048z.
- [39] H. Sun, B. Yang, A. Li, Biomass derived porous carbon for efficient capture of carbon dioxide, organic contaminants and volatile iodine with exceptionally high uptake, *Chemical Engineering Journal* 372 (2019) 65–73, doi:10.1016/j.cej.2019.04.061.
- [40] H. Sun, P. La, R. Yang, Z. Zhu, W. Liang, B. Yang, A. Li, W. Deng, Innovative nanoporous carbons with ultrahigh uptakes for capture and reversible storage of CO<sub>2</sub> and volatile iodine, *Journal of Hazardous Materials* 321 (2017) 210–217, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.015.
- [41] H. Sun, P. La, Z. Zhu, W. Liang, B. Yang, A. Li, Capture and reversible storage of volatile iodine by porous carbon with high capacity, *J Mater Sci* 50 (2015) 7326–7332, doi:10.1007/s10853-015-9289-1.
- [42] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, CHAPTER 11 - Adsorption by Clays, Pillared Layer Structures and Zeolites, in: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999, pp. 355–399, doi:10.1016/B978-012598920-6/50012-9.
- [43] M.M. Mohamed, T.M. Salama, I. Othman, I.A. Ellah, Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template, *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005) 84–96, doi:10.1016/j.micromeso.2005.05.017.
- [44] M.B.Z. Gili, M.T. Conato, Synthesis and characterization of mordenite-type zeolites with varying Si/Al ratio, *Mater. Res. Express.* 6 (2018) 015515, doi:10.1088/2053-1591/aae8db.
- [45] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25574–25581, doi:10.1039/C6CP05015H.
- [46] H. Zhao, T.M. Nenoff, G. Jennings, P.J. Chupas, K.W. Chapman, Determining Quantitative Kinetics and the Structural Mechanism for Particle Growth in Porous Templates, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2742–2746, doi:10.1021/jz201260n.
- [47] Y. Nan, L.L. Tavlarides, D.W. DePaoli, Adsorption of iodine on hydrogen-reduced silver-exchanged mordenite: Experiments and modeling, *AIChE Journal* (2016), doi:10.1002/aic.15432.
- [48] R.D. Scheele, L.L. Burger, C.L. Matsuzaki, Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite, (1983).
- [49] M. Chebbi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite, *Microporous and Mesoporous Materials* 239 (2017) 111–122, doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.047.
- [50] H. Jabraoui, E.P. Hessou, S. Chibani, L. Cantrel, S. Lebègue, M. Badawi, Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings, *Applied Surface Science* 485 (2019) 56–63, doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.282.
- [51] B. Azambre, M. Chebbi, Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote CH<sub>3</sub>I Storage as AgI Precipitates, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 25194–25203, doi:10.1021/acsami.7b02366.
- [52] T.M. Nenoff, M.A. Rodriguez, N.R. Soelberg, K.W. Chapman, Silver-mordenite for radiologic gas capture from complex streams: Dual catalytic CH<sub>3</sub>I decomposition and I confinement, *Microporous and Mesoporous Materials* 200 (2014) 297–303, doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.041.
- [53] K.W. Chapman, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, Radioactive Iodine Capture in Silver-Containing Mordenites through Nanoscale Silver Iodide Formation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8897–8899, doi:10.1021/ja103110y.
- [54] R. Jubin, S. Bruffey, K. Patton, Expanded Analysis of Hot Isostatic Pressed Iodine-Loaded Silver-Exchanged Mordenite, 2014, doi:10.2172/1160345.
- [55] T.J. Garino, T.M. Nenoff, D.F. Sava Gallis, Densified waste form and method for forming, Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2016, <https://www.osti.gov/doi/patents/biblio/1253342-densified-waste-form-method-forming> (accessed October 20, 2021).
- [56] T.J. Garino, T.M. Nenoff, J.L. Krumhansl, D.X. Rademacher, Low-Temperature Sintering Bi-Si-Zn-Oxide Glasses for Use in Either Glass Composite Materials or Core/Shell 129I Waste Forms, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 2412–2419, doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04542.x.
- [57] R. Jubin, S.H. Bruffey, High-Temperature Pressing of Silver-Exchanged Mordenite into a Potential Iodine Waste Form - 14096, Undefined. (2014), [/paper/high-temperature-pressing-of-silver-exchanged-into-jubin-bruffey/0a3bcf598b345d4d598d8563fc8b7634f88eb917](https://paper/high-temperature-pressing-of-silver-exchanged-into-jubin-bruffey/0a3bcf598b345d4d598d8563fc8b7634f88eb917) (accessed December 1, 2020).
- [58] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, A. Koch, A Combined DRIFTS and DR-UV-Vis Spectroscopic In Situ Study on the Trapping of CH<sub>3</sub>I by Silver-Exchanged Faujasite Zeolite, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 18694–18706, doi:10.1021/acs.jpcc.6b07112.
- [59] B. Azambre, M. Chebbi, A. Hijazi, Effects of the cation and Si/Al ratio on CH<sub>3</sub>I adsorption by faujasite zeolites, *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122308, doi:10.1016/j.cej.2019.122308.
- [60] B.S. Choi, G.I. Park, J.H. Kim, J.W. Lee, S.K. Ryu, Adsorption Equilibrium and Dynamics of Methyl Iodide in a Silver Ion-Exchanged Zeolite Column at High Temperatures, *Adsorption* 7 (2001) 91–103, doi:10.1023/A:1011660121182.
- [61] M. Chebbi, B. Azambre, C. Monsanglant-Louvet, B. Marcellaud, A. Roynette, L. Cantrel, Effects of water vapour and temperature on the retention of radiotoxic CH<sub>3</sub>I by silver faujasite zeolites, *Journal of Hazardous Materials* 409 (2021) 124947, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124947.
- [62] I. Smirnova, P. Gurikov, Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities, *The Journal of Supercritical Fluids* 134 (2018) 228–233, doi:10.1016/j.supflu.2017.12.037.
- [63] A.C. Pierre, G.M. Pjionk, Chemistry of Aerogels and Their Applications, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4243–4266, doi:10.1021/cr0101306.
- [64] Summary Report on the Volatile Radionuclide and Immobilization Research for FY2011 at PNNL | PNNL, 2022. (n.d.), <https://www.pnnl.gov/publications/summary-report-volatile-radionuclide-and-immobilization-research-fy2011-pnnl> (accessed December 14, 2020).
- [65] S.H. Bruffey, R.T. Jubin, K.K. Anderson, J. Walker, AGING AND IODINE LOADING OF SILVER-FUNCTIONALIZED AEROGELS, Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States) (2013) <https://www.osti.gov/biblio/1096292> (accessed December 14, 2020).
- [66] S.H. Bruffey, K. Patton, R.T. Jubin, Complete Iodine Loading of NO-Aged Ag<sup>0</sup>-Functionalized Silica Aerogel, (2015).
- [67] J. Matyáš, E.S. Ilton, L. Kovářík, Silver-functionalized silica aerogel: towards an understanding of aging on iodine sorption performance, *RSC Adv* 8 (2018) 31843–31852, doi:10.1039/C8RA05137B.
- [68] B.J. Riley, J.O. Kroll, J.A. Peterson, J. Matyáš, M.J. Olszta, X. Li, J.D. Vienna, Silver-Loaded Aluminosilicate Aerogels As Iodine Sorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 32907–32919, doi:10.1021/acsami.7b10290.
- [69] J. Matyáš, N. Canfield, S. Sulaiman, M. Zuhoff, Silica-based waste form for immobilization of iodine from reprocessing plant off-gas streams, *Journal of Nuclear Materials* 476 (2016) 255–261, doi:10.1016/j.jnucmat.2016.04.047.
- [70] J.G. Wilhelm, Removal of Gaseous Radioiodine with Solid Adsorbents, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (1982).
- [71] F.J. Herrmann, Control of Radio-Iodine at the German Reprocessing Plant WAK during Operation and after Shutdown, in: Proceedings of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, United-States, 1997.
- [72] J.G. Wilhelm, Head-end Iodine Removal from a Reprocessing Plant With a Solide Sorbent, in: Proceedings of the 14th ERDA Air Cleaning Conference, United-States, 1977.
- [73] R. Wada, T. Nishimura, O. Kato, Y. Kurimoto, T. Imakita, T. Kozawa, N. Saito, H. Fujihara, Manufacturing of rock solidified waste by HIP, Nippon Genshiryoku Gakkai Wabun Ronbunshi 3 (2004) <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/20488375> (accessed March 30, 2021).
- [74] T. Fukasawa, Influences of Impurities on Iodine Removal Efficiency of Silver Alumina Adsorbent, in: Proceedings of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, United-States, 1997.
- [75] T. FUKASAWA, K. FUNABASHI, Y. KONDO, Separation Technology for Radioactive Iodine from Off-Gas Streams of Nuclear Facilities, *Journal of Nuclear Science and Technology* 31 (1994) 1073–1083, doi:10.1080/18811248.1994.9735261.
- [76] 程庆辉李泽军, L.Z., J. CHENG Qing-Hui, Adsorption of gaseous iodine-131 at high temperatures by silver impregnated alumina, 《核技术》(英文版) ISSN 1001-8042 CN 31-1559/TL 26 (2015) 40303-040303, doi:10.13538/j.1001-8042/nst.26.040303.
- [77] M. Kikuchi, M. Kitamura, H. Yusa, S. Horiuchi, Removal of radioactive methyl iodide by silver impregnated alumina and zeolite, *Nuclear Engineering and Design* 47 (1978) 283–287, doi:10.1016/0029-5493(78)90071-7.
- [78] K. Funabashi, T. Fukasawa, M. Kikuchi, Investigation of Silver-Impregnated Alumina for Removal of Radioactive Methyl Iodide, *Nuclear Technology* 109 (1995) 366–372, doi:10.13182/NT95-A35085.
- [79] K. Masuda, O. Kato, Y. Tanaka, S. Nakajima, S. Okamoto, T. Sakuragi, S. Yoshida, Iodine immobilization: Development of solidification process for spent silver-sorbent using hot isostatic press technique, *Progress in Nuclear Energy* 92 (2016) 267–272, doi:10.1016/j.pnucene.2015.09.012.

Annexe 2 : Composition des différentes frittes de verre et des différents verres avec et sans iode cités

- Frittes de verre CE57 et CE57' [CAM17] :

	Composition théorique (% <sub>mass</sub> )							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
Fritte CE57	58,7	4,3	18,3	7	2,6	5,2	3,2	0,7
Fritte CE57'	45,8	2,1	20,9	13,8	6,9	6	3,7	0,8

- Verres simulants ISG et NH [CEA08-b] [JOL21] :

	Composition théorique (% <sub>mol</sub> )					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
Verre ISG	60,2	3,8	16,0	5,7	12,6	1,7
Verre NH	43,1	9,5	15,1	8,0	24,2	-

- Verres de phosphate d'argent avec et sans iode [LEM14] :

	Composition théorique (% <sub>mol</sub> )				Composition théorique (% <sub>mass</sub> )				
	AgI	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	Ag	P	Al	O
AgPO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	48,5	48,5	3,0	-	56,8	16,3	0,9	26,0
AgI-AgPO <sub>3</sub>	31,0	34,5	34,5	-	19,5	53,5	10,6	-	16,4
AgI-AgPO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,6	33,6	33,6	2,2	19,5	52,9	10,4	0,6	16,6
AgI-Ag <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	28,7	44,6	26,7	-	17,5	60,9	7,9	-	13,7
AgI-Ag <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8	44,2	26,5	0,5	17,5	60,7	7,9	0,2	13,8

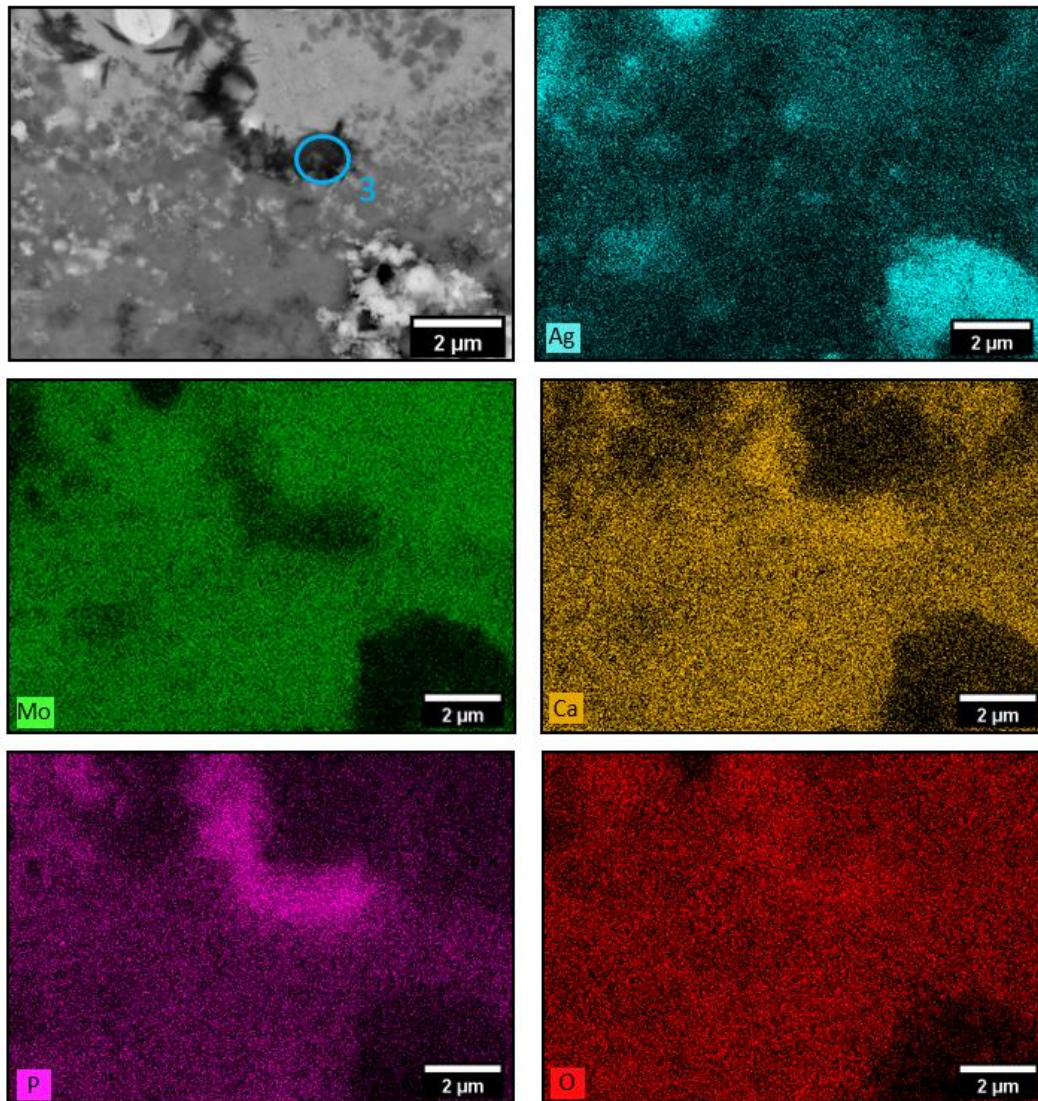
- Verres à base de phosphate d'argent modifiés avec et sans iode [CHA18] :

	Composition théorique (% <sub>mol</sub> )					Composition théorique (% <sub>mass</sub> )					
	AgI	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I	Ag	P	Mo	Nb	O
Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub>	-	52,6	15,8	31,6	-	-	59,8	5,2	16,0	-	19,0
Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	50,0	15,0	30,0	5,0	-	55,7	4,8	14,9	4,8	19,8
AgI-AgPO <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,6	39,9	39,3	-	1,6	12,0	53,8	12,5	-	1,5	20,2
AgI-Ag <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,5	48,8	29,3	-	2,4	12,0	61,1	8,8	-	2,1	16,0
AgI-Ag <sub>5</sub> P <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,5</sub> O <sub>10,75</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,1	40,5	12,1	24,3	4,0	12,0	53,5	3,7	11,6	3,7	15,4

Annexe 3 : Protocole utilisé pour mesurer la taille moyenne des gouttelettes des émulsions à partir du logiciel FIJI (version 2.0.0)

- 1) Binariser les images : Process → Binary → Make a Binary.
- 2) Inverser le blanc et le noir de façon à ce que les gouttelettes soient blanches : Image → Lookup Tables → Invert LUT.
- 3) Générer les frontières entre les gouttelettes : Process → Binary → Watershed.
- 4) Mettre les images aux bonnes échelles : Tracer un trait sur une gouttelette de taille connue → Analyze → Set Scale → Indiquer la taille mesurée dans « Known distance » et indiquer l'unité dans « Unit of length ».
- 5) Mesurer la taille des gouttelettes : Analyze → Analyze Particles → En fonction des images, modifier les valeurs de « Size » et « Circularity » afin d'éviter la prise en compte d'artéfacts → Cocher la case « Display results » → Extraire les données, convertir les aires obtenues en diamètres et calculer les moyennes.

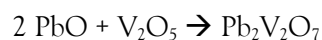
Annexe 4 : Cartographie élémentaire d'une section polie des supports Ca-AgPMo-Nb après calcination à 500 °C (étant donné que les énergies d'émission des raies  $L\alpha$  du niobium et du molybdène utilisées pour ces analyses sont très proches (2,169 et 2,292 keV respectivement), le niobium n'a pas été analysé (le signal du molybdène recouvre celui du niobium)).



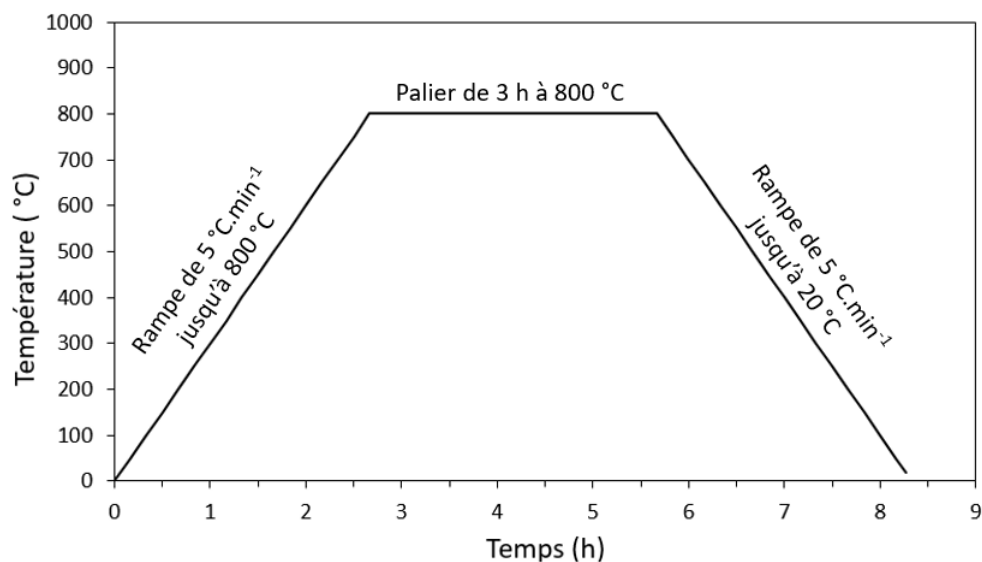


Annexe 5 : Protocole de synthèse du précurseur  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$

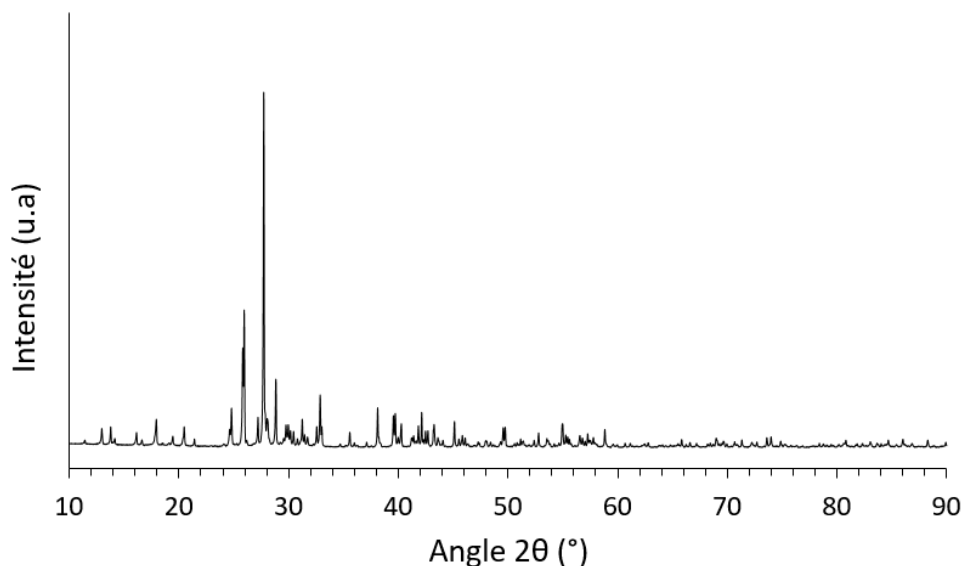
La réaction de formation du précurseur  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est la suivante :



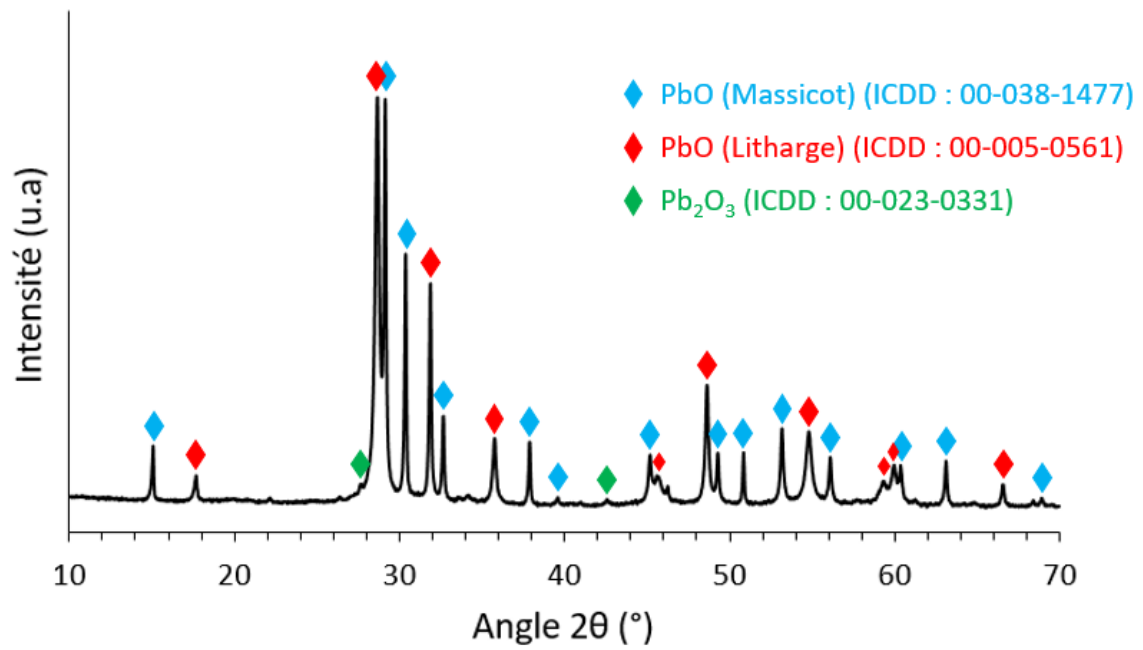
Ainsi, pour 100 g de précurseur, il est nécessaire de peser 70,98 g de PbO (VWR, pure) et 28,92 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (VWR, pure) qui sont ensuite mélangés pendant 1 h. Les réactifs sont par la suite introduits dans un creuset Pt-Au et le traitement thermique ci-dessous est appliqué :

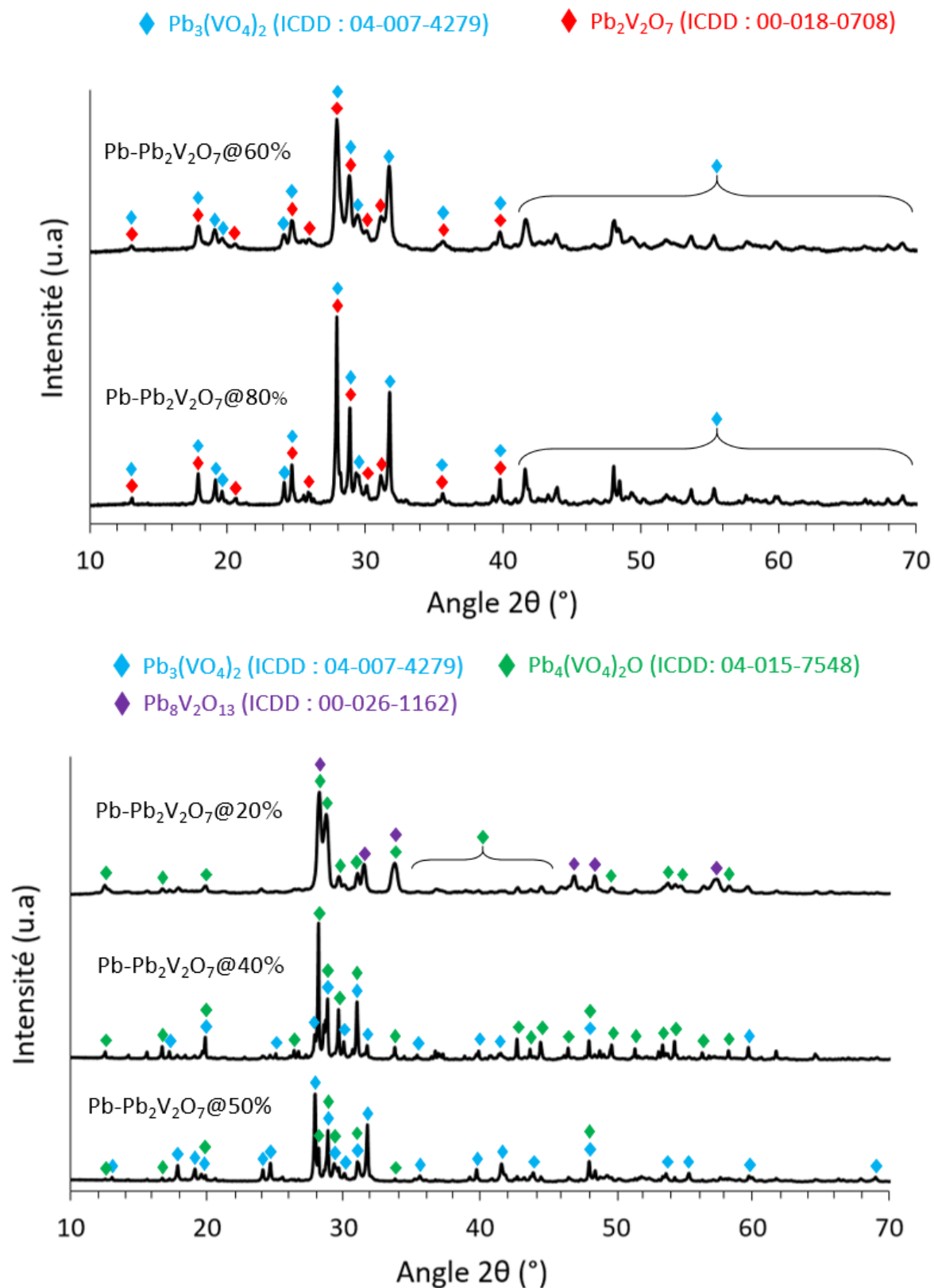


La poudre obtenue présente une surface spécifique BET de  $5,83 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le diffractogramme de rayons X du précurseur synthétisé est présenté ci-dessous et tous les pics sont attribuables à la phase  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  :

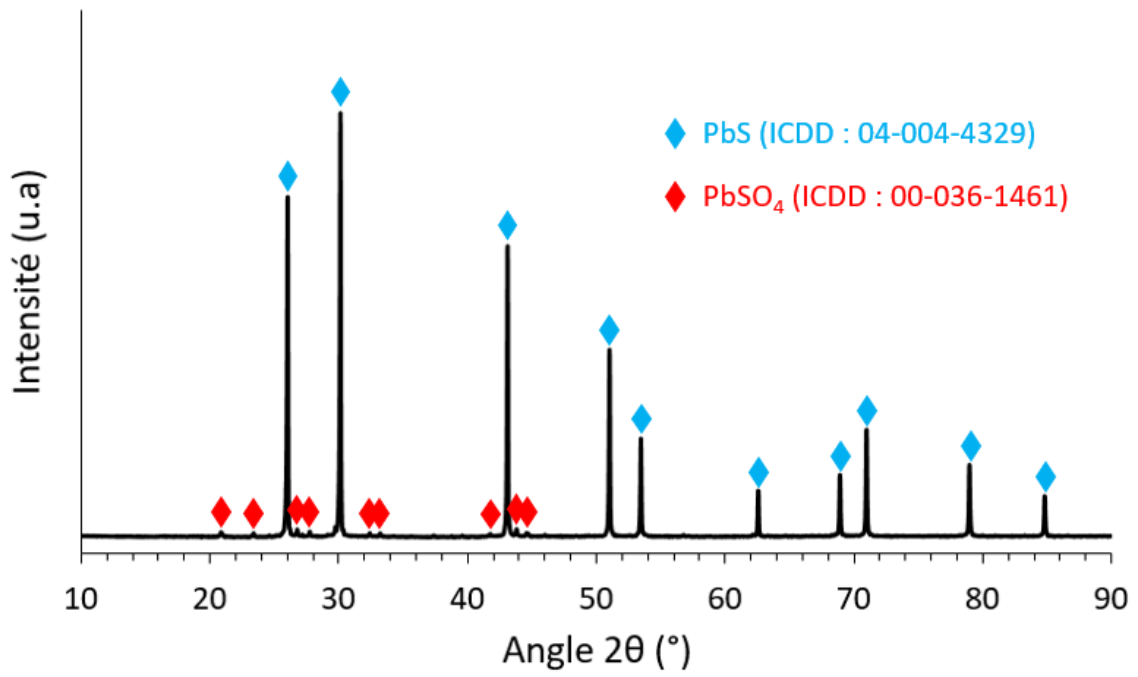


Annexe 6 : Diffractogramme de rayons X des billes composées d'alginate dont le sodium a été échangé avec  $\text{Pb}^{2+}$  après calcination à 500 °C



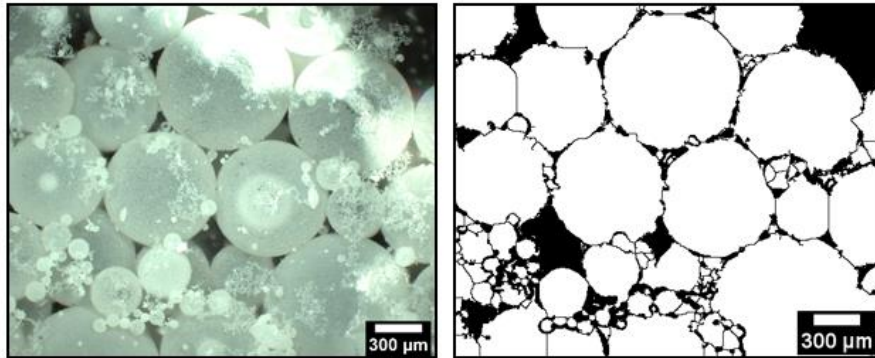
Annexe 7 : Diffractogramme de rayons X des différents supports Pb-Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@ obtenus après calcination

Annexe 8 : Diffractogramme de rayons X du PbS commercial

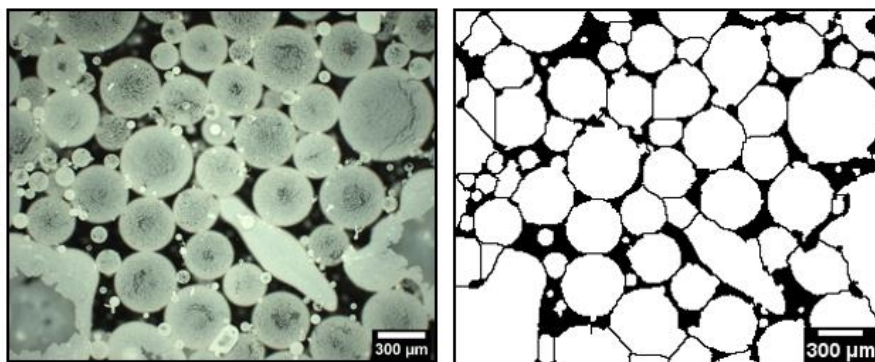


Annexe 9 : Imageries optiques des émulsions PbVP@Pickering pour un ratio huile/eau de 60/40 et des teneurs en PbVP variables. Les images obtenues après traitement ainsi que la moyenne en taille des gouttelettes sont aussi présentées. Pour des raisons de visibilité, les plus petites gouttelettes de l'image traitée pour l'émulsion à 3 %<sub>mass</sub> de PbVP ont été coloriées en bleu.

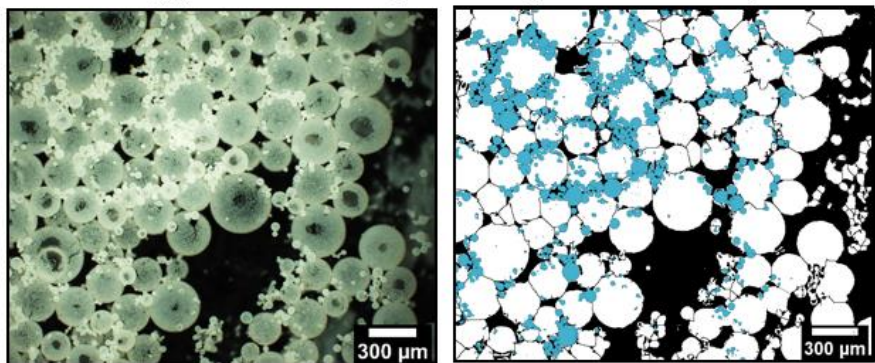
1 %<sub>mass</sub> PbVP - Taille moyenne des gouttelettes : 260  $\mu\text{m}$



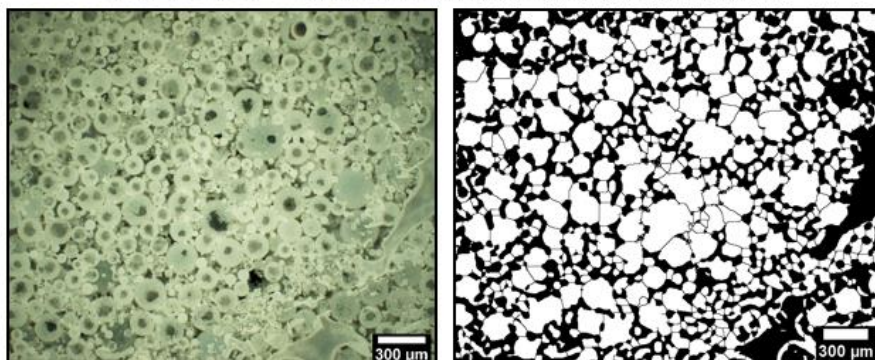
2 %<sub>mass</sub> PbVP - Taille moyenne des gouttelettes : 180  $\mu\text{m}$



3 %<sub>mass</sub> PbVP - Taille moyenne des gouttelettes : 110  $\mu\text{m}$

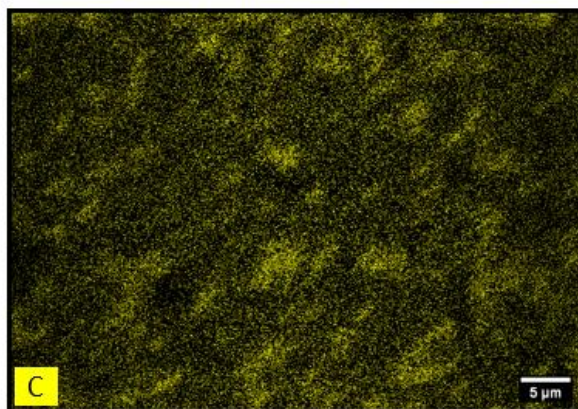
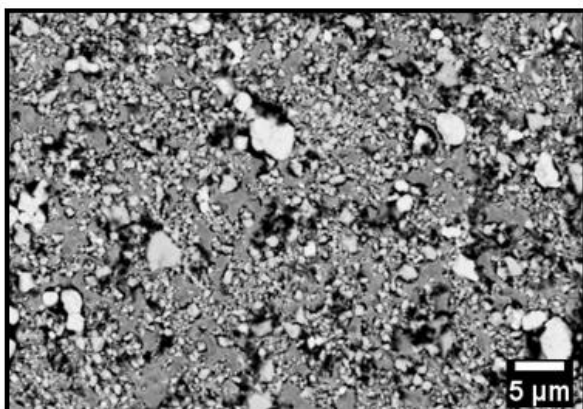


5 %<sub>mass</sub> PbVP - Taille moyenne des gouttelettes : 70  $\mu\text{m}$

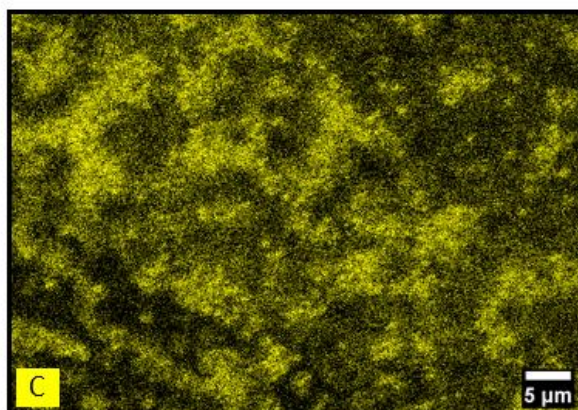
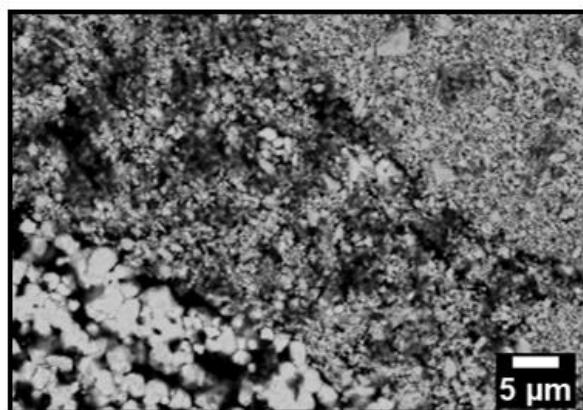


Annexe 10 : Cartographies élémentaires des résidus carbonés des sections polies des filtres Pb-PbVP après calcination à 350 et 500 °C

Filtres Pb-PbVP calcinés à 350 °C

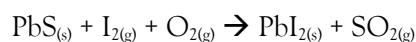


Filtres Pb-PbVP calcinés à 500 °C



## Annexe 11 : Calcul du taux de capture des filtres plombeux

Les calculs du taux de capture des filtres plombeux ont été réalisés en considérant l'équation chimique suivante :



Cela implique que le gain de masse des filtres plombeux suite aux essais de piégeage d'iode gazeux correspond à la transformation de PbS en PbI<sub>2</sub> et que le soufre est relargué sous forme de gaz (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> ...). A partir de la différence de masse molaire entre PbI<sub>2</sub> et PbS et en prenant en considération la teneur en iode élémentaire, il est possible de formuler l'équation ci-dessous permettant de calculer le taux de capture en mg.g<sup>-1</sup> :

$$\frac{m_g \times 2}{221,71} \times M_I \times 1000$$

---

$$m_f$$

Avec :

- m<sub>g</sub> le gain de masse des filtres (en g)
- M<sub>I</sub> la masse molaire de l'iode élémentaire (126,90 g.mol<sup>-1</sup>)
- m<sub>f</sub> la masse des filtres utilisés lors de l'essai de piégeage (en g)

Annexe 12 : Détail du protocole de l'affinement par la méthode de Rietveld réalisé sur l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01

L'affinement par la méthode de Rietveld de l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 a été réalisé à partir de la fonction pseudo-Voigt, permettant de modéliser le profil des pics de diffraction X comme la somme pondérée d'une fonction lorentzienne et gaussienne [DAS00].

Etant donné que l'échantillon PbI<sub>2</sub>-01 est multiphasique, il est nécessaire de considérer l'intégralité des phases présentes sur le diffractogramme de rayons X (Figure 5.17) à savoir : Pb<sup>0</sup> et PbS de système cubique et de groupe d'espace Fm-3m ainsi que potentiellement une iodoapatite de système hexagonal et de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m. Les informations cristallographiques utilisées afin de démarrer cet affinement ont été récupérés sur la base de donnée « Crystallography Open Database » et sont présentées ci-dessous :

Phase cristalline	N° fiche de référence	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Atome	X	Y	Z	Occupation
Pb <sup>0</sup>	1011119	4,930	4,930	4,930	Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,02083
PbS	1539418	5,996	5,996	5,996	Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,02083
					S	0,50000	0,50000	5,00000	0,02083
Pb <sub>9,85</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>1,7</sub>	2008226	10,422	10,422	7,468	V	0,38190	0,41030	0,25000	0,50000
					Pb	0,00136	0,26525	0,27760	0,49300
					Pb	0,33330	0,66670	-0,00970	0,32733
					O	0,50140	0,33630	0,25000	0,50000
					O	0,47900	0,60610	0,25000	0,50000
					O	0,24300	0,33300	0,10100	0,50000
					O	0,29400	0,38300	0,04100	0,50000
I	0,02700	0,02800	-0,02100	0,14200					

La base de donnée utilisée récence uniquement l'iodoapatite de composition Pb<sub>9,85</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>I<sub>1,7</sub> cependant, une partie du vanadium est substituée par du phosphore dans le cas de l'iodoapatite visée (Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>2</sub>). Par conséquent, afin que l'affinement soit le plus représentatif possible de l'expérimentation, l'occupation initiale du vanadium de la phase Pb<sub>9,85</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>I<sub>1,7</sub> a été multipliée par 4/5 et la position atomique du phosphore a été ajoutée. Les mêmes positions atomiques que pour le vanadium ont été utilisées et son occupation a été obtenue en multipliant l'occupation initiale du vanadium par 1/5.

L'affinement a dans un premier temps été effectué en modulant uniquement les paramètres liés à la phase d'iodoapatite. La procédure d'affinement employée est décrite ci-dessous :

- Si nécessaire, modifier manuellement les paramètres *a* et *c* afin que les pics simulés de l'iodoapatite se superposent à ceux expérimentaux.
- Affiner le facteur d'échelle afin que l'intensité des pics soient proches.
- Affiner le décalage instrumental « zero » pour améliorer la superposition des pics.
- Affiner les paramètres *a* et *c* pour améliorer la superposition des pics.
- Affiner le paramètre shape\_1 afin de moduler la contribution lorentzienne et gaussienne des pics simulés.



- Affiner les paramètres de Caglioti dans l'ordre respectif  $W \rightarrow V \rightarrow U$ , ceci afin de modifier la largeur des raies.
- Affiner la position atomique de chaque atome puis leur occupation pour modifier l'intensité des pics.

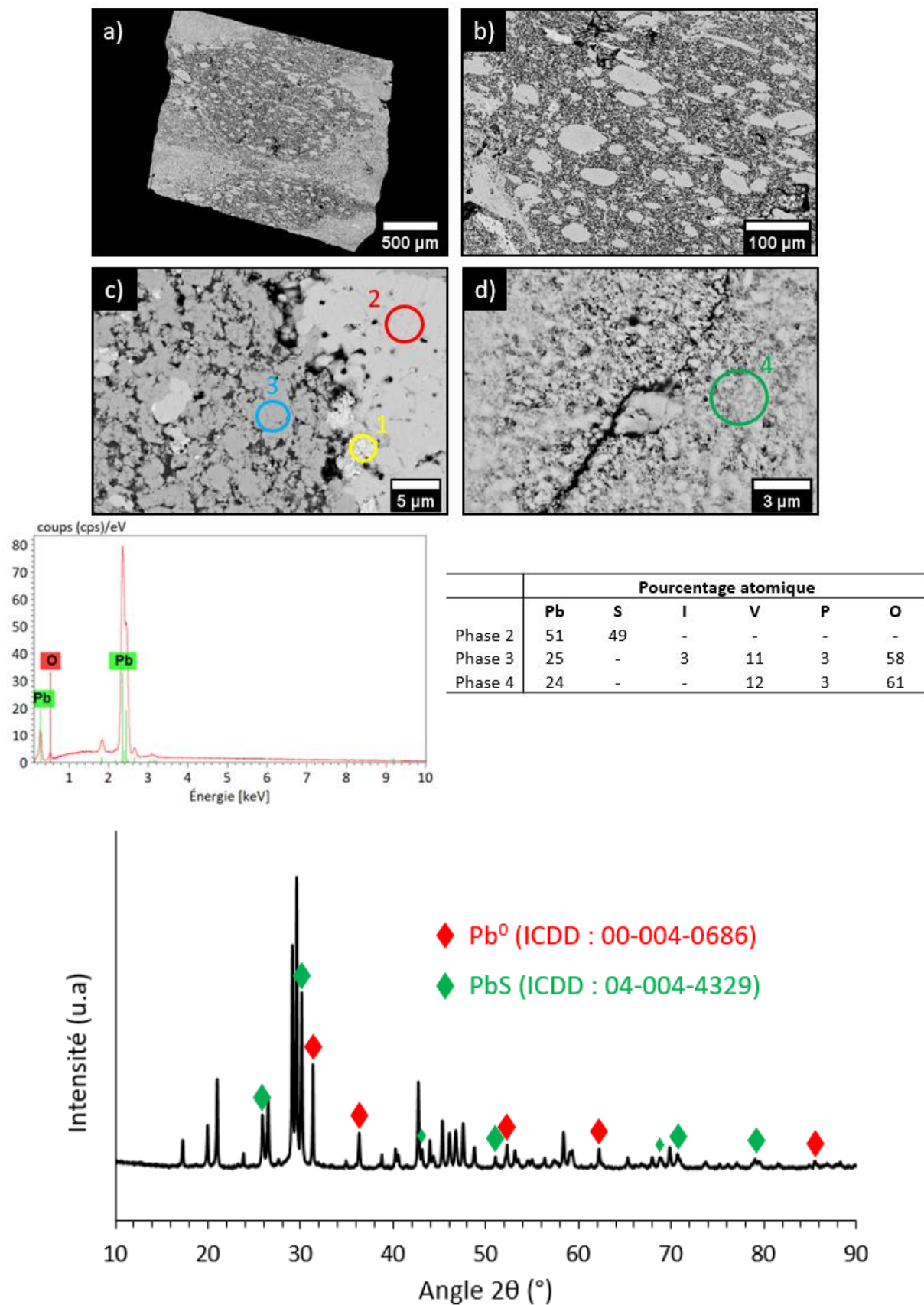
Une fois que toutes les étapes ont été réalisées, le même protocole d'affinement a été appliqué pour les phases  $Pb^0$  et PbS.

A la suite de l'affinement, des facteurs de Bragg<sup>18</sup> de 9,874, 16,370 et 11,390 ont été obtenus pour les phases d'iodoapatite,  $Pb^0$  et PbS respectivement. Les paramètres cristallographiques expérimentaux obtenus sont indiqués ci-dessous :

Phase cristalline	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Atome	X	Y	Z	Occupation
$Pb^0$	4,948	4,948	4,948	Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,01167
PbS	5,934	5,934	5,934	Pb	0,00000	0,00000	0,00000	0,02082
				S	0,50000	0,50000	5,00000	0,02122
Iodoapatite	10,283	10,283	7,468	V	0,37392	0,39423	0,25000	0,46974
				P	0,37392	0,39423	0,25000	0,10526
				Pb	-0,01642	0,24781	0,27442	0,50779
				Pb	0,33330	0,66670	-0,00276	0,32733
				O	0,50140	0,33630	0,25000	0,50000
				O	0,47900	0,60610	0,25000	0,50000
				O	0,24300	0,33300	0,10100	0,50000
				O	0,29400	0,38300	0,04100	0,50000
I	-0,03232	0,01158	-0,06882	0,12636				

<sup>18</sup> Le facteur de Bragg mesure l'accord entre le diffractogramme de rayons X simulé et expérimental. Plus sa valeur est faible, plus la simulation et l'expérimentation concordent.

Annexe 13 : Images MEB (BSE) (a) x34, (b) x200, (c) x3000, (d) x6000 et analyses EDS d'une section polie de l'échantillon  $PbI_2$ -O2. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon  $PbI_2$ -O2 aussi présenté.



# Résumé

L'iode 129 est un déchet radioactif gazeux issu du retraitement des combustibles nucléaires usés. Il est actuellement géré par dilution isotopique en milieu marin mais son stockage en couche géologique profonde est envisagé en tant que solution alternative dans ces travaux. Cette thèse porte sur l'étude du chaînage entre l'étape de piégeage d'iode gazeux par des filtres solides et leur conversion subséquente en matrice de conditionnement. Deux types de matrices sont pour cela visées : un verre de phosphomolybdate d'argent et une iodoapatite au plomb. Ces deux matrices présentent des performances de confinement adaptées aux conditions géologiques imposées par des sites de stockage argileux. Des filtres solides de compositions chimiques proches de ces matrices ont ainsi été synthétisés. Cette analogie de composition est destinée à pouvoir faciliter leur conversion ultérieure en matrice de conditionnement. Leur performance vis-à-vis du piégeage de  $I_{2(g)}$  à différentes températures a été évaluée ainsi que leur conversion en matrice par traitement thermique.

Les filtres destinés à être convertis en verres ont été fonctionnalisés « in-situ » lors de leur synthèse par de l'argent métallique, lequel est généré par calcination à 500 °C. Les essais de piégeage de  $I_{2(g)}$  en conditions statiques à 110 °C de ces filtres révèlent que l'iode est uniquement piégé par chimisorption en formant AgI à des taux de capture pouvant atteindre 480 mg.g<sup>-1</sup>. Ces filtres ont pu être vitrifiés à 600 °C mais des pertes de masse de l'ordre de 5 % ont été attribuées, de manière pénalisante, à de l'iode volatilisé. Pour les filtres précurseurs de l'iodoapatite, du PbS a dû être ajouté lors de leur synthèse en tant qu'agent de fonctionnalisation. Dans ce cas, l'iode est piégé par chimisorption en formant PbI<sub>2</sub> à des taux de capture atteignant 150 mg.g<sup>-1</sup> pour des essais de capture réalisés à 60 °C. La conversion de ces filtres par frittage réactif sous charge par SPS à 500 °C permet d'obtenir une iodoapatite au plomb sans trace de PbI<sub>2</sub> résiduel. Des dépôts jaunes, assimilables à de l'iode volatilisé, ont toutefois été mis en évidence sur les outillages après conversion.

# Summary

Iodine 129 is a gaseous radioactive waste resulting from the reprocessing of spent nuclear fuel. It is currently managed by isotopic dilution by discharge into the sea. However, its disposal in a deep geological repository is considered as an alternative management solution. This work focuses on the possibility of linking the step of gaseous iodine trapping by solid sorbents with their subsequent conversion into a conditioning matrix. Two types of matrices were targeted: a silver phosphomolybdate glass and a lead iodoapatite. The containment performances of these matrices fit the geological conditions met on a clay disposal site. Solid sorbents with chemical compositions close to these matrices have thus been synthesized. This analogy of composition is intended to make easier their subsequent conversion into a conditioning matrix. Their performance with respect to  $I_{2(g)}$  trapping at different temperatures was evaluated as well as their conversion into matrix by heat treatment.

The filters intended to be converted into glasses were “in-situ” functionalized during their synthesis with metallic silver, which is generated by calcination at 500 °C. Capture tests of  $I_{2(g)}$  under static conditions at 110 °C of these filters revealed that iodine was only trapped by chemisorption, forming AgI with capture rates up to 480 mg.g<sup>-1</sup>. These filters can be vitrified at 600 °C but weight losses of around 5 % were detrimentally attributed to volatilized iodine. For iodoapatite precursor filters, PbS was added during their

synthesis as a functionalizing reagent. In this case, iodine is trapped by chemisorption with the formation of  $\text{PbI}_2$  at capture rates up to  $150 \text{ mg.g}^{-1}$  for capture tests carried out at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . The conversion of these filters by reactive sintering under pressure by SPS at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  makes possible the formation of a lead iodoapatite with no trace of residual  $\text{PbI}_2$ . Yellow deposits, assimilate to volatilized iodine, were however highlighted on the equipment after conversion.