



HAL
open science

Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave

Mouheb Chebbi

► **To cite this version:**

Mouheb Chebbi. Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave. Génie chimique. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0340 . tel-01735494

HAL Id: tel-01735494

<https://theses.hal.science/tel-01735494>

Submitted on 16 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Présentée publiquement pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaire

Mention : *Chimie*

Par

Mouheb CHEBBI

Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave

Soutenue le 18 Octobre 2016 devant la commission d'examen :

Arnaud Travert	Maître de Conférences - HDR LCS, Université de Caen	<i>Rapporteur</i>
Jean Daou	Professeur des Universités IS2M, Université de Haute Alsace	<i>Rapporteur</i>
Philipp Llewellyn	Directeur de Recherche - CNRS MADIREL, Université Aix-Marseille	<i>Examineur</i>
Sylvain Cristol	Professeur des Universités UCCS, Université Lille 1	<i>Examineur</i>
Bruno Azambre	Maître de Conférences - HDR LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Directeur de thèse (80%)</i>
Michaël Badawi	Maître de Conférences LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Co-Directeur de thèse (20%)</i>
Laurent Cantrel	Ingénieur de recherche IRSN, site de Cadarache	<i>Invité</i>
Jean-Christophe Sabroux	Ingénieur de recherche IRSN, site de Saclay	<i>Invité</i>

RESUME

L'accident de Fukushima a montré que sous certaines conditions, un accident de fusion du cœur (jugé hautement improbable) peut survenir et engendrer des conséquences dramatiques en termes de rejets de produits radioactifs dans l'environnement. La mise en place d'adsorbants poreux type zéolithe dans les filtres d'éventage constitue une solution prometteuse afin de limiter la dissémination de produits radioactifs notamment les espèces iodées volatiles, vers l'environnement.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer dans quelle mesure les propriétés structurales et chimiques d'adsorbants poreux essentiellement des zéolithes à l'argent, pouvaient affecter leurs performances vis-à-vis de la rétention d'I₂ et de CH₃I. Dans ce but, nous avons mis en relation les données issues de la caractérisation des différentes formulations zéolithiques (DRX, ATR/IR, DRIFTS du CO adsorbé, MEB, MET, et DR-UV-Vis) avec les données recueillies lors des tests dynamiques d'adsorption en phase gazeuse (capacités d'adsorption, facteurs de décontamination, stabilité thermique du piégeage). Ensuite, le comportement des zéolithes dans des conditions plus représentatives d'un accident grave (hautes températures, présence d'inhibiteurs, irradiation...) a été étudié pour les adsorbants les plus intéressants. Nous avons également cherché à mieux élucider les mécanismes de piégeage en utilisant à la fois une approche expérimentale (spectroscopie *in situ*) et théorique (DFT).

D'une manière générale, nous avons trouvé que les capacités d'adsorption pour CH₃I dépendent surtout de la quantité des sites argent présents à l'état dispersé dans la charpente sous forme de cations Ag⁺ et de petits clusters, mais également de paramètres structuraux tels que la taille des pores. D'autre part, une méthodologie particulière a été développée afin de quantifier les différentes formes piégées et ainsi de mieux comprendre l'effet des paramètres structuraux sur la stabilité thermique du piégeage, notamment sous forme de précipités AgI. Il a été montré que la stabilité du piégeage est fortement influencée par le taux d'échange et par la nature de la structure zéolithique.

La combinaison des techniques spectroscopiques *in situ* infrarouges et UV-Vis a été également utilisée dans le but d'élucider le mécanisme de piégeage de CH₃I par les zéolithes à l'argent. D'une part, la réactivité des espèces d'argent ainsi que leur transformation en AgI a été suivie par DR-UV-Vis. D'autre part, les schémas réactionnels mettant en jeu la partie carbonée ont été établis en utilisant la spectroscopie IR à la fois en phase adsorbée (DRIFTS) et en phase gazeuse (FTIR). La formation des précipités AgI est initiée à 100°C par la dissociation de CH₃I (partielle à cette température) sur les sites acides de Brønsted de la zéolithe et les sites argent. Ensuite, des espèces moléculaires AgI puis des clusters (AgI)_n sont formés dans les supercages de la structure faujasite. En présence d'humidité ou à des températures plus élevées, certains précipités AgI peuvent former des entités plus larges sur la surface externe (phase AgI détectée en DRX après test). D'autre part, la décomposition thermique et catalytique des espèces méthoxy donne lieu à la formation de nombreux sous-produits (MeOH, MeOMe, alcanes, alcènes...).

Parmi tous les adsorbants testés, les zéolithes échangées Ag/Y ont affiché les meilleures performances de rétention. Des résultats encourageants en présence d'inhibiteurs, sous irradiation et aux faibles concentrations ont été également obtenus pour les zéolithes faujasites argentées (type Y). L'ensemble des résultats obtenus permet d'envisager l'utilisation de certaines formulations dans une application nucléaire type accident grave, mais également de développer de nouvelles connaissances notamment en ce qui concerne d'autres nouveaux adsorbants (Metal Organic Framework MOF et silices mésoporeuses argentées ou fonctionnalisées).

Mots-clés : accident nucléaire grave, espèces iodées volatiles, capacités d'adsorption, stabilité du piégeage, spectroscopie *in situ*, adsorbants poreux.

ABSTRACT

A severe nuclear accident (as Fukushima) may induce dramatic consequences in terms of radiological releases into the environment. The combination of current filtration devices (such as aqueous scrubbers and sand bed filters) with an additional filtration stage made of inorganic porous adsorbent (zeolite) constitute a promising solution in order to avoid the release of radioactive iodine species.

The present study aims to establish some correlations between chemical and structural parameters of porous adsorbents mainly silver-zeolites, on the one hand, and adsorption properties towards I_2 and CH_3I on the other hand. The role played by various zeolitic parameters was assessed by combining adsorption data in gaseous phase (adsorption capacity, decontamination factors, trapping stability) together with physico-chemical data obtained from characterization studies (XRD, ATR/IR, DRIFTS of adsorbed CO, SEM, TEM and DR-UV-Vis). Then, the effect of adsorption temperatures, potential inhibitors and irradiation was also discussed for the most interesting adsorbents in order to extrapolate to severe accidental conditions. The trapping mechanism was also investigated using *in situ* spectroscopic accessories as well as theoretical calculations by DFT.

It was shown that CH_3I adsorption capacities are mainly dependent on the amount of silver that could be deposited in dispersed form (as Ag^+ , and small clusters) within the internal framework, as well as structural parameters such as pore size. On the other hand, a specific methodology was applied in order to quantify the different forms of stored iodine and therefore to better assess the influence of structural parameters on the trapping thermal stability. It was found that the trapping stability is mainly dependent on silver exchange level and on the nature of zeolitic structure.

For the first time, the combination of several spectroscopic techniques was also implemented. On the one hand, *in situ* Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (DRS-UV-Vis) was employed in order to monitor the evolution of silver species during exposure to gaseous methyl iodide. On the other hand, the time- and temperature-evolution of organic species was investigated using *in situ* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy (DRIFTS) combined with gas-phase reactor measurements. The first step is the dissociation of some CH_3I molecules, which is catalyzed by the acidic and silver sites of the zeolite. The dissociated I is then captured by silver to form molecular and clustered AgI entities within the zeolite supercages, which can coalesce and sinter on the external surface upon prolonged exposure to humidity to form silver iodide precipitates (detected by XRD). On the other hand, the carbonaceous part of the CH_3I molecules undergo successive catalytic transformations at medium temperatures with zeolite active sites, to yield different by-products (MeOH, DME, higher alkanes, alkenes...).

Among all the investigated sorbents for iodine species retention, Ag/Y zeolites have displayed the best retention performances. Promising results were also found in the presence of inhibitors, under irradiation and for low concentrations. The obtained results allow to consider using some of the tested formulations for a nuclear severe accident application, but also to give insights about the behavior of other new adsorbents (Metal Organic Framework MOF and silver-impregnated or functionalized mesoporous silica).

Key Words: severe nuclear accident, volatile iodine species, adsorption capacities, trapping stability, *in situ* spectroscopy, porous adsorbents.

*A mes parents,
A mon cher décédé « Ammi Fraj »
A mon frère et ma sœur,
A tous ceux qui me sont chers.*

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie et de Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de l'Université de Lorraine, dans les locaux de l'IUT de Moselle-Est, Département Chimie à Saint-Avold.

Mes premières pensées se tournent naturellement envers mes deux directeurs de thèse Mr Bruno AZAMBRÉ et Mr Michael BADAWI, qui m'ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thèse. Merci à Michael pour ta disponibilité, ton encouragement et ton investissement dans la partie théorique de la thèse. Merci vraiment pour m'avoir introduit au monde de la modélisation.

Il m'est impossible d'écrire ces mots sans remercier particulièrement Bruno. Bruno, je sais que tu me reproches souvent d'être trop bavard dans la rédaction. Mais cette fois-ci, je vais me permettre de l'être pour essayer d'exprimer ma gratitude et reconnaissance envers tes efforts et soutien sans limites durant ces trois années de thèse. Merci infiniment pour tes conseils précieux sur l'analyse, l'interprétation, la présentation des résultats et notamment sur la rédaction. Tu m'as vraiment été d'une aide précieuse tout au long de la thèse. Tu m'as appris beaucoup de choses et je ferai mon mieux pour tenir compte de toutes tes recommandations dans ma future carrière. J'espère qu'on aura encore l'occasion de travailler ensemble à l'avenir.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour le temps et l'attention qu'ils ont accordés à mon travail. Je remercie en particulier, Dr. Arnaud TRAVERT et Prof. Jean DAOU, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Je remercie également Prof. Sylvain CRISTOL et le directeur de recherche Philipp LLEWELLYN pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Je remercie aussi Dr. Jean-Christophe SABROUX et Dr. Laurent CANTREL d'avoir accepté notre invitation pour compléter ce Jury. Merci Laurent pour l'intérêt que t'as manifesté pour mon travail tout au long de la thèse.

Je tiens à remercier profondément Dr. Alain KOCH pour sa disponibilité, son intérêt et ses réponses à mes nombreuses questions. Merci plus particulièrement pour ton aide précieuse lors de la mise en place du montage pour l'adsorption d'I₂.

Je voudrais également remercier Dr. Alexandre Westermann pour m'avoir accompagné au début de ma thèse et surtout pour m'avoir formé à l'utilisation des différentes techniques de caractérisation. Encore une fois merci à toi et tous tes conseils qui m'auront permis de bien débiter la thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont au Prof. Gisèle FINQUENEISEL pour l'intérêt qu'elle a porté pour mon travail. Je souhaite te remercier plus particulièrement pour tes conseils et pour m'avoir formé à l'interprétation des isothermes d'adsorption de N_2 .

Merci aux stagiaires Mohamed BEN MEFTAH, Hugo PAGEL et Amal HIJAZI pour vos contributions qui m'ont été utiles pour finir ce travail.

Merci Franck Le DOUARIN pour m'avoir aidé à la réalisation de tests d'exposition aux composés chlorés.

Merci à Marielle Huvé pour les caractérisations microscopiques par TEM.

Merci à Benoit MARCILLAUD pour la détermination des facteurs de décontamination de CH_3I , les caractérisations par MEB et pour sa disponibilité pour répondre à mes questions.

Merci à Melanie OSMOND pour la pré-irradiation des zéolithes.

Je tiens également à remercier sincèrement Olivia LEROY, pour sa disponibilité pour répondre à mes questions sur les tests sous irradiation effectués à Cadarache.

Merci à Anne-Cécile GREGOIRE et Melany GOUELLO pour les diverses discussions sur le montage d' I_2 . Je voudrais également vous remercier car c'était avec vous que j'ai découvert la recherche lors de mon stage ingénieur. C'est en grande partie grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui. Merci aussi à Colagero Tornabene pour les analyses par ICP-MS des bulleux d' I_2 .

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IUT (Thierry, Fabrice, Didier, Mireille, Nelly, Marianne, Gisèle, Franck, Alain, Henry...) qui a contribué à une ambiance amicale et chaleureuse.

Une attention particulière pour Farah avec qui j'ai pu partager des moments inoubliables de rigolade au bureau et en dehors de l'IUT. Merci également à mes amis Soum, Momo, Houeida, Siwar, Mohamed et Kader pour les bons moments partagés dans la région. Merci surtout à Siwar à la fois pour tes plats délicieux mais également pour m'avoir donné de ton temps pour m'éclaircir certains aspects en chimie théorique.

Pour terminer, je tiens à remercier avec grande émotion ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci plus particulièrement à mes parents qui n'ont cessé de m'accompagner et de m'encourager tout au long de mon cursus scolaire. J'espère que je serais à la hauteur de vos attentes.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	6
Table des matières	9
Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
I. Contexte de l'étude	7
I.1 Généralités sur le nucléaire en France et dans le monde	7
I.2 Scénario d'accident nucléaire grave	9
I.2.1. Fonctionnement général d'un réacteur à eau sous pression (REP)	9
I.2.2. Déroulement d'un accident grave	10
I.2.3. Produits de fission potentiellement émis lors d'un accident grave	12
I.3 Dispositifs industriels de filtration actuels	13
I.3.1 Filtres à barbotage	13
I.3.2 Filtres solides	14
I.3.3 Systèmes combinés (Technologie Areva)	14
II. Piégeage des composés iodés par les supports poreux	15
II.1 Les charbons actifs	17
II.1.1. Définition	17
II.1.2. Structure et chimie de surface	17
II.1.3. Performances des charbons actifs pour le piégeage de l'iode	18
II.2 Les zéolithes	20
II.2.1. Définition et généralités	20
II.2.2. Structure poreuse des zéolithes	22
II.2.2.1 Description structurale de structures zéolithiques courantes	22
II.2.2.2 Propriétés de tamisage des zéolithes	24
II.2.2.3 Propriétés d'échange ionique	25
II.2.3. Sites actifs et réactivité des zéolithes	25
II.2.3.1. Acidité	25
II.2.3.2. Basicité	26

II.2.3.3.	Caractère rédox	27
II.2.4.	Aperçu général des travaux réalisés sur la rétention des composés iodés volatils 27	
II.2.5.	Effet du cation - prévisions thermodynamiques et études expérimentales	31
II.2.5.1.	Affinité entre l'iode et les métaux	31
II.2.5.2.	Stabilité de la liaison M-I.....	33
II.2.5.3.	Etudes expérimentales sur l'effet des cations échangés	34
II.2.5.4.	Conclusions	36
II.2.6.	Effet des paramètres expérimentaux sur les performances, la stabilité et la durabilité du piégeage (zéolithes à l'argent).....	37
II.2.6.1.	Conditions représentatives d'un accident grave.....	37
II.2.6.2.	Paramètres relatifs à la zéolithe	38
II.2.6.3.	Effet des conditions opératoires	42
II.2.7.	Mécanismes de piégeage des espèces iodées par les zéolithes à l'argent	49
II.2.7.1.	Réaction avec I ₂	49
II.2.7.2.	Réactions avec CH ₃ I.....	50
II.2.7.3.	Conclusions	51
II.3	Autres types d'adsorbants poreux	52
II.3.1.	Silices et alumines dopées avec l'argent	52
II.3.2.	Titanosilicates	53
II.3.3.	Résines macro-réticulées	53
II.3.4.	Silices mésoporeuses.....	55
II.3.4.1.	Généralités	55
II.3.4.2.	Travaux portant sur l'adsorption des composés iodés dans les SMO	56
II.3.5.	Les Metal-Organic Frameworks (MOFs)	57
II.3.5.1.	Généralités et description structurale	57
II.3.5.1.	Travaux portant sur l'adsorption d'iode dans les MOFs	58
II.3.5.2.	Conclusions	60
II.4	Récapitulatif sur les adsorbants poreux.....	60
	Conclusions/Justification du travail réalisé	61
	Références bibliographiques	63
	Chapitre II : Procédures et techniques expérimentales	70
I.	Préparation des adsorbants zéolithiques	70
I.1	Zéolithes commerciales.....	70

I.2	Zéolithes modifiées	71
	I.2.1. Echange cationique	71
	I.2.2. Imprégnation à humidité naissante.....	72
I.3	Traitement avant test.....	73
II.	Préparation d'autres adsorbants poreux	74
	II.1 Silices mésoporeuses.....	74
	II.1.1. Synthèse de la silice SBA-15 parente	74
	II.1.2. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse SBA-15 avec l'APTMS.....	74
	II.1.3. Imprégnation à l'argent.....	75
	II.2 MOFs	75
III.	Caractérisation physico-chimique des matériaux poreux.....	76
	III.1. Détermination de la composition chimique des zéolithes.....	76
	III.2. Analyse structurale par DRX (Diffraction de Rayons X).....	77
	III.2.1. Matériaux zéolithiques	77
	III.2.2. Silices mésoporeuses organisées (SMO)	79
	III.3. Caractérisation texturale (porosimétrie à l'azote à 77K)	80
	III.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS-UV-Vis)	86
	III.4.1. Caractérisations <i>ex-situ</i>	86
	III.4.2. Etudes spectroscopiques <i>in situ</i>	88
	III.5. Etudes par spectroscopie infrarouge (FTIR)	89
	III.5.1. Caractérisations en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)	89
	III.5.2. Etudes <i>in situ</i> en réflexion diffuse (DRIFTS)	90
	III.6. Etudes en microscopie électronique.....	93
	III.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	93
	III.6.2. Microscopie électronique à transmission (MET)	94
	III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)	94
IV.	Tests d'adsorption des espèces iodées (I ₂ & CH ₃ I)	95
	IV.1 Adsorption d'I ₂ et de CH ₃ I en phase liquide	95
	IV.1.1. Tests d'adsorption d'I ₂	95
	IV.1.2. Tests d'adsorption de CH ₃ I	96
	IV.2 Tests de rétention de CH ₃ I en phase gazeuse	98
	IV.2.1. Description du montage expérimental.....	98
	IV.2.2. Exploitation des signaux : courbe de percée et TPD	105
	IV.3 Tests de rétention d'I ₂ en phase gazeuse.....	108

IV.3.1.	Détection en ligne par spectroscopie UV-Visible en phase gazeuse ...	109
IV.3.2.	Génération d'I ₂ en phase gazeuse	112
IV.3.3.	Déroulement d'un test de rétention	115
V.	Tests en collaboration avec l'IRSN	116
V.1	Irradiation des matériaux zéolithiques (Installation IRMA, IRSN-Saclay)	118
V.2	Détermination des facteurs de décontamination de CH ₃ I (BRIOCH, IRSN-Saclay)	119
V.3	Etude de la stabilité de piégeage d'I ₂ en présence sous irradiation (IRSN-Cadarache)	120
V.3.1.	Essais de chargements d'I ₂	120
V.3.2.	Etude de la désorption d'I ₂ sous rayonnement γ (Irradiateur EPICUR)	122
	Références bibliographiques	124
	Chapitre III : Caractérisation physico-chimique des adsorbants poreux	127
	Introduction.....	127
I.	Caractérisation des adsorbants zéolithiques.....	127
I.1	Caractérisation des zéolithes argentées.....	127
I.1.1.	Zéolithes échangées.....	127
I.1.1.1.	Caractérisation structurale.....	128
I.1.1.2.	Composition chimique globale.....	134
I.1.1.3.	Propriétés texturales.....	138
I.1.1.4.	Etude de la Spéciation de l'argent par des techniques spectroscopiques	142
I.1.2.	Effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al	151
I.1.3.	Effet de l'irradiation avant test	154
I.2	Caractérisation des zéolithes au cuivre et au plomb.....	155
I.2.1.	Propriétés structurales et texturales	156
I.2.2.	Etude de la spéciation des cations métalliques.....	157
II.	Caractérisation des silices mésoporeuses de type SBA-15	157
II.1	Caractérisation de la silice parente de type SBA-15.....	158
II.2	Silices mésoporeuses imprégnées à l'argent.....	159
II.2.1.	Spéciation d'argent.....	159

II.2.2.	Caractérisation texturale (porosimétrie au diazote 77 K)	160
II.3	Silice mésoporeuse fonctionnalisée à l'APTMS	161
II.3.1.	Mise en évidence du greffage de l'APTMS	161
II.3.2.	Propriétés texturales	163
Conclusions	164
Références bibliographiques	166
Chapitre IV : Etude des performances de piégeage et des mécanismes de rétention de CH ₃ I		
170		
Introduction	170
I. Tests en phase liquide	170
I.1 Tests réalisés sur les zéolithes	171
I.1.1. Etude sur l'adsorbant commercial Ag/X	171
I.1.1.1. Cinétique d'adsorption de CH ₃ I en phase liquide	171
I.1.1.2. Effet de la longueur de chaîne d'iodure d'alkyle	173
I.1.2. Etude sur les zéolithes Y	175
I.1.2.1. Effet de la nature du cation échangé	175
I.1.2.2. Effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al	176
I.1.2.3. Effet de l'irradiation avant test	176
I.2 Tests réalisés sur les silices mésoporeuses imprégnées à l'argent	177
I.3 Conclusions	178
II. Tests dynamiques en phase gazeuse	179
II.1 Influence de la nature du cation échangé (FAU-Y)	179
II.1.1. Courbes de percée	179
II.1.2. Caractérisation après test	181
II.2 Etude des effets de la teneur en argent et de la structure sur les performances de piégeage de CH ₃ I seul	183
II.2.1. Exploitation des courbes de percée obtenues sur les zéolithes à l'argent	183
II.2.2. Caractérisations physico-chimiques des espèces AgI formées après la phase d'adsorption	193
II.2.3. Etude de la stabilité thermique de piégeage (TPD)	197
II.2.4. Etude du mécanisme de piégeage par des techniques spectroscopiques <i>in situ</i>	205
II.3 Extrapolation aux conditions représentatives d'un accident nucléaire grave	221

II.3.1.	Effet de la température	222
II.3.2.	Détermination des facteurs de décontamination (DF).....	223
II.3.3.	Effet des inhibiteurs	226
II.4	Rétention de CH ₃ I par les MOFs	236
II.4.1.	Comparaison des performances d'adsorption.....	236
II.4.2.	Comportement du MIL-53 (Al) : phénomènes de respiration	239
II.4.3.	Etude DRIFTS de l'adsorption de CH ₃ I par les MOFs	241
	Conclusions	245
	Références bibliographiques	247
	Chapitre V : Etude des performances de piégeage d'I ₂	251
	Introduction.....	251
I.	Tests en phase liquide	251
I.1	Tests réalisés sur les zéolithes.....	251
I.1.1.	Comportement de l'adsorbant commercial 35Ag/13X _{comm} (1.2)	252
I.1.2.	Etudes sur les zéolithes Y	255
I.1.3.	Effets de la teneur en argent et de la structure zéolithique sur les performances de piégeage d'I ₂ en phase liquide	257
I.2	Tests réalisés sur les silices mésoporeuses.....	260
I.2.1.	Effet de l'imprégnation à l'argent	260
I.2.2.	Comportement de la Silice fonctionnalisée à l'APTMS	261
II.	Tests en phase gazeuse	263
II.1	Performances de piégeage d'I ₂ par les adsorbants argentés	263
II.1.1.	Courbes de percée	263
II.1.2.	Caractérisation après test.....	266
II.1.3.	Irréversibilité du piégeage et utilisation de l'argent	268
II.2	Performances de piégeage de la silice SBA-15 fonctionnalisée à l'APTMS.....	270
II.3	Influence de l'irradiation sur les performances de piégeage d'I ₂	271
II.3.1.	Effet de l'irradiation avant test	271
II.3.2.	Etude de la stabilité du piégeage sous irradiation (EPICUR).....	272
	Conclusions	274
	Références bibliographiques	276

Chapitre VI : Modélisation de l'adsorption des composés iodés et des contaminants dans la structure faujasite.....	278
Introduction.....	278
I. Les méthodes de chimie théorique	279
I.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	282
I.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	282
I.1.2. La méthode de Kohn-Sham.....	282
I.1.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation	284
I.2 Le cas des systèmes périodiques.....	285
I.3 Pseudo-potentiels	287
II. Méthodologie	287
II.1 Modèle structural de la faujasite	287
II.2 Code VASP et principaux paramètres de calcul	289
II.2.1. Code VASP.....	289
II.2.2. Relaxation de géométrie.....	289
II.3 Optimisation du modèle	290
II.3.1. Relaxation de géométrie de la cellule utilisée	290
II.3.2. Paramètres de convergence <i>ab initio</i>	290
II.4 Méthodologie d'exploitation des calculs	292
II.4.1. Prise en compte des forces de dispersion dans les calculs DFT	292
II.4.2. Détermination des énergies d'adsorption	293
II.4.3. Choix de la méthode de correction pour notre étude	293
III. Modélisation DFT de l'adsorption dans les faujasites échangées.....	295
III.1. Détermination des propriétés géométriques.....	295
III.1.1. Zéolithes protonées et échangées aux alcalins	296
III.1.2. Zéolithes échangées aux métaux de transition	301
III.2. Calculs des énergies d'adsorption.....	303
III.2.1. Influence des forces de dispersion	303
III.2.2. Adsorption des composés iodés en présence des contaminants pour l'ensemble des cations étudiés.....	306
IV. Analyse thermodynamique de l'adsorption	310
IV.1.3. Principe et méthodologie de calcul	310

IV.1.4. Résultats	312
IV.1.5. Comparaison avec les données expérimentales	314
Conclusions	316
Références bibliographiques	319
Conclusions et perspectives	323
Annexes.....	ii

INTRODUCTION GENERALE

En France, l'énergie nucléaire fournit environ 80% de l'électricité consommée sur le territoire. Cette énergie est produite au sein de 19 centrales, qui disposent de nombreux systèmes de sécurité visant à confiner la matière radioactive, empêcher l'emballement de la réaction en chaîne et assurer le refroidissement permanent du combustible nucléaire. Malheureusement, un accident nucléaire grave (de fusion du cœur), même s'il est admis que sa probabilité d'occurrence est extrêmement faible [1], peut survenir et induire des conséquences dramatiques comme le démontrent la catastrophe de Tchernobyl (1986) et plus récemment le désastre de Fukushima (2011). Il est ainsi primordial de développer des moyens dits de « mitigation » dans le but de limiter les conséquences de l'accident en termes de rejets de produits radioactifs dans l'environnement. Parmi les moyens de mitigation potentiels, on peut citer la mise en place de filtres d'événement (FCVS) dont la fonction est à la fois d'éviter l'endommagement de l'enceinte de confinement à cause de l'augmentation de pression, et limiter la dissémination de produits radioactifs vers l'environnement.

Parmi les composés radiotoxiques émis en cas d'accident grave, l'iode occupe une place importante, du fait de sa grande volatilité et des conséquences radiologiques importantes engendrées par son émission durant les premiers stades de l'accident (^{131}I , $t_{1/2} = 8.02$ jours). Cependant, la ligne de dépressurisation U5 [2] utilisée dans les centrales françaises, n'est pas adaptée à la rétention des espèces iodées gazeuses. Les travaux menés au sein du projet européen *PASSAM* (*Passive and Active Systems on Severe Accident source term Mitigation*) [3] et de l'ANR PIA *MIRE* (*Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire*) [4], dont le LCP-A2MC est partenaire (coordinateur IRSN), visent respectivement à identifier et améliorer les moyens de mitigation existants pour l'iode (filtres à barbotage, pré-filtre métallique et filtre à sable) mais également à développer de nouvelles connaissances, notamment en ce qui concerne les adsorbants. Dans ce cadre, les travaux de cette thèse se sont focalisés sur le piégeage des espèces iodées parmi les plus représentatives, telles que I_2 et CH_3I , et ceci en présence de divers adsorbants poreux. Le développement d'un adsorbant efficace en vue du contexte étudié doit répondre à plusieurs critères : (i) des interactions fortes avec les

Introduction générale

espèces iodées afin de promouvoir la stabilité de piégeage ; (ii) une bonne sélectivité vis-à-vis de ces espèces y compris en présence d'un large excès d'inhibiteurs potentiels (eau, NO_x, CO_x, composés chlorés...); (iii) une stabilité hydrothermale suffisante et une bonne tenue sous irradiation. Au regard de ces aspects, nous avons choisi d'accorder une attention particulière aux zéolithes. En plus d'une certaine robustesse aux atmosphères oxydantes et ionisantes, ces matériaux microporeux cristallins aluminosilicatés offrent l'avantage de présenter des paramètres structuraux, texturaux et chimiques ajustables quasiment sur mesure. A cet égard, les zéolithes à l'argent constituent des candidats prometteurs pour assurer le piégeage durable des principales espèces iodées volatiles (I₂ et CH₃I). Cependant, certains verrous scientifiques et technologiques subsistent en vue de leur utilisation dans un contexte nucléaire accidentel. En dépit de travaux académiques et industriels menés dès les années 70, il n'existe pas à notre connaissance d'étude systématique portant sur l'influence des paramètres zéolithiques sur les performances de piégeage de CH₃I et d'I₂. A travers un plan de criblage, nous avons cherché à mieux comprendre quelle formulation zéolithique était la mieux adaptée. Pour cela, nous avons essayé de mettre en relation les données issues de la caractérisation de différentes formulations zéolithiques (une quinzaine au total) avant/après test avec les données recueillies lors des tests dynamiques en phase gazeuse (capacités d'adsorption, facteurs de décontamination, stabilité thermique du piégeage). Ensuite, l'extrapolation à des conditions accidentelles (hautes températures, présence d'inhibiteurs, irradiation, concentrations faibles) a été réalisée pour les zéolithes argentées les plus intéressantes.

Un objectif plus fondamental de cette thèse était de mieux comprendre les mécanismes de piégeage des espèces iodées. Pour cela, nous avons utilisé une approche à la fois expérimentale (des techniques spectroscopiques *in situ*) et théorique (Density Functional Theory DFT).

Enfin, une ouverture vers de nouveaux adsorbants (Metal Organic Framework MOF et silices mésoporeuses argentées ou fonctionnalisées) a également été réalisée afin de comparer leurs caractéristiques de rétention à celles des zéolithes.

Pour bien mener à ce sujet, des collaborations ont également eu lieu d'une part avec l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide-Lille) pour la synthèse et la caractérisation des MOFs, et avec les équipes de l'IRSN à Saclay et Cadarache d'autre part, afin de réaliser des

Introduction générale

tests de rétention dans des conditions proches des situations accidentelles (détermination des facteurs de décontamination, influence de l'irradiation sur les performances de piégeage).

Parmi les parties distinctes de ce manuscrit, l'introduction, la conclusion générale ainsi que les chapitres I, II, III, IV V, regroupant les aspects expérimentaux et bibliographiques ont été effectués sous la supervision de Bruno Azambre (McF-HDR, encadrement 80%) et le chapitre VI consacré à la modélisation sous celle de Michael Badawi (McF, encadrement 20%).

- Le chapitre I est classiquement consacré à l'étude bibliographique. La première partie sera dédiée à la description du contexte et de la phénoménologie d'un accident grave. Une deuxième partie s'attachera à dresser un état de l'art des performances de piégeage des espèces iodées volatiles (CH_3I et I_2) par différents adsorbants poreux, notamment zéolithiques. Une attention particulière sera également accordée à l'effet des conditions opératoires, afin d'extrapoler aux conditions accidentelles et les principaux mécanismes de rétention seront décrits. Au regard des lacunes existant dans la littérature, une conclusion sera donnée finalement afin de justifier les travaux réalisés au sein de cette thèse.
- Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation des méthodologies utilisées pour l'étude expérimentale de piégeage des espèces iodées. Dans un premier temps, les adsorbants poreux utilisés (zéolithes, silices mésoporeuses, MOFs) ainsi que les méthodes utilisées pour leurs modifications chimiques seront présentés. Dans un second temps, les techniques employées pour la caractérisation des adsorbants avant et après test seront décrites. Ensuite, les dispositifs expérimentaux, les conditions opératoires, la description des méthodologies de calcul servant à évaluer quantitativement les performances de piégeage d' I_2 et de CH_3I (quantité adsorbée et stabilité de piégeage) ainsi que les mécanismes de piégeage seront décrits. Finalement, la description des montages utilisés pour les tests en collaboration avec l'IRSN (effet de l'irradiation, mesure des facteurs de décontamination) sera réalisée.

Introduction générale

- Le troisième chapitre portera sur la caractérisation physico-chimique des adsorbants avant test par Diffraction de Rayons X, microscopies électroniques (MET et MEB), porosimétrie au diazote, spectroscopies infrarouges (ATR/IR et DRIFTS du CO adsorbé) et DR-UV-Vis. Une attention particulière sera accordée aux zéolithes échangées à l'argent préparés à partir de différentes structures. Les résultats relatifs à la caractérisation des autres adsorbants, comme les zéolithes échangées au cuivre et au plomb et les silices mésoporeuses modifiées par imprégnation ou fonctionnalisation seront également donnés.
- Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude des performances de piégeage de CH_3I par différents adsorbants poreux ainsi qu'à la mise en évidence expérimentale des mécanismes de piégeage. Tout d'abord, les résultats de tests préliminaires de rétention en phase liquide seront discutés. Ensuite, une étude de criblage dans des conditions dynamiques en phase gazeuse sera menée dans l'objectif d'étudier l'influence de la structure ou de certains paramètres chimiques (rapport Si/Al, teneur et spéciation des espèces métalliques...) des zéolithes sur les propriétés de rétention. Une attention particulière sera portée aux zéolithes argentées de structure faujasite : les mécanismes fins de piégeage seront détaillés grâce à l'utilisation de techniques spectroscopiques *in situ* et une étude paramétrique sera réalisée dans le but de préciser l'influence des conditions opératoires (température, humidité, irradiation, présence d'inhibiteurs). Dans une dernière partie, les performances de rétention et les mécanismes d'adsorption de CH_3I en présence d'autres adsorbants poreux, tels que les MOFs, seront également discutés.
- Le cinquième chapitre sera consacré à la rétention de l'iode moléculaire I_2 . Dans un premier temps, les principales caractéristiques d'adsorption en phase liquide de différents adsorbants (zéolithes, silices mésoporeuses modifiées) seront déterminées dans un but de comparer rapidement leurs performances. En relation avec les données de caractérisation avant/après test, les résultats de tests dynamiques en phase gazeuse en absence/présence d'irradiation seront ensuite présentés pour évaluer le comportement de certains adsorbants dans des conditions plus réalistes.

Introduction générale

- Le dernier chapitre sera consacré à l'étude par modélisation DFT de zéolithes faujasite échangées avec différents cations, pour le piégeage d'I₂ et de CH₃I en présence de quelques contaminants potentiels (H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂). Une première partie introduira quelques rappels sur la théorie DFT appliquée aux systèmes périodiques ainsi que les différents outils utilisés dans nos calculs. Ensuite, les résultats de l'étude de criblage associée aux différents cations seront discutés à la fois en termes de considérations géométriques et d'énergies d'adsorption calculées à 0 K. Finalement, des grandeurs thermodynamiques ont été déterminées pour une formulation d'intérêt dans le but d'évaluer les effets inhibiteurs potentiels pour des températures et pressions représentatives d'un accident nucléaire grave.

[1] G. Cénério, "Accidents graves des réacteurs à eau de production d'électricité.", Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, *Rapport IRSN-2008/98-FR*, 2008.

[2] S. Guieu, "Prevention of Delayed Containment Failure. The Sand-Bed Filter. Characteristics and Role in Severe Accident Management." *Workshop OECD-SAMI*, Paul Sheerer Institute, Suisse, 2001.

[3] <https://gforge.irsn.fr/gf/project/passam/>

[4] <http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Organisation/Programmes/projet-Mire/Pages/projetMire.aspx#.V3YiJfmLTcs>

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Contexte de l'étude

1.1 Généralités sur le nucléaire en France et dans le monde

La consommation d'électricité connaît depuis les années 70 une forte croissance au niveau mondial. Représentant 19738 TWh en 2010, elle a été multipliée par 3,2 en 37 ans [1]. Selon les dernières estimations de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la consommation d'électricité à l'échelle mondiale devrait augmenter de 75% entre 2007 et 2030, passant de 19756 à 34292 TWh. En revanche, la production électrique est aujourd'hui responsable de plus de 40% des émissions de gaz à effet de serre, en raison de la part majoritaire des ressources fossiles (plus de 60%) dans le mix énergétique mondial actuel (Cf. Figure 1).

Mix électrique mondial

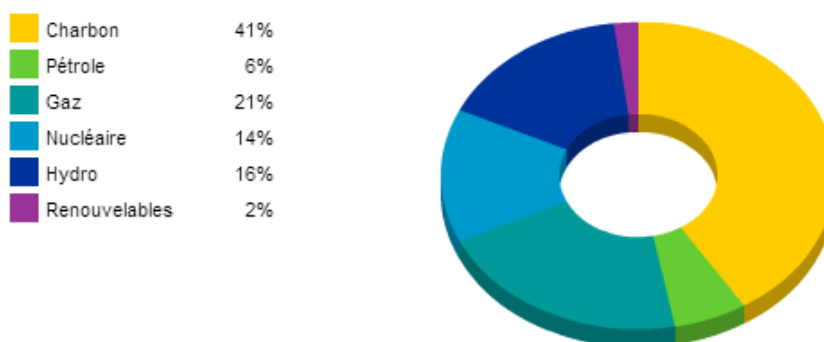


Figure 1 : Répartition des différentes sources d'électricité produite à l'échelle mondiale en 2008 [2].

Afin de réduire les émissions en CO₂, l'Agence Internationale de l'Energie préconise un mix énergétique plus équilibré en privilégiant les énergies non émettrices des gaz à effet de serre. A cet égard, le nucléaire, en dépit de l'intérêt croissant pour les énergies renouvelables, reste capable de produire une énergie relativement abondante et compétitive économiquement, sans émission de gaz carbonés.

En 2015, le parc nucléaire mondial compte 437 réacteurs nucléaires en fonctionnement répartis dans 30 pays. Plus de 60% de ces tranches sont des réacteurs à eau pressurisée (REP), comme celles implantées en France. Le parc mondial a fourni en 2014 près de 2410 TWh, soit 10,8 % de l'électricité produite dans le monde au cours de cette année. La France est le pays dont la

part d'électricité d'origine nucléaire est la plus importante (près de 77% en 2014, Cf. Figure 2). Le parc électronucléaire français se compose de 19 centrales regroupant 58 réacteurs de type REP (Cf. Figure 2), dont 34 produisant chacun une puissance de 900 MWe. A cela s'ajoutent 20 réacteurs de 1300 MWe, alors que les quatre derniers délivrent 1450 MWe. Un 59^{ème} réacteur est également en cours de construction à Flamanville. Il s'agit d'une nouvelle génération de réacteurs de type EPR (Evolutionary Pressurized Water Reactor), qui développera en principe une puissance de l'ordre de 1600 MWe.

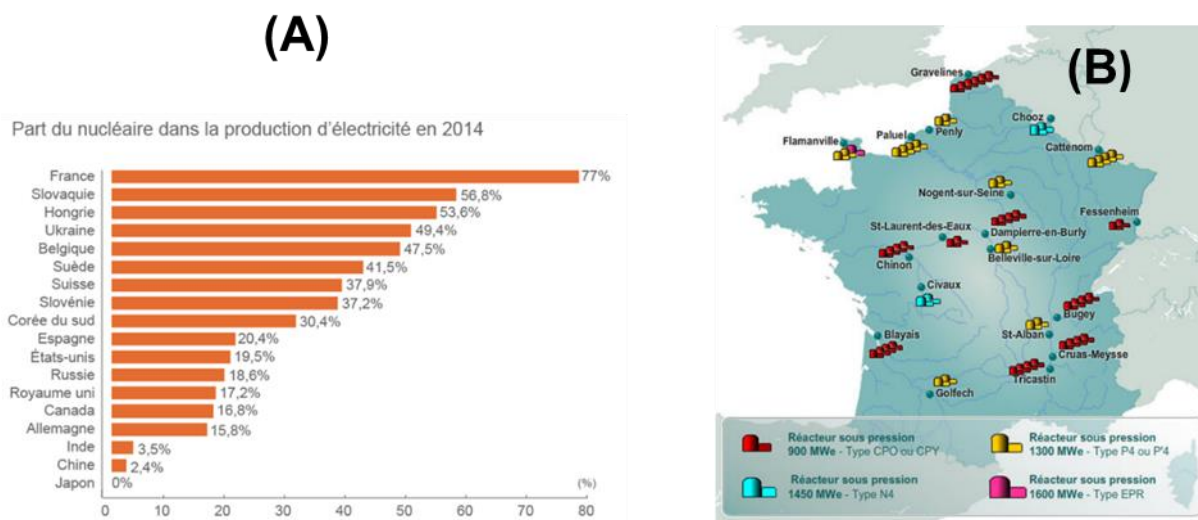


Figure 2 : Répartition de l'électricité d'origine nucléaire en fonction du pays ((A) [3]) et la carte du parc électronucléaire français ((B) [4]).

L'accident survenu à Fukushima le 11 Mars 2011 a néanmoins soulevé des questions fondamentales pour l'avenir du nucléaire. Alors que certains pays comme l'Allemagne et l'Italie ont annoncé leur sortie du nucléaire, d'autres pays (France, Etats Unis, Russie, Inde, Chine, Finlande...) misent toujours sur cette source d'énergie pour assurer leur indépendance énergétique et atteindre les objectifs de diminution des gaz à effet de serre [5].

Les accidents de Three Mile Island (1979), Tchernobyl (1986) et plus récemment de Fukushima (2011) ont montré que sous certaines conditions, un accident de fusion du cœur (jugé hautement improbable) peut survenir et induire un relâchement important de produits de fission radiotoxiques dans l'environnement. L'éventualité d'un accident nucléaire majeur ne peut plus ainsi être relativisée en utilisant des arguments probabilistes. Il est donc indispensable de développer des moyens et stratégies (dits de « *mitigation des accidents* ») permettant de stopper la progression de l'accident et d'en limiter les conséquences en termes de rejets de produits radioactifs dans l'environnement. Ainsi, l'amélioration du piégeage des espèces radioactives

constitue un enjeu capital de sûreté, mais également un enjeu sociétal vis-à-vis de l'acceptabilité de l'énergie nucléaire civile par la population.

Dans les sections suivantes, une description générale du fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression dans les conditions normales sera tout d'abord présentée. Ensuite, une attention particulière sera accordée aux phénoménologies d'accidents graves ainsi qu'aux produits de fission potentiellement dangereux pour la population et l'environnement.

1.2 Scenario d'accident nucléaire grave

1.2.1. Fonctionnement général d'un réacteur à eau sous pression (REP)

Le principe de production de l'électricité dans une centrale nucléaire reste relativement similaire à ceux utilisés dans les centrales thermiques classiques fonctionnant avec du charbon, du pétrole ou du gaz. En revanche, le combustible employé comme source de chaleur dans les REP est constitué soit d'oxyde d'uranium (UO_2), soit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX). Ce combustible est conditionné sous la forme de pastilles qui sont empilées dans une gaine en alliage de zirconium (zircaloy). L'ensemble pastille-gaine est appelé crayon combustible. Le cœur du réacteur est ainsi constitué par l'assemblage de ces crayons. Lors de leur fission, les noyaux d'uranium ou de plutonium fissiles émettent des neutrons qui vont provoquer à leur tour, d'autres fissions. Une réaction en chaîne est ainsi déclenchée. Afin d'éviter la divergence du réacteur, cette réaction est contrôlée par des barres de commande ainsi que par un conditionnement adéquat dans le fluide primaire. Ces fissions nucléaires dégagent une grande quantité d'énergie, sous forme de chaleur. Dans les réacteurs nucléaires en fonctionnement sur le territoire français, cette chaleur est extraite par l'eau (fluide caloporteur) présente dans un circuit fermé appelé circuit primaire. Dans le circuit primaire, l'eau est pressurisée à 155 bars pour être maintenue en phase liquide à une température de fonctionnement de l'ordre de $300^{\circ}C$ (d'où le nom « réacteur à eau sous pression »). L'énergie est ensuite transmise au circuit secondaire par le biais d'un générateur de vapeur. L'eau du circuit secondaire, pressurisée à 60 bars, se vaporise au contact des tubes du générateur de vapeur. La vapeur ainsi générée actionne une turbine qui entraîne un alternateur produisant ainsi de l'électricité. Enfin l'excès de vapeur est condensé grâce à un système de refroidissement qui dépend de l'emplacement géographique de la centrale (eau de rivière, eau de mer ou tour de refroidissement). L'ensemble du circuit primaire est confiné dans une enceinte en béton appelée enceinte de confinement.

En résumé, il existe donc trois barrières de confinement dans un REP permettant en théorie de garantir la sûreté des centrales nucléaires et d'éviter toute dissémination radioactive dans l'environnement :

- la gaine du combustible ;
- le circuit primaire : capable de retenir les produits radioactifs présents dans le combustible en cas de défaillance des gaines ;
- l'enceinte de confinement.

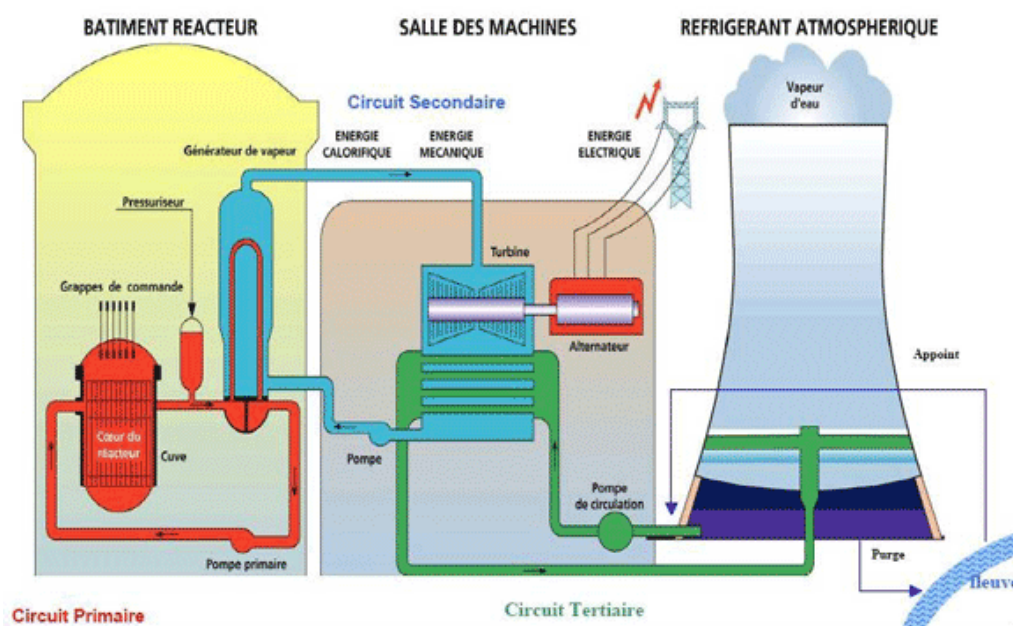


Figure 3 : Schéma de principe d'un réacteur à eau sous pression [6].

A Fukushima, les réacteurs concernés étaient plutôt de type REB (Réacteur à Eau Bouillante). Bien que le principe de production d'électricité reste le même, la conception d'un tel réacteur présente quelques particularités par rapport au REP. En particulier, un REB dispose plutôt d'un circuit unique qui transmet directement l'eau chauffée et transformée en vapeur dans le cœur vers la turbine pour produire l'électricité (sans passage par un générateur de vapeur).

I.2.2. Déroulement d'un accident grave

Par définition, un accident grave est « un accident dans lequel le combustible du réacteur est significativement dégradé par une fusion plus au moins complète du cœur » [7]. Bien que l'occurrence d'un tel accident soit très faible (10^{-5} par réacteur et par an [7]), les conséquences qui en découlent, sont désastreuses en termes des rejets de produits radioactifs dans l'environnement.

D'une manière générale, la fusion du cœur résulte d'une perte prolongée de fluide caloporteur (*Loss of Coolant Accident*). Une représentation schématique des phénomènes responsables de l'émission des produits de fission est représentée sur la Figure 4.

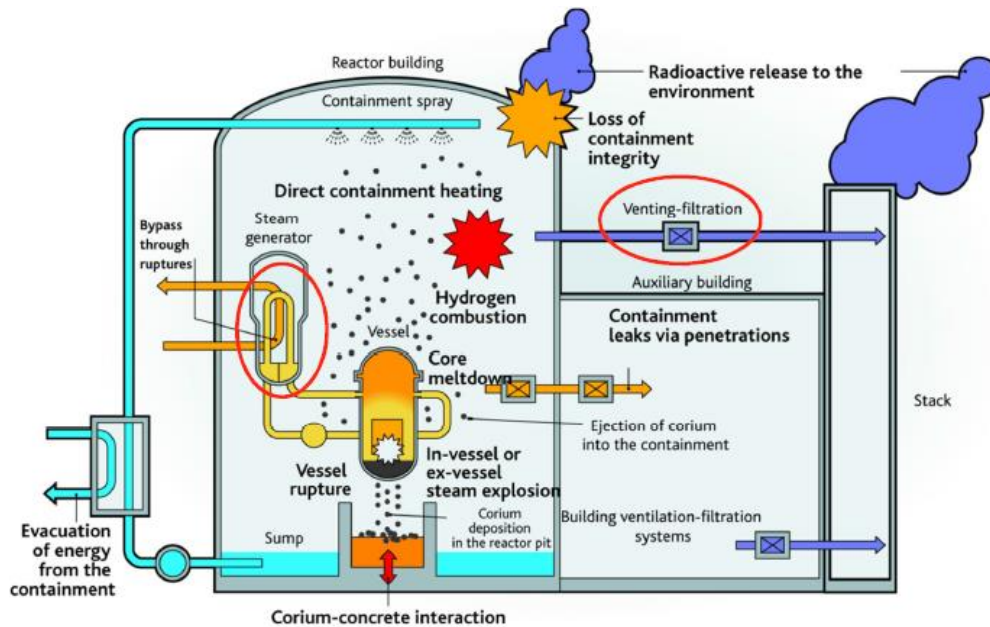
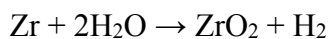


Figure 4 : Représentation schématique des phénomènes mis en jeu lors d'un accident nucléaire majeur [8].

La perte prolongée de source de refroidissement donne lieu à une baisse progressive du niveau d'eau jusqu'au dénoyage total du cœur. Ceci résulte d'une élévation marquée de la température du combustible sous l'effet de puissance résiduelle¹. Les gaines de zircaloy se dégradent à partir de 700°C à 900°C [7] et s'oxydent en zircone (ZrO₂) au contact de la vapeur d'eau :



Ce processus devient rapide à 1200°C et s'accélère considérablement vers 1500 °C [7]. Cette réaction engendre d'une part la formation d'une quantité importante d'hydrogène H₂ libéré vers l'enceinte de confinement. D'autre part, et du fait de son caractère très exothermique ($\Delta H = 132$ kcal/mol [9]), cette réaction dégage une puissance locale très élevée pouvant dépasser la puissance résiduelle. Sous l'effet de cet échauffement, une rupture se produit au niveau des gaines (première barrière), ce qui donne lieu au relâchement de gaz rares (Xe, Kr) et des produits de fission volatils (I, Cs, Mo, Rb, Te). Ces produits vont être transportés vers l'enceinte de confinement dans un mélange gazeux constitué de H₂ et H₂O, ce qui engendre une

¹ Il s'agit de la puissance développée par le réacteur nucléaire à l'arrêt. Elle provient de la désintégration radioactive des produits de fission. Cette puissance pourrait suffire à endommager voire fondre le combustible.

augmentation considérable de pression. Afin d'éviter l'endommagement du confinement, l'opérateur pourrait être amené, en tant que procédure ultime, à effectuer un éventage, c'est-à-dire relâcher les gaz excédentaires dans l'atmosphère. Or, une filtration de ces rejets est indispensable afin de prévenir de toute dissémination des produits radioactifs envers l'environnement.

Les conséquences néfastes sur l'environnement et la population pourraient être ainsi considérablement atténuées grâce à des filtres d'éventage spécifiques et efficaces vis-à-vis des espèces radioactives ayant le plus d'impact radiologique.

I.2.3. Produits de fission potentiellement émis lors d'un accident grave

En plus des radiotoxiques déjà cités (Xe, Kr, I, Cs, Mo, Rb, Te), le ruthénium peut également être considéré comme un produit de fission volatil en présence de conditions oxydantes (accidents avec entrée d'air) [10]. Si les isotopes radioactifs de l'iode (^{131}I , $t_{1/2} = 8.02$ jours) et du ruthénium (^{103}Ru , $t_{1/2} = 39.26$ jours ; ^{106}Ru , $t_{1/2} = 373.59$ jours) suscitent une préoccupation capitale de la gestion post-accidentelle à court et à moyen-terme, l'isotope radioactif du césium (^{137}Cs , $t_{1/2} = 30.15$ ans) constitue la principale source de contamination à long terme. Dans les premiers stades de l'accident, une attention particulière doit donc être accordée au comportement de l'iode et du ruthénium. L'iode ^{131}I est très radiotoxique du fait de sa forte affinité avec la thyroïde. D'autre part, les particules de ruthénium présentent une activité spécifique élevée, entraînant ainsi un risque d'irradiation externe important. Plusieurs incertitudes demeurent sur le terme source ² en iode et ruthénium. Néanmoins, les études probabilistes de sûreté menées par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) [11] montrent que les isotopes du ruthénium contribuent de manière très importante à la dose effective à moyen-terme tandis que l'iode (^{131}I) est le principal contributeur pour l'exposition de la thyroïde comme est illustré en Figure 5.

² Selon l'IRSN, un terme source est : « un rejet typique, caractéristique d'une famille de réacteurs et représentatif d'un type d'accident, c'est-à-dire, en général, d'un mode défaillance d'enceinte de confinement, en supposant la fusion complète du cœur. »

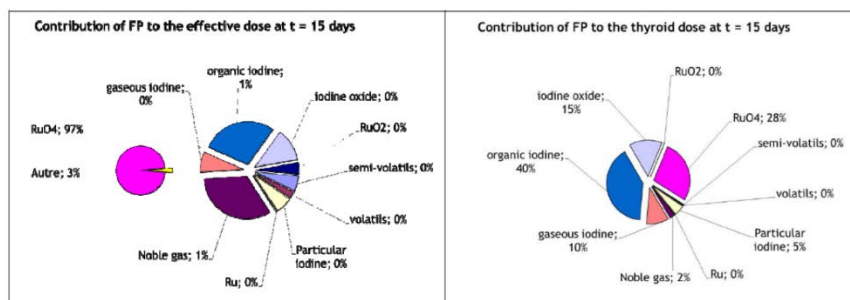


Figure 5 : Contribution des produits de fission à la dose effective (à gauche) et à la dose reçue par la thyroïde (à droite) après 15 jours - Etudes probabilistes de sûreté à l'IRSN [11].

Le comportement de l'iode nécessite ainsi une attention particulière compte tenu de sa complexité et des conséquences radiologiques importantes engendrées par son émission dans l'environnement. Les principales formes physico-chimiques de l'iode présentes dans l'enceinte lors d'un accident grave sont l'iode moléculaire gazeux (I_2), l'iode particulaire (sous forme d'aérosols de CsI) et l'iode organique gazeux (CH_3I par exemple). Durant cette étude, nous nous focaliserons sur le piégeage des espèces iodées présents à l'état gazeux. En effet, le dernier accident à Fukushima a montré le rejet d'une quantité importante d'iode ^{131}I sous forme gazeuse et dont l'activité était environ égale à $150 \cdot 10^{15}$ Bq (contre 6 à $15 \cdot 10^{15}$ Bq en ^{137}Cs) [12]. En outre, les résultats du dernier essai du programme *Phébus-PF* piloté par l'IRSN [13] montrent que la fraction d'iode relâché sous forme volatile peut être plus élevée que celle attendue. En résumé, la filtration de ces espèces gazeuses constitue ainsi un enjeu crucial de sûreté nucléaire.

Dans la prochaine partie, une description générale des dispositifs de filtration actuels utilisés par l'industrie nucléaire sera présentée.

1.3 Dispositifs industriels de filtration actuels

Parmi les dispositifs industriels de filtration actuels (en service sur les centrales nucléaires de type REP ou REB), on distingue deux variantes : les filtres utilisant un piège liquide, dits filtres à barbotage et les filtres sur support solide.

1.3.1 Filtres à barbotage

Les filtres dits « à barbotage » fonctionnent en injectant le flux gazeux à épurer dans de grands réservoirs remplis d'une solution spécifique. Ces filtres, qui doivent être refroidis afin de piéger les gaz condensables, permettent une efficacité de filtration très élevée pour les aérosols, au même titre que les filtres à sable (Cf. I.2.2). Ces filtres sont intégrés dans plusieurs pays dans les lignes de dépressurisation ultime de réacteurs à eau. En revanche pour piéger les iodés

volatils, il est nécessaire d'optimiser d'un point de vue chimique la composition chimique de la solution et son pH afin d'obtenir l'efficacité de piégeage souhaitée. Un brevet a été déposé par PSI (Paul Scherrer Institute) [14] sur l'utilisation d'additifs de type thiosulfate afin de réduire les espèces iodées volatiles en ions iodures non volatils. Un autre agent d'échange a été également ajouté (amine quaternaire « *Aliquat 336* ») pour empêcher la ré-oxydation des iodures libérées en solution.

I.3.2 Filtres solides



Figure 6 : Photo du bâtiment réacteur (Centrale Nucléaire à Saint-Alban, France). Le cercle rouge montre le filtre à sable utilisé.

Les réacteurs du parc électronucléaire français sont équipés d'une ligne de dépressurisation ultime de l'enceinte de confinement appelée U5. L'installation de ces systèmes de filtration a été décidée à la suite de l'accident de TMI survenu en 1979 [15]. Cette ligne U5 intègre deux médias filtrants principaux, un pré-filtre métallique situé à l'intérieur de l'enceinte de confinement et un filtre contenant environ 65 tonnes de sable positionné à l'extérieur du bâtiment réacteur et qui peut même être commun à deux réacteurs [16]. La vocation du pré-filtre est de retenir une part importante des aérosols afin de réduire la dose au niveau du filtre à sable caractérisé par une épaisseur de filtration d'environ 80 cm et une surface de filtration de 42 m². Ce filtre présente l'avantage d'être passif et de retenir en grande partie les aérosols qui seraient toujours en suspension dans l'enceinte de confinement. En revanche, il n'est pas adapté à la rétention des espèces gazeuses, ce qui n'était pas d'ailleurs son objectif.

I.3.3 Systèmes combinés (Technologie Areva)

Un système combinant les deux méthodes de piégeage décrites précédemment a été développé récemment par AREVA [17]. Ce système possédait initialement deux étages :

- un filtre à barbotage type Venturi : Ce compartiment permet le piégeage de la plupart des aérosols ainsi que de l'iode gazeux sous forme I₂ ;

- un deuxième étage constitué d'un séparateur de gouttes et d'un filtre à base de fibres métalliques. Cet étage a pour vocation d'assurer une efficacité de rétention des aérosols pour des durées très longues de fonctionnement.

Il a été montré que la combinaison de ces deux étages (AREVA FCVS) permet d'atteindre des efficacités de piégeage très élevées vis-à-vis à la fois les aérosols (> 99.99%, taille inférieure à 0,5 μm) et de l'iode gazeux sous forme I_2 (> 99%). Cependant, cette technologie n'était pas suffisamment efficace pour le piégeage des espèces iodées organiques, notamment CH_3I [17].

Ainsi, un étage ultime a été ainsi ajouté en utilisant un lit de tamis moléculaire spécifique pour le piégeage des espèces iodées organiques. Le piégeage de ces espèces par ce type d'adsorbant poreux est déjà appliqué dans l'usine de retraitement du combustible à La Hague [17].

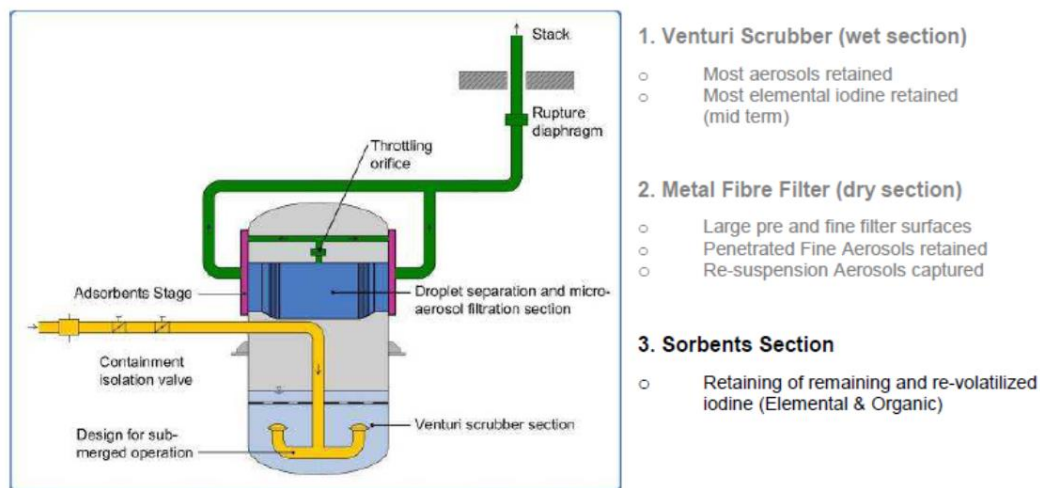


Figure 7 : Schéma de principe du système de filtration développée par AREVA (FCVS PLUS).

Dans les sections suivantes, un état de l'art sera donné sur l'adsorption des espèces iodées en phase gazeuse (I_2 et CH_3I) par différents types d'adsorbants poreux.

II. Piégeage des composés iodés par les supports poreux

Plusieurs types d'adsorbants poreux ont été utilisés dans la littérature pour le piégeage des espèces iodées volatiles. Ceux-ci peuvent être répartis en deux familles :

- (i) la première comporte les adsorbants déjà été utilisés industriellement pour piéger les espèces iodées soit dans les centrales nucléaires ou dans les usines de retraitement du combustible ;

- (ii) la deuxième catégorie concerne les adsorbants surtout décrits dans les travaux académiques, pour lesquels peu de données sont encore disponibles, ou présentant un certain nombre de verrous technologiques en vue d'une application.

Dans la première catégorie, on cite notamment le charbon actif qui est présent dans les circuits de ventilation de tous les réacteurs nucléaires [18-20]. D'autre part, divers adsorbants argentés sont utilisés industriellement pour piéger l'isotope ^{129}I ($t_{1/2} = 15.7$ millions d'années) dans les usines de retraitement du combustible nucléaire. Parmi ces adsorbants, on distingue les zéolithes à l'argent (Ag-MOR et Ag-X), les silices et les alumines dopés avec du nitrate d'argent (Ag-S, Ag-A). Le Tableau 1 montre quelques exemples d'adsorbants commercialisés pour ce type d'application.

Usine (Pays)	Adsorbant utilisé	Référence
La Hague (France)	Ag-A	[21,22]
Hanford WTP (Etats-Unis)	Ag-MOR	[23,24]
Hanford PUREX (Etats-Unis)	Ag-A	[18]
Eurex (Italie)	Ag-X	[18]
WAK (Allemagne)	Ag-S	[25]

Tableau 1 : Quelques exemples d'utilisation d'adsorbants argentés dans les usines de retraitement à travers le monde.

La deuxième catégorie comporte des adsorbants microporeux de type titanosilicate [26], résines macro réticulées [27,28], silices mésoporeuses [29] et les matériaux hybrides de type Metal-Organic-Framweork (MOF) [30-33].

Dans la suite, un aperçu général sur les propriétés et les données existantes de filtration des espèces iodées volatiles sera présenté pour chacun de ces adsorbants. Une attention particulière sera accordée aux zéolithes, car la plupart des travaux de cette thèse se sont focalisés sur ce type de matériau. Enfin, un tableau récapitulatif sera présenté afin de comparer les performances des principaux adsorbants.

Les performances de piégeage des différents adsorbants (la plupart en mode dynamique – lit traversé) ont été exprimées en utilisant différentes grandeurs :

- capacité d'adsorption à saturation Q_{sat} (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) ;
- efficacité de piégeage η (%) = $\frac{C_{\text{amont}} - C_{\text{aval}}}{C_{\text{amont}}} \times 100$ avec C_{amont} et C_{aval} les concentrations des espèces iodées en amont et aval du lit contenant l'adsorbant ;

- facteur de décontamination $DF = \frac{C_{amont}}{C_{aval}} = \frac{1}{1-\eta}$.

II.1 Les charbons actifs

II.1.1. Définition

Un charbon actif (CA) est un matériau carboné poreux obtenu par carbonisation puis activation d'une matière première d'origine végétale (ex : coques de noix de coco, bois de pin) ou minérale (houille), riche en carbone. La carbonisation consiste à concentrer la matière carbonée dans le résidu solide par traitement thermochimique (pyrolyse). L'activation (physique : vapeur d'eau, CO₂ ou chimique : acide phosphorique), quant à elle, développe la porosité du matériau carboné.

II.1.2. Structure et chimie de surface

Ces matériaux se caractérisent par des surfaces spécifiques élevées typiquement de l'ordre de 500 à 1500 m².g⁻¹, constituées par des micropores voire des mésopores de taille non uniforme. Ils sont relativement résistants aux acides et aux bases mais peu aux oxydants. D'un point de vue structural, ils sont composés en majeure partie de carbone sous forme de structures polyaromatiques plus au moins ordonnées (pré-graphitiques) (Cf. Figure 8 (A)). Leur caractère plus au moins hydrophobe est fixé par le taux de matière volatiles et la présence de groupes fonctionnels contenant des hétéroatomes (O, N...) en bordure des plans aromatiques (Figure 8 (B)).

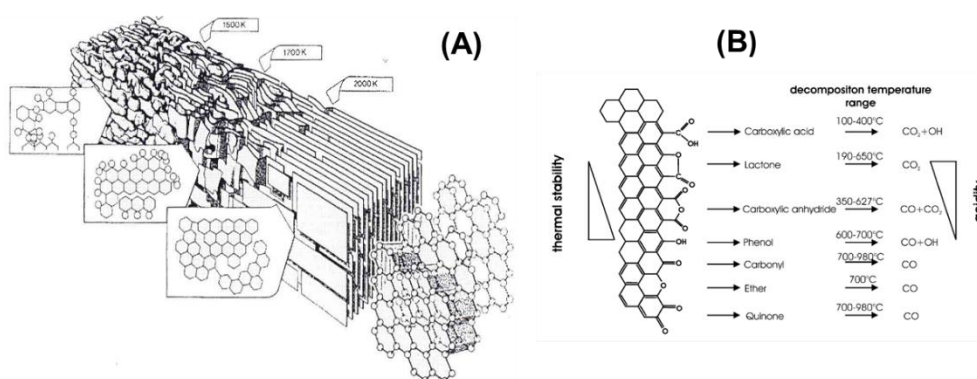


Figure 8 : (A) Influence de la température d'activation sur la structure des charbons actifs ; (B) Stabilité thermique des groupements de surface.

En raison de leur faible coût et de leur chimie de surface et porosité ajustable, ils sont utilisés depuis longtemps comme adsorbants en phase liquide ou gazeuse. Logiquement, ils ont fait aussi l'objet de nombreuses études dans un contexte de piégeage des composés iodés.

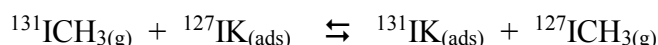
II.1.3. Performances des charbons actifs pour le piégeage de l'iode

Dès les années 60, les pièges aux charbons actifs ont été jugés adéquats pour la rétention d'espèces iodées dans les conduites d'épuration des réacteurs nucléaires [34]. Depuis, ces matériaux ont été largement utilisés dans les installations nucléaires [18,35].

a) Mécanismes de piégeage

Les espèces iodées peuvent être adsorbées sur les charbons actifs soit par physisorption soit par chimisorption. En absence de sites spécifiques (sites métalliques par exemple), la physisorption est plus courante (la liaison C-I n'est pas très forte). Afin d'améliorer la stabilité de piégeage vis-à-vis à du CH₃I, des fonctionnalisations ont été réalisées par l'iodure de potassium (KI) et la triéthylènediamine (TEDA) [36]. La concentration de ces espèces en surface est généralement comprise entre 0 et 5% en masse [37].

En utilisant le charbon actif imprégné au KI, le processus de piégeage implique un échange isotopique entre l'iode radioactif et l'isotope stable :



En revanche, l'utilisation de TEDA implique la formation d'une amine quaternaire selon le schéma présenté en Figure 9 :

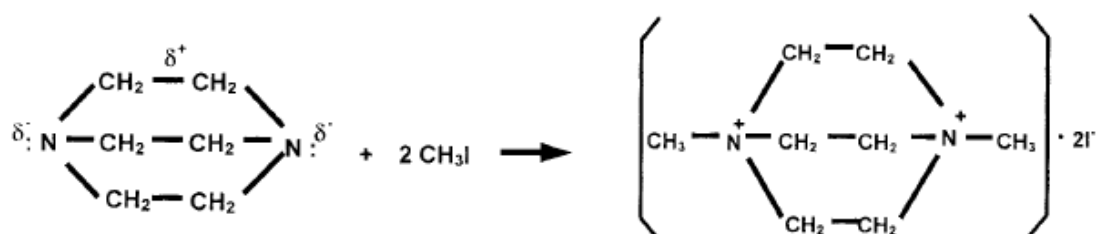


Figure 9 : Réaction de substitution nucléophile entre la TEDA et CH₃I pour former une amine quaternaire non volatile [38].

L'amine quaternaire n'est pas la seule forme suite à l'interaction entre le TEDA et CH₃I. En effet Kim [39] a mis en évidence la présence de complexes neutres comme présentés en Figure 10.

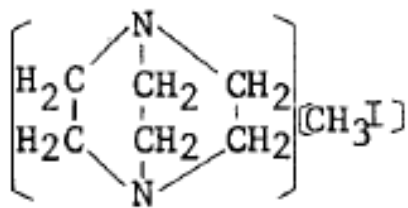


Figure 10 : Formule du complexe neutre secondaire formé entre la TEDA et CH_3I [39].

Il a été observé pour des charbons actifs imprégnés avec KI et TEDA que la distribution de ces différents produits changeait en fonction de l'humidité relative. A une humidité relative de 0 %, la forme dominante est le complexe neutre. Au contraire, lorsque l'humidité relative dépasse 90 %, la seule forme observée est l'amine quaternaire [39].

b) Récapitulatif sur les performances de piégeage

Quelques travaux ont été menés afin de déterminer les capacités d'adsorption de CH_3I [40,41]. Des capacités d'adsorption de CH_3I supérieures à 300 mg/g ont été trouvées pour les charbons actifs non imprégnés à 30°C ($[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Cependant, une chute drastique a été observée pour des températures supérieures à 100°C où une capacité d'adsorption inférieure à 50 mg/g a été obtenue [40]. Ceci est en accord avec un processus de piégeage gouverné principalement par des interactions de type physisorption pour les charbons actifs non imprégnés. Une amélioration significative des performances d'adsorption a été trouvée après fonctionnalisation avec la TEDA dans d'autres travaux [41]. En effet, une augmentation de la capacité à saturation de 470 mg/g à 900 mg/g a été obtenue après imprégnation d'un charbon à base de noix de coco avec 2.4% en TEDA.

Du fait de leur utilisation abondante dans les installations nucléaires, les charbons actifs ont fait l'objet de diverses études dans la littérature (surtout dans les années 80) portant sur l'étude de leurs performances de piégeage vis-à-vis d' I_2 et de CH_3I dans des conditions plus au moins représentatives des situations accidentelles. L'influence de plusieurs paramètres a été en particulier étudiée. On se contentera ici de citer les paramètres les plus déterminants. Un premier paramètre à considérer en priorité est l'effet de la vapeur d'eau. Une chute des facteurs de décontamination de CH_3I a été observée de 10^4 à des valeurs inférieures à 10^2 pour des humidités relatives entre 40% et 90% pour un charbon actif de type CECA imprégnée au KI (1%wt) [20]. Ainsi, ces filtres doivent être munis de réchauffeurs en amont afin de limiter l'humidité relative de l'air à des valeurs n'excédant pas 40% [20]. D'autre part, il est connu que le vieillissement des charbons peut également altérer leurs performances vis-à-vis des composés iodés volatils. Une baisse du facteur de décontamination d' I_2 a été montrée en particulier de 10^6

à 10^4 en utilisant un charbon actif (à base d'houille imprégnée au KI, longueur de 25 cm, $T=30^\circ\text{C}$, $H.R=40\%$) ayant passé 12 mois dans les circuits d'évacuation d'une centrale en Allemagne [42]. Cependant, une dégradation plus nette a été observée vis-à-vis de CH_3I en utilisant le même charbon après vieillissement pendant 6 mois (diminution des valeurs de DF de 10^6 à 10) [43]. Il a été montré par ailleurs qu'une longueur de 40 cm est nécessaire pour que le piège soit encore efficace au bout de 6 mois pour la rétention de CH_3I ($\text{DF} = 10^4$). La fonctionnalisation de ce même charbon avec de la TEDA a donné lieu à une légère amélioration des performances, où une longueur plus faible du lit (30 cm) était suffisante pour assurer un bon fonctionnement après 6 mois en continu.

Enfin, la température semble également affecter les propriétés de rétention de ces composés par les charbons actifs. Par exemple, une diminution du facteur de décontamination d' I_2 de 10^4 à 10^2 a été reportée pour des températures allant de 40°C à 70°C [44]. Pour des températures dépassant 120°C , il a été montré que les performances de piégeage d' I_2 et de CH_3I deviennent médiocres [45].

Malgré l'utilisation de ce type de filtre dans plusieurs installations nucléaires à travers le monde, les charbons actifs présentent plusieurs inconvénients par rapport au type de l'application envisagée. En effet, les charbons actifs se caractérisent par une température d'inflammation relativement faible surtout en présence des NO_x (NO_2 est un oxydant puissant). En outre, les performances de piégeage semblent être significativement altérées à hautes températures et en présence d'un large excès de la vapeur d'eau. Enfin et en raison de leur caractère hétérogène, ces matériaux ne présentent pas des sites de piégeage bien définis, ce qui rend complexe l'ajustement de certaines caractéristiques sur mesure comme la porosité ou la chimie de surface.

II.2 Les zéolithes

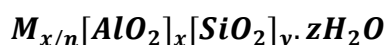
II.2.1. Définition et généralités

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux, en général parfaitement cristallisés. Sous l'effet de la chaleur, ces matériaux dégagent une quantité importante d'eau d'où l'origine grecque du nom « zéolithe = pierre qui bout » [46].

Structurellement, les zéolithes se présentent comme des polymères cristallins basés sur un enchaînement tridimensionnel des tétraèdres TO_4 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$) reliés par leurs atomes d'oxygène. Cet arrangement résulte en une structure très aérée constituée d'un réseau régulier de canaux et de cages avec des ouvertures inférieures à 10 \AA . Les différents processus

intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores dont la taille est très voisine de la taille des molécules organiques courantes.

La substitution d'un silicium tétravalent par un aluminium trivalent donne lieu à une charge négative. Or, une zéolithe est une entité électriquement neutre. Cet excès en charge est donc compensé par un cation M de valence n, appelé cation compensateur de charge. La formule générique d'une zéolithe peut donc être écrite comme suit:



Avec:

- $x + y$ représente le nombre total des tétraèdres par unité de maille ;
- x/y représente le rapport molaire Si/Al. Ce dernier doit être strictement supérieur à 1 (Règle de Lowenstein) [47]. D'autre part, ce rapport peut tendre vers l'infini pour les silicalites (ou encore les zéosils).

Toutefois, des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des tailles de pores plus larges, ont été synthétisés par la suite et introduits également dans la famille des zéolithes (réseau gallophosphate (CLO), aluminophosphate (VFI), zéolithes contenant du bore, du germanium...) [48].

Les différentes classes de zéolithes sont facilement distinguées en fonction de leurs structures/dimensionnalité (1D, 2D, 3D), de la taille des pores ainsi que de la nature et l'orientation des cages, cavités et fenêtres. Certains types structuraux peuvent être synthétisés avec un large éventail de rapports Si/Al, alors que d'autres ne sont stables que dans un domaine restreint. Pour désigner ces différentes structures zéolithiques, la commission de l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) a utilisé une classification basée sur un code de trois lettres majuscules. Cette désignation est propre à chaque structure (direction des canaux, nombre d'atomes T, dimensionnalité...), et diffère souvent de la désignation commerciale/usuelle de produit. La dernière édition (6^{ème}) de l'Atlas des types de zéolithes publiée par l'IZA [49] décrit 232 structures zéolithiques. Des mises à jour régulières sont également fournies sur le site web de l'IZA : <http://www.iza-structure.org/databases/>.

Enfin, ces matériaux zéolithiques présentent des surfaces spécifiques élevées, variant entre 300 et 900 m²/g.

II.2.2. Structure poreuse des zéolithes

II.2.2.1 Description structurale de structures zéolithiques courantes

Lors du processus de sélection d'une zéolithe pour une application donnée (adsorption, échange d'ions, catalyse), une condition nécessaire, mais non suffisante est que les molécules puissent s'adsorber dans les sites actifs, pour la plupart situés dans la porosité interne. Une étape de diffusion des molécules est donc nécessaire, dont la vitesse va dépendre des caractéristiques topologiques et chimiques de la structure, des propriétés des molécules elles-mêmes ainsi que de la température. De façon très schématique, la plupart des zéolithes peuvent être classées en trois catégories [46] :

- *Zéolithes à petits pores* : le diamètre des pores est compris entre 3 et 4,5 Å.
Exemple : structure LTA (zéolithes 3A, 4A...)
- *Zéolithes de taille de pore intermédiaire* : le diamètre des pores est compris entre 4,5 et 6 Å. Exemple structure MFI (ex : zéolithe ZSM-5)

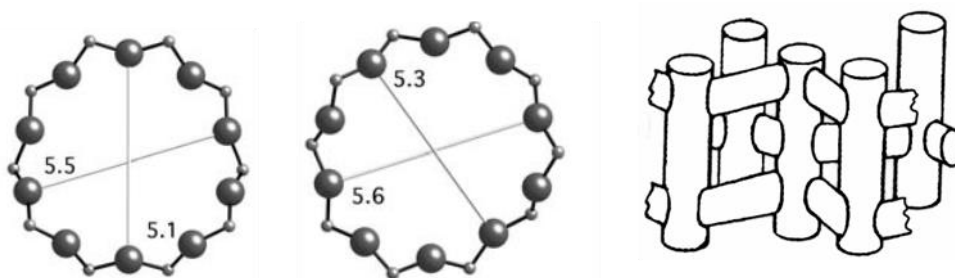


Figure 11 : Représentation schématique des ouvertures à 10T (gauche), et de la structure MFI (pores droits: canaux verticaux; pores zig-zag: canaux horizontaux) (droite).

Les zéolithes de structure MFI possèdent un système de canaux droits et de canaux zigzag interconnectés. Les pores (Figure 11), constitués d'un enchaînement de 10 tétraèdres ont soit une forme quasi circulaire (5.3 x 5.6 Å), soit de forme elliptique (5.1 x 5.5 Å) [50].

- *Zéolithes à larges pores* : le diamètre des pores est compris entre 6 et 8 Å. Exemple : MOR (mordenite), FAU (faujasite)

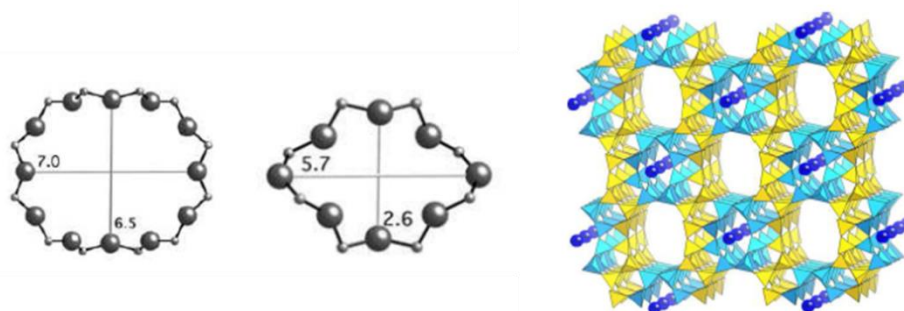


Figure 12 : Représentation des ouvertures de pores 12T et 8T (gauche) et de la charpente de structure MOR (droite).

Les zéolithes de structure mordenite (MOR) possèdent deux systèmes de canaux interconnectés dont les canaux principaux sont limités par des ouvertures à 12T de dimension $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$. Les autres canaux, composés de 8 tétraèdres, ont une dimension de $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ limitant complètement l'accès à de nombreuses molécules et notamment les hydrocarbures (Figure 12). C'est pour cette raison que cette zéolithe peut être considérée comme pseudo-unidimensionnelle [51].

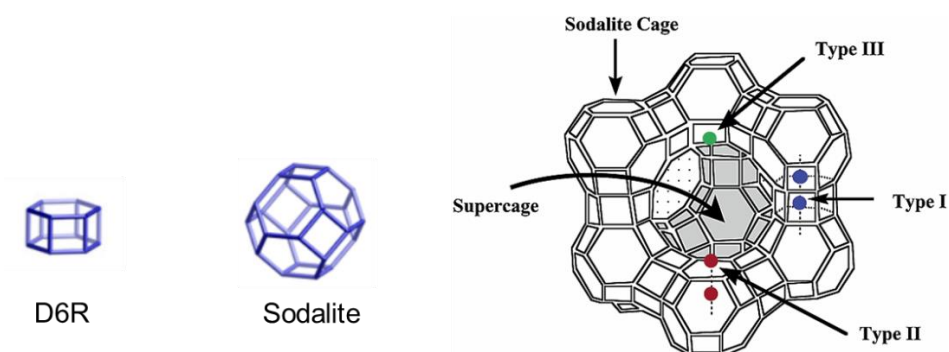


Figure 13 : Structure de la faujasite et emplacement des sites d'échange.

Le réseau de la structure faujasite (zéolithes X et Y) est composé par des cages sodalites (cage β) d'un diamètre de 6.6 \AA . Ces cages sont connectées entre elles par un prisme hexagonal dont l'ouverture est de 2.3 \AA (D6R). Cet agencement forme un système de canaux 3D dont les ouvertures sont délimitées par un cycle à 12 tétraèdres de 7.4 \AA . La jonction de ces canaux donne naissance à une cavité plus grande appelée supercage ou cage α . Il y a 8 supercages par maille. La cage α est un polyèdre délimité par 18 cycles de 4 tétraèdres (single four ring ou S4R), 4 cycles à 6 tétraèdres (S6R) et 4 cycles à 12 tétraèdres (S12R) (Cf. Figure 13). La supercage constitue l'unité de base de la microporosité de la charpente de type faujasite. Elle peut s'inscrire dans une sphère de 13 \AA de diamètre et communique avec ses voisins par

l'intermédiaire des fenêtres circulaires, formées de cycles à 12 tétraèdres (S12R) de 7.4 Å de diamètre [52,53].

Il faut noter cependant l'existence d'autres tamis moléculaires non aluminosilicatés, qui ont des ouvertures à plus de 12 atomes T, par exemple [48] :

- CLO : cloverite ; gallophosphate ; 20 T (6×13.2 Å)
- VFI : VPI-5 ; aluminophosphate ; 18 T (12.7×12.7 Å)
- AET : ALPO₄-8 ; aluminophosphate ; 14 T (7.9×8.7 Å)

II.2.2.2 Propriétés de tamisage des zéolithes

Les propriétés poreuses de certaines zéolithes sont mises en relation avec celles de molécules organiques courantes dans la Figure 14. A titre d'exemple, les petits pores de la zéolite 4A autorisent seulement la diffusion des petits hydrocarbures (C1-C3) dans la structure interne, mais pas des celle des aromatiques. Ce tamisage sélectif a toute son importance dans l'utilisation des zéolithes en catalyse industrielle. Par exemple, certaines zéolithes sont réputées efficaces pour augmenter l'indice d'octane des essences, car les hydrocarbures linéaires (faible indice d'octane) pouvaient subir des réactions de craquage et isomérisation dans la porosité interne alors que les hydrocarbures ramifiés, d'indice d'octane plus élevé, subissent une exclusion stérique [54]. Un autre exemple concerne l'industrie du polyester, où l'isomère *para* du xylène, seule forme valorisable, peut être obtenu sélectivement par réaction entre le méthanol et le toluène dans les pores de la zéolithe ZSM-5. Les isomères *ortho* et *métha* ne sont pas formés en raison de contraintes stériques [55].

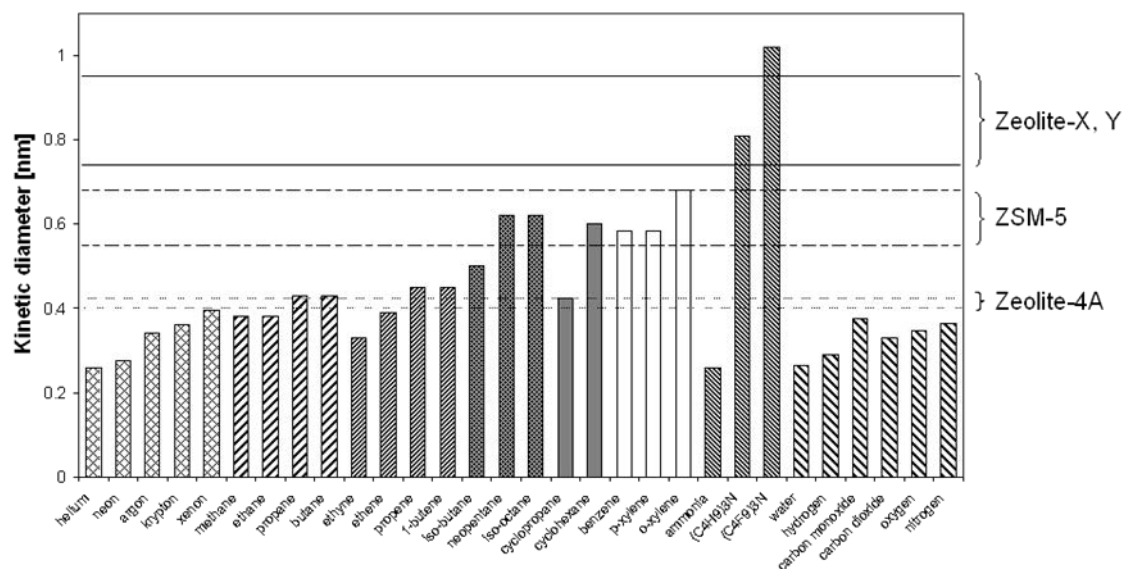


Figure 14 : Diamètres cinétiques des molécules organiques courantes.

II.2.2.3 Propriétés d'échange ionique

Les propriétés d'échange ionique des zéolithes peuvent être utilisées pour la rétention de cations dans les effluents liquides ou encore l'incorporation d'espèces métalliques, potentiellement actives pour l'adsorption ou la catalyse [56]. Un avantage certain de ce type matériaux est de pouvoir obtenir une dispersion « cationique » de la phase active, sur des sites bien définis et localisés, ce qui n'est pas le cas d'autres adsorbants (oxydes métalliques, charbons, etc...) [56]. La présence de protons sur les sites d'échange est utilisée pour obtenir des propriétés de catalyse acide [57], alors que les cations métalliques représentent des sites rédox potentiels, utilisables pour la catalyse d'oxydation ou le piégeage de certaines molécules [48].

Du point de vue de la synthèse, de nombreux paramètres influent sur la quantité de cations pouvant être incorporés par échange ionique. Ces paramètres sont notamment le rapport Si/Al de réseau (qui fixe la capacité d'échange théorique), la nature du cation, la concentration en sel de la solution d'échange, la température, le pH et la durée de l'échange. Des échanges successifs peuvent être réalisés en vue d'obtenir un taux d'échange plus élevé [56].

II.2.3. Sites actifs et réactivité des zéolithes

II.2.3.1. Acidité

L'incorporation de sites acides selon Brønsted dénommés (BAS) est souvent réalisée de la manière suivante : les zéolithes sous forme ammonium sont calcinées à moyenne température ce qui libère NH_3 gazeux tout en laissant H^+ sur les sites d'échange. Le site acide sera en fait un pont hydroxyle (Si-O(H)-Al) qui aura tendance à céder un proton à des molécules pouvant

jouer le rôle de bases de Brönsted. Pour les faibles rapports Si/Al, le nombre de sites acides sera important mais leur force relativement modérée. Aux rapports Si/Al élevés, le nombre de sites acides sera faible, mais leur force élevée, en raison de leur caractère « isolé » au sein de la structure. Le nombre et la force relative des BAS dépendra également de la structure (avec une acidité décroissante selon MOR > MFI > BEA > FAU) [58]. Les BAS sont notamment impliqués dans les réactions impliquant les hydrocarbures (adsorption, cokage, isomérisation, alkylation, ...)

Le deuxième type de site acide est dit de Lewis (LAS): il s'agit d'un Al^{3+} extra-réseau (défaut) ou alors d'un autre cation sur un site d'échange avec des valences libres. Les sites acides de Lewis sont en interaction notamment avec les molécules présentant des groupes donateurs d'électrons (Bases de Lewis possédant des hétéroatomes avec des doublets non liants tels que la pyridine, l'ammoniac, le monoxyde de carbone...). En général, des sites de Lewis de type Al^{3+} peuvent être présents après décomposition des sites de Brönsted par traitement thermique (Cf. Figure 15) ou suite à différents post-traitements pour modifier le rapport Si/Al de la zéolithe. Dans de nombreux cas, de nouveaux sites de Lewis (ex : Ag^+ , Cu^{x+} , Na^+ etc ...) sont introduits volontairement par échange ionique pour améliorer les propriétés adsorptives ou catalytiques des zéolithes.

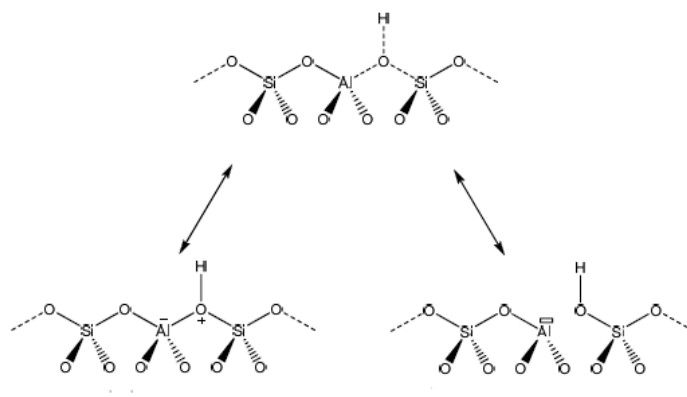


Figure 15 : Description schématique de la formation des sites d'acide de Brönsted (gauche) et de Lewis (droite) [59].

II.2.3.2. Basicité

Les réactions d'échange avec des cations de type alcalins ou alcalino-terreux peuvent conférer une certaine basicité aux zéolithes, en raison de l'augmentation de la densité électronique portée par les atomes d'oxygène voisins. Cette basicité sera de plus en plus forte pour les cations compensateurs possédant une électropositivité élevée. A cet égard, Marie *et al.* [60] ont par exemple étudié la disproportionation de NO_2 sur des zéolithes X échangées aux alcalins. Il a

été montré que cette réactivité devenait plus importante en passant de Li^+ à Cs^+ . Ce même ordre a été également observé par Basch and *al.* [61] pour les zéolithes A.

II.2.3.3. Caractère rédox

Pour des réactions impliquant un transfert d'électrons (réactions d'oxydo-réduction), la réactivité des zéolithes peut être améliorée en remplaçant NH_4^+ , H^+ ou Na^+ par des espèces métalliques cationiques (ex : V, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce) [48]. Par exemple, les ions $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Ag^+ introduits en positions d'échange, ont une grande affinité pour les doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$) des molécules insaturées [56]. Les échanges avec des cations divalents ou trivalents sont en général plus difficiles à réaliser. D'autre part, les métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ir...) sont également très actifs pour de nombreuses réactions, mais sont en général introduits par imprégnation pour des raisons de coût.

Les espèces introduites peuvent exister soit sous la forme d'ions isolés, soit sous d'autres formes d'agrégats ioniques ou neutres. Ceci dépend de type de métal, de la méthode d'incorporation ainsi que de la nature de la structure zéolithique.

II.2.4. Aperçu général des travaux réalisés sur la rétention des composés iodés volatils

Différentes études ont été menées à partir des années 1960-70 dans le but de mettre au point des formulations zéolithiques permettant d'avoir un piégeage efficace et durable des composés iodés. En 1968, Maeck et *al.* [62] ont testé plus que 70 formulations pour la rétention de CH_3I et I_2 . Les résultats de cette étude ont indiqué que les zéolithes de structure faujasite (X et 13X) sous forme AgX (ou Ag13X) sont les plus efficaces pour piéger CH_3I et I_2 dans un large éventail de conditions opératoires. En comparaison, l'introduction de métaux autres que l'argent conduisait à des performances moins intéressantes. Par la suite, les travaux de Pence et *al.* [63,64] (1969, 1972) ont montré que les zéolithes AgX présentent une grande capacité pour la rétention d'iode à des concentrations proches de celles rencontrées dans des conditions d'accident grave. En utilisant des concentrations dans le domaine 10^{-16} – $4 \cdot 10^{-13}$ mol I/L, des facteurs de décontamination (DF) de l'ordre de 10^4 - 10^3 ont été mesurés sur un lit de 10 cm de long à 90°C . Cependant, comme les zéolithes de type AgX sont caractérisées par un rapport Si/Al très faible (< 1.5), elles ont également une forte affinité pour l'eau. Selon ces études anciennes, cette affinité impacterait fortement la rétention de CH_3I et peu celle de I_2 . En augmentant ce rapport Si/Al, il est en principe possible de conférer à la structure faujasite une résistance plus grande à l'humidité et aux conditions acides (présence de HNO_3 par réaction

entre les NO_x et H_2O présents en conditions d'accident grave), Cependant, la capacité d'échange en argent de la zéolithe est considérablement diminuée, ce qui défavorise aussi le piégeage.

Les premiers travaux sur les mécanismes de piégeage des produits iodés, parfois peu conclusifs en l'absence de moyens analytiques d'investigation adéquats, furent également menés dans les années 70. En 1976, Staples [65] a proposé que l'adsorption d' I_2 sur les zéolithes impliquait à la fois des mécanismes de physisorption et chimisorption, dont les importances relatives varient selon la nature du cation échangé. En 1977, certains travaux se sont recentrés vers la recherche d'un matériau adsorbant qui pouvait être régénéré après usage, c'est-à-dire un substrat pourvu à la fois d'une stabilité thermique élevée et d'une résistance dans des conditions humides et acides. Ainsi, les travaux de Thomas *et al.* [66] ont initié une série d'études sur des zéolithes de type AgMOR (pour mordenite, notées Ag^0MOR et AgMOR par la suite) car ces zéolithes présentent apparemment une sensibilité moindre que les zéolithes AgX en présence d' H_2O et NO_x .

Par la suite, différents plans de criblage ont été réalisés par des équipes américaines [66,67] ou japonaises [68] afin de comprendre l'effet de certains paramètres expérimentaux relatifs à la zéolithe (prétraitement...) ou des conditions opératoires (rapport $[\text{I}]/[\text{inhibiteurs}]$, débit du gaz porteur...) sur les performances de piégeage. Des études plus récentes [76,77,69-71] se sont également focalisées sur les problèmes relatifs au vieillissement des zéolithes à l'argent sous différentes atmosphères (NO_x , air, humidité relative...), avant ou après adsorption des produits iodés, dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes associés. Les perspectives de stockage à long terme des zéolithes à l'iode ont également été envisagées par différentes techniques, notamment de vitrification dans différentes matrices (ciment, apathite...). Les conclusions principales de ces études seront détaillées dans des parties suivantes de ce chapitre consacrées à l'influence des paramètres opératoires et des mécanismes de piégeage. Un résumé des performances de piégeage mesurées pour I_2 et CH_3I et des conditions opératoires utilisées lors de ces études est donné dans les tableaux ci-dessous (Cf. Tableau 2, Tableau 3).

Au niveau des adsorbants utilisés, les laboratoires américains INL, PNNL, ORNL, se sont souvent focalisés sur des formulations commerciales regroupées sous l'appellation IONEX (Ionex 400, Ionex 900...). Cette classe d'adsorbants, commercialisés actuellement par Molecular Products (US), sont des zéolithes de type mordenite (synthétique) contenant 9 à 15 % en masse d'argent, et présent sous forme essentiellement d' Ag^+ ou $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}^0$. Avant

utilisation, ces adsorbants ont souvent fait l'objet d'une réduction préalable sous H_2 (température et durée variable) dans le but de favoriser la spéciation de l'argent sous forme métallique, paramètre jugé favorable pour la rétention des iodés, notamment I_2 . Cependant, les zéolithes utilisées n'ont pas fait l'objet de caractérisations physico-chimiques avant et après usage, et certaines interprétations des phénomènes observés sont donc très spéculatives voire peu raisonnables. Ceci sera abordé plus en détail dans les parties du chapitre relatives à l'étude de l'effet des inhibiteurs sur les performances de piégeage. De plus, différents types de mordenite ont été utilisées (naturelles, synthétiques) avec des compositions chimiques (présence de cations étrangers...) et rapports Si/Al différents. Ceci, ajouté à la multitude des conditions opératoires et systèmes de détection employés, ne favorise donc pas la comparaison des résultats obtenus lors des différentes études et peut donc être la source de certaines incohérences observées.

Etude (année)	Zéolithe	Conditions opératoires	Performances de piégeage
Effet du cation Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	AgX	CH ₃ - ¹³¹ I (concentrations entre 0.1 et 10 µg/m ³) v: 0.47 m/s - 25°C H.R 90%	η (%) = 94 DF = 17
	CdX		η (%) = 1.4 DF = 1
	CuX		η (%) = 1.5 DF = 1
	PbX		η (%) = 0.8 DF = 1
Effet des fortes humidités relatives à v=0.23 m/s Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	AgX	H.R. 90%. 25°C	η (%) > 99 DF > 100
		H.R. 95%. 25°C	η (%) > 99 DF > 100
		H.R. 100%. 25°C	η (%) > 99 DF > 100
Effet des fortes humidités relatives à v=0.46 m/s Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	AgX	H.R. 90%. 25°C	η (%) = 94 DF = 17
		H.R. 95%. 25°C	η (%) = 92 DF = 12.5
		H.R. 100%. 25°C	η (%) : 90 DF : 10
Effet de la vitesse superficielle à 25°C Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	AgX	v = 0.23 m/s - H.R 90%	η (%) > 99 DF > 100
		v = 0.46 m/s - H.R 90%	η (%) : 94 DF : 17
Effet de la température en présence de vapeur d'eau Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	AgX	v = 0.47 m/s. 25°C. H.R. 90%	η (%) : 94 DF : 17
		v = 0.59 m/s. 60°C. H.R. 90%	η (%) : 96.2 DF : 26
		v = 0.44 m/s. 90°C. H.R. 90%	η (%) : 99.3 DF : 143
		v = 0.50 m/s. 125°C. H.R. 91%	η (%) : 99.4 DF : 170
Effet de la température (zéolithe hydratée à 18 wt% en eau) Belapurkar <i>et al.</i> [73] (1984)	AgX (16 wt%)	25°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 196
		50°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 258
		100°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 331
		150°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 308
Effet de la température pour les zéolithes déshydratées Belapurkar <i>et al.</i> [73] (1984)	AgX (16wt%)	25°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 447
		50°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 427
		100°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 400
		150°C. [CH ₃ I] = 7.5 µmol/ml	Q CH ₃ I (mg/g) : 372
Effet de la teneur d'argent Choi <i>et al.</i> [74] (2001)	13X (0% Ag)	[CH ₃ I] = 2 × 10 ⁻⁵ mol/l. 175°C air sec	Q CH ₃ I (mg/g) : 90
	AgX (10 wt%)		Q CH ₃ I (mg/g) : 170
	AgX (20 wt%)		Q CH ₃ I (mg/g) : 210
	AgX (30 wt%)		Q CH ₃ I (mg/g) : 240 %
Effet de l'empoisonnement à long terme par NO ₂ Choi <i>et al.</i> [75] (2003)	AgX (10wt%)	0 < [NO ₂] < 200 ppm. H.R. 50%. 175°C. v ~20 cm/s	DF = 10 ⁴ (en absence de NO ₂) DF = 10 ² (après exposition à NO ₂ pendant 4 mois)
Nature de la zéolithe Haefner and Watson [76] (2010)	IONEX Ag-900 (commercial)	150°C. débit total: 1200 ml/min. [CH ₃ I] = 33 ppm. % H ₂ O = 1.95 wt%. [NO] = [NO ₂] = 833 ppm	Q CH ₃ I (mg/g): 74.1
	Ag ^o MOR naturelle		Q CH ₃ I (mg/g): 59.5
Effet des NO _x [77] (2014) Jubin and Bruffey (2014)	Ag ^o MOR (Ionex)	165°C. v = 7.2 cm/s. [CH ₃ I] = 50 ppm. absence des NO _x . [H ₂ O] < 10 ppm	Q CH ₃ I (mg/g) : 125
	(réduite) (9.5% _{wt})		Q CH ₃ I (mg/g): 56

Tableau 2 : Récapitulatif des performances de piégeage de CH₃I par les zéolithes.

II.2.5. Effet du cation - prévisions thermodynamiques et études expérimentales

Les produits iodés peuvent être soit physisorbés, chimisorbés ou se retrouver à l'état dissocié dans des phases précipitées de type iodure (MI) ou plus rarement iodate (MIO₃) [78]. Les précipités métalliques et la chimisorption sont à privilégier dans l'objectif de conduire à une rétention la plus irréversible possible. Dans le but de mettre au point un adsorbant zéolithique optimal, différents concepts peuvent être passés en revue :

II.2.5.1. Affinité entre l'iode et les métaux

Les affinités relatives avec l'iode peuvent être prédites dans une première approche qualitative par la théorie HSAB (Hard Soft Acid Base), ou concept acide-base de Pearson, très utilisé en chimie comme guide pour comprendre les facteurs prédominants dirigeant les réactions et propriétés chimiques [79]. Par exemple, dans cette théorie, I⁻ peut être décrit comme une base molle, soit une espèce de grande taille, de charge peu élevée, mais fortement polarisable, par opposition aux bases dures dont les propriétés sont contraires. Les bases molles auront tendance à former des complexes covalents et stables avec des acides mous.

Etude (année)	Zéolithe	Conditions opératoires	Performances de piégeage
Effet du cation Pence <i>et al.</i> [72] (1970)	NaX (13X)	I ₂ générée à partir de la réaction de Dushman (IO ₃ ⁻ + I ⁻ 131) T = 22°C Air en présence de vapeur d'eau (90 ≤ HR ≤ 100%) 23 ≤ v ≤ 47 cm/s	η (%): 4.2-DF: 1.04 (RH=90%. 23 cm/s)
	PbX		η (%): 7.2-DF: 1.08 (RH=90%. 23 cm/s) η (%): 5.2-DF: 1.05 (RH=100%. 47 cm/s)
	TiX		η (%): 27.4-DF: 1.38 (RH=90%. 23 cm/s)
	AgX		η (%) > 99.99 - DF > 10⁴ (RH=100%. 47 cm/s)
	CdX		η (%): 0.8 - DF = 1.01 (RH=100%. 47 cm/s)
Effet de l'irradiation sur la désorption Evans [80] (1978)	AgX (I ₂ préalablement chargé à 6 mg/g à 30°C)	104 h d'exposition à un DR de 150 kGy/h mélange air-vapeur 20 % ≤ H.R : ≤ 95 % 35 °C ≤ T ≤ 80 °C	Désorption faible < 0.1 %
Effet de la température sur la rétention de l'iode Vance and Agrawal (1982) [67]	AgY (28%) (piégeage d'I ₂ à 130°C)	130°C	Q I₂ (mg/g) : 210
		600°C	Q I₂ (mg/g) : 60
		1000°C	Q I₂ (mg/g) : 50
		1300°C	Q I₂ (mg/g) : 50
Effet de la concentration initiale d'I ₂ Soelberg and Watson (2012) [69]	Ag°MOR	[NO]=[NO ₂]=10000 pmm. % H ₂ O: 1.5 wt%. gaz porteur N ₂ . 150°C. 7.2 cm/s - [I ₂] ₀ : 1.6 ppm	Q I₂ (mg/g) : 33
		[NO]=[NO ₂]=10000 pmm. % H ₂ O:1.5 wt%. gaz porteur N ₂ . 150°C. 7.2 cm/s - [I ₂] ₀ : 14.4 ppm	Q I₂ (mg/g) : 80
		[NO]=[NO ₂]=10000 pmm. % H ₂ O:1.5 wt%. gaz porteur N ₂ . 150°C . 7.2 cm/s - [I ₂] ₀ : 49.2 ppm	Q I₂ (mg/g) : 110
Effet du vieillissement sous air sec Jubin <i>et al.</i> [70] (2012)	Ag°MOR (Ionex-Ag 900 E16. 9.5 wt%) : Réduction préalable (N ₂ -4%H ₂) à 200°C	Echantillon non vieilli. 150°C. Débit total (air sec) = 11.6 l/min. [I ₂] ₀ : 250 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 90
		1 mois d'exposition. 150°C. Débit total (air sec) = 11.6 l/min [I ₂] ₀ : 250 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 70
		2 et 4 mois d'exposition. 150°C. Débit total (air sec) = 11.6 l/min. [I ₂] ₀ : 250 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 60
		6 mois d'exposition. 150°C. Débit total (air sec) = 11.6 l/min. [I ₂] ₀ : 250 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 50
Effet de vieillissement sous air humide Jubin <i>et al.</i> [70] (2012)	Ag°MOR (Ionex-Ag 900 E16. 9.5 wt%) : Réduction préalable (N ₂ -4%H ₂) à 200°C	Echantillon non vieilli. 150°C. Débit total (air sec) = 10.5 l/min. [I ₂] ₀ : 200 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 110
		1 mois d'exposition. 150°C. Débit total (air sec) = 10.5 l/min. [I ₂] ₀ : 200 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 50
		2 et 4 mois d'exposition. 150°C. Débit total (air sec) = 10.5 l/min. [I ₂] ₀ : 200 mg/m ³	Q I₂ (mg/g) : 40
Stabilité de rétention en présence des NO _x Bruffey <i>et al.</i> [71] (2014)	Zéolithe saturée I ₂ -Ag°MOR (150°C. [I ₂] ₀ = 50 ppm. en absence d'eau) + dégazage pendant 3 jours dans l'air sec	Exposition à NO ₂ (2% dans l'air) à 150°C pendant des durées allant de 1 à 4 mois	Absence de relâchement significatif d'I₂ après 4 mois d'exposition

			(< 10%)
Effet de la teneur d'argent et de la température Cheng <i>et al.</i> [81] (2015)	13X (0% Ag)	Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 250°C	DF : 160
		Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 650°C	DF : 10
	AgX (10%wt)	Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 250°C	DF : 500
		Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 650°C	DF : 25
	AgX (15%wt)	Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 250°C	DF : 2500
		Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 650°C	DF : 1000
	AgX (20%wt)	Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 250°C	DF : 2500
		Absence d'eau. Hélium. Débit He = 69.3 ml/min. T : 650°C	DF : 1000

Tableau 3 : Récapitulatif des performances de piégeage d'I₂ par les zéolithes.

D'après le Tableau 4, il en ressort que l'ion iodure (cas de CH₃I) a une forte affinité avec les acides mous comme Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Ti³⁺, TI⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ etc.... Nous retrouvons bien ici la plupart des cations testés dans la littérature (Cf. Tableau 2 et Tableau 3).

Pour I₂, le concept est plus difficile à appliquer car ce composé peut être considéré lui-même comme un acide (très) mou voire une espèce amphotère.

Acides durs	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ , Al(CH ₃) ₃ , RCO ⁺
Acides mous	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ , Ti ³⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , GaCl ₃ , I ₂ , métaux, carbènes
Bases dures	F ⁻ , OH ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ , H ₂ O, ROH, R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂
Bases molles	I ⁻ , H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , RSH, R ₂ S, CO, C ₆ H ₆

Tableau 4 : Classification de quelques acides et bases selon le principe HSAB de Pearson [82].

II.2.5.2. Stabilité de la liaison M-I

Cette stabilité peut être estimée en premier abord à travers différentes grandeurs thermodynamiques. Il peut être assumé que le métal inséré forme une liaison de type oxyde avec le substrat (les oxygènes de la charpente). Il est donc intéressant de comparer les enthalpies libres de formation de l'oxyde métallique avec celles de l'iodure métallique correspondant pour connaître quel composé est thermodynamiquement le plus stable des deux. Pour la plupart des métaux (exceptés Tl, Hg et Ag), il s'agit de la forme oxyde (cf. Tableau 5). Pour ces mêmes métaux, on pourra donc supposer que la conversion sous forme de précipité iodure ne sera pas favorisée.

Un autre paramètre à considérer est la volatilité relative des précipités MI en fonction de la température, grandeur étroitement liée à la stabilité du piégeage. D'après le Tableau 6, les

précipités des non-métaux Hg, Bi, Tl sont peu stables alors qu'AgI est censé être très stable jusqu'à haute température (> 500°C) [83].

Métal	Oxyde	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	Iodure métallique (MI _x)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
Ag	Ag ₂ O	-4.58	AgI	-67.58
Tl	Tl ₂ O	-28.1	TlI	-125.74
Hg	HgO	-47.58	HgI ₂	-100.53
Pb	PbO	-178.74	PbI ₂	-172.32
Cd	CdO	-218.42	CdI ₂	-200.033

Tableau 5 : Comparaison des énergies libres de formation ($\Delta_f G^\circ$) pour quelques iodures et oxydes de métaux [84,85].

D'autres grandeurs thermodynamiques peuvent être également utilisées pour prédire le comportement en présence de certains inhibiteurs tels que l'eau ou le chlore. A titre d'exemple, Hg₂I₂, PdI₂ et AgI sont les précipités iodures présentant les plus faibles solubilités dans l'eau (constantes K_{ps} parmi les plus faibles). Les métaux concernés seront donc en principe moins sensibles que les autres à la présence simultanée de vapeur d'eau pendant ou suite à la rétention des produits iodés.

Pour une immobilisation des zéolithes usagées dans des matrices ciment, où l'environnement est alcalin (pH = 12), il peut être utile de comparer les solubilités des phases MI et MOH correspondantes. Ainsi, le relargage d'iode par AgI (1% en 430 ans) dans cet environnement sera par exemple négligeable par rapport à celui des précipités PbI₂ ou CuI (20% en 15 jours) [83].

Composé	Pression de vapeur en torr (K)	
HgI ₂	0,162 (400)	26,8 (500)
BiI ₃	0,355 (500)	9,7 (600)
TlI	0,014 (600)	0,56 (700)
PbI ₂	0,21 (700)	148 (1000)
CuI	0,0029 (700)	0,073 (800)
AgI	0,19 (1000)	

Tableau 6 : Pressions de vapeur de quelques précipités d'iodure métalliques (MI_x) à différentes températures [83].

II.2.5.3. Etudes expérimentales sur l'effet des cations échangés

L'ensemble des concepts présentés précédemment illustre donc l'intérêt théorique de l'argent pour fixer durablement l'iode. Ainsi, il n'est pas rare de mesurer des facteurs de

décontamination élevés (10^3 - 10^5) pour les zéolithes à l'argent dans des conditions opératoires assez réalistes. De plus, les adsorbants zéolithiques à l'argent, quand le métal est présent à des teneurs supérieures à 20-30 % en masse, présentent des capacités d'adsorption à saturation élevées, parfois supérieures à 150-200 mg/g pour I_2 et 200-250 mg/g pour CH_3I (Cf. Tableau 2 et Tableau 3). Comme un des désavantages possibles des zéolithes à l'argent est le coût intrinsèque du métal, d'autres formulations ont été testées dans les années 1970 afin de trouver des adsorbants moins chers [65,72]. Ainsi, des zéolithes contenant Pb, Cd, Mn, Pd, Tl, Hg et Cu ont été évaluées [65,72]. Bien que certaines se soient montrées relativement efficaces du point de vue des coefficients d'épuration pour adsorber I_2 (Tableau 2), toutes se sont montrées insuffisamment performantes pour piéger CH_3I (Pence et *al.* (1970) [64,72], (Cf. Tableau 3). L'effet du cation sur l'irréversibilité du piégeage d' I_2 à 150 °C a été étudié par Staples et *al.* [65] pour des zéolithes 13X échangées soit avec Na^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , et Cd^{2+} . Même si tous les adsorbants présentent des capacités d'adsorption élevées, seul l'argent est capable de fixer l'iode de façon irréversible (61 % de chimisorption contre 8 à 15% pour les autres), en accord avec les concepts théoriques énoncés précédemment. Ces conclusions étaient également valables pour les facteurs de décontamination mesurées à différentes humidités relatives [72].

Teneur en I_2 (mg/g de lit d'adsorbant)			
Adsorbant	Quantité d'iode à saturation	Quantité physisorbée	Quantité chimisorbée
NaX	364	334	30 (8%)
AgX	349	135	214 (61%)
PbX	179	153	26 (15%)
CdX	374	329	45 (12%)

Tableau 7 : Effet du cation sur la capacité d'adsorption à saturation d' I_2 par les zéolithes X et sur les fractions des formes piégées (150°C) [65].

Par la suite, ces observations ont été confirmées et affinées par une équipe japonaise lors d'une étude portant sur différents types de zéolithes (Na-X (Si/Al=1,25), Ca-X, Ag-Na-X, Ag-Ca-A, ALPO et SAPO) toujours pour l'adsorption d' I_2 en phase gazeuse [68]. Les capacités d'adsorption supérieures obtenues en général pour les zéolithes contenant de l'argent sont expliquées par la forte affinité de l'argent pour l'iode, AgI étant en plus responsable de caractère irréversible du piégeage. Cependant, les ions Na^+ ou Ca^{2+} peuvent également jouer le rôle de sites d'adsorption secondaires pour I_2 . Une autre étude par Choi et *al.* [74] a confirmé aussi que la zéolithe Na13X avait une capacité d'adsorption non négligeable pour CH_3I (de l'ordre de 100 mg/g). Cependant, on peut douter du caractère réellement irréversible de l'adsorption sur les cations alcalins ou alcalino-terreux, en dépit des résultats présentés sur la Figure 16.

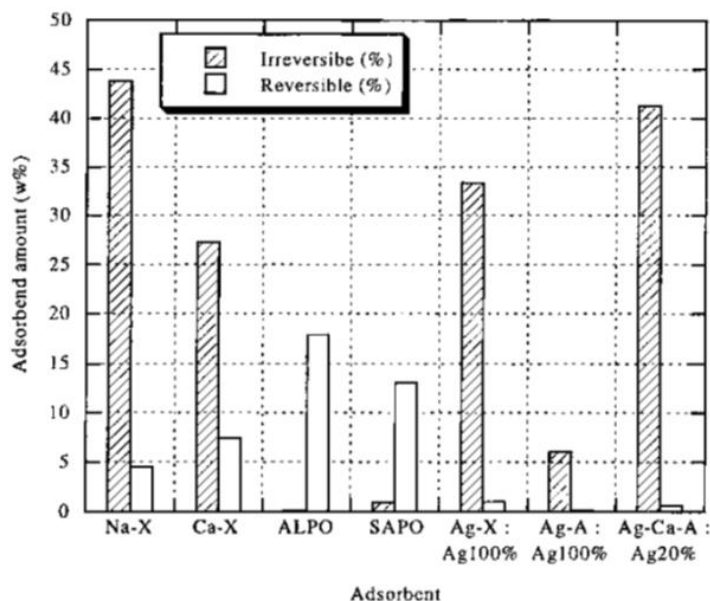


Figure 16 : Evolution de la quantité d'iode adsorbée (irréversible+ réversible) pour différents types de zéolithes (T=298K, [I₂]=1000ppm, absence de la vapeur d'eau) [68].

II.2.5.4. Conclusions

En conclusion, les métaux autres que l'argent, se montrent moins efficaces pour le piégeage de l'iode. De plus l'argent s'échange facilement avec les ions Na⁺, H⁺, NH₄⁺ présents dans les formes synthétiques des zéolithes [86]. En comparaison avec d'autres composés, il est relativement peu toxique et a surtout la faculté de former des phases AgI stables thermiquement et relativement stables chimiquement. Les zéolithes à l'argent usagées pourraient selon certains auteurs être régénérées [18] par un traitement réducteur sous hydrogène à 500 °C et ceci pendant plusieurs cycles. L'iode libéré sous forme de HI peut alors être immobilisé sur un deuxième lit à 150 °C contenant une zéolithe échangée au plomb présumée avoir des bonnes performances pour la chimisorption de HI [87]. Les zéolithes à l'argent, particulièrement la structure mordenite, présenterait également des propriétés mécaniques correctes, ce qui a une importance pour les cycles de régénération successifs et la faisabilité économique de l'utilisation de tels matériaux dans les installations nucléaires.

En tant qu'inconvénient de l'argent, on peut citer son prix élevé et également sa tendance marquée au frittage thermique et au changement de spéciation sous l'effet de l'atmosphère et des rayonnements (photo-réduction à la lumière).

Pour les autres cations, différents phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer les faibles performances de piégeage et leur inadéquation dans un contexte nucléaire. A titre d'exemple, pour Hg⁺ et Hg²⁺, le problème réside principalement dans la grande volatilité du métal, de ses précipités avec l'iode, mais également de sa toxicité intrinsèque. Il est difficile également

d'utiliser le plomb en raison de sa relativement faible stabilité thermique, de son caractère divalent et de sa taille importante (facteurs limitant également pour la réaction d'échange). Les zéolithes au cuivre ne présentent pas ces inconvénients, mais il est probable que l'instabilité bien connue de Cu^+ dans les conditions oxydantes conduise à la libération d' I_2 à partir de CuI .

Dans les parties suivantes, nous nous concentrons exclusivement sur les zéolithes échangées à l'argent en décrivant l'effet des conditions opératoires et les mécanismes de piégeage.

II.2.6. Effet des paramètres expérimentaux sur les performances, la stabilité et la durabilité du piégeage (zéolithes à l'argent)

II.2.6.1. Conditions représentatives d'un accident grave

Avant d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur les performances de piégeage, il semble important de rappeler tout d'abord les conditions représentatives au niveau du filtre d'éventage en situation accidentelle. Ces conditions ont été fixées dans le cadre du projet européen PASSAM [88], qui est destiné à l'étude de la mitigation des conséquences d'accident grave en termes de rejets radioactifs dans l'environnement. Les différentes conditions représentatives d'un accident grave au niveau de ces filtres sont résumées dans le Tableau 8.

Plusieurs types de contaminants peuvent être rencontrés en situation accidentelle, et dont la présence pourrait induire des effets de compétition à l'adsorption vis-à-vis des composés iodés (I_2 et CH_3I) présents souvent en quantités minoritaires (Tableau 8). Parmi les inhibiteurs potentiels, on distingue dans un premier lieu la vapeur d'eau qui constitue le gaz prédominant. La présence d'autres gaz tels que les NO_x , CO_x , H_2 et les composés chlorés est également reportée. D'une part, la formation des gaz type NO_x est due à des réactions de radiolyse catalytique [89]. D'autre part, la présence des CO_x résulte principalement des interactions ayant lieu entre le corium (cœur fondu) et le béton suite à la rupture de la cuve du réacteur [90]. En outre, nous avons vu dans la partie (I.2.2) que la formation d' H_2 provient de l'oxydation des gaines de zircaloy en présence de la vapeur d'eau. Enfin, les composés chlorés sont formés essentiellement par dégradation thermique des câbles électriques [91].

Paramètre	Valeur
Température	100-300 °C

Pression absolue	1-10 bar
Débit total du gaz	1-30 kg/s
Composition typique du gaz (molaire)	Air : 0-25% CH ₃ I, I ₂ : 0.1 ppm Composés chlorés : ~ 1 ppm NO _x : ~ 1 ppm H ₂ O : ~ 60 % vol H ₂ : 0-2% CO _x : 0-40%

Tableau 8 : Conditions représentatives d'une situation accidentelle au niveau du filtre d'éventage [17].

II.2.6.2. Paramètres relatifs à la zéolithe

a) Effet de la structure

I₂ et CH₃I ont un diamètre cinétique respectif d'environ 5 et 6 Å [74]. Comme la taille de ces molécules est supérieure à celles des autres produits potentiellement présents dans les conditions d'un accident grave (CO, CO₂, NO, NO₂, H₂, H₂O, N₂, O₂...), ceci aura un impact sur les processus d'adsorption. Ainsi, la diffusion des produits non iodés au sein de la structure interne des zéolithes sera plus aisée que celle des produits iodés, car les diamètres cinétiques des premiers sont inférieurs à la taille des principaux canaux, fenêtres et cages existants au sein des différentes structures. Ces considérations géométriques expliquent en partie pourquoi la majorité des études expérimentales a été consacrée à des zéolithes large pores comme les structures faujasite (zéolithes X et 13X) et mordenite (MOR). Pour des zéolithes à petits pores (ex : 4A, FER), les contraintes stériques peuvent limiter voire bloquer la diffusion des produits iodés vers les sites dans la porosité interne. En conséquence, seuls les sites d'adsorption présents sur la surface externe pourront être utilisés pour le piégeage, ce qui limite grandement l'intérêt de ces matériaux. Cependant, il est important de rappeler qu'en dépit du nombre important de zéolithes disponibles commercialement, certaines structures courantes (*BEA, MFI...) dont les caractéristiques topologiques pourraient en principe convenir n'ont jamais fait l'objet d'études dédiées.

Le deuxième paramètre important est relatif à la présence d'argent au sein de la porosité. Après échange ionique, les cations peuvent être localisés à différents endroits dans la structure interne. D'une manière générale, les taux d'occupation des sites (ex : Figure 13 pour les différents sites de la structure faujasite) dépendent à la fois de la nature du cation, de la charge en métal et de la structure. Suivant la méthode d'incorporation utilisée (échange ionique, imprégnation...) et la charge introduite en métal, des occlusions partielles ou totales des pores peuvent même être

observées. De plus, la présence d'autres molécules aura des effets variables, et souvent ignorés, comme :

- une limitation de l'accès des produits iodés aux pores ou aux sites d'adsorption ;
- une redistribution de la localisation des cations et de l'occupation relative des sites (possibilité de compétition d'adsorption avec l'iode);
- une réaction d'oxydo-réduction avec l'argent ;
- un lessivage des cations (ex : formation d'une micro-solution d'argent dans les pores avec l'eau).

Dans le contexte nucléaire, il n'existe pas d'études à notre connaissance portant sur ces aspects. De plus, l'effet de paramètres chimiques tels que l'acidité et la basicité des zéolithes sur la rétention des produits iodés n'a pas non plus été reportée.

En résumé, l'effet de la structure est certainement important et a souvent été négligé lors des études passées et actuelles. Les études reportant l'effet des conditions opératoires se focalisent essentiellement sur des formulations commerciales de type Ag/MOR.

b) Réduction des systèmes Ag/zéolithes sous hydrogène

Il a été énoncé qu'un prétraitement sous hydrogène avant test permettait d'améliorer significativement les performances de piégeage d'I₂ et de CH₃I. Ainsi, Thomas et *al.* [66] ont reporté pour I₂ des capacités d'adsorption 2 fois plus élevées pour la zéolithe AgMOR prétraitée sous H₂ (notée Ag^oMOR) que pour la même zéolithe simplement échangée (AgMOR). Ces résultats ont été confirmés ensuite par certaines équipes (PNNL, ORNL) lors de leurs travaux sur l'adsorption de CH₃I sur les mêmes types de zéolithes [92-94]. Pendant la réduction, l'argent migre hors des pores et s'agglomère, au moins partiellement, sur la surface externe. Les petits agrégats métalliques, présenteraient une meilleure accessibilité que les sites Ag⁺ dans la structure interne pour les produits iodés, ce qui expliquerait les performances supérieures des zéolithes Ag^oZ par rapport à AgZ [95]. Cependant, il convient de rappeler que les conditions utilisées pour la réduction (température, temps, présence d'humidité dans les pores....) ont une influence considérable sur la proportion d'argent réduite, la taille et la dispersion des agrégats métalliques [93]. Par exemple, après un prétraitement à 200°C à l'hydrogène (4,5%/Ar, 24 heures), Jubin (1980) [93] a indiqué la formation de particules d'argent de taille variable pouvant aller jusqu'à 2000 Å, ce qui peut sembler énorme au regard de la taille des pores de la

zéolithe (6-7 Å). Plus récemment, ce même auteur a indiqué que seule 50% de l'argent était présente sous forme réduite après prétraitement de l'adsorbant commercial Ionex Ag-900 [70].

Certaines études semblent également montrer que la pré-réduction d'AgMOR sous hydrogène, dont les conditions sont souvent choisies arbitrairement, peut entraîner un certain nombre d'inconvénients. Ainsi, il a été reporté que des prétraitements sous H₂ à des températures et des temps croissants conduisaient à des diminutions drastiques des capacités d'adsorption (Tableau 9), [94] en rapport avec la coalescence incontrôlée des particules d'argent qui défavorise la rétention. La question du vieillissement dans les conditions d'usage du filtre après réduction se pose également. Ainsi, il a été reporté récemment qu'un vieillissement d'Ag⁰MOR pendant 6 mois sous air sec entraînait une diminution de 30% de la capacité d'adsorption pour I₂, peut-être en raison de la réoxydation de l'argent [70].

En définitif, il semble donc que les conditions optimales de réduction soient difficiles à maîtriser et qu'elles doivent être optimisées pour chaque zéolithe.

a) Effet de la teneur en argent

Choi et al. [74] ont étudié l'effet de la teneur en argent sur la capacité d'adsorption de CH₃I par différentes zéolithes de type AgX avec des teneurs massiques en métal de 10, 20 ou 30 %. Une augmentation de la teneur d'argent dans ces zéolithes, permet certes d'accroître la capacité d'adsorption (de 180 à 250 mg/g pour des teneurs entre 10 et 30% respectivement). Cependant, l'incorporation de l'argent en quantité élevée (> 20 % notamment) donne lieu à une diminution notable de volume microporeux, ce qui peut affecter l'accessibilité des molécules de CH₃I et entraîner des problèmes de diffusion.

Température (°C)	Durée de prétraitement (heures)	Capacité d'adsorption de CH ₃ I (mg/g)
200	24	35,6
200	48	12,3
400	24	11,0
400	48	8,0
500	48	0,26

Tableau 9 : Influences de la température et de la durée du prétraitement sous H₂ sur les performances de piégeage de CH₃I par Ag⁺Z [94].

Une utilisation maximale de l'argent (100%), calculée grâce au rapport expérimental Ag/I obtenu après test, a été reportée pour la zéolithe Ag-X (10wt%) à une température de 175°C. En revanche, des degrés d'utilisation de l'ordre de 70-85% ont été trouvés pour les zéolithes contenant 20 et 30 % d'argent (Cf. Figure 17).

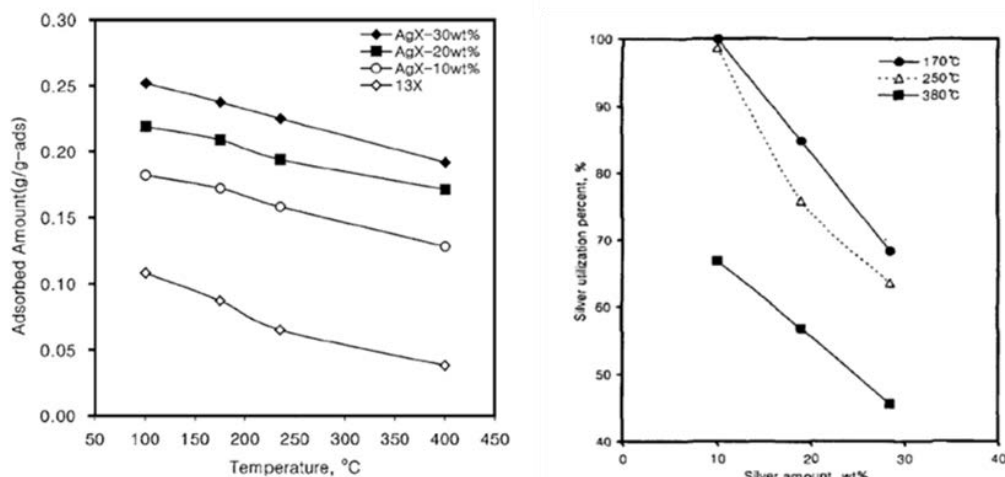


Figure 17 : Capacité d'adsorption de CH₃I (à gauche) et pourcentage d'utilisation d'argent (à droite) en fonction de la température et la teneur en argent ([CH₃I]₀: 2.5 · 10⁻⁵ mol/L) [74].

D'autre part, les performances de piégeage d'I₂ par les zéolithes de type Ag13X ont été évaluées récemment à moyenne-haute température (domaine 250-650°C). Il a été montré que des teneurs d'argent > 15 % en masse sont indispensables afin d'atteindre des valeurs élevées de DF de l'ordre 10³-10⁴ à 650°C. En revanche, des DF inférieurs à 10² sont mesurés à une température de 650°C pour les zéolithes 13X et Ag-13X (10%) [81]. Ceci semble en contradiction avec l'étude précédente qui montrait des meilleures performances pour la zéolithe Ag-X contenant 10% d'argent vis-à-vis de CH₃I.

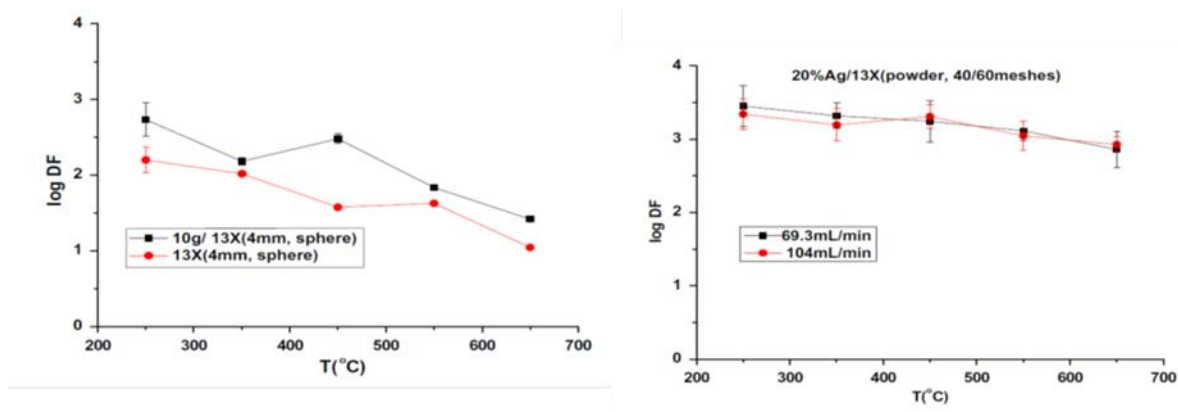


Figure 18 : Evolution des facteurs de décontamination en fonction de la température pour les zéolithes 13X, 10%/Ag-13X (à gauche) et 20%Ag/13X (à droite) [81].

II.2.6.3. Effet des conditions opératoires

a) Température

L'effet de ce paramètre a été étudié dans la littérature à la fois dans une optique de performances de piégeage (capacité d'adsorption ou facteur de décontamination) et du point de vue de la stabilité thermique des espèces piégées.

Thomas *et al.* [66] ont montré initialement un effet négligeable de la température (domaine 100-250°C) sur les performances de piégeage d'I₂ par AgMOR. D'autre part, des études menées récemment ont montré une chute plus ou moins significative des valeurs de DF entre 250 et 650°C pour les plus faibles teneurs en Ag. (Cf. Figure 18). Finalement, une autre étude [67] s'est intéressée à la stabilité thermique de piégeage d'I₂. Pour cela, différentes zéolithes commerciales (fournies par Ionex Research Corporation, Figure 19) ont été saturées par I₂ dans des conditions sèches à 130°C puis une désorption a été réalisée jusqu'à des températures de 1300°C.

Quelque soit l'adsorbant étudié, les mêmes tendances sont observées ce qui semble montrer que la structure n'a pas un effet important sur la stabilité thermique des phases AgI précipitées. Une diminution importante de l'iode retenu est observée entre 100 et 600°C. Ensuite, la quantité d'iode stockée diminue plus lentement, notamment pour des températures supérieures à 700°C. (Cf. Figure 19)

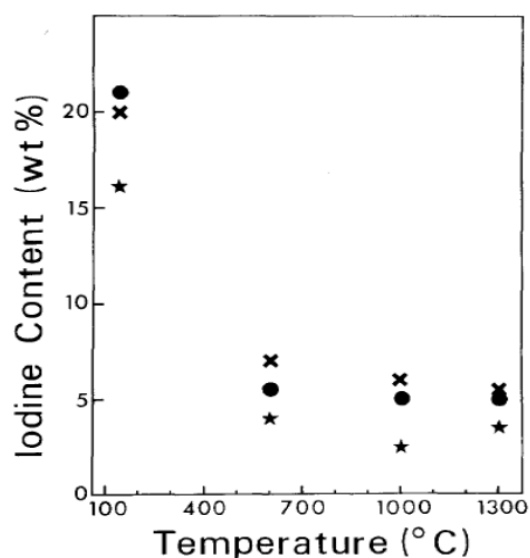


Figure 19 : Stabilité thermique de piégeage de I₂ (croix : AgX (37%), cercle noir : AgY (28%), étoile : AgMOR (20%)) [67].

Différentes études portant sur l'effet de la température existent également pour CH₃I. Pour les zéolithes de type AgX, une augmentation de température donne lieu généralement à une chute

assez significative des capacités d'adsorption dans des conditions sèches. Choi *et al.* [74] ont montré un comportement quasi-identique pour les différentes zéolithes AgX testées (13X, Ag-X (10, 20 et 30wt%)) pour les températures testées (100, 175, 250 et 400°C). En particulier, une diminution de la capacité d'adsorption de 180 à 130 mg/g a été observée pour Ag-X (10wt%) à des températures allant de 100 à 400°C. (Cf. Figure 17). D'autres études menées précédemment sur les zéolithes contenant Na⁺ ont également confirmé cette tendance [73] (Cf. Figure 20).

b) Taille des particules

Il a été reporté par Scheele *et al.* [92] que pour un même type d'adsorbant, une taille des particules plus faible permet d'avoir des meilleures performances de piégeage. Ceci peut être expliqué par les surfaces spécifiques plus élevées et les chemins de diffusion plus courts qui caractérisent les faibles tailles de particules.

c) Paramètres physiques d'écoulement

Les performances de piégeage des composés iodés dépendent également des paramètres d'écoulement de gaz porteur à travers le lit zéolithique. Il a été reporté par Scheele *et al.* [92] que l'écoulement est gouverné principalement par quatre facteurs interdépendants : vitesse frontale, diamètre de lit, longueur de lit et le temps de séjour. Dans la littérature, peu d'études existent reportant l'effet de ces paramètres, en particulier celui de la vitesse frontale. Les travaux de Scheele *et al.* [92] ont montré une chute des capacités d'adsorption de CH₃I pour des vitesses élevées. Cette tendance a été également confirmée lors des travaux menés par Pence *et al.* [72] (Cf. Tableau 2). En revanche, il n'existe pas à notre connaissance d'études portant sur le piégeage d'I₂.

d) Effet des inhibiteurs

Dans cette section, sont décrits les effets des principaux inhibiteurs potentiellement présents dans les conditions d'un accident grave. Il s'agit principalement de la vapeur d'eau, des oxydes d'azote, de CO, du CO₂, ainsi que des hydrocarbures et des halogènes.

(i) Vapeur d'eau

Les effets de l'eau sur la rétention des produits iodés ont été évalués expérimentalement en utilisant des méthodologies différentes :

- présence de vapeur d'eau simultanément aux produits iodés dans le gaz porteur à différentes températures ;

- effet de l'exposition à long-terme à une atmosphère humide avant le test d'adsorption.

Présence d'eau dans le gaz porteur

Généralement, l'efficacité d'élimination d'I₂ diminue légèrement pour des valeurs élevées en humidité relative, quelle que soit la structure étudiée (faujasite ou mordenite) [95]. Plus particulièrement, Thomas *et al.* [66] ont montré lors de leurs travaux sur le piégeage d'I₂ par les zéolithes mordenite à l'argent une variation faible des capacités d'adsorption, suite à l'introduction d'une concentration jusqu'à 2.4×10^{-3} mol/l en vapeur d'eau.

L'effet négatif de l'humidité est plus marqué pour les zéolithes AgX. Ceci peut être expliqué en considérant le rapport Si/Al plus faible de la faujasite X (Si/Al < 1.5). En raison de leur nature plus hydrophile, ces zéolithes auront tendance à adsorber beaucoup d'eau, notamment à basse température.

L'effet de l'eau a également été étudié sur les performances de piégeage de CH₃I. Quelle que soit la température, il a été reporté par Jubin [93,94] que la présence d'une teneur modérée en eau ([H₂O] = 2×10^{-3} mol/l) est indispensable afin d'avoir des capacités de piégeage élevées pour Ag^oMOR, des valeurs plus faibles étant mesurées dans des conditions totalement sèches. Cette tendance a été également confirmée dans une étude ultérieure, où il s'est avéré qu'une concentration plus importante en eau (5×10^{-4} mol/l contre $4,3 \times 10^{-6}$ mol/l) était bénéfique en termes de capacités de piégeage [92]. En effet, il est possible que l'argent (sous forme Ag⁺) soit plus mobilisable au sein d'une micro-solution dans les pores, ce qui pourrait augmenter sa faculté à réagir avec CH₃I pour former AgI, cette espèce étant stable en présence d'eau.

Effet du degré d'hydratation des zéolithes

L'effet du degré d'hydratation (avant test) de zéolithes AgX sur les capacités d'adsorption en CH₃I a été étudié entre 50 et 125°C et pour des teneurs massiques en eau entre 0 et 18% [73]. Les résultats sont donnés sur Figure 20. D'une manière générale, l'eau d'hydratation a un effet négatif sur les performances de piégeage, cependant plus significatif à basse température (56% de diminution à 25°C contre 17% à 150°C). Ceci semble encore en contradiction avec les données précédentes concernant l'effet de la vapeur d'eau sur la rétention de CH₃I. En absence d'argent (cas des zéolithes 13X contenant Na⁺), l'effet du degré initial d'hydratation est encore plus marqué que pour les zéolithes argentées [73]. Ces différences de comportement s'expliquent par des modes d'adsorption de CH₃I différents dans les deux cas. Pour les zéolithes parentes (sans argent), les phénomènes de physisorption prédominent. Ainsi, une compétition

d'adsorption entre CH_3I et H_2O , à l'avantage de l'eau, a lieu sur les mêmes sites notamment à basse température. En conséquence, l'adsorption sera faible.

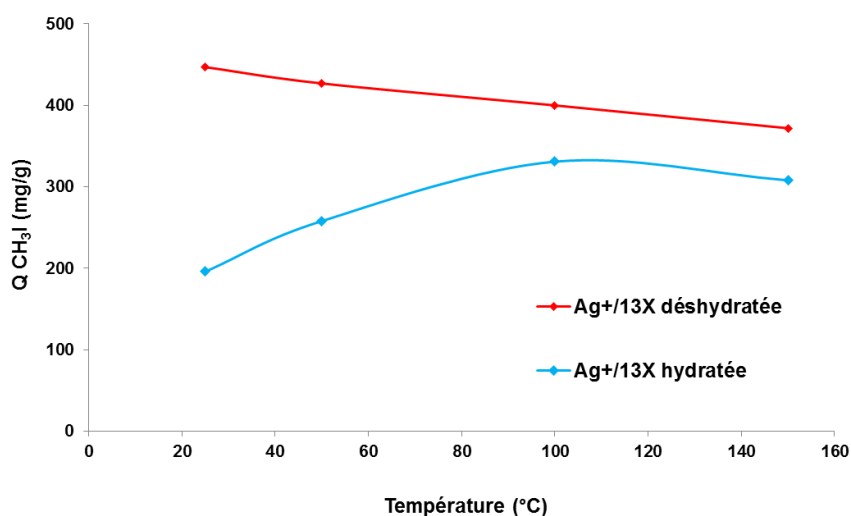


Figure 20 : Effet du degré d'hydratation (% H_2O =18wt%) sur les capacités d'adsorption de CH_3I par AgX (16wt%) pour différentes températures [73].

En utilisant le même type de zéolithe (Ag-X, 10%wt), d'autres études plus récentes ont montré que l'eau (50% d'humidité relative) a un impact négatif sur les facteurs de décontamination mesurés (Cf. Tableau 2). Ici aussi, il semblerait que des effets compétitifs d'adsorption entre CH_3I et H_2O peuvent être invoqués [75].

Vieillessement sous atmosphère humide

L'impact d'un vieillissement à long-terme de zéolithes commerciales (de type $\text{Ag}^\circ\text{MOR}$) sous air sec et humide a été étudié avant adsorption d' I_2 à 150 °C [70]. Après exposition à l'air humide, une chute significative (-60%) de la quantité d'iode adsorbée est observée initialement (au bout d'un mois d'exposition), puis très modérée ensuite (2-4 mois). En revanche, une capacité d'adsorption similaire vis-à-vis d' I_2 est obtenue même après 6 mois d'exposition à l'air totalement sec. Ceci met en évidence une accélération des phénomènes de vieillissement sous atmosphère humide. Cette tendance a été expliquée par des phénomènes d'oxydation d'argent sous air, qui deviennent de plus en plus significatifs en présence d'humidité.

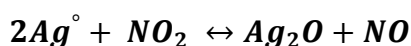
En conclusion et en dépit de plusieurs contradictions observées dans la littérature (surtout pour CH_3I), l'effet de la vapeur d'eau semble globalement affecter les performances de piégeage des espèces iodées.

(ii) Oxydes d'azote (NO_x)

D'une façon générale, un effet plus ou moins marqué des NO_x a été reporté en fonction du type d'espèces iodées (I₂ ou CH₃I), de leurs concentrations, de la structure zéolithique et des conditions opératoires (vitesse frontale, température, présence d'autres contaminants tels que la vapeur d'eau...). Il faut cependant signaler que certaines études reportent des résultats parfois ambigus ou contradictoires, probablement en raison d'une certaine méconnaissance de la réactivité intrinsèque des NO_x ou de méthodologies expérimentales inadéquates. Cependant, la plupart des études semble indiquer une altération plus ou moins importante des performances de piégeage en présence de NO_x. Une attention particulière a été accordée dans la littérature sur les zéolithes de type mordenite, car elles présentent des meilleures propriétés de résistance que les zéolithes AgX aux gaz acides et à la vapeur d'eau, grâce notamment à des rapports Si/Al plus élevés. Ainsi, Holladay [96] a indiqué que les deux formes AgMOR et Ag^oMOR possèdent des propriétés d'adsorption supérieures à AgX en présence des NO_x et dans les mêmes conditions opératoires. Par la suite, seules les formulations commerciales de type AgMOR ont été étudiées. A cet égard, il convient de signaler qu'aucune étude n'a été consacrée aux zéolithes faujasite de type Y, de rapports Si/Al plus élevés que ceux des zéolithes X, et donc potentiellement plus résistantes.

Effet de la présence des NO_x dans le gaz porteur

Des effets antagonistes ont été initialement reportés par certains auteurs pour NO et NO₂ pour l'adsorption d'I₂. L'addition de NO permettait d'améliorer les propriétés de piégeage d'I₂ par les zéolithes de type mordenite Ag^oZ, alors que NO₂ aurait un effet inhibiteur. Ceci a été expliqué par l'équilibre suivant :



En raison de son caractère oxydant, NO₂ oxyderait l'argent métallique en oxyde d'argent Ag₂O, ce qui défavoriserait le piégeage alors que NO contribuerait à maintenir l'argent sous forme réduite.

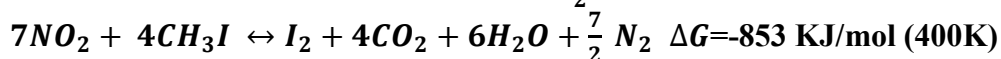
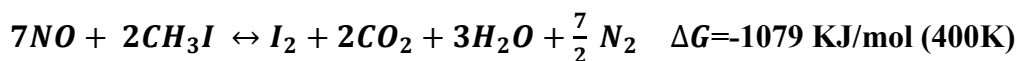
En ce qui concerne l'adsorption de CH₃I, des expériences menées par Jubin [93,94] ont montré que la présence des NO_x (3% NO, 1,4-3% NO₂) modifie légèrement les performances de piégeage de ces molécules.

Des études plus récentes par thermogravimétrie [77] ont permis d'évaluer les performances de piégeage d'I₂ et de CH₃I en présence des NO_x. En présence de NO₂ et de NO, une diminution notable dans la capacité d'adsorption à la percée est observée (> 50 %, Cf. Tableau 2) [77]. Ces

Chapitre I : Synthèse bibliographique

résultats ont été expliqués par les auteurs par une oxydation de CH₃I en I₂ en raison de la présence de NO₂ (oxydant très fort).

A cet égard, Scheele *et al.* [92] ont indiqué que la présence de NO et de NO₂ donne lieu à une oxydation partielle de CH₃I, thermodynamiquement favorable :



En revanche, l'occurrence de ces réactions n'a jamais été prouvée expérimentalement.

Vieillessement préalable en présence de NO_x avant test

Choi *et al.* [75] ont étudié l'effet de l'empoisonnement à long-terme par NO₂ (200pm) sur les performances de piégeage de CH₃I par une zéolithe de type AgX à 10% d'argent. Cette étude a montré une faible différence entre l'adsorption de CH₃I seul et du mélange CH₃I-NO₂ à court-terme (durant les premières semaines). Cependant, l'exposition au dioxyde d'azote, pendant une durée plus importante, a induit une réduction importante de DF de 10⁴ (initialement) à 100 après 16 semaines (Cf. Tableau 2).

Stabilité de piégeage après test en présence de NO_x

Des études ont été menées récemment par Bruffey *et al.* [71] afin d'évaluer la stabilité du I₂ piégé en présence de NO₂ pendant de longues périodes. Ces tests ont montré l'absence de relargage d'I₂ après 4 mois d'exposition. Globalement, ceci confirmerait qu'une fois l'iode piégé sous forme AgI, cette forme serait relativement stable.

Conclusions

Les effets négatifs généralement constatés pour la rétention des produits iodés en présence de NO_x peuvent être attribués selon la littérature essentiellement à une évolution non désirée de la spéciation ou de la dispersion des espèces argent ou encore à l'oxydation de CH₃I en I₂ par NO₂. Cependant, les conclusions présentées restent parfois peu solides en l'absence d'études comparatives portant sur l'adsorption des NO_x seuls ou prenant en compte les effets possibles de compétition.

(iii) Composés organiques

Jolley and Tompkins [97] ont étudié l'effet de divers composés organiques (alcanes, alcynes, aromatiques, cétones, alcools) sur l'efficacité de piégeage de CH₃I par des zéolithes de type AgX. En général, la rétention de CH₃I est peu affectée par la présence des petites molécules (à

part celles présentant des insaturations comme l'éthyne). Cependant, les performances de piégeage diminuent considérablement quand la masse molaire des hydrocarbures augmente, les plus fortes inhibitions étant observés dans l'ordre : alcools > cétones-aromatiques > alcanes. En effet, les hydrocarbures plus lourds, notamment ceux possédant des hétéroatomes ou des insaturations, auront tendance à s'adsorber plus fortement sur les sites argent, entraînant des compétitions d'adsorption avec CH_3I , voire des limitations diffusionnelles causées par des effets stériques.

(iv) Halogénés

L'adsorption des hydrocarbures halogénés sur les sites argent met en jeu des interactions plus fortes qu'avec les espèces non halogénées. Les hydrocarbures halogénés le plus souvent chlorés ont tendance à se dissocier, provoquant l'empoisonnement des sites par le chlore. A cet égard, certaines techniques d'analyse de surface (XPS, EDS) ont montré que l'adsorption de chlorométhane et de bromométhane s'accompagne par la formation de précipités de type halogénure d'argent [97].

D'autre part, il a été reporté que d'un point de vue strictement thermodynamique, que le chlore est le principal inhibiteur pour le piégeage de l'iode par les zéolithes à l'argent. Par exemple, il semblerait que la formation éventuelle de sulfate, fluorure ou phosphate d'argent n'empêche pas la rétention de l'iode. Par contre, AgCl étant plus stable qu' AgI , il semblerait qu'un large excès de Cl_2 , HCl ou CH_3Cl dans le milieu puisse considérablement affecter les performances de piégeage des zéolithes argentées pour l'iode. Ainsi, en 1976, Burchsted *et al.* [98] ont reporté qu'un lit exposé à HCl était devenu totalement inefficace pour la rétention de l'iode. Ackley et Combs [99] ont trouvé que la présence de Cl_2 réduisait les performances des zéolithes AgX en termes de DF pour I_2 . Ils ont ainsi reporté que pour des lits de 10 cm d'AgX exposés à 0,4 et 0,8 mmol Cl/mL (soit 25% seulement d'utilisation de l'argent) conduisait à des DF de 20 et 14, respectivement, contre 1000 en absence de chlore. Ainsi, le dimensionnement du lit pour des zéolithes de type AgX et AgZ doit être réalisé en tenant compte de la concentration de chlore dans le milieu.

Finalement, et même si les composés fluorés ne semblent pas affecter directement la rétention de l'iode, la présence d'acides comme HF est connue pour détériorer la charpente de la zéolithe, ce qui peut *in fine* affecter les performances de piégeage.

(v) Autres substances

L'effet d'autres substances, potentiellement présentes dans le milieu, notamment les CO_x (CO et CO_2), et dans une moindre mesure P_4O_{10} , les SO_x (SO_3 ou SO_2), n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Il a cependant été reporté qu'elles ne semblent pas affecter de façon significative le piégeage de l'iode, mais il a été signalé que la diffusion des produits iodés en leur présence au sein des pores de la zéolithe peut être limitée à cause de considérations stériques [100].

e) Effet de l'irradiation

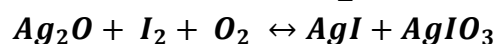
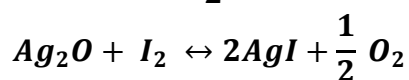
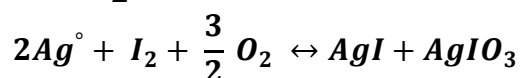
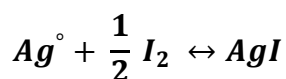
Des informations limitées existent dans la littérature concernant l'effet de l'irradiation γ sur l'efficacité et la stabilité de piégeage [80]. En particulier, des tests ont été réalisés dans des conditions dynamiques en présence d'irradiation. Les conditions opératoires utilisées sont résumés dans le Tableau 3. Ces tests ont montré que la déstabilisation du I_2 piégé est favorisée pour des températures élevées et pour une atmosphère riche en vapeur d'eau (vitesse de 0,1% par heure pour $T=80^\circ\text{C}$ et humidité relative de 90%). La quantité totale relâchée en iode (après 104 heures de désorption) reste cependant faible (environ 2% de la quantité initialement stockée par AgX). Ces résultats soulignent la stabilité de piégeage au sein de ces zéolithes même en présence de rayonnements.

II.2.7. Mécanismes de piégeage des espèces iodées par les zéolithes à l'argent

Du point de vue de la nature des phases précipitées formées, les données thermodynamiques [78] montrent que l'iode peut être piégé dans les zéolithes à l'argent sous les formes d'iodure (AgI) voire iodate (AgIO_3). Expérimentalement, la formation d' AgI a été mise en évidence par de nombreux auteurs, mais la phase iodate a été seulement reportée seulement par Patil et al. [78] (pour des concentrations élevées en iode). Les données relatives à l'énergie libre de formation [83], montrent que la stabilité relative d' AgI par rapport à AgIO_3 augmente en fonction de la température, car AgIO_3 qui se décomposerait thermiquement pour donner AgI (à partir de 190°C). De plus, différents sous-produits carbonés peuvent être formés par catalyse en fonction de la température. Il est à noter que ces produits secondaires peuvent différer selon la structure (taille des pores et canaux), l'acidité des zéolithes et les conditions opératoires.

II.2.7.1. Réaction avec I_2

Le mécanisme exact du piégeage de l'iode moléculaire n'est pas complètement connu, car il subsiste des doutes sur la nature et l'état d'oxydation des espèces argent impliquées. Initialement, différentes réactions possibles entre les différents sites argent (Ag° , Ag_2O) et I_2 ont été proposées par Scheele et al. [92] :



Des études récentes [101] ont montré que des formes différentes d'AgI pourraient être formées en fonction de l'état d'oxydation de l'argent. Après réduction de Ag/MOR par H₂ (3% vol, 150°C, 24h), deux phases d'AgI sont formées suite à l'adsorption d'I₂ : une phase α-AgI présente dans les pores, et une phase γ-AgI caractérisée par des nanoparticules plus larges, présente donc plutôt à la surface de zéolithe. Cependant, le piégeage direct de I₂ sans traitement préalable à l'hydrogène, donnerait lieu à la formation d'une seule phase α-AgI confinée dans les pores de la zéolithe. Cette deuxième voie donne lieu à un meilleur confinement. L'analyse structurale des différentes zéolithes a été réalisée dans cette étude en utilisant une approche basée sur la fonction de distribution de paires PDF [101].

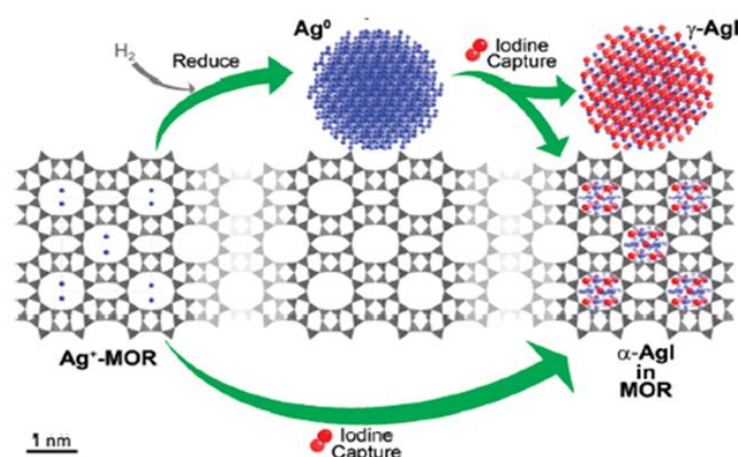
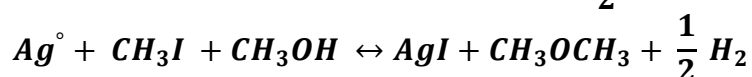
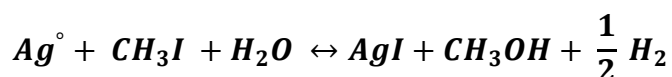


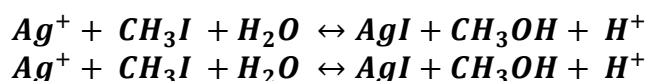
Figure 21 : Schéma proposé pour le piégeage d'I₂ par la mordenite [101]

Ce mécanisme nécessite d'être vérifié par d'autres types de zéolithes ou adsorbants.

II.2.7.2. Réactions avec CH₃I

Différentes réactions entre les sites d'argent (Ag[°], Ag⁺) et CH₃I ont été également proposées par Scheele et al. [92] pendant les années 80, mais sans évidence expérimentale directe :





Un mécanisme de piégeage de CH_3I mettant en jeu les sites acides de la mordenite ($\text{Ag}^\circ\text{MOR}$) a été proposé récemment [102] en combinant les techniques de caractérisation *ex-situ* (DRX, Fluorescence aux rayons X, FTIR, TGA/MS) aux données collectées en phase gazeuse (FTIR, CPG). Ce mécanisme implique la décomposition catalytique de l'hydrocarbure. Ainsi, CH_3I se décomposerait sur les sites acides de la zéolithe pour former des espèces méthoxy CH_3O adsorbées. Ces composés peuvent réagir avec l'eau pour former du méthanol et régénérer par conséquent le site acide mis en jeu. La formation de diméthyléther a été également mise en évidence suite à la réaction secondaire du méthanol avec les espèces méthoxy. D'autre part, l'iode libéré est confiné sous forme de précipité AgI au sein des pores de la zéolithe.

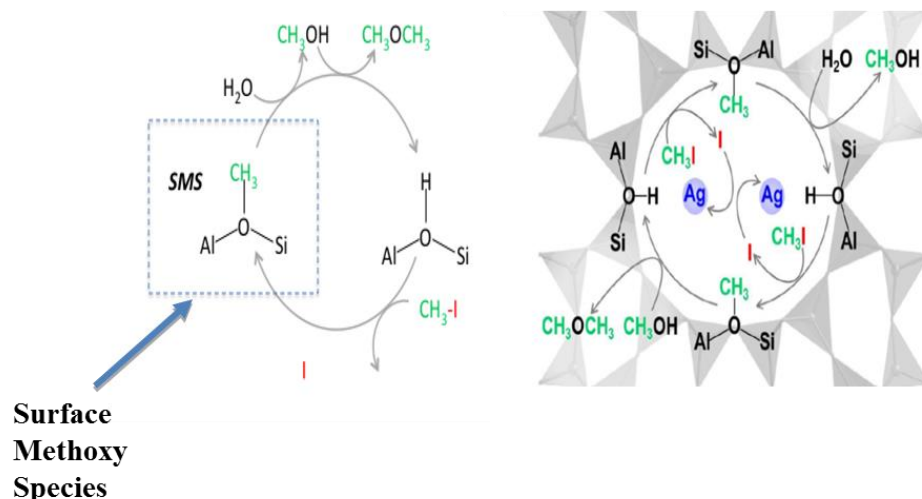


Figure 22 : Schéma de la décomposition catalytique de CH_3I dans Ag°Z [102]

II.2.7.3. Conclusions

En conclusion, les mécanismes de piégeage ont été peu étudiés, que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique. Notamment, les techniques spectroscopiques *in situ* n'ont pas été utilisées dans la littérature et certains détails des mécanismes ne sont pas connus (nature des espèces argent, sous-produits formés...).

II.3 Autres types d'adsorbants poreux

II.3.1. Silices et aluminés dopés avec l'argent

Une silice amorphe dopée avec AgNO_3 a été utilisée en Allemagne dans l'usine de retraitement du combustible de Karlsruhe (WAK) pour le piégeage d' I_2 , et a été commercialisée sous la désignation AC-6120, dont les propriétés sont résumées dans le Tableau 10.

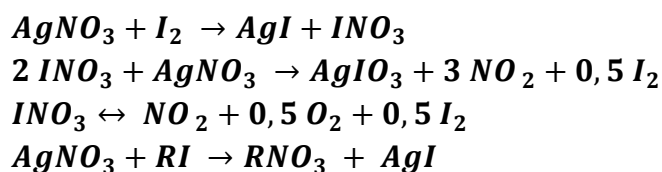
Taille des particules (mm)	1-2
Distribution en taille des pores (nm)	20-40
Volume poreux (mL/g)	0,6
Surface BET (m^2/g)	65-110
Teneur en argent (%wt)	8-12

Tableau 10 : Propriétés de la forme commerciale AC-6120 [45].

Cet adsorbant a affiché des facteurs de décontamination d' I_2 supérieurs à 10^4 ($\eta > 99.99\%$) à $T=150^\circ\text{C}$ (épaisseur du lit de 10 cm, vitesse superficielle de 25 cm/s, et en présence de teneurs en NO_2 allant de 1 à 5%). A l'échelle industrielle, l'adsorbant AC-6120 a été utilisé comme adsorbant de base afin de purifier les circuits de ventilation présents dans l'unité de recyclage WAK à Karlsruhe en Allemagne dans la période s'étalant entre 1975 et 1992 (date d'arrêt de l'usine). Des facteurs de décontamination d' I_2 entre 100 ($\eta=99.0\%$) et 500 ($\eta=99.8\%$) ont été trouvés durant cette période [25]. En revanche, quelques tests effectués par Wilhelm et Furrer [103] à l'échelle du laboratoire, ont montré une chute des performances de cet adsorbant en présence de vapeur d'eau.

D'autre part, une alumine dopée à l'argent (AgA, 24% en masse) a été également étudiée et développée au Japon dans les usines de retraitement de combustible de Tokai [104,105]. Ce matériau, testé pour le piégeage de CH_3I et I_2 à une température de 150°C (vitesse 20 cm/s), a montré des facteurs de décontamination de l'ordre de 250 (efficacité de l'ordre de 99,6%).

Le mécanisme d'action de ces matériaux élaboré par Wilhelm et Furrer [106], indique une réaction entre l'iode et le nitrate d'argent pour former un précipité stable d'iodate ou d'iodure d'argent, mais sans preuve expérimentale directe :



En conclusion, ces adsorbants dopés au nitrate d'argent, ont montré des facteurs de décontamination plutôt moyens pour I₂ et CH₃I à une température de l'ordre de 150°C par rapport aux zéolithes à l'argent. Ces adsorbants sont résistants aux NO_x, et il a été reporté qu'une concentration modérée en NO₂ (1 à 10%) permet d'améliorer les performances de piégeage en évitant la réduction de l'argent introduit préalablement sous forme de AgNO₃. Cependant, une chute drastique des performances a été observée en présence d'un large excès de contaminants organiques ou encore dans des conditions très humides. Toutefois, le prix de ces adsorbants a été reporté être 3 à 10 fois moindre que celui des zéolithes à l'argent [105].

II.3.2. Titanosilicates

Ces composés peuvent être perçus comme une famille analogue aux zéolithes aluminosilicatées, l'aluminium étant remplacé ici par le titane. Les performances des tamis moléculaires titanosilicatés ETS-10 et ETS-2 échangés à l'argent pour le piégeage d'I₂ ont été testées récemment [26]. L'adsorbant ETS-10 est caractérisé par une structure très stable chimiquement, car ses pores sont entièrement siliciques. D'autre part, l'adsorbant ETS-2 possède une capacité d'échange cationique (comme les zéolithes) et présente au même temps la particularité d'être non poreux [26].

Il a été montré que seuls les titanosilicates dopées à l'argent possèdent des capacités d'adsorption élevées vis-à-vis d'I₂. Le mécanisme d'adsorption impliquerait une réduction du réseau (réduction de TiO₃⁻ en TiO₂) simultanément à la formation des phases précipitées AgI :



L'effet de la vapeur d'eau sur la rétention d'I₂ est le suivant : Si Ag-ETS-2 (%Ag=39%) possède des capacités de piégeage relativement équivalentes dans des conditions sèches et humides (de l'ordre de 240 mg/g), une diminution substantielle (de l'ordre de 30 %) a été mesurée pour Ag-ETS-10 (%Ag =35%). Selon les auteurs [26], la structure poreuse de l'adsorbant ETS-10 constituerait un endroit favorable pour la condensation de l'eau, ce qui limiterait l'accessibilité des molécules d'iode vers les sites argent. En revanche, la structure non poreuse d'ETS-2 rendrait cet adsorbant moins sensible à la présence d'eau.

II.3.3. Résines macro-réticulées

Les résines macro-réticulées sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances (monomère réticulant comme le divinylbenzène C₁₀H₁₀). L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut greffer divers groupements fonctionnels. Les résines macro-réticulaires ont des surfaces spécifiques élevées (jusqu'à 800 m²/g). Elles sont

généralement fonctionnalisées par des esters acryliques ou de polystyrène. Chaque résine est définie essentiellement par les propriétés suivantes : taux de réticulation, porosité du squelette, capacité d'échange ionique (nature acide ou basique des groupements fonctionnels)... [107]. Par exemple, les résines de type XAD Amberlite (Cf. Figure 23) peuvent être classées en trois catégories [107]:

- (i) résines aromatiques obtenues par la polymérisation du monomère styrène : ce sont des résines hydrophobes tels que XAD-4 ;
- (ii) résine aliphatique obtenue par la polymérisation du monomère acrylate de méthyle (AM) : peu hydrophile tels que XAD-7 et XAD-8 ;
- (iii) résine aromatique réticulée, obtenue par la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène : hydrophobe tels que l'amberlite 200.

Ces résines non-ioniques auront une affinité pour les espèces iodées non chargées comme l'iode moléculaire et l'iodométhane [27,28]. De plus, la structure macroporeuse de ces résines permet de limiter les problèmes de diffusion des molécules iodées et d'accroître ainsi la capacité de stockage [35].

La plupart des études réalisées sur les résines macro-réticulées (ou macroporeuses) porte sur le piégeage de l'iode I_2 en phase liquide. Ainsi, le comportement de ces matériaux pour l'adsorption en phase gazeuse, n'a quasiment pas été étudié. L'objectif des études réalisées était en général de mettre au point un média filtrant à la fois moins cher que les adsorbants à base d'argent, et plus stable que les charbons actifs [35].

Les données limitées existantes dans la littérature indiquent que ces résines présentent des capacités d'adsorption élevées (200-1000 mg/g) vis-à-vis d' I_2 [35]. De plus, ces structures seraient plutôt stables sous irradiation. Ces matériaux peuvent avoir une certaine résistance en présence de gaz acides (NO_x par exemple). En revanche, une réduction significative des performances de piégeage d' I_2 a été reportée pour des températures supérieures à $50^\circ C$ [35]. Ceci limite l'utilisation de ces matériaux à des températures proches de l'ambiante, ce qui constitue un inconvénient majeur pour l'application étudiée.

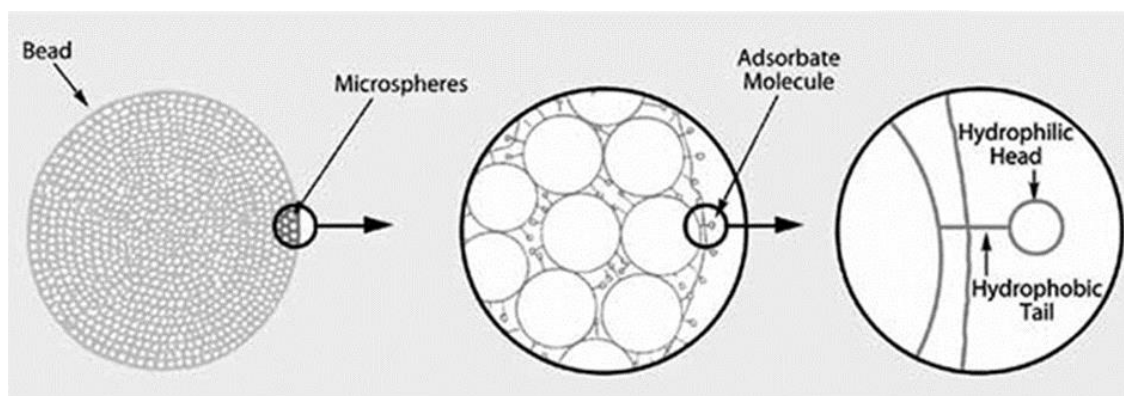


Figure 23 : Schéma de la structure de la résine macro-réticulaire XAD-2 (Amberlite).

II.3.4. Silices mésoporeuses

II.3.4.1. Généralités

Depuis leur découverte au début des années 90, les silices mésoporeuses organisées (SMO) ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs dans des domaines divers et variés, notamment la catalyse et l'adsorption. Ceci se justifie par des propriétés particulières comme un arrangement régulier des mésopores et des surfaces spécifiques élevées pouvant parfois dépasser 1000 m²/g. De plus, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des pores plus larges (3-10 nm) que les zéolithes (< 1nm), ce qui peut favoriser l'accessibilité des produits vers les sites actifs [108,109]. Structuralement, les SMO se caractérisent par des parois de silice amorphes délimitant des cavités bien ordonnées à l'échelle mésoscopique. Les groupements silanols peuvent être judicieusement remplacés par des fonctions organiques ou organométalliques en fonction du type de l'application envisagée.

Nos travaux se sont focalisés sur les silices mésoporeuses de type SBA-15 (Cf. Figure 24). Cette structure, synthétisée en milieu acide, est connue pour sa relative robustesse, caractérisée par l'existence de parois épaisses, de larges mésopores (7-10 nm) et une bonne stabilité hydrothermale [110,111].

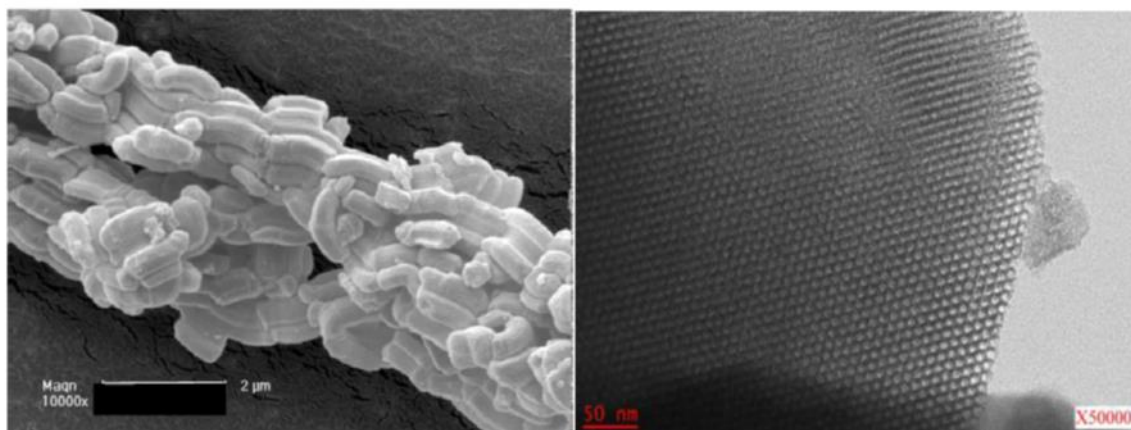


Figure 24 : Clichés MEB et MET d'une SMO de type SBA-15 [112].

La synthèse de SBA-15 est gouvernée par le mécanisme d'auto-assemblage coopératif dit encore CTM (Cooperative Templating Mechanism) [113]. Ce mécanisme consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (source de SiO_2 : alkoxyde $\text{Si}(\text{OEt})_4$) autour de micelles de tensioactif (agent porogène : copolymère tri-bloc neutre de type Pluronic P123 ; $(\text{POE})_{20}(\text{POP})_{70}(\text{POE})_{20}$) dans un milieu très acide selon le procédé sol-gel. Le processus de la formation de ce matériau est représenté en Figure 25.

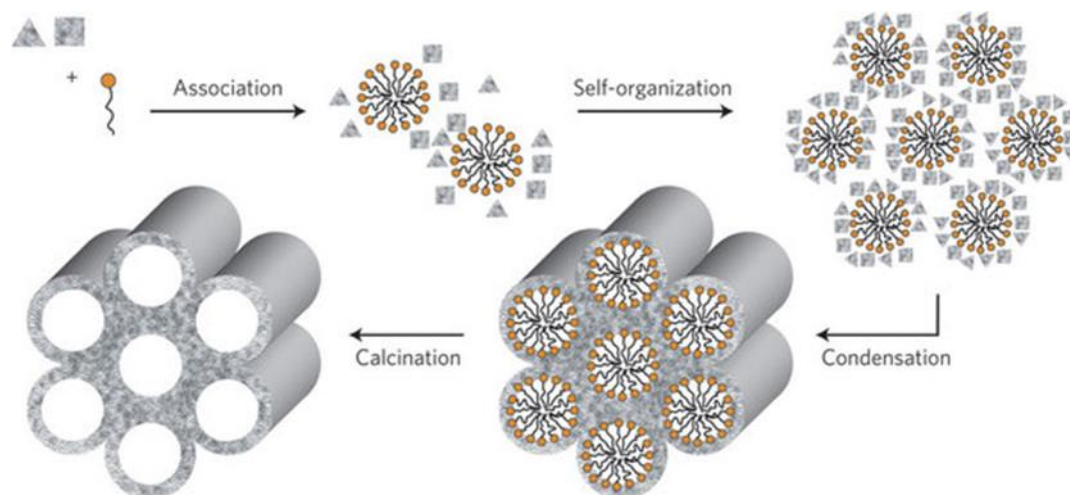


Figure 25 : Représentation schématique des étapes clés de formation du SBA-15 [112].

II.3.4.2. Travaux portant sur l'adsorption des composés iodés dans les SMO

Une seule étude a pu être trouvée dans la littérature en ce qui concerne l'adsorption des composés iodés. Le comportement de trois silices mésoporeuses de type MCM-41 imprégnées à l'argent (>100%wt) puis réduites par NaBH_4 (pour obtenir l'argent sous forme métallique), a

été en particulier testé [29] pour l'adsorption d'I₂ ([I₂] ≈ 1300 ppm) à 35°C en phase gazeuse. Lors de cette étude, l'effet de la taille des mésopores a été étudié en utilisant des tensioactifs C_nTAB ayant des différentes tailles de chaînes hydrophobes.

Les capacités d'adsorption des échantillons non imprégnés à l'argent, sont moyennes (entre 90 et 130 mg/g) et semblent dépendre surtout des surfaces spécifiques et du diamètre moyen des pores. En présence des teneurs élevés en argent, une amélioration apparemment très significative (capacité de l'ordre de 760 mg/g) des performances de piégeage a été constatée. En conclusion, les silices mésoporeuses argentées semblent intéressantes pour le piégeage de l'iode en raison de leurs surfaces spécifiques élevées et de l'accessibilité aisée des adsorbats vers les sites actifs. L'effet de la fonctionnalisation par des greffons organiques n'a en revanche jamais été étudié à notre connaissance.

II.3.5. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs)

II.3.5.1. Généralités et description structurale

En 1989, Hoskins et Robson [114] publient la synthèse d'un composé cristallisé et possédant un réseau hybride organique-inorganique tridimensionnel. Ce solide est considéré comme le premier MOF présent dans la littérature. Depuis une quinzaine d'années, cette nouvelle classe de matériaux hybrides connaît un intérêt croissant notamment en raison de leur surface spécifique importante, et de l'existence de pores de tailles bien définies. Dans la littérature, ces matériaux poreux hybrides portent souvent les noms du laboratoire de conception. Les MOFs les plus connues sont les MIL pour Matériaux de L'institut de Lavoisier [115].

Ces solides communément appelés *Metal-Organic Framework* (MOF), sont construits par l'assemblage d'unités de construction inorganiques à base de cations métalliques appelées SBU (*Secondary Building Unit*) et d'entités organiques nommées ligands. La SBU peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, ou encore de chaînes ou de plans, voire d'édifices tridimensionnels. Le ligand organique doit posséder une charge ou un doublet d'électrons non liants afin d'assurer des liaisons fortes entre les différentes composantes du réseau inorganique. Les ligands les plus utilisés sont les acides carboxyliques et les imidazoles (C₃H₄N₂).

La grande diversité d'entités organiques et inorganiques utilisées, engendre une large gamme de MOF aux topologies et aux diamètres de pores variés (Cf. Figure 26).

II.3.5.1. Travaux portant sur l'adsorption d'iode dans les MOFs

a) MOFs à base de Cu^{2+} et Zn^{2+}

En 2003, Abrahams *et al.* [116] ont montré qu'il est possible d'insérer de l'iode dans un saccharate de zinc poreux. Depuis ce travail précurseur, environ une dizaine de MOF ont été testés vis-à-vis de l'incorporation d'iode. Ces études ont été principalement menées sur des structures hybrides issues de métaux divalents (Zn^{2+} et Cu^{2+}).

Les travaux les plus pertinents sont ceux effectués par l'équipe de Nenoff (Sandia Lab, Albuquerque) [30,31] sur le piégeage d'iode gazeux par les MOFs de type ZIF-8 (Zn) et le HKUST-1 (Cu).

En présence de vapeur d' I_2 ($[\text{I}_2] \approx 15000$ ppm), il a été montré d'une part que le ZIF-8 [30] peut piéger jusqu'à 1.25 g d'iode par gramme d'adsorbant à une température de 75°C (avec 100%wt d' I_2 confiné dans les cages alors que seulement 25%wt se trouve à la surface externe). Cette forte affinité a été justifiée par la présence de deux sites favorables à l'adsorption de l'iode moléculaire. Dans ces sites, l'iode est d'une part en interaction avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyles et d'autre part avec les atomes de carbone des groupements méthines (groupement $=\text{CH}$) du ligand. Le terme « chimisorption » a été également utilisé [32] pour décrire les interactions entre I_2 et les cages du ZIF-8 (enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} pour $\text{I}_2 = -41$ kJ/mol).

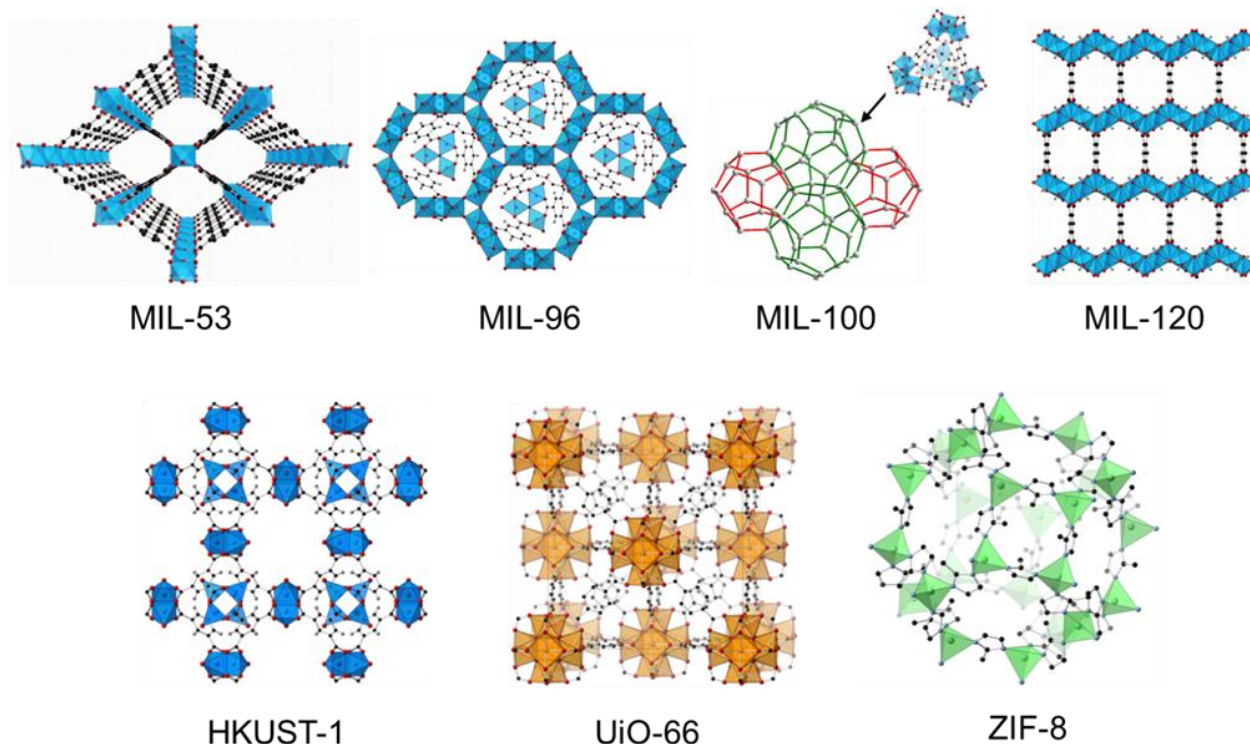


Figure 26 : Représentation structurale de quelques formulations courantes de MOFs.

Il a été montré en effet que le complexe de transfert de charge (CT) formé au sein de ces cages est stable thermiquement jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C (limite de stabilité thermique pour le matériau ZIF-8 [32]). Alors que les molécules d'iode adsorbées à la surface externe montrent cependant une interaction moins forte avec $\Delta H_{\text{ads}} = -18.06 \text{ kJ/mol I}_2$ ((Cf. Figure 27) donnant lieu à un relâchement d'iode à des températures inférieures à 125°C.

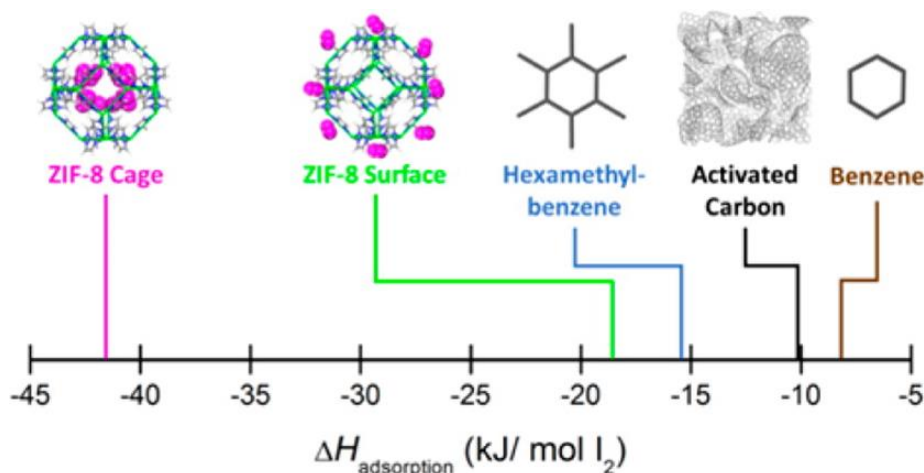


Figure 27 : Enthalpie d'adsorption d'I₂ pour différents type de matériaux dont le MOF ZIF-8 [32].

D'autre part, il a été reporté [31] que le MOF de type structural HKUST-1 (plutôt hydrophile) pouvait adsorber l'iode en grande quantité (jusqu'à 1.75 g/g) même en présence de vapeur d'eau (T =75°C, [H₂O] = [I₂] ≈ 15000 ppm). En combinant la simulation et la cristallographie, les auteurs montrent que l'adsorption d'I₂ se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le MOF capture l'iode dans les petites cages (5 Å) puis dans les grandes cages (11 et 13.55 Å) *via* des interactions étroites avec le cycle benzénique du ligand tricarboxylate. D'autre part, l'adsorption favorable d'I₂ (Q_{I₂}=1.75 g/g) au détriment de l'eau (Q_{H₂O}=0.15 g/g) a été expliquée par les auteurs [31] par la formation d'une barrière hydrophobe due à la présence d'I₂, qui permet de limiter l'accès des molécules d'eau aux sites d'adsorption.

b) MOFs à base d'aluminium

D'autres travaux ont été menés récemment sur les performances de piégeage des MOFs à base d'aluminium. Ces matériaux sont en effet plus attrayants d'un point de vue applicatif compte tenu de leur stabilité chimique et thermique plus importante et pour certains de leur disponibilité commerciale (ex : MIL-53(Al) commercialisée sous le nom Basolite A 100).

Les expériences menées en phase liquide (cyclohexane comme solvant) [33] se sont focalisés dans un premier temps sur la famille MIL-53 (Al) dans le but d'évaluer l'effet de la

fonctionnalisation sur les performances vis-à-vis du piégeage d'I₂. Parmi tous les groupements fonctionnels testés (H, Cl, Br, NO₂, NH₂, OH, COOH...), seuls les MOFs contenant des groupements électro-donneurs (ex : NH₂, OH) se sont montrés efficaces. Cette observation a été également confirmée pour d'autres MOFs à base d'aluminium tels que les types structuraux MIL-101, CAU et MIL-120 [33].

Cette affinité particulière a été expliquée par la formation d'un complexe de transfert de charge entre ces groupements et la molécule d'I₂ polarisée (MOF – NH₂^{δ-} ... I^{δ+} – I)[117].

II.3.5.2. Conclusions

Les travaux de la littérature se sont focalisés seulement sur les performances de piégeage des MOFs vis-à-vis d'I₂. En revanche, l'adsorption de CH₃I par ces adsorbants n'a pas encore été étudiée. Ces études montrent que les MOF constituent une alternative prometteuse pour le piégeage d'I₂ jusqu'à des températures de l'ordre de 75°C, et même en présence d'une quantité équimolaire de la vapeur d'eau (cas de HKUST-1 (Cu)). Cependant, la présence de ligands et de groupements fonctionnels organiques au sein de ces adsorbants pourrait induire une altération des performances dans des conditions plus sévères (haute température, présence de rayonnements ionisants). De plus, l'effet des NO_x sur le comportement de ces matériaux reste inconnu.

II.4 Récapitulatif sur les adsorbants poreux

Le Tableau 11 dresse un bilan comparatif (avantages/inconvénients) des principaux adsorbants abordés dans ce chapitre.

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Charbon actif	Bonnes performances à des températures proches de l'ambiante (DF = 10 ⁴ pour H.R.<40%) Faible coût Stabilité aux bases et acides	Dégradation des performances en présence de vapeur d'eau (H.R >40%) et à haute température (T>80°C) Altération des propriétés d'adsorption sous l'influence du vieillissement Température d'inflammation relativement faible surtout en présence des NO _x Sites de piégeage pas bien définis et caractère hétérogène des pores
Zéolithes à l'argent	Très bonnes performances de piégeage (DF : 10 ³ -10 ⁴) jusqu'à 150°C Piégeage par précipitation : stabilité de piégeage Résistance aux atmosphères oxydantes et ionisantes Propriétés structurales et chimiques ajustables	Altération des performances en présence des composés chlorés Effet des NO _x peu connu Coût élevé

Ag/S, Ag/A	Bonnes performances de piégeage ($>10^2$) jusqu'à 150°C Amélioration des performances en présence de NO ₂ (1-10%) 3 à 10 fois moins chers que les zéolithes à l'argent	Chute des performances en présence d'un large excès de contaminants organiques Altération des performances à fortes humidités (Ag-S ne peut pas être utilisé à H.R > 70%)
Résine macro-réticulées	Capacité d'adsorption d'I ₂ très élevée (jusqu'à 1 g/g) Stables sous irradiation et en présence de gaz acides	Dégradation des performances d'adsorption pour T > 50°C
MOF	Capacité d'adsorption d'I ₂ très élevée (1.25-1.75 g/g) à 75°C Grande sélectivité vis-à-vis d'I ₂ même en présence de la vapeur d'eau Piégeage possible par chimisorption (cas de ZIF-8, stabilité thermique de piégeage jusqu'à 300°C) sinon plutôt par physisorption Large gamme de MOF avec des tailles de pores et topologies variées (ajustables en fonction de l'application)	Pas d'information disponible pour CH ₃ I Possibilité de dégradation des propriétés d'adsorption à hautes températures et en présence de rayonnements ionisants

Tableau 11 : Tableau comparatif des performances d'adsorption des différents adsorbants poreux vis-à-vis des espèces iodées.

Conclusions/Justification du travail réalisé

Le piégeage efficace et irréversible des composés iodés volatils constitue un enjeu crucial pour la sûreté nucléaire en particulier pour améliorer son acceptabilité auprès du grand public.

Les zéolithes (et matériaux apparentés) constituent, avec les matériaux carbonés, une des deux grandes familles de matériaux poreux utilisés actuellement dans l'industrie nucléaire pour piéger les composés iodés volatils. Les matériaux carbonés sont réputés pour leurs surfaces spécifiques souvent très élevées et une grande affinité pour l'iode. Cependant, ils présentent également certains inconvénients majeurs pour l'application nucléaire. On peut citer notamment une stabilité de piégeage relativement faible et une sensibilité dans des conditions oxydantes (radicaux oxygénés, oxydes d'azote, air, acide nitrique, ozone...). En raison de leur résistance aux atmosphères oxydantes et ionisantes, des matériaux inorganiques tels que les zéolithes peuvent donc être préférés dans ce contexte.

Ainsi, depuis les années 70, de nombreuses études ont montré que les zéolithes, notamment celles à l'argent, constituent des candidats prometteurs pour assurer la rétention et l'immobilisation des principaux produits de fission iodés (I₂, CH₃I), notamment sous forme de phases précipitées AgI, et dans des conditions proches de celles d'un accident grave. Cependant, certains verrous scientifiques et technologiques subsistent :

- malgré l'existence d'une large variété de structures zéolithiques, seuls deux types structuraux principaux (faujasite et mordenite) ont fait l'objet d'études détaillées ; il

serait donc intéressant de compléter ces études en effectuant une étude paramétrique portant sur l'influence des facteurs structuraux, texturales et chimiques des zéolithes sur le piégeage de l'iode ;

- les mécanismes exacts de piégeage mis en jeu pour I_2 et CH_3I ne sont pas encore connus avec précision, notamment les effets relatifs à l'état (spéciation, dispersion) de l'argent et sa teneur massique, la nature et l'impact de sous-produits générés lors du piégeage et l'influence des inhibiteurs potentiels (NO_x , CO_x , H_2O , halogènes...) présents dans des conditions d'accident grave non plus. L'effet de l'irradiation sur la structure de zéolithe n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Au regard de ces aspects, l'extrapolation aux conditions accidentelles reste délicate ;
- d'autres types d'adsorbants poreux (MOF, silices mésoporeuses) n'ont pas fait l'objet d'études poussées.

La présente étude vise donc à progresser sur ces aspects. Une étude systématique sur les zéolithes à l'argent sera réalisée afin de relier les propriétés structurales, texturales et chimiques (caractérisation, chap. 3) aux performances de piégeage de CH_3I (chap. 4) et I_2 (chap. 5).

Une attention particulière sera donnée aux mécanismes de piégeage en combinant une approche expérimentale utilisant des techniques *in situ* et une approche théorique (DFT).

Finalement, une ouverture vers l'étude de nouveaux adsorbants (MOF et silices mésoporeuses) sera réalisée.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.areva.com/FR/groupe-721/les-besoins-croissants-d-un-monde-energivore.html>
- [2] “World Energy Outlook 2008.”, *International Energy Agency*, ISBN: 978-92-64-04560-6, 2008.
- [3] Données de l’AIEA au 3 Août 2015, *Connaissances des Energies* :
<http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/parc-nucleaire-mondial-production-d-electricite>
- [4] <http://www.asn.fr/Informer/Dossiers/La-surete-des-centrales-nucleaires/Le-parc-francais-des-centrales-nucleaires>
- [5] “Production de l’énergie.”, *CLEFS CEA*, N°61, 2013.
- [6] <http://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/nucleaire/technologies-nucleaire.php4>
- [7] G. Cénérimo, “Accidents graves des réacteurs à eau de production d’électricité.”, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, *Rapport IRSN-2008/98-FR*, 2008.
- [8] T. Albiol, L. Herranz, E. Riera, S. Guieu, T. Lind, S. Morandi, P. Rantanen, N. Losch, G. Fingueneisel, *Passam First Workshop*, Madrid, Spain, 2014.
- [9] “R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée : Bilan et perspectives.”, IRSN & CEA, *Rapport IRSN-2006/73 Rev 1, Rapport CEA-2006/474 Rev 1*, 2006.
- [10] C. Mun, “Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l’enceinte de confinement d’un réacteur nucléaire, en cas d’accident grave.”, Thèse, Université de Paris-XI, 2007.
- [11] “Appel à projets RSNR 2012.” *Projet Mire*, 2012.

- [12] O. Masson, A. Baeza, J. Bieringer, K. Brudecki, S. Bucci, M. Cappai, F.P. Carvalho, O. Connan, C. Cosma, A. Dalheimer, D. Didier, G. Depuydt, L.E. De Geer, A. De Vismes, L. Gini, F. Groppi, K. Gudnason, R. Gurriaran, D. Hainz, O. Halldorsson, D. Hamond, O. Hanley, K. Holey, Z. Homoki, A. Ioannidou, K. Isaeinko, M. Jankovic, C. Katzelerger, M. Kettunen, R. Kierepko, R. Kontro, P.J.M. Kwakma, M. Lecomte, L. Leon Vintro, A.P. Leppanen, B. Lind, G. Luianiene, P. McGinnity, C. McMahon, H. Mala, S. Manenti, M. Manolopoulou, A. Mattila, A. Mauring, J.W. Mietelski, B. Moller, S.P. Nielsen, J. Nikolic, R.M.W. Overwater, S.E. Palsson, C. Papastefanou, I. Penev, M.K. Pham, P.P. Povinec, H. Rameback, M.C. Reis, W. Ringer, A. Rodriguez, P. Rulik, P.R.J. Saey, V. Samsonov, C. Schlosser, G. Sgorbati, B.V. Silobritiene, C. Soderstrom, R. Sogni, L. Solier, M. Sonck, G. Steinhauser, T. Steinkopff, P. Steinmann, S. Stoulos, I. Sykora, D. Todorovic, N. Tooloutalaie, L. Tositti, J. Tschiersch, A. Ugron, E. Vagena, A. Vargas, H. Wershofen, O. Zhukova, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 7670-7677.
- [13] T. Haste, F. Payot, L. Bosland, B. Clement, N. Girault, *Fourth European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR-2010)*, Bologna, Italy, 2010.
- [14] PSI, "Réduction rapide d'espèces iodées en iodure" Brevet Européen n° 1943654, 2009.
- [15] L. Jaffe, Progress in Nuclear Energy 6 (1-3) (1980), 1-89.
- [16] S. Guieu, "Prevention of Delayed Containment Failure. The Sand-Bed Filter. Characteristics and Role in Severe Accident Management." *Workshop OECD-SAMI*, Paul Sheerer Institute, Suisse, 2001.
- [17] L.E. Herranz, T. Lind, K. Dieschbourg, E. Riera, S. Morandi, P. Rantanen, M. Chebbi, N. Losch, State Of "The Art Report : Technical Bases for Experimentation on Source Term Mitigation Systems.", *Passam-Theor-T04 [D2.1]*, 2013.
- [18] R.T. Jubin, "Airborne Waste Management Technology Applicable for Use in Reprocessing and Plants for Control of Iodine and Other Off-Gas Constituents.", Oak Ridge National Laboratory, report ORNL/TM-10477, 1988.
- [19] Moulin, C. Gerente, M. Chebbi, B. Azambre, C. Volklinger, L. Cantrel, "*Rapport bibliographique sur le piégeage des iodes volatiles par des matériaux adsorbants dans le cadre du projet MIRE*", Rapport PSN-RES/SAG/2016-00028.
- [20] P. Decourcière, "Evolution de la filtration des iodes dans les centrales nucléaires." *Seminar on iodine removal from gaseous effluents in the nuclear industry*, 21-24 September, Mol(Belgium), volume II, 347-38, 1981.
- [21] J. Caron, J. Vandermeersch, A. Charamathieu, M.F. Thal, Proc. of the Congres International sur les Produits de Fission, Actes, Société française de radioprotection, Fontenay-aux-Roses, France, 1970, pp. 285-300.
- [22] J.P. Goumondy, P. Miquel, E. Zellner, Removal Processes of Iodine in Reprocessing Plants, CONF-810964-2, CEA Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Fontenay-aux-Roses, France, 1981.
- [23] R.A. Brown, J.D. Christian, T.R. Thomas, Airborne Radionuclide Waste management Reference Document, ENICO-1133, Exxon Nuclear Idaho Co., Inc., Idaho Falls, ID, 1983.
- [24] H.A.C. McKay, P. Miquel, I.F. White, in: W. Hebel, G. Cottone (Eds.), Proc. of the Radioact. Waste Manag., 7, Harwood Academic Publishers, 1982, pp. 5-172.
- [25] F.J. Herrmann, B. Herrmann, V. Hoeflich, C.H. Beyer, J. Furrer, "Removal Efficiency of Silver Impregnated Filter Materials and Performance of Iodine Filters in of the Off-Gases of the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK. ", *Proceedings of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference*, Portland, Oregon (USA), July 15-18, 1996.
- [26] L. Wu, J.A. Sawada, D.B. Kuznicki, T. Kuznicki, S.M. Kuznicki, J. Radioanal. Nucl. Chem, 302 (2014) 527-532.
- [27] J.G. Moore, W.B. Howerton, "LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report for July 1970.", Oak Ridge National Laboratory, No. 17, ORNL/TM-3095, 1970.
- [28] J.G. Moore, W.B. Howerton, "LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report for April 1971. ", Oak Ridge National Laboratory, No. 26, ORNL/TM-3412, 1971.
- [29] N. Mnasri, C. Charnay, L. Ménoval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 305-313.
- [30] D.F. Sava, M.A. Rodriguez, K.W. Chapman, P.J. Chupas, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, T.M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 133(32) (2011) 12398-12401.
- [31] D.F. Sava, K.W. Chapman, M.A. Rodriguez, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, H.Y. Zhao, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, Chem. Mater., 25 (13) (2013) 2591-2596.

- [32] J.T. Hughes, D.F. Sava, T.M. Nenoff, A. Navrotsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(44) (2013) 16256-16259.
- [33] C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnot, T. Loiseau, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10320-10322.
- [34] R.E. Adams, "Removal of iodine from gas streams.", *Proceedings of the 7th EAC Air Cleaning Conference*, Brookhaven National Laboratory, New York (USA), October 10/12, 1961.
- [35] R.T. Jubin, "A literature survey of methods to remove iodine from off-gas streams using solid sorbents.", Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-6607, 1979.
- [36] W.P. Freeman, T.G. Mohacsi, J.L. Kovach, "Evaluation of quaternary ammonium halides for removal of methyl iodide from flowing air stream.", *Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference*, Baltimore, Maryland (USA), August 12/16, 1984.
- [37] J.G. Wihlelm, "Iodine filters in nuclear power stations.", *report KFK 2449*, Karlsruhe, Germany, 1977.
- [38] G.I. Park, I.T. Kim, J.K. Lee, S.K. Ryu., J.H. Kim, *Carbon Science*, 2 (2001) 9-14.
- [39] Y.S. Kim, "A study on adsorption characteristics and deterioration patterns of an impregnated active carbon under a simulated service condition of the filtering system at a nuclear power plant." *Proceedings of the 20th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference*, Boston, Massachusetts (USA), August 22-25, 1988.
- [40] B.S. Choi, G.I. Park, "A Study on the Removal of Radioiodine on Silver-Exchanged Adsorbents." *Proceedings of the KNS Autumn Meeting*, 311-316, 1997.
- [41] S.W. Park, H. Moon, *Sep. Technol.*, 3 (1993), 133-142.
- [42] H. Deuber, "Influence of aging on the retention of elemental radioiodine by deep bed carbon filters under accident conditions." *Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management And Air Cleaning Conference*, Baltimore, Maryland (USA), August 12-16, 1984.
- [43] H. Deuber, K. Gerlach V. Giraud, R. Kaempffer, "Investigations on the aging of various activated carbons in the exhaust air of a PWR over an extended period of time." *Proceedings of the 19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference*, Seattle, Washington (USA), August 18-21, 1986.
- [44] L. Qi-Dong, H. Sui-Yuang, "A study of adsorption properties of impregnated charcoal for airborne iodine and methyl iodide." *Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management And Air Cleaning Conference*, Baltimore, Maryland (USA), August 12-16, 1984.
- [45] D.R. Haefner, T.J. Tranter, "Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey." Idaho National Laboratory Idaho Falls, *INL/EXT-07-12299*, 2007.
- [46] Arthur, W. Chester, Eric, G. Derouane, "Zeolite Characterization and Catalysis." *Springer*, 2001.
- [47] W. Lowenstein, "The distribution of alumina in the tetrahedral silicates and aluminates." *Am. Mineral*, 39, 92, 1954.
- [48] M. Guisnet, F. Ribeiro, "Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse." *EDP Sciences*, 2006.
- [49] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types, Sixth Revised Edition." *Elsevier Sciences*, 2007.
- [50] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature*, 272 (1978) 437-438.
- [51] W.M Meier, *Z. Kristallogr.*, 115 (1961) 439-450.
- [52] W.H. Baur, *Am. Mineral.*, 49 (1964) 697-704.
- [53] A-F. Cosserson, "Evaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biocarburants." Thèse, Université de Haute-Alsace, 2012.
- [54] N.Y. Chen, J. Mazuik, A.B Schwartz, P.B. Weisz, *Oil and Gas J.*, 66 (1968) 154.
- [55] M.O. Daramola, A.J. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, S. Miachon, J.-A. Dalmon, L. Lorenzen, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 815-837.
- [56] R.P. Townsend, E.N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 137 (2001) 467-524.
- [57] M.R. Guisnet, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 392-398.
- [58] K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, M. Niwa, *J. Catal.* 250 (2007) 151-161.
- [59] P. Khun, "Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèse vertes." Thèse, Université de Strasbourg, 2011.
- [60] O. Marie, N. Malicki, C. Pommier, P. Massiani, A. Vos, R. Schoonheydt, P. Geerlings, C. Henriques, F. Thibault-Starzyk. *Chem. Commun.*, 8 (2005) 1049-1051.

- [61] A. Basch, M. Hartl, P. Behrens, Microporous Mesoporous. Mat., 99 (2007) 244-250.
- [62] W.J. Maeck, D.T. Pence and J.H. Keller, "A Highly Efficient Inorganic Adsorber for Airborne Iodine Species (Silver Zeolites Development Studies)." *Idaho Nuclear Corporation IN-1224*, 1969.
- [63] D.T. Pence, and W.J. Maeck, "Silver Zeolite: Iodine Adsorption Studies." *Idaho Nuclear Corporation*, IN-1363, 1969.
- [64] D.T. Pence, F.A. Duce, and W.J. Maeck, "Developments in the Removal of Airborne Iodine Species with Metal Substituted Zeolites", *Proceedings of the 12th AEC Air Cleaning Conference*, Tennessee (USA), August 28-31, 1972.
- [65] B.A. Staples, L.P. Murphy, T.R. Thomas, "Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolites", *Proceedings of the 14th ERDA Air Cleaning Conference 1*, 363-380, 1976.
- [66] T.R. Thomas, B.A. Staples, L.P. Murphy and J.T. Nichols, "Airborne elemental iodine loading capacities of metal exchanged zeolites and a method for recycling silver zeolites", *Idaho National Engineering Laboratory*, ICP-1119 (July 1977).
- [67] E.R. Vance, D.K. Agrawal, *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 1889-1894.
- [68] J. Izumi, I. Yanagisawa, K. Katsurai, N. Oka, N. Tomonaga, H. Tsutaya, H. Kitao, A. Neyama, *Proceeding Waste management 2000 in Tucson (CD-ROM)*, 2000.
- [69] N. Soelberg, T. Watson, "Iodine Sorbent Performance FY 2012 Deep Bed Tests." *Idaho National Laboratory*, INL/EXT-12-27075, 2012.
- [70] R.T. Jubin, D.W. Ramey, B.B. Spencer, K.K. Anderson, S.M. Robinson, "Impact of Pretreatment and Aging on Iodine Capture Performance of Silver-Exchanged Mordenite-12314", *WM2012 Conference*, Phoenix, Arizona (USA), February 26-March 1, 2012.
- [71] S.H. Bruffey, R.T. Jubin, K. K. Anderson, J.F. Walker, "Aging of Iodine-Loaded Silver Mordenite in NO₂." *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/LTR-2014/153, 2014.
- [72] D.T. Pence, F.A. Duce, W.J. Maeck, "A Study of The Adsorption properties of metal zeolites for airborne iodine species", *Proceeding of the 11th DOE/NRC Nuclear Air cleaning and Treatment Conference*, Richland, Washington (USA), 31 August-3 September, 1970.
- [73] A.D. Belapurkar, K.A. Rao, N.M. Gupta, R.M. Iyer, *Surf. Techn.* 21 (1984) 263-272.
- [74] B.S. Choi, G.I. Park, J.H. Kim, J.W. Lee, S.K. Ryu, *Adsorption* 7 (2001) 91-103.
- [75] B.S. Choi, G.I. Park, J.W. Lee, H.Y. Yang, S.K. Ryu, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256 (2003) 19-26.
- [76] D.R. Haefner, T.L. Watson, "Summary of FY 2010 Iodine Capture Studies at the INL." *Idaho National Laboratory*, INL/EXT-10-19657, 2010.
- [77] R.T. Jubin, S.H. Bruffey, "Complete Phase I Tests As Described in the Multi-lab Test Plan for the Evaluation of CH₃I Adsorption on AgZ." *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/LTR-2014/482, 2014.
- [78] K.C. Patil, C. N. Rao, J. W. Lacksonen, and C. E. Dryden, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 407-412.
- [79] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734-740.
- [80] A.G. Evans, "Radiation-induced iodine migration in silver zeolites beds", *Proceeding of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, Boston, Massachusetts (USA), August 7-10, 1978.
- [81] Q. Cheng, W. Yang, Z. Li, Q. Zhu, T. Chu, D. He, C. Fang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 1883-1889.
- [82] M. Guisnet, "Catalyse acido-basique." *Article Techniques de l'ingénieur* ", j1210, 2005.
- [83] L.L. Burger, R.D. Scheele, K.D. Wiemers, "Selection of a Form for Fixation of Iodine-129." *Pacific Northwest Laboratory*, PNL-4045, 1981.
- [84] L.B. Pankratz, "Thermodynamic properties of elements and oxides." *U.S. department of the Interior, Bureau of Mines*, 1982.
- [85] L.B. Pankratz, "Thermodynamic properties of elements and oxides." *U.S. department of the Interior, Bureau of Mines*, 1984.

- [86] H.S. Sherry, "Ion exchange.", University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, U.S.A., *Handbook of Zeolite Science and Technology, Chapter 21* .
- [87] L.P. Murphy, B. A. Staples, T. R. Thomas, "The Development of Ag⁺Z for Bulk 129I Removal from Nuclear Fuel Reprocessing Plants and PbX for 129I Storage." *Idaho National laboratory, ICP-1135*, 1977.
- [88] L.E. Herranz, T. Lind (PSI), K. Dieschbourg E. Riera, S. Morandi, P. Rantanen, M. Chebbi (UniLor), N. Losch, "Technical Bases for Experimentation on Source Term Mitigation: The EU-PASSAM Project." *The 10th International Topical Meeting on Nuclear Thermal-Hydraulics, Operation and Safety (NUTHOS-10)*, Okinawa, Japan, December 14-18, 2014.
- [89] L. Bosland, F. Funke, N. Girault, G. Langrock, *Nucl. Eng. Des.* 238 (2008) 3542–3550.
- [90] J.J. Foit, *Nucl. Eng. Des.* 170 (1997) 73-79.
- [91] A. Auvinen, R. Zilliacus, J. Jokiniemi, *Nucl. Tech.* 149 (2005) 232–241.
- [92] R.D. Scheele, L.L. Burger, C.L. Matsuzaki, "Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite." *Pacific Northwest Laboratory Operated for the U.S. Department of Energy by Battelle Memorial Institute*, PNL-4489, 1983.
- [93] R.T. Jubin, "Organic Iodine Removal from Simulated Dissolver Off-Gas Streams Using Silver-Exchanged Mordenite", *Proceedings of the 16th Air Cleaning Conference*, San Diego, California (USA), October 20-23, 1980.
- [94] R.T. Jubin, "Organic Iodine Removal from Simulated Dissolver Off-Gas Systems Using Partially Exchanged Silver Mordenite", *Proceedings of the 17th Air Cleaning Conference*, Denver, Colorado (USA), August 2-5, 1982.
- [95] R. T. Jubin, "The mass transfer dynamics of gaseous methyl-iodide adsorption by silver-exchanged sodium mordenite", *OAK Ridge National Laboratory*, ORNL-6853, 1994.
- [96] D.W. Holladay, "A literature Survey: Methods for the Removal of Iodine Species from Off-Gases and Liquid Waste Streams of Nuclear Power and Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Emphasis on Solid Sorbents." *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/TM-6350, 1979.
- [97] J.G. Jolley, H.G. Tompkins, *Journal of materials science* 19 (1984) 2870-2874.
- [98] C.A. Burchsted, J.E. Kahn, A.B. Fuller, "Nuclear Air cleaning Handbook." *Oak Ridge National Laboratory*, 1976.
- [99] R.D. Ackley, and Z. Combs, "Applicability of Inorganic Sorbents for Trapping Radioiodine from LMFBR Fuel Reprocessing Off-Gas." *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/TM-4227, 1973.
- [100] L.L. Burger, R.D. Scheele, "HWVP Iodine Trap Evaluation." *Pacific Northwest Laboratory*, PNNL-14860, 2004.
- [101] K.W. Chapman, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8897-8899.
- [102] T.M. Nenoff, M. Rodriguez, N. Soelberg, K. W. Chapman, *Microporous Mesoporous Mat.* 200 (2014) 297-303.
- [103] J.G. Wilhelm, J. Furrer, "Inorganic Adsorber Materials for Off-Gas Cleaning in Fuel Reprocessing.", *Proceedings of the 12th AEC Air Cleaning Conference*, Tennessee (USA), August 28-31, 1972.
- [104] T. Fukasawa, K. Funabashi, Y. Kondo, "Influences of impurities on iodine removal efficiency.", *Proceedings of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference and Air Treatment*, Portland (Oregon), July 15–18, 1996.
- [105] IAEA report, "Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129." International Atomic Energy Agency, *Technical Reports Series No. 276* , Vienna, 1987.
- [106] J.G. Wilhelm, J. Furrer, "Head-end iodine removal from a reprocessing plant with a solid sorbent.", *Proceedings of the ERDA 14th Air Cleaning Conference*, CONF720823, Springfield (USA), August 28-31, 1977.
- [107] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/393/14/Partie-theorique-Chapitre3.pdf>
- [108] R.T. Jubin, "The Mass Transfer Dynamics of Gaseous Methyl-Iodide Adsorption by Silver-Exchanged Mordenite." Thèse, University of Tennessee, 1994.
- [109] Y. Wang, H. Gao, C.J. Brinker, Y. Xiong, K. Holt, A. Miller, P. Pohl, N. Ockwig, M.A. Rodriguez, D.N. Bencoe, H. Tellez, J.N. Kruichak, R. Turnham, A.W. Murphy, "Development of a New Generation of Waste Form

for Entrapment and Immobilization of Highly Volatile and Soluble Radionuclides.”, *SANDIA Reports*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1–56, 2010.

[110] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am.Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.

[111] J. Wang, H. Ge, W. Bao, *Mater. Letters* 145 (2015) 312-315.

[112] T. Benamor, "Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. ", Thèse, Université de Haute Alsace, 2011.

[113] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu ; D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

[114] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 111(15) (1989) 5962-5964.

[115] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* 37(1) (2008) 191-214.

[116] B.F. Abrahams, M. Moylan, S.D. Orchard, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42(16) (2003) 1848-1851.

[117] S. Kobinata, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3905-3909.

CHAPITRE II : PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodologies de travail utilisées pour l'étude expérimentale des performances de piégeage des espèces iodées dans des conditions représentatives de celles d'un accident nucléaire majeur.

Tout d'abord, une attention particulière sera consacrée à la présentation des adsorbants poreux utilisés (zéolithes, silices mésoporeuses, MOF) et les différentes modifications chimiques opérées pour améliorer leurs performances (incorporation des cations, fonctionnalisation...). Dans un second temps, les techniques physico-chimiques employées pour la caractérisation des adsorbants avant et après les tests de rétention de l'iode seront décrites. Ensuite, les dispositifs expérimentaux ainsi que les conditions opératoires pour évaluer les performances de piégeage de CH_3I de I_2 (quantité adsorbée, stabilité thermique) seront détaillés. En particulier, nous insisterons sur les méthodologies mises en place pour exploiter les courbes de percée d'une part et pour différencier les différentes formes piégées d'autre part. Finalement, la description des montages utilisés lors des tests supplémentaires réalisés en collaboration avec l'IRSN sera effectuée.

I. Préparation des adsorbants zéolithiques

1.1 Zéolithes commerciales

Les zéolithes parentes sont des zéolithes commerciales provenant de Zeolyst et de Sigma-Aldrich. Les structures étudiées (Faujasite X et Y, Mordenite, Beta, MFI et Ferrierite) sont disponibles commercialement soit sous forme protonnée, sodium ou ammonium. Les différentes structures testées ainsi que leurs propriétés structurales et chimiques sont répertoriées dans le tableau 1. La désignation de chaque zéolithe est également mentionnée. Cette désignation a été établie par l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) [122] et est basée sur un code trois lettres. Une telle nomenclature est propre à chaque structure (direction des canaux, nombre d'atomes T, dimensionnalité...), et diffère souvent de la désignation commerciale/usuelle du produit. La description structurale des zéolithes de type FAU, MOR et MFI a déjà été détaillée dans le chapitre I (Cf. section II.2.2.2). La description des autres types structuraux (*BEA et FER) sera donnée en annexe II.1.

Désignation commerciale	Code produit	Provenance	Code structure IZA (dimensionnalité)	M*	%Na (%)	Si/Al	Taille des pores (Å)/ (Nb de Tétraèdres)
NH ₄ /Y (2.5)	CBV300	Zeolyst	FAU (3D)	NH ₄ ⁺	2.08	2.5	7.4 × 7.4 / (12)
H/Y (40)	CBV780	Zeolyst		H ⁺	0.02	40	
Na/X (13X) (1.2)	20305	Sigma-Aldrich		Na ⁺	10	1.2	
NH ₄ /BETA (12.5)	CP814E*	Zeolyst	*BEA (3D)	NH ₄ ⁺	0.04	12.5	5.6 × 5.6 / (12) 6.6 × 6.7 / (12)
NH ₄ /MOR (10)	CBV21A	Zeolyst	MOR (1D)	NH ₄ ⁺	0.06	10	6.5 × 7.0 / (12) 2.6 × 5.7 / (8)
NH ₄ /MFI (11.5)	CBV2314	Zeolyst	MFI (3D)	NH ₄ ⁺	0.04	11.5	5.3 × 5.6 / (10) 5.1 × 5.5 / (10)
NH ₄ /FER (20)	CP914C	Zeolyst	FER (2D)	NH ₄ ⁺	0.04	10	3.5 × 4.8 / (8) 4.2 × 5.4 / (10)

*M : cation compensateur de charge présent initialement dans la zéolithe.

Tableau 12 : Récapitulatif des caractéristiques des zéolithes parentes.

1.2 Zéolithes modifiées

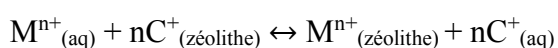
Afin d'améliorer leur affinité vis-à-vis les composés iodés, les zéolithes parentes ont été modifiées par insertion d'espèces métalliques. Une attention particulière a été accordée à l'argent en raison de sa grande affinité pour l'iode (Cf. Chapitre I), la stabilité thermique élevée du précipité AgI et son caractère insoluble ($pK_{ps} = 16.08$ [123]). Le comportement d'autres cations tels que Cu²⁺ et Pb²⁺ a été également étudié pour certaines structures (Y, ZSM-5).

Dans le cas de l'argent, toutes les préparations ont été réalisées à l'obscurité afin d'éviter les phénomènes de photo-réduction. Toutes les zéolithes modifiées avec l'argent sont également stockées à l'abri de lumière.

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour modifier les zéolithes (échange cationique/imprégnation à humidité naissante). Notre objectif ici était d'étudier l'effet de la méthode de préparation sur la spéciation de l'argent ainsi que sur les propriétés de rétention vis-à-vis des composés iodés.

1.2.1. Echange cationique

C'est la méthode de référence à utiliser pour les zéolithes possédant une capacité importante d'échange, c'est-à-dire des zéolithes ayant des rapports Si/Al faibles (<15). Cette technique consiste à échanger le cation compensateur de charge (Na⁺, H⁺, NH₄⁺) par le cation désiré, tout en maintenant l'électroneutralité du réseau:



avec $C^+ = NH_4^+, H^+$ ou Na^+ ; $M^{n+} = Ag^+, Cu^{2+}$ ou Pb^{2+} .

Cette technique permet d'avoir en théorie une dispersion atomique des cations métalliques au sein de la structure zéolithique, conférant aux zéolithes une réactivité particulière par rapport aux oxydes [124].

Les réactions d'échange ont été ainsi réalisées selon le protocole suivant : une solution de sel métallique dont la concentration est déterminée au préalable, est mise en contact avec 2-5 g de zéolithe commerciale à 25°C. Une agitation est maintenue pendant 24 heures. La zéolithe échangée est alors récupérée par filtration sous vide après lavage à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 80°C toute une nuit. Cette procédure d'échange peut être répétée 2 ou 3 fois dans le but d'atteindre des teneurs plus élevées en cation métallique. Ceci a permis par la suite d'étudier l'effet des échanges successifs sur la spéciation du cation au sein de la zéolithe ainsi que sur les performances de piégeage des espèces iodées. Lors des manipulations, le pH a été maintenu autour de 5 afin d'éviter d'endommager la structure par désalumination.

Le Tableau 13 résume les conditions employées pour l'insertion de ces différents cations :

Cation	Nature de précurseur	[Précurseur] (mol/L)*	V _{précurseur} /m _{zéolithe} (mL/g)	Durée (h)	T (°C)	pH
Ag ⁺	AgNO ₃	0.01	100	24	T.A	~5
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	0.02	100	24	T.A	~5
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0.005	100	24	T.A	~5

* La concentration du précurseur était choisie de manière à avoir 10% massique au maximum en cation lors d'un seul échange.

Tableau 13 : Conditions opératoires employées pour réaliser les différents échanges cationiques.

I.2.2. Imprégnation à humidité naissante

Cette technique consiste à saturer les pores du matériau avec un volume de solution (égal au volume poreux, déterminé préalablement) dont la concentration en sel métallique a été ajustée sur mesure en fonction de la teneur en métal désirée. Une fois mouillées par la solution de sel métallique, les zéolithes sont séchées à 80°C toute une nuit.

Cette méthode très répandue pour la préparation de catalyseurs supportés est utilisée en général pour des matériaux ne possédant pas de sites d'échange tels que les oxydes (silices, alumines) ou encore les zéolithes ayant des rapports Si/Al très élevés [124].

Dans le cadre de notre étude, cette méthode a été réalisée pour imprégner 23% d'argent en masse à partir d'une solution de nitrate d'argent sur les zéolithes NH₄-Y (2.5) (V poreux = 980

$\mu\text{l/g}$; $[\text{AgNO}_3] = 370 \text{ g/L}$) et H-Y ($40 \text{ (V poreux)} = 1080 \mu\text{l/g}$; $[\text{AgNO}_3] = 340 \text{ g/L}$). L'objectif étant d'étudier l'influence de la méthode de préparation et du rapport Si/Al sur la spéciation de l'argent ainsi que sur les propriétés d'adsorption vis-à-vis les composés iodés.

1.3 Traitement avant test

Avant d'être caractérisées et testées, ces différentes zéolithes (mères et modifiées) ont subi un traitement de calcination sous air comme décrit ci-dessous :

Chauffage jusqu'à 200°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$;

Palier à 200°C pendant 1h ;

De 200°C à 500°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$;

Palier à 500°C pendant 2h ;

De 500°C à la température ambiante pour le refroidissement.

Ce programme de calcination permet en principe d'éliminer l'eau d'hydratation sans endommager la structure de la zéolithe par désalumination. Un tel traitement a été également effectué dans le but d'avoir la forme protonnée pour les zéolithes disponibles sous forme ammonium [125] (Cf. Figure 28)

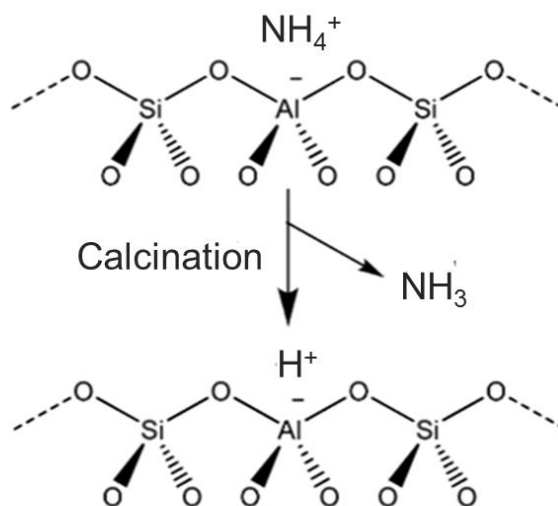


Figure 28 : Représentation schématique de la transformation des sites ammonium en sites protoniques après le traitement thermique [125].

Le comportement des différentes zéolithes obtenues a été également comparé à une zéolithe commerciale de type faujasite 13X fournie par Sigma-Aldrich et dont la teneur en argent est de 35% en masse ($382280, \text{Ag}_{84}\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].x\text{H}_2\text{O}$).

Les caractéristiques structurales, texturales et chimiques des différents matériaux zéolithiques testés seront présentées dans le chapitre III.

II. Préparation d'autres adsorbants poreux

II.1 Silices mésoporeuses

Le type structural SBA-15 a été choisi en raison de sa relative robustesse et sa stabilité hydrothermale [126,127].

II.1.1. Synthèse de la silice SBA-15 parente

La synthèse de SBA-15 est gouvernée par le mécanisme d'auto-assemblage coopératif dit encore CTM (Cooperative Templating Mechanism) [128] comme décrit dans le chapitre I.

Le mode opératoire choisi est similaire à celui proposé par Zhao et *al.* [126] : 6.71 g de P123 (copolymère à blocs amphiphiles de masse moléculaire moyenne égale à 5800 Da, Aldrich) sont dissouts sous agitation à 35°C dans un bécher contenant 121.87 g d'eau distillée ainsi que 3.72 g d'une solution d'acide chlorhydrique à 37% en masse. A la dissolution totale de l'agent tensioactif, 14.45 g de TEOS (tétraéthoxysilane) sont ajoutés en une fois sous agitation vigoureuse pendant 24 heures. Cette période correspond à la formation de la mésophase (structure hybride organique-inorganique 2D hexagonale). Un traitement hydrothermal de 24 heures est ensuite réalisé en coupant l'agitation du mélange et en chauffant à 80°C afin de consolider la mésophase. Le solide blanc obtenu est ensuite filtré à chaud sans le laver, séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures puis calciné dans un four à moufle à 550°C (rampe de 5°C/min, palier de 6 heures). Ce traitement thermique post-synthèse permet d'éliminer les chaînes carbonées de l'agent tensioactif et ainsi libérer les pores du SBA-15.

II.1.2. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse SBA-15 avec l'APTMS

Après vérification des caractéristiques poreuses et structurales du matériau, la silice SBA-15 a été fonctionnalisée par greffage avec de l'APTMS (3-Aminopropyltriméthoxysilane) afin d'améliorer directement l'affinité de la silice vis-à-vis des composés iodés.

Cette silice fonctionnalisée a été préparée selon le protocole proposé par Hiyoshi et *al.* [129] : 1 g de SBA-15 préalablement calcinée et séchée est mise en contact d'une solution d'APTMS ((3-aminopropyl) triméthoxysilane; V=50 mL ; 17% vol). Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 24 heures tout en maintenant une agitation vigoureuse. Le produit final est ensuite filtré, lavé avec 200 mL de toluène puis séché toute la nuit à 60°C.

II.1.3. Imprégnation à l'argent

Les imprégnations à l'argent ont été réalisées selon le mode opératoire décrit précédemment pour les zéolithes (Cf. Partie I.2.2). Les opérations ont été effectuées à l'abri de la lumière de façon à obtenir différents pourcentages massiques en argent (10%, 20% et 40%). Les solutions de nitrate d'argent utilisées (V=10 mL) avaient des concentrations égales à 56.2, 112.7 et 225.1 g/L respectivement.

Après avoir effectué ces trois imprégnations, les adsorbants Ag-SBA-15 (10, 20 et 40 wt%) ont été séchés et calcinés dans un four à moufle selon le même programme de traitement thermique adopté pour les zéolithes (Cf. Partie I.3). Après calcination, la couleur de ces adsorbants vire au brun (Cf. Figure 29).



Figure 29 : Changement de couleur après imprégnation et calcination : SBA-15 parente (à gauche) ; Ag-SBA-15(10%), Ag-SBA-15(20%) et Ag-SBA-15(40%) respectivement (à droite).

II.2 MOFs

La liste des MOFs synthétisés à l'UCCS de Lille (Christophe Volkringer, Thierry Loiseau) est donnée dans le Tableau 14. Les conditions utilisées pour le prétraitement *in situ* avant les tests d'adsorption de CH₃I (Cf.IV.2) sont également décrites.

MOF	Traitement thermique
ZIF-8	150°C (12 heures) DArgon= 60 mL/min
MIL-53 (Al)	200°C (12 heures) DArgon= 60 mL/min
MIL-100 (Al)	200°C (12 heures) DArgon= 60 mL/min
MIL-120 (Al)	150°C (12 heures), DArgon= 60 mL/min
UiO-66	80°C (30 min) 120°C (2 heures) DArgon= 60 mL/min
CAU-1	200°C (5 heures) DArgon= 60 mL/min
HKUST-1	120°C (12 heures) DArgon= 60 mL/min

Tableau 14 : Liste des MOFs et consignes de prétraitement avant les tests d'adsorption de CH₃I.

III. Caractérisation physico-chimique des matériaux poreux

Dans cette partie, sont décrits les principes théoriques et les protocoles expérimentaux des différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser les adsorbants cités dans la partie précédente.

III.1. Détermination de la composition chimique des zéolithes

La plupart des compositions chimiques des zéolithes échangées à l'argent (sauf les zéolithes X), a été déterminée au service central d'analyses de CNRS (France) par ICP. L'objectif était d'obtenir des informations quantitatives sur les teneurs en argent déposées par échange ionique, le rapport Si/Al global, et éventuellement le taux d'échange à travers le rapport Ag/Al.

Une autre partie des analyses a été effectuée au LCP-A2MC à St Avold en utilisant un spectromètre d'absorption atomique (SAA) – modèle *Icetm 3300 de Thermoscientific*.

Pour les zéolithes X, les teneurs en argent et en sodium sont déterminées après avoir dissout les zéolithes dans une solution d'acide nitrique HNO₃ (1.6 mol/L). Pour cela, une masse donnée environ de 50 mg de zéolithe est mise en suspension dans une solution d'acide concentré HNO₃ (50 mL, 1.6 mol/L) pendant 24 heures. La teneur massique de la zéolithe commerciale (%Ag = 35 %) fournie par Sigma-Aldrich a été également vérifiée suivant ce même protocole, ce qui a permis de la valider. Quant aux zéolithes échangées au cuivre et plomb, les filtrats sont récupérés directement avant le lavage et dosés également par SAA. Les quantités d'ions cuivre et plomb ont été ainsi calculées grâce aux solutions initiales avant échange (Pb(NO₃)₂ et

Cu(NO₃)₂) servant de références. L'ensemble d'analyses a été effectué avec l'appareil avec une flamme de type air-acétylène (T maximale de l'ordre de 2600 K). L'ensemble des paramètres d'analyse ainsi que les équations des droites de calibrations obtenues pour chaque élément est représenté en Tableau 15.

Enfin, la présence d'autres cations en quantité résiduelle (ex : Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺...) dans certains adsorbants, a également été vérifiée au service d'analyse des roches et des minéraux de Nancy par ICP (CNRS).

Elément	λ (nm)	Mode d'analyse	Lampe utilisée et paramètres	Equations d'étalonnage
Ag	338.3	Absorption	Lampe AgCuCr 13170407, 75%, courant 10 mA	$y = 0,1318x, R^2 = 0.993$
Cu	324.8	Absorption	Lampe AgCuCr 13170407, 75%, courant 10 mA	$y = 0,00498x, R^2 = 0.997$
Pb	217.0	Absorption	Lampe Pb 14381286, 75% courant 10 mA	$y = 0,00199x, R^2 = 0.996$
Na	589.0	Emission	Sans Lampe	$y = 108,8x + 103,93, R^2 = 0.9989$

Tableau 15 : Récapitulatif des dosages SAA des éléments (Ag, Cu, Pb et Na).

III.2. Analyse structurale par DRX (Diffraction de Rayons X)

III.2.1. Matériaux zéolithiques

a) Informations attendues

Pour les matériaux zéolithiques, cette technique a été utilisée pour vérifier la structure cristalline et la pureté des zéolithes parentes. Elle permet également d'évaluer qualitativement la cristallinité des zéolithes après échange (à travers la diminution de certains pics de structure) ainsi que l'identification de l'éventuelle présence des phases métalliques avant et après test.

Détermination des paramètres de maille

Des caractéristiques complémentaires sur l'expansion ou la contraction de la charpente zéolithique après l'insertion des différents cations peuvent être également déterminées. Pour cela, une méthode normalisée ASTM D 3942-03 a été appliquée pour la détermination des paramètres maille de la faujasite (X et Y).

Détermination du nombre d'Al extra-réseau (Faujasite X et Y)

Chaque maille de zéolithe comprend un nombre défini d'atomes T (Si ou Al) situés en charpente. D'autres espèces peuvent être présentes en dehors de la charpente comme les espèces aluminiques extra-réseau (*Extra Framework Aluminium Species EFAL*). La détermination du nombre d'EFAL peut être obtenue à partir des paramètres maille calculés par DRX. En effet, les paramètres de la maille élémentaires dépendent du rapport Si/Al de la charpente. Etant donné que la liaison AlO (1.74 Å) est plus longue que la liaison SiO (1.61 Å), la taille de la maille augmente pour des teneurs croissants en Al dans la charpente [130]. Pour les zéolithes de type faujasite (maille cubique), une relation linéaire a pu être démontrée entre le paramètre de maille a_0 et le nombre d'atomes d'Al par maille N_{Al} [131] :

$$N_{Al} = 115.2 \times (a_0 - 24.191) \quad (2)$$

La valeur de 24.191 Å correspond à une zéolithe totalement silicique.

Ainsi le rapport Si/Al de charpente pour les zéolithes de type faujasite peut être déduit selon la relation :

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{réseau} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}} \quad (3)$$

Connaissant le pourcentage global du silicium et d'Aluminium (déterminés par analyse élémentaire), on peut remonter à la quantité d'aluminium extra-réseau en faisant l'hypothèse que seul l'aluminium peut être présent en dehors du réseau et que les cations insérés par échange ionique (Cf. I.2.1) sont tous situés en positions d'échange.

b) Protocole expérimental

Les différentes caractérisations ont été effectuées sur un diffractomètre *Rigaku-MiniflexII* en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0.15418$ nm, tension de 40 kV, courant de 40 mA). Le porte-échantillon est un support en verre de 2 cm de côté et possède une profondeur d'environ 1 mm. Les échantillons sont finement broyés, tassés dans la cavité et arasés circulairement avec une lame de verre pour obtenir une surface bien plane ce qui permet d'éviter toute orientation préférentielle des grains. Les différents diffractogrammes ont été par la suite enregistrés avec les paramètres suivants : un pas de 0.02° , un temps d'acquisition de 2s pour des valeurs de 2θ allant de 5 à 70° . L'identification des différentes phases a été réalisée en utilisant la base des données "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*" à l'aide du logiciel de traitement des données PDXL (*Rigaku*).



Figure 30 : Photo de l'appareil utilisé pour les analyses par DRX.

III.2.2. Silices mésoporeuses organisées (SMO)

a) Informations attendues

Dans le cas des silices mésoporeuses de type SBA-15, les parois des pores sont amorphes. Par conséquent, aucun pic de diffraction n'est observé en DRX pour des angles supérieurs à 5°. Cependant, ces matériaux se distinguent par une structure régulière et périodique à l'échelle mésoscopique, ce qui permet d'observer des pics de diffraction aux petits angles, caractéristiques de l'arrangement hexagonal des pores (Cf. Figure 31).

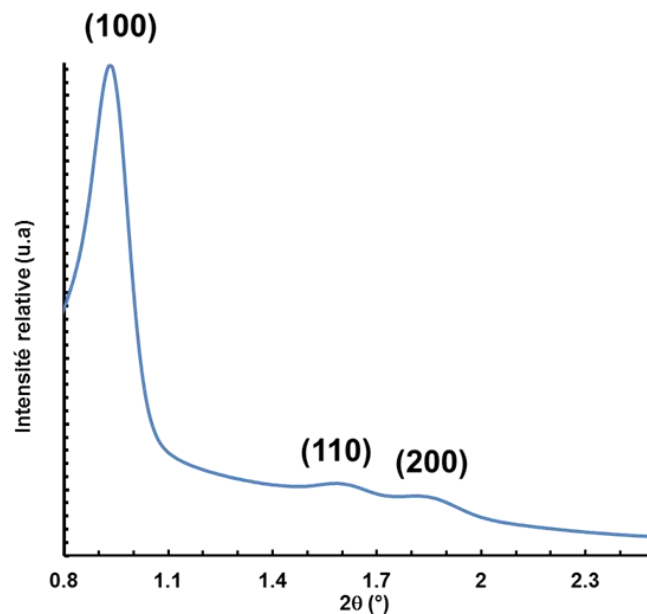


Figure 31 : Diffractogramme de rayons X pour un SMO de type SBA-15 (symétrie hexagonale P6mm).

Pour une symétrie hexagonale, la relation reliant d_{hkl} et le paramètre de maille a_0 est [132] :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (5)$$

b) Protocole expérimental

Les données DRX aux bas angles ont été collectées sur un diffractomètre de type *Bruker D8 Advance* en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ du cuivre et les paramètres suivants : valeurs de 2θ entre 0.5 et 3° , un pas de 0.01° et un temps de comptage de 15 s.

Pour la mise en évidence de la présence de particules d'argent pour les silices préparées par imprégnation à humidité naissante à AgNO_3 (cf. partie II-1-3), les diffractogrammes DRX ont été enregistrés en utilisant le même protocole que celui décrit pour les zéolithes (Cf. Partie II.4.1).

La taille moyenne des particules d'argent métallique Ag° et d'iodure d'argent AgI mis en évidence par DRX pour les différents adsorbants (zéolithes et silices mésoporeuses), a été mesurée en utilisant la loi de Debye et Scherrer [133]. Cette relation tient en compte en particulier de l'élargissement des raies dû à l'instrument :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\cos\theta \times \sqrt{L^2 - L_{\text{inst}}^2}} \quad (6)$$

Avec :

- D : diamètre moyens des cristallites (nm) ;
- K : facteur de forme variant selon la forme réelle de la cristallite (0.9 dans notre cas) ;
- λ : longueur d'onde du rayon X : 0.15418 nm ;
- θ : la moitié de la déviation de l'onde ;
- L : largeur à mi-hauteur du pic (rad) ;
- L_{inst} : largeur instrumentale (0.07° dans notre cas).

III.3. Caractérisation texturale (porosimétrie à l'azote à 77K)

a) Protocole expérimental

La porosimétrie a été déterminée par adsorption de diazote à 77K . Cette technique est basée sur l'adsorption multicouche sur une surface solide de diazote à sa température de liquéfaction.

Les isothermes d'adsorption ont été mesurées grâce à un sorptiomètre *Autosorb IQ* de la marque Quantachrome (Cf. Figure 32).

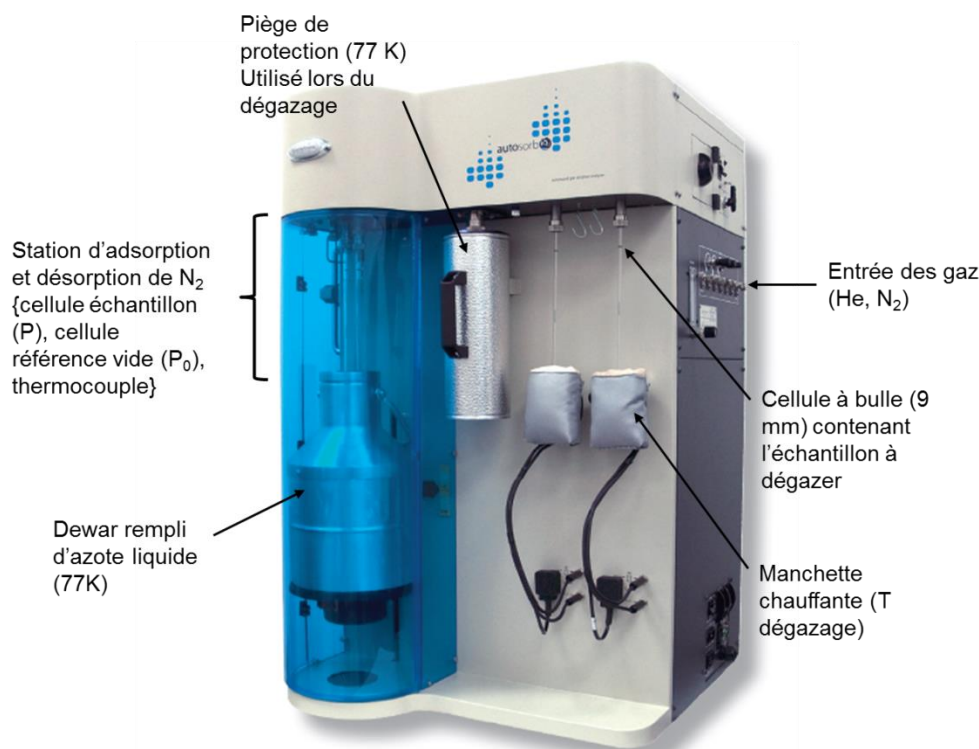


Figure 32 : Photo de l'appareil utilisé pour l'adsorption/désorption de diazote ($T=77K$) (Autosorb IQ, marque Quantachrome).

Le matériau préalablement calciné (Cf. partie I.3) est broyé finement, puis placé au fond d'une cellule de mesure (9 mm avec bulle, 74200-9L). La masse de l'échantillon doit être soigneusement choisie en fonction de la surface spécifique de l'adsorbant à analyser. En effet, la masse nécessaire pour avoir une isotherme précise est d'autant plus élevée que la surface spécifique est faible. En pratique, la masse des structures parentes (zéolithes ou SBA-15) était de l'ordre de 50 mg, alors que la masse des adsorbants modifiés était supérieure (jusqu'à 150 mg) compte tenu du blocage partiel de la porosité des matériaux après modification (échange ionique, imprégnation ou fonctionnalisation). Ensuite, un dégazage approprié du matériau est réalisé sous un vide de 780 mmHg afin d'éliminer la plupart des impuretés adsorbées (eau notamment). Pour cela, la cellule contenant l'échantillon est placée dans la station de dégazage (Cf. Figure 32). Les conditions du dégazage utilisées dépendent de la nature d'adsorbant à analyser (Cf. Tableau 16). Pour la silice fonctionnalisée à l'APTMS, la température de dégazage utilisée a été choisie à partir des données ATG de ce matériau, de telle sorte à éviter la décomposition des fonctions chimiques greffées lors du traitement thermique. La température de consigne a été réglée à l'aide d'une manchette chauffante (Cf. Figure 32) et via le logiciel de Quantachrome *AsiQwin*.

Matériau à analyser	Conditions de dégazage
Matériaux zéolithiques	80°C (5°C/min, 1 heure) ; 350°C (5°C/min, 6 heures)
SBA-15 parente, et après imprégnation à l'argent	80°C (5°C/min, 1 heure) ; 200°C (5°C/min, 4 heures)
Silices fonctionnalisées à l'APTMS	80°C (5°C/min, 1 heure) ; T : 150°C (5°C/min, 4 heures)

Tableau 16 : Conditions du dégazage en fonction de la nature d'adsorbant à analyser

Une fois le dégazage est réalisé, l'ensemble (cellule + échantillon) est refroidi à température ambiante et pesé une nouvelle fois avant de démarrer le test d'adsorption/désorption pour tenir compte des impuretés évacuées lors du prétraitement. La cellule est ensuite placée dans la station d'analyse et la température est abaissée à 77K en utilisant le diazote liquide (Cf. Figure 32). L'adsorption de diazote est réalisée par pas successifs pour des valeurs de pressions relatives P/P_0 s'étendant entre $9 \cdot 10^{-7}$ et 0.995. Alors que la désorption est étudiée pour des pressions allant de 0.995 à 0.05.

b) Exploitation d'une isotherme d'adsorption et désorption

A partir d'une isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77K, plusieurs données peuvent être extraites afin de décrire les propriétés texturales de l'adsorbant à analyser. Ces différentes données ont été calculées après exploitation des isothermes obtenues via le logiciel *AsiQwin*. Dans la suite, nous allons détailler quelques exemples d'une telle exploitation.

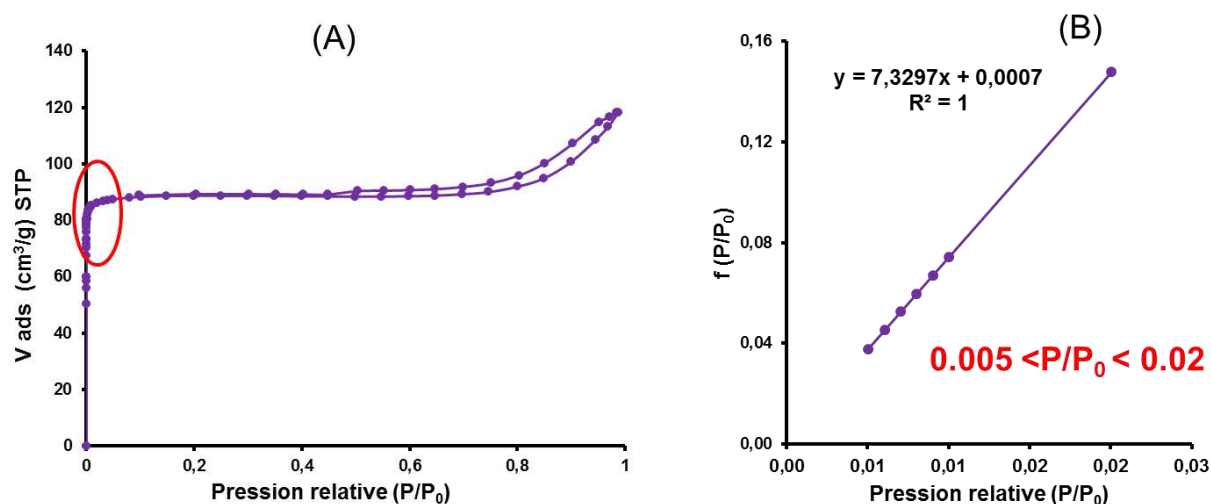


Figure 33 : (A) Exemple d'une isotherme typique de zéolithe (35Ag/13Xcomm (2,5), (B) Application de la méthode BET pour la détermination de la surface spécifique.

Détermination des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET (Brunauer, Emmer et Teller) [134] permettant de décrire les phénomènes d'adsorption multicouche. En pratique, on utilise l'expression linéarisée de la relation (7), dans le domaine de formation de la monocouche (P/P_0

entre 0.05 et 0.35) afin de remonter à la quantité de diazote nécessaire pour former une monocouche à la surface de solide :

$$\frac{P}{V[P_0-P]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \alpha \left(\frac{P}{P_0} \right) + \beta \quad (7)$$

Avec :

- P : Pression d'équilibre (Pa) ;
- P₀ : Pression de vapeur saturante (Pa) ;
- V: Volume de gaz adsorbé par gramme de solide pour une pression relative P/P₀ donnée (cm³/g) ;
- V_m: Volume de la monocouche par gramme de solide (cm³/g) ;
- C : Constante BET caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat-adsorbant, $C = e^{\left(\frac{\Delta H_A - \Delta H_L}{RT}\right)}$ avec ΔH_A =chaleur d'adsorption de diazote, ΔH_L =chaleur de liquéfaction de diazote, R=constante des gaz parfaits et T=la température de la cellule.

Le domaine de formation de la monocouche dépend du matériau à analyser (Cf. Figure 33 (B)). En pratique, la zone de linéarité est obtenue en utilisant le logiciel via un module spécifique appelé *Micropore BET Assistant* permettant de garder seulement les points situés dans ce domaine de linéarité.

V_m et C peuvent être ainsi déduits à partir de la pente α et l'ordonnée à l'origine β de la droite obtenue ($V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$; $C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$).

La surface BET peut être donc déterminée à partir de l'équation (8) :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N \times \sigma}{V_{STP}} = 4.35 \times V_m \quad (8)$$

Avec :

- S_{BET} = surface spécifique en m²/g ;
- N = Nombre d'Avogadro (6.023 10²³ mol⁻¹) ;
- σ = Aire occupée par une molécule de diazote (16.2 Å²) [135] ;
- V_{STP} = volume molaire dans les conditions standard de pression et de température (22414 cm³/mol).

Cette surface mesurée (S_{BET}) correspond à l'étendue de la surface interne accessible au gaz ainsi qu'à la surface externe et mésoporeuse. L'utilisation d'autres méthodes telles que t-plot [136] permet d'avoir accès à des informations complémentaires (volume microporeux, surface

microporeuse). Nous allons détailler par la suite un exemple général issu de l'utilisation de cette méthode.

Utilisation de la méthode t-plot

Cette méthode consiste à représenter les quantités adsorbées en fonction de t, l'épaisseur statistique du film adsorbé. Cette épaisseur a été déterminée en utilisant l'équation généralisée de "Halsey" [137] après avoir utilisé une silice non poreuse comme référence :

$$t = a \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (9)$$

Où :

- t : épaisseur du film adsorbé en Å ;
- a et b représentent des termes pré-exponentiels (respectivement 6.0533 et 3.0 pour le diazote à 77K).

Connaissant l'épaisseur du film t, il est ainsi possible de tracer l'évolution du volume adsorbé de diazote en fonction de t. En pratique, tous les points P/P₀ sont sélectionnés via le logiciel pour appliquer la méthode t-plot et avoir l'évolution du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t. Un exemple du tracé obtenu avec la méthode t-plot est reporté en Figure 34.

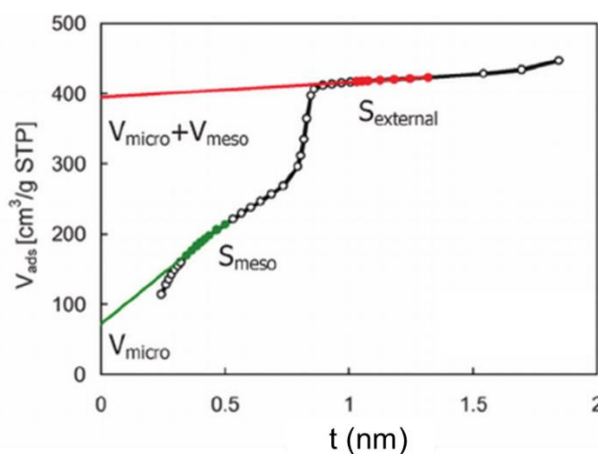


Figure 34 : Exemple du tracé obtenu avec la méthode t-plot pour un matériau possédant à la fois des micropores et des mésopores [138].

Deux zones de linéarité peuvent être distinguées. Une première correspond au domaine des micropores (d < 2 nm) alors que la deuxième correspond au volume total adsorbé. L'exploitation de la première région permet de remonter au volume microporeux en relevant l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (Cf. Figure 34) :

$$V_{\text{micro}} = i \times 0.001547 \quad (10)$$

Où :

- V_{micro} représente le volume microporeux exprimé en cm^3/g ;
- i représente l'intersection de la courbe du-t-plot avec l'ordonnée ;
- 0.001547 est une constante représentant la conversion du volume gazeux au liquide dans les conditions standard de pression et de température.

L'exploitation de la deuxième région permet de remonter à la surface externe en utilisant la pente de la droite $V_{\text{micro}} + V_{\text{més0}}$ (Cf. Figure 34).

Détermination des volumes adsorbés (V_{poreux} , $V_{\text{més0}}$)

Le calcul du volume poreux total a été effectué directement à partir de l'isotherme d'adsorption pour $P/P_0 = 0.97$ selon la relation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = 0.001547 \times V_{0.97} \quad (11)$$

Avec :

- $V_{0.97}$: le volume de diazote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau à P/P_0 égal à 0,97 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Par conséquent, le volume mésoporeux peut être déduit par différence entre le volume poreux et le volume microporeux :

$$V_{\text{més0}} = V_{\text{poreux}} - V_{\text{micro}} \quad (12)$$

Distribution de la taille des pores

Pour les zéolithes, l'argon reste la sonde la mieux adaptée afin de déterminer la distribution en taille de pores en raison de l'absence d'interactions avec les parois (moment quadrupolaire nul au contraire de diazote) et de sa faible taille [139]. Dans notre cas, il ne nous pas été possible de réaliser des isothermes à l'argon.

Pour les matériaux mésoporeux (taille de pores entre 2 nm et 50 nm) tels que les silices SBA-15, la distribution en taille des pores (voir exemple en Figure 35) peut être calculée à partir de la branche de désorption (P/P_0 entre 0.995 et 0.05) de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en utilisant la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) [140]. Cette méthode est fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

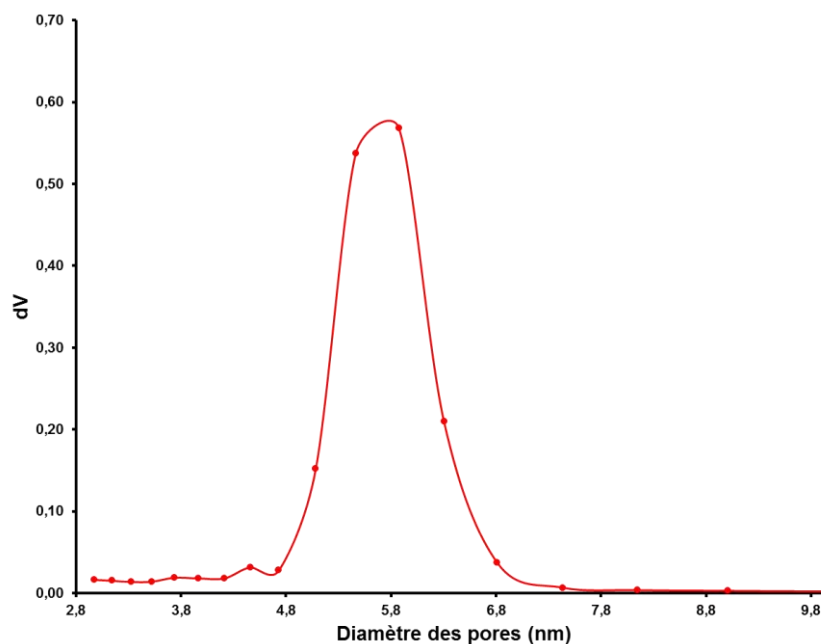


Figure 35 : Exemple d'une distribution de la taille des pores obtenue avec la méthode BJH (branche de désorption) pour la silice mésoporeuse SBA-15 parente.

III.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DRS-UV-Vis)

III.4.1. Caractérisations ex-situ

a) Informations attendues

Cette technique a été utilisée pour apporter des informations complémentaires à la DRX sur la spéciation des espèces métalliques (notamment l'argent) insérées par échange ou imprégnation au sein des zéolithes, plus particulièrement sur leur degré d'oxydation et sur le transfert de charge avec les ligands voisins (oxygènes de la charpente notamment). Nous avons également utilisé cette technique pour vérifier la présence de précipités AgI après les tests de rétention des composés iodés.

b) Principe théorique

La spectroscopie de réflectance est une technique d'investigation de la composition spectrale d'une radiation réfléchiée par une surface solide. Deux cas limites peuvent être distingués en fonction de l'angle d'observation. Le premier est la réflexion spéculaire (surface polie), et l'autre concerne la réflexion diffuse (surface non homogène). Ces deux phénomènes peuvent avoir lieu simultanément en pratique comme le montre la Figure 36.

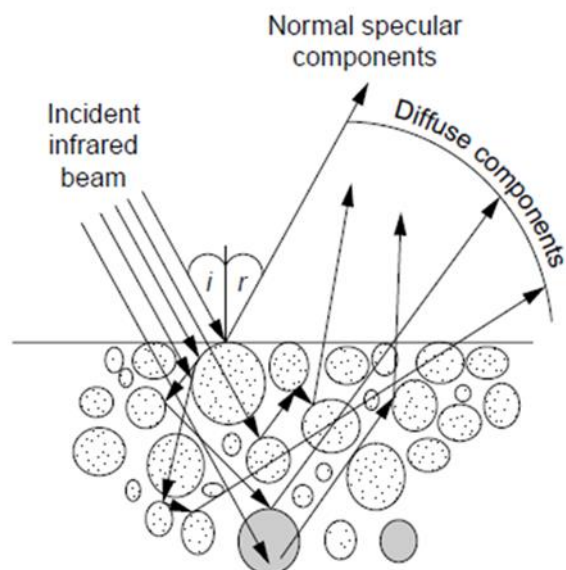


Figure 36 : Récapitulatif sur l'interaction entre un faisceau incident (IR/UV-Vis) et une poudre [141].

En revanche, il existe des accessoires spectroscopiques permettant de collecter préférentiellement la contribution diffuse au détriment de la composante spéculaire (Cf. Figure 37 et Figure 39).

Les échantillons, analysés en mode réflexion, ont été positionnés dans un accessoire spécifique placé dans le compartiment échantillon du spectrophotomètre utilisé. Dans notre cas, une sphère d'intégration de type *DRA 900 réglée* en position D, a été utilisée. Cette cellule permet de capter l'intégralité du rayonnement diffusé par l'échantillon dans toutes les directions (Cf. Figure 37).

Le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au "100 % de réflexion" obtenu en présence du "blanc (spectralon)".

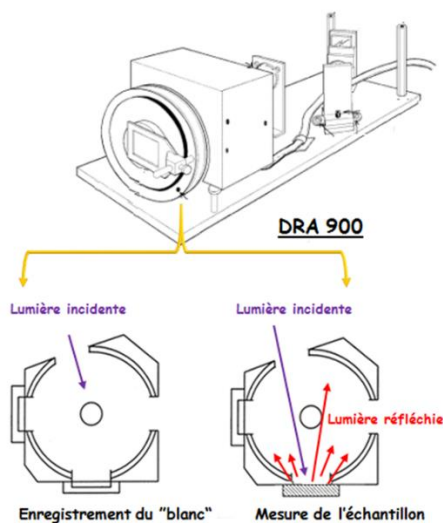


Figure 37 : Schéma de la sphère DRA 900 utilisée pour la caractérisation UV-Vis en réflexion diffuse (*ex-situ*).

c) Protocole expérimental

Les adsorbants préalablement calcinés ont été caractérisés par la spectroscopie UV-Vis à l'aide de l'accessoire de réflexion diffuse *DRA 900* combiné au spectrophotomètre double faisceau Agilent *Cary Series 4000 UV/Vis*. Les spectres en pseudo-absorbance ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, avec une vitesse de 600 scans/min, une résolution de 1 nm, ouverture partielle de la fente (« *slit height = reduced via le logiciel Cary Win UV* »), une bande passante spectrale (SBW) de 2 nm (mode double faisceau), et en utilisant le spectralon (ou le cas échéant la zéolithe parent) comme référence.

III.4.2. Etudes spectroscopiques *in situ*

a) Objectif

Cette technique a été utilisée également dans des conditions *in-situ* (sous atmosphère et température contrôlées) afin d'obtenir des informations spécifiques sur l'évolution thermique ou temporelle des espèces argentées sous différents types d'atmosphères. Cette technique a permis en particulier le suivi *in situ* de la formation et la croissance des entités AgI au sein de la porosité durant les phases d'adsorption et désorption de CH₃I.

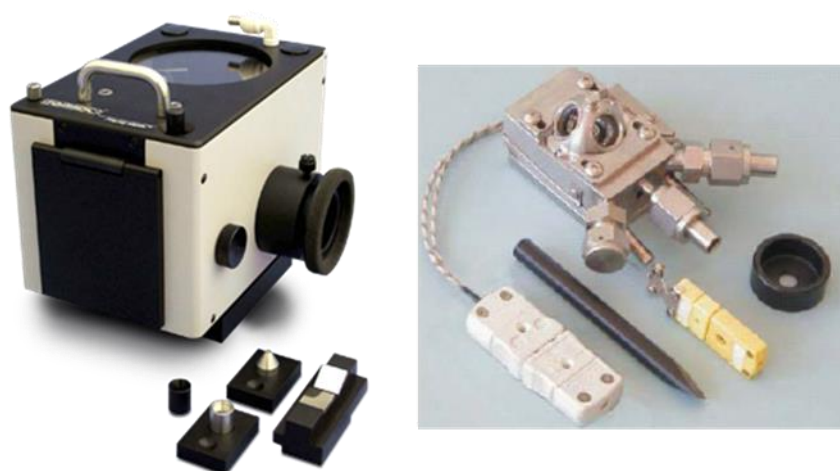


Figure 38 : Photos de l'accessoire Praying Mantis configuré pour l'analyse en UV-Vis (gauche) et de la chambre d'environnement utilisée munie des fenêtres en quartz (droite).

b) Paramètres d'acquisition spectrale

Les spectres DR-UV-Vis sont collectés en utilisant le spectrophotomètre double faisceau Agilent *Cary Series 4000 UV/Vis* équipé par un accessoire de type *Harrick Praying Mantis*, couplé à une chambre d'environnement *HVC* (fenêtres en quartz, Cf. Figure 38) permettant de

travailler sous différentes atmosphères et à différentes températures (jusqu'à 900 °C). Pour ce type d'expériences, une ouverture partielle de la fente doit être également utilisée (« *slit height = reduced* »). De plus, un mode double faisceau a été employé avec une bande passante spectrale (SBW) de 2 nm. Les spectres sont enregistrés par la suite entre 200 et 600 nm, avec une vitesse de scan de 600 nm/min et une résolution de 1 nm. Une correction de la ligne de base a été effectuée en utilisant la zéolithe parente comme référence.

c) Protocole expérimental

Afin de suivre *in situ* l'évolution des espèces d'argent et leur formation en clusters d'AgI, la méthodologie de test suivante a été appliquée : initialement, la zéolithe est traitée sous argon (Air liquide, 99.99%, débit = 20 mL/min) en chauffant jusqu'à 200°C (5°C/min, palier d'une heure). Durant cette phase, les spectres DR-UV-Vis sont enregistrés pour des intervalles de températures de 50°C. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 100°C et un dernier spectre est enregistré sous argon (débit = 20 mL/min). Le temps $t=0$ correspond à l'introduction de CH₃I dans le mélange réactionnel (667 ppm, débit total du gaz porteur = 30 mL/min). Les spectres ont été enregistrés par la suite jusqu'à la saturation du matériau. Après la saturation, une phase de dégazage sous argon (débit = 20 mL/min) a été effectuée afin d'éliminer les espèces faiblement liées à la surface d'échantillon. Ensuite, la désorption en température programmée est réalisée sous atmosphère d'argon (débit = 20 mL/min) jusqu'à 500°C avec une rampe de 10°C/min, et les spectres DR-UV-Vis sont enregistrés tous les 50°C.

Les résultats de cette étude seront discutés dans le chapitre IV plus particulièrement dans la partie dédiée à l'étude des mécanismes de piégeage de CH₃I par les zéolithes Ag/Y (Chapitre IV, partie II.2.4).

III.5. Etudes par spectroscopie infrarouge (FTIR)

III.5.1. Caractérisations en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)

a) Objectifs

Cette technique a été utilisée dans cette étude avec différents objectifs.

Le premier était de caractériser les structures des zéolithes, de façon complémentaire à la DRX, en étudiant les modes de vibrations de réseau se situant dans la région 1400-400 cm⁻¹.

La présence de différents types de cations compensateurs de charge sur les sites d'échange peut également être détectée par le déplacement en fréquence de certains modes de vibration des

tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) dits sensibles à la structure. Des relations empiriques ont même été établies entre la fréquence de certaines bandes et le nombre d'Al par maille élémentaire N_{Al} . La structure de type faujasite a été la plus étudiée de ce point de vue. Pour les bandes vers 1050 cm^{-1} (ν_1), on a la relation suivante [142] :

$$N_{Al} = 0.766 \times (1066.7 - \nu_1) \quad (13)$$

D'autre part, afin d'estimer les quantités d'ammoniums échangées pour certaines zéolithes, les aires relatives au mode de vibration à 1450 cm^{-1} des ions NH_4^+ ont été mesurées avant et après échange pour les échantillons non calcinés (afin d'éviter leur conversion en H^+ au cours de la calcination). Préalablement, les spectres ont été normalisés en intensité en utilisant la bande $990\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ comme référence.

b) Principe théorique

Le principe théorique de La spectroscopie FT-IR en mode ATR est décrit plus en détail dans l'annexe II.2.

c) Protocole expérimental

Les différentes mesures ont été menées avec un spectromètre *Brucker Alpha* équipé d'un accessoire *ATR Alpha P* muni d'un diamant. Les différents spectres ont été collectés dans le domaine de fréquences $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . Une correction atmosphérique a été préalablement intégrée afin d'éliminer les contributions dues aux molécules de CO_2 et de H_2O présentes dans l'atmosphère.

III.5.2. Etudes *in situ* en réflexion diffuse (DRIFTS)

a) Objectifs

Cette technique a été utilisée :

- de façon complémentaire à la DRS-UV-Vis et la DRX, de façon à avoir des informations sur la spéciation des espèces argent au sein des zéolithes, grâce à l'étude des modes de vibrations du CO adsorbé.
- pour suivre en fonction du temps ou de la température l'évolution des espèces carbonées issues de l'adsorption ou la décomposition de CH_3I en phase adsorbée (études sur les zéolithes argentées et les MOF).

b) Principe et équipements utilisés

Les spectres obtenus par réflexion diffuse (DRIFTS), sont très similaires à ceux obtenus en transmission, dans le cas où les échantillons sont initialement dispersés dans une matrice non absorbante telle que le bromure de potassium KBr. En outre, l'échantillon est analysé directement sous forme pulvérulente, alors que la méthode en transmission est limitée aux poudres qui peuvent être pastillées. Un autre atout de la DRIFTS est sa faible profondeur d'information (variable mais inférieure au μm en général). Cette technique peut être ainsi considérée comme une technique d'analyse de surface. En revanche, une distorsion significative de la forme et de l'intensité relative de certaines bandes peut être observée en utilisant cette spectroscopie comme c'est le cas pour les bandes de structure des zéolithes (Si-O-Si). L'interprétation de la zone spectrale située à des nombres d'onde inférieure à 1700 cm^{-1} semble ainsi délicate en utilisant la spectroscopie de réflexion diffuse pour les zéolithes.

Dans la présente étude, nous avons utilisé deux accessoires différents de réflexion diffuse (*Graseby Specac* et *Harrick Praying Mantis*) pour le suivi de l'adsorption et de la décomposition de CH_3I . Ces deux accessoires permettent de recueillir, par un agencement de miroirs plans et elliptiques, une part importante du rayonnement infrarouge diffusé par l'échantillon (Cf. Figure 39).

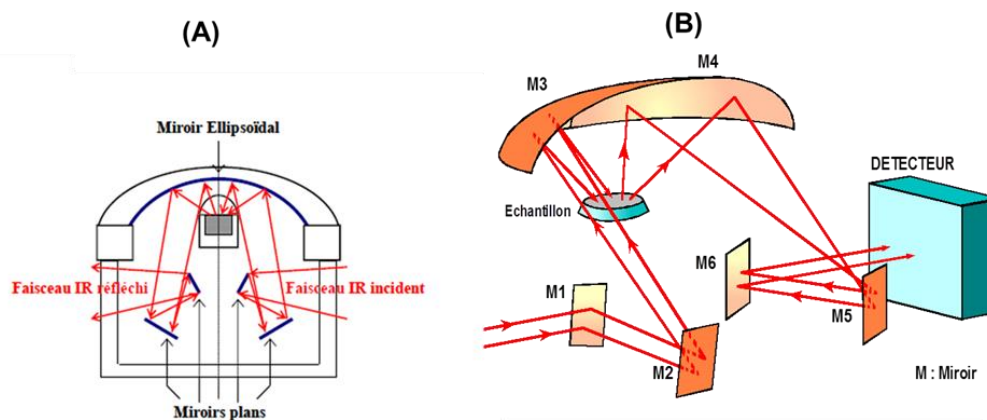


Figure 39 : Chemin optique suivi par le faisceau infrarouge lors d'une analyse DRIFT au moyen de l'accessoire *Praying Mantis* (A) et *Graseby Specac «Selector»* (B). La lumière est focalisée sur l'échantillon par un jeu de miroirs plans et elliptiques. La radiation réémise par la poudre est recueillie ensuite par un deuxième jeu de miroirs avant d'être finalement dirigée vers le détecteur (MCT).

Dans les deux cas, un couplage avec une chambre d'environnement est nécessaire afin de pouvoir travailler à différentes températures et en présence de différents types d'atmosphères. Bien que le principe optique mis en jeu dans ces deux accessoires soit le même (Cf. Figure 39), les chambres d'environnement utilisées ne possèdent pas la même configuration (Cf. Figure

40). Dans le premier cas (*Selector*), la surface de l'échantillon est seulement effleurée par le gaz alors que dans le cas du *Praying Mantis*, l'échantillon est disposé comme un lit traversé. Ce dernier accessoire est le plus « énergétique » mais présente le désavantage de générer des gradients de température importants entre la consigne et la température réelle vue par l'échantillon.

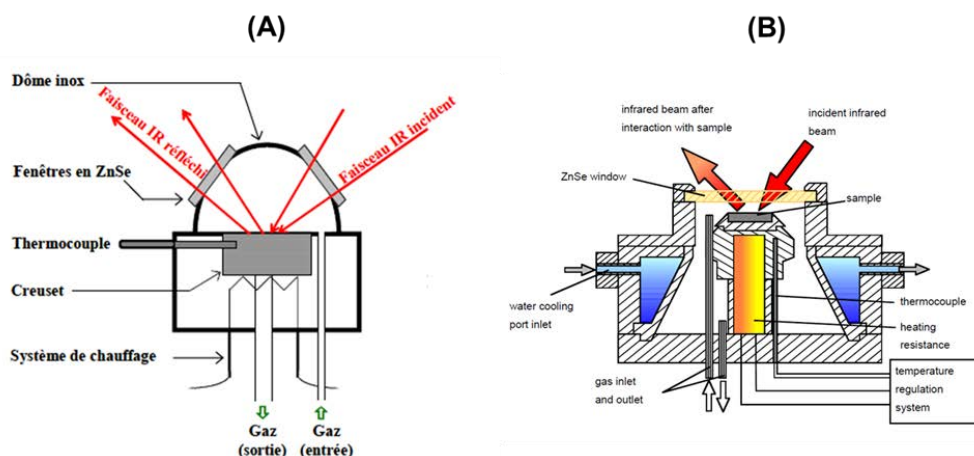


Figure 40 : Représentation schématisée des chambres d'environnement utilisées : *HVC* munie des fenêtres de ZnSe pour le *Praying Mantis* (A) et *Spectra-Tech* dans le cas du « *Selector* »).

b) Protocole expérimental

DRIFTS de CO adsorbé

Les zéolithes finement broyées sont progressivement activées dans un premier temps sous flux d'hélium (Air Liquide, 99.99 %, débit de 60 mL/min) de la température ambiante à 360°C (20°C/min, un palier d'une heure). Ces échantillons sont ensuite refroidis à 30°C sous hélium, puis un background est enregistré. Le temps $t=0$ min coïncide avec l'introduction de CO (1000 ppmv, He, 30 mL/min), puis un spectre a été enregistré toutes les minutes pendant 10 minutes, puis toutes les 10 minutes jusqu'à saturation du matériau. Les spectres IR ont été enregistrés (100 scans, $R=4\text{ cm}^{-1}$) en utilisant un spectromètre de type *Varian Excalibur 4100 FTIR*, équipé de l'accessoire de réflexion diffuse de type *Graseby Specac (the Selector, Cf. Figure 39 (B))*, une chambre d'environnement *Spectra-Tech* (Figure 40 (B)) et un détecteur de type MCT (Mecure Cadmium Tellure).

DRIFTS de CH₃I adsorbé

Dans cette partie, les deux accessoires décrits ci-dessus ont été utilisés. Quel que soit l'accessoire utilisé, la même méthodologie a été suivie pour étudier en phase adsorbée l'adsorption de CH₃I par différents types d'adsorbants poreux : initialement, le matériau est dégazé *in situ* sous argon selon un programme approprié en fonction de sa nature. L'objectif est

d'éliminer toute trace d'eau et d'avoir une surface propre avant adsorption du point de vue catalytique. Lors de refroidissement à la température d'adsorption (35 ou 100°C), différents spectres de référence sont enregistrés par un pas de 50°C. Ensuite, une concentration fixée et ajustée de CH₃I est générée en utilisant des débitmètres massiques appropriés (Cf. partie IV.2.1). Différents spectres sont ainsi enregistrés (100 à 200 scans, R=4 cm⁻¹, détecteur de type MCT) jusqu'à saturation du matériau. Après la saturation, une phase de dégazage sous argon a été effectuée afin d'éliminer les espèces faiblement liées à la surface d'échantillon. Ensuite, la désorption en température programmée est réalisée sous atmosphère inerte d'argon en chauffant l'ensemble de la température d'adsorption jusqu'à la température utilisée initialement pour le traitement avant test (Cf. Tableau 17). La vitesse de chauffe était égale à celle employée pour les TPD en conditions réacteur (10°C/min). Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant les mêmes paramètres d'acquisition que dans la partie précédente (DRIFTS du CO adsorbé).

Matériau	Accessoire	Prétraitement <i>in situ</i>	Adsorption	TPD
Ag/Y	Selector	T=500°C (1h), D _{Argon} = 60 mL/min	T=100°C [CH ₃ I] = 1333 ppm, D _{tot} = 60 mL/min	T _{finale} =500°C D _{Ar} = 60 mL/min
MIL-53 (Al)	Praying Mantis	T=200°C (2h) D _{Ar} =20 mL/min	T=35°C [CH ₃ I] = 667 ppm, D _{tot} = 30 mL/min	T _{finale} =200°C D _{Ar} = 20 mL/min
MIL-120 (Al)	Praying Mantis	T=150°C (2h) D _{Ar} =20 mL/min	T=35°C [CH ₃ I] = 667 ppm, D _{tot} = 30 mL/min	T _{finale} =200°C D _{Ar} = 20 mL/min

Tableau 17 : Récapitulatif des tests DRIFTS relatifs à l'adsorption de CH₃I : nature des accessoires et les différentes conditions employées en fonction du type de matériau analysé

III.6. Etudes en microscopie électronique

III.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des cristallites de zéolithe ainsi que leur état de surface ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. L'ensemble des analyses a été effectué par Benoit Marcillaud (IRSN-Saclay) dans le cadre d'une coopération au sein du projet MIRE. L'appareil utilisé lors de cette étude est un microscope de marque JEOL (*JSM 6010-LV*). L'échantillon est dispersé sous forme de poudre sur un support en aluminium, recouvert par une couche fine de carbone (dont la surface est adhésive). Le mode d'analyse utilisé est un mode « *low vacuum* », permettant l'observation des échantillons non conducteurs sans métallisation

préalable. Les échantillons à analyser ont été balayés par un faisceau d'électrons de 15 kV et sous une pression de 40 Pa dans la chambre.

III.6.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'imagerie par MET en haute résolution a été utilisée avant/après test pour caractériser les nanoparticules d'argent ou d'AgI pouvant être présentes sur la surface externe des cristallites de certaines zéolithes. Des caractérisations complémentaires par microanalyse X ont été menées afin de mieux distinguer les différentes phases pouvant être présentes localement, notamment à travers les rapports I/Ag. Ces analyses ont été effectuées par Muriel Huvé (Pr, UCCS – Lille) dans le cadre d'une collaboration.

Les micrographes de transmission ainsi que les analyses EDS ont été réalisés en utilisant un microscope électronique de transmission de type *EI Tecnai G220*. Le matériau à analyser sous forme de poudre est déposé sur une grille de cuivre recouverte avec un film de carbone amorphe suivant un protocole "*dry method*" similaire à celui reporté par Sayah et *al.* [143]. Cette méthode de dépôt a été adoptée au lieu de celle utilisée classiquement (dispersion à l'aide d'une solution d'alcool telle que l'éthanol) pour éviter la réduction parasite des espèces d'argent par le solvant [143].

III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Ces analyses ont été réalisées afin d'obtenir des informations quantitatives sur la stabilité thermique (de façon complémentaire aux tests dynamiques de désorption (Cf. Partie IV.2.1) des espèces adsorbées sur certains adsorbants pendant les tests en phase gazeuse. Les variations de masse ont été mesurées sous diazote (débit N₂=60 mL/min) lors d'un traitement thermique de 25 jusqu'à 1000°C en utilisant une rampe de 10°C/min. L'appareil utilisé est un thermo-analyseur de type *LABSYS evo DTA/DSC* (SETARAM Instrumentation).

Pour les silices mésoporeuses organomodifiées, les analyses ATG ont été effectuées avant et après fonctionnalisation dans le but de mettre en évidence le greffage de fonctions chimiques. Pour cela, une masse d'échantillon (5-10 mg) est déposée dans un creuset en alumine (V=500 µl) et est chauffée sous air (débit air =60 mL/min) de la température ambiante à 150°C avec une rampe de 10°C/min. Après un palier de 2 heures à 150 °C, le traitement thermique est continué jusqu'à 800°C en utilisant la même rampe.

IV. Tests d'adsorption des espèces iodées (I₂ & CH₃I)

IV.1 Adsorption d'I₂ et de CH₃I en phase liquide

En raison de leur simplicité de mise en œuvre, des tests préliminaires en phase liquide ont été réalisés dans le but d'effectuer une pré-sélection des meilleurs adsorbants vis-à-vis des espèces iodées. Certains des adsorbants ont ensuite fait l'objet des tests dynamiques en phase gazeuse dans des conditions plus représentatives des accidents graves.

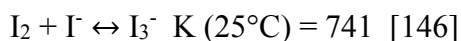
IV.1.1. Tests d'adsorption d'I₂

I₂ est faiblement soluble en phase aqueuse (0.03 g dans 100 g d'eau à 20°C [144]). Bien que sa solubilité en phase aqueuse augmente nettement avec la température ($s = 3.799 \times 10^{-10} T^4 - 4.437 \times 10^{-8} T^3 + 2.530 \times 10^{-6} T^2 - 1.665 \times 10^{-5} T + 6.836 \times 10^{-4}$ [145]), elle reste relativement faible. De plus, Il est très difficile d'obtenir une solution pure d'I₂ à cause de ses réactions de dismutation.

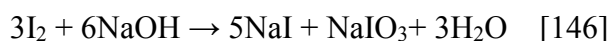
En milieu acide, l'iode moléculaire I₂ (0) se dismute en iodure I⁻ (-I) et acide hypoïodeux HOI (+I) selon la réaction d'hydrolyse suivante :



La présence d'ions iodure donne lieu à la formation du complexe triiodure I₃⁻ :



En milieu basique (pH >8), l'iode est instable et se dismute en revanche de manière rapide et totale en iodure I⁻ (-I) et iodate IO₃⁻ (+V) :



Le cyclohexane a donc été utilisé pour solubiliser les cristaux d'I₂ (solubilité de 2.719 g dans 100 g de cyclohexane à 25°C [147]), lesquels demeurent sous forme moléculaire dans ce solvant apolaire (coloration rose des solutions caractérisées par deux maxima d'absorption à 223 et 523 nm). Afin de comparer les performances de piégeage des différentes formulations vis-à-vis de l'iode, 75 mg d'adsorbant sont mis en contact sous agitation durant 24 heures (pour s'assurer d'atteindre l'équilibre d'adsorption) avec 50 mL d'une solution d'I₂ (400 ppm, *Alfa Aesar*, 99.5%). Les tests d'adsorption sont réalisés à température ambiante et à l'abri de la lumière (dans des flacons fermés pour éviter l'évaporation) afin de prévenir toute dégradation d'I₂ et éviter également la photo-réduction des espèces argent. La détermination des quantités adsorbées et des équilibres d'adsorption est faite indirectement par spectrophotométrie UV-

Visible en se basant sur la loi de Beer-Lambert et la mesure des quantités restantes d'iode en solution.

Dans un premier temps, les droites d'étalonnage ont été établies à 223 et 523 nm pour des concentrations d'I₂ entre 20 et 400 ppm (Cf. Figure 41 (B)). Par la suite, la longueur d'onde de travail a été fixée à 523 nm, afin de minimiser le risque d'interférences avec d'autres espèces (plus grand dans le domaine UV que visible), et surtout pour augmenter le domaine de linéarité ($y = 3.5362x$).

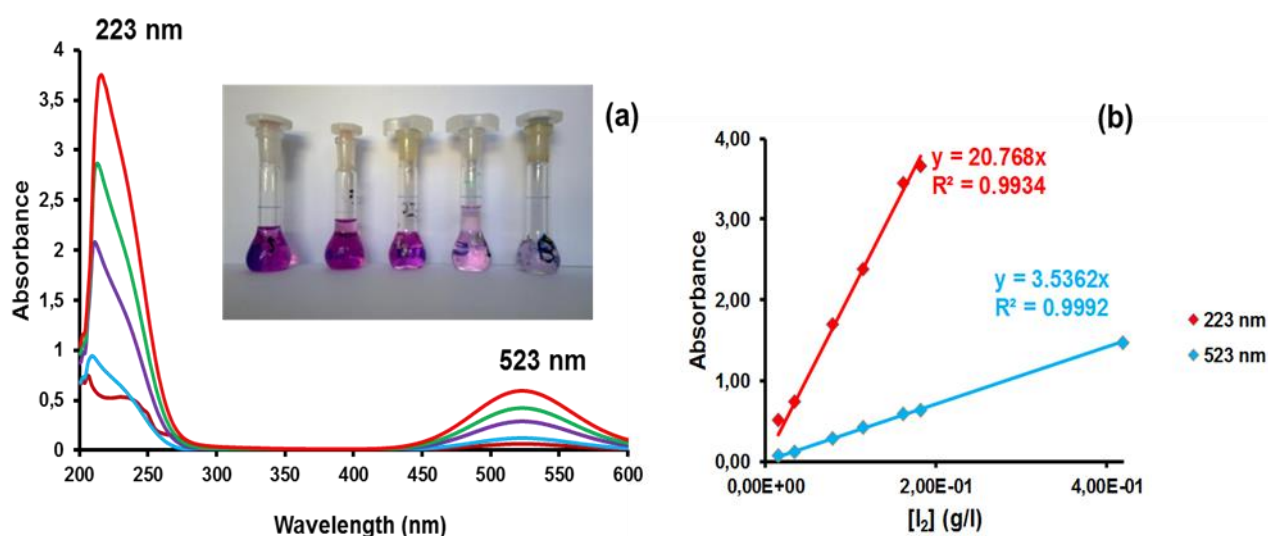


Figure 41 : (A) Spectres d'absorption UV-Vis des étalons préparés, (B) droites d'étalonnage à 223 et 523 nm pour [I₂] entre 20 et 400 ppm.

Les quantités d'iode adsorbées sur les différents matériaux poreux sont ensuite calculées par différence, ce qui permet de remonter à la capacité d'adsorption selon la relation suivante :

$$Q_{I_2} = 188 \times (A_{523 (0)} - A_{523 (f)}) \quad (14)$$

Avec :

- Q_{I_2} : Capacité d'adsorption d'iode exprimée en mg d'I₂ par g d'adsorbant ;
- $188 = \frac{50 \times 1000}{75 \times 3.5362}$;
- $A_{523 (0)}$ et $A_{523 (f)}$ sont les absorbances des solutions avant et après test à 523 nm.

IV.1.2. Tests d'adsorption de CH₃I

Les tests d'adsorption de CH₃I ont été effectués également en utilisant le cyclohexane comme solvant, ceci afin de comparer les affinités respectives des adsorbants pour I₂ et CH₃I dans le même milieu. Cependant, les manipulations avec l'iodométhane sont plus contraignantes qu'avec le diiode car ce composé possède une température d'ébullition faible (42.5°C), ce qui

le rend très volatil dans des conditions normales d'utilisation. Pour limiter le plus possible l'évaporation du CH₃I pendant les tests d'adsorption, les manipulations ont été conduites à des températures inférieures à la température ambiante (par refroidissement avec un bain de glace). Cependant, il n'a pas été possible de contrôler la température précisément, d'une part, en raison de la température de solidification du cyclohexane (6.5°C), et d'autre part en raison de la durée des tests (24 heures). Afin de mesurer des capacités d'adsorption de façon la plus reproductible possible, des tests à blanc ont été effectués de façon systématique en absence d'adsorbant. Ceci permet pour chaque test d'adsorption d'évaluer la quantité d'iodométhane évaporée (durant 24h). Le mode opératoire reste le même que pour I₂ mais la concentration initiale en iodométhane a été fixée à 450 ppm (de façon à avoir une quantité équimolaire en iode total dans les deux cas).

Les quantités adsorbées en CH₃I ont été déterminées après mesure des absorbances initiales et finales des solutions par spectrophotométrie UV-visible à 258 nm et application de la loi de Beer-Lambert ($y = 2.645x$, Cf. Figure 42 (B)). La différence Δ_{blanc} des absorbances mesurées pour le test à blanc (entre $t = 0$ et $t = 24\text{h}$) a été également prise en compte afin d'avoir la quantité réellement adsorbée en iodométhane :

$$Q_{\text{CH}_3\text{I}} = 252 \times (A_{258(0)} - A_{258(f)} - \Delta_{\text{blanc}}) \quad (15)$$

Avec :

- $Q_{\text{CH}_3\text{I}}$: Capacité d'adsorption d'iodométhane exprimée en mg de CH₃I par g d'adsorbant ;
- $252 = \frac{50 \times 1000}{75 \times 2.645}$;
- $A_{258(0)}$ et $A_{258(f)}$ sont les absorbances respectifs des solutions avant et après test à 258 nm.

D'autres tests d'adsorption de C₂H₅I et de C₃H₇I ont été également effectués de façon indépendante sur la zéolithe commerciale (35% en argent) afin d'étudier l'éventuelle compétition d'adsorption avec CH₃I (T=10°C, durée 24 heures). Les concentrations molaires initiales en iode étaient identiques ($[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 450$ ppm, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0 = 490$ ppm, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{I}]_0 = 530$ ppm). De plus, Ces trois composés présentent un maximum d'absorption proche de 260 nm. La détermination des capacités d'adsorption de C₂H₅I et C₃H₇I a été également effectuée en dosant par UV-Vis les solutions avant et après test par la loi de Beer-Lambert établie pour chacun de ces composés : ($y = 2.936x$ pour C₂H₅I, $A = 2.906x$ pour C₃H₇I).

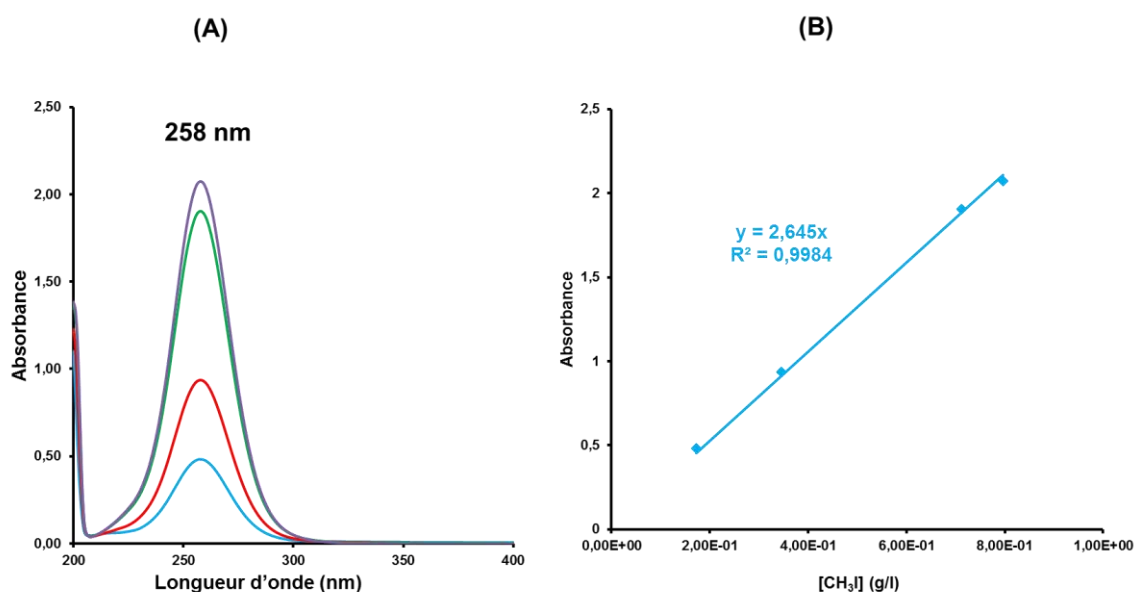


Figure 42 : (A) Spectres d'absorption UV-Vis des étalons de CH₃I, (B) droite d'étalonnage de CH₃I pour des concentrations entre 200 et 800 ppm.

IV.2 Tests de rétention de CH₃I en phase gazeuse

Ces tests en mode dynamique ont été réalisés afin de pouvoir comparer l'affinité relative des nombreux adsorbants préparés pour la rétention d'iodure de méthyle, de même que la stabilité de piégeage. La température retenue pour la phase d'adsorption était entre 35 et 250 °C (le plus souvent 100 °C), ce qui est conforme aux conditions rencontrées lors d'un accident grave. La concentration choisie en CH₃I, volontairement élevée (1333 ppm), a permis de réaliser les tests d'adsorption/désorption dans un délai raisonnable (< 1 jour). Ceci a permis de comparer des nombreux adsorbants et également d'étudier l'effet des conditions opératoires (présence d'inhibiteurs, T°...). A saturation de l'adsorbant, une phase de désorption en température programmée sous atmosphère inerte a été souvent ajoutée afin de mieux cerner la nature chimique des espèces piégées.

IV.2.1. Description du montage expérimental

La plupart des tests de rétention ont été effectués en présence de CH₃I seul afin de comparer l'affinité relative des adsorbants préparés pour cette molécule. Dans certains cas, des tests plus complexes ont été mis en œuvre en présence de certains réactifs secondaires (H₂O, CO, NO₂, H₂, chlorés...) pouvant jouer le rôle d'inhibiteurs potentiels dans les conditions d'accident grave (Cf. Chapitre I).

Le montage utilisé est représenté sur la Figure 43. Il est constitué de trois parties principales (détaillées dans les pages suivantes) :

- Le dispositif de génération des réactifs ;
- Le réacteur contenant l'adsorbant ;
- Le système de détection et de quantification en ligne.

Afin d'éviter toute condensation éventuelle, les différentes lignes de transport (en PFA) reliant les parties du dispositif expérimental sont thermostatées à 100°C. Le chauffage se fait par l'intermédiaire de thermocouples de type K et la régulation de la consigne est assurée en utilisant des contrôleurs de températures (*Eurotherm 2116*).

En aval du système de détection, deux bulleurs sont mis en place :

- un premier contenant 100 mL de cyclohexane permettant de mettre en évidence l'éventuelle formation d'I₂ (espèce non active par IR) durant la phase d'adsorption ou de désorption.
- un deuxième contenant de la soude (100 mL, 0.1 M) afin de piéger le CH₃I non retenu par l'adsorbant.

✓ Génération de CH₃I seul

Un débit fixe et reproductible en CH₃I gazeux (1333 ppmv, 150 mL/min) est générée par dilution d'un mélange nominal commercial (Air Products, 2000 ppmv ± 0.5%/Argon), dans l'argon (Air Liquide, 99.99%) à l'aide de débitmètres massiques étalonnés de type *BROOKS 5850 TR* (pilotés par une seule console (modèle 0154)). Les vannes et les tubulures utilisées sont en PFA (*Swagelok*), matériau inerte par rapport aux composés iodés.

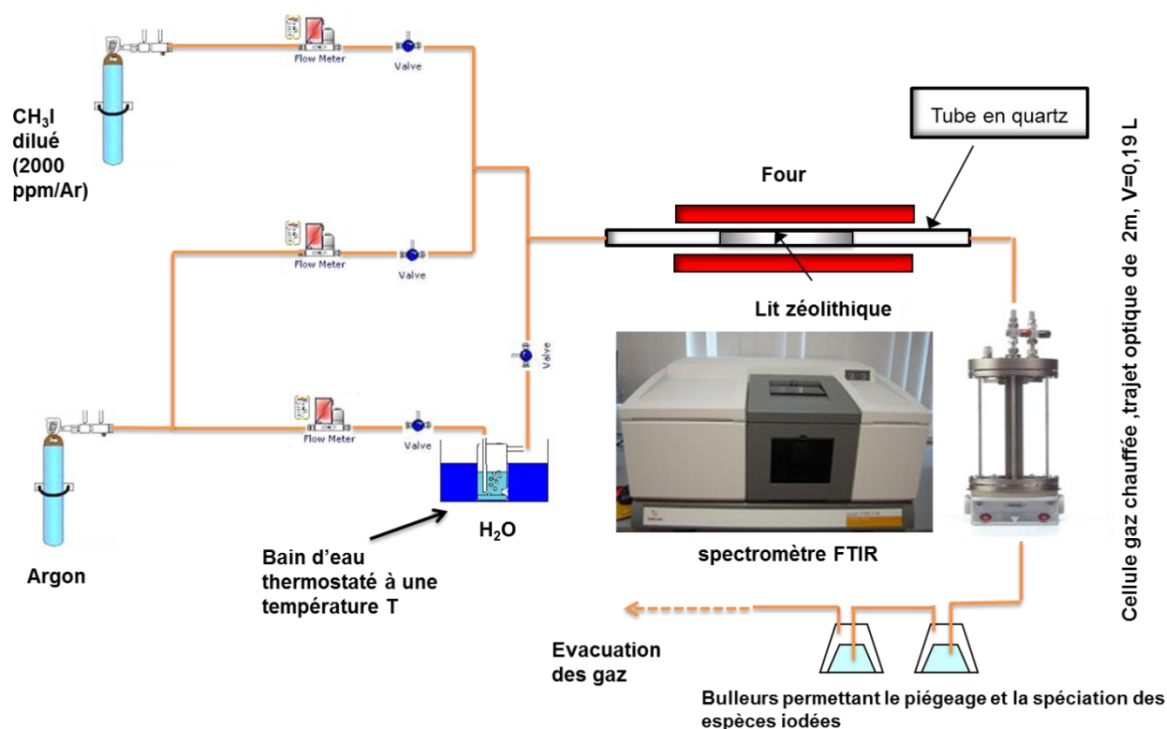


Figure 43 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier l'adsorption/désorption de CH₃I en conditions « réacteur ».

✓ Génération de CH₃I en présence d'inhibiteurs

Pour les meilleurs adsorbants, l'étude des propriétés de rétention de CH₃I en présence de CO, NO₂ et H₂ (Cf. Tableau 18) a été effectuée au moyen de gaz étalons déjà disponibles au laboratoire. Les concentrations de ces réactifs secondaires en mélange avec l'iodure de méthyle (Cf. Tableau 18) ont été choisies de manière à avoir à la fois une concentration en CH₃I de 1333 ppm et à garder constant le débit total de gaz porteur (150 ml/min). En pratique, celles-ci étaient largement imposées par les concentrations initiales présentes dans les bouteilles utilisées, ce qui limitait la possibilité d'obtenir des rapports [inhibiteurs]/[CH₃I] proches de ceux typiquement rencontrés dans les conditions d'un accident nucléaire grave (Cf. Tableau 18). Pour les tests de rétention de CH₃I en présence de vapeur d'eau, un bulleur et un bain thermostaté ont été utilisés pour générer une concentration égale à 10000 ppm (1% vol, soit une humidité relative H.R de l'ordre de 1 % à 100°C). Comme cette concentration restait dans la limite de linéarité du détecteur infrarouge, nous avons pu ainsi suivre également la rétention de l'eau pendant les tests. La concentration ciblée a été ajustée grâce à la température du bain (T fixée à 24°C) et au débit du gaz diluant (50 mL/min traversant le bulleur d'eau pour un débit total de 150 mL/min).

La loi d'Antoine permet de relier la pression partielle en H₂O à la température du bain [148] selon :

$$\log(P_{\text{H}_2\text{O}}) = 6.210 - \frac{2354.731}{7.559 + T} \quad T \text{ (K)} \in [293, 343] \quad (16)$$

Où : P_{H₂O} : pression partielle de H₂O exprimée en % ; T : Température du bain en K.

Inhibiteur	Méthode de génération	Concentration d'inhibiteur (ppmv)	Rapport [CH ₃ I]/[inhibiteur] (Rapport en situation accidentelle)
H ₂ O	Bain d'eau thermostaté à 24°C Débit H ₂ O = 50 mL/min	10000	0.13
	Débit CH ₃ I = 100 mL/min		(< 25×10 ⁻⁸ [149])
NO ₂	Bouteille (Air Liquide, [NO ₂]=2000 ppmv/He) Débit NO ₂ = 50 mL/min	667	2
	Débit CH ₃ I = 100 mL/min		(0.1 [149])
CO	Bouteille (Air Liquide, [CO] =1000 ppmv/He) Débit CO = 50 mL/min	333	4
	Débit CH ₃ I = 100 mL/min		(> 25×10 ⁻⁸ [149])
H ₂	Bouteille (Air Liquide, [H ₂] =50000 ppmv/Ar) Débit H ₂ = 50 mL/min	16667	0.08
	Débit CH ₃ I = 100 mL/min		(>5× 10 ⁻⁶ [149])

Tableau 18 : Récapitulatif sur les inhibiteurs introduits simultanément avec CH₃I dans le milieu réactionnel ainsi que leurs concentrations ([CH₃I] = 1333 ppmv, Débit Argon=150 mL/min).

✓ Mise en œuvre et prétraitement des adsorbants avant test

Le réacteur utilisé est un tube en quartz (épaisseur 1 mm) de longueur de 46 cm avec un diamètre intérieur de 6 mm. Ce tube contient un lit d'adsorbant (200 mg ; H = 1 cm) maintenu par deux morceaux de laine de quartz (Cf. Figure 44) et placé dans la zone isotherme d'un four tubulaire de type *Carbolite MTF*. Ce four est équipé d'un régulateur de température de type *Eurotherm*. L'absence de limitations diffusionnelles a été vérifiée en répétant le test d'adsorption avec une masse deux fois plus élevée en adsorbant (400 mg) et en gardant constants les autres paramètres (T, débit du gaz porteur et concentration de CH₃I, taille des grains). Une même capacité d'adsorption a été trouvée ce qui indique l'absence de toute

limitation diffusionnelle externe [150] et que la cinétique d'adsorption est gouvernée par un régime chimique.

Avant usage, les différents adsorbants en poudre ont été pastillés à 2 tonnes (au maximum pour ne pas endommager leur structure) puis broyés et tamisés entre 200 et 630 μm . Ceci permet une meilleure reproductibilité des mesures, mais également de supprimer les pertes de charge rencontrées avec les poudres lors du passage du gaz. Ensuite, un prétraitement *in situ* a été effectué selon un programme adapté à la nature du matériau testé. Dans tous les cas, l'objectif était d'éliminer la majorité de l'eau, du CO_2 ou d'autres résidus organiques pouvant être adsorbés avant test tout en préservant la structure du matériau. Pour les zéolithes, un traitement a été effectué sous argon (60 mL/min) en chauffant de la température ambiante à 200°C (palier de 30 minutes, vitesse de 5°C/min). Un deuxième palier est ensuite atteint à 500°C (5°C/min, palier d'une heure).

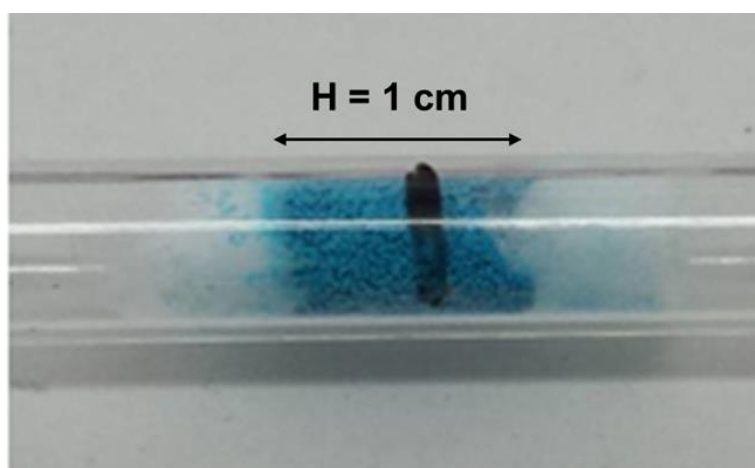


Figure 44 : Exemple d'un lit d'adsorbant (HKUST-1, $m=200$ mg).

✓ Procédure de test : adsorption et désorption

A la fin du prétraitement, l'adsorbant est refroidi *in situ* sous argon (débit 60 mL/min) jusqu'à la température requise (en général 100 °C) avant de démarrer la phase d'adsorption.

Phase d'adsorption. Celle-ci consiste à exposer la matériau à un flux de CH_3I dilué en absence/présence d'inhibiteurs jusqu'à atteindre la saturation (capacité d'adsorption maximale atteinte au moment où la concentration est égale à $[\text{CH}_3\text{I}]_0$ en aval du réacteur). L'enregistrement des signaux depuis $t = 0$ (début de l'exposition à CH_3I où tout le iodure de méthyle est retenu par le lit d'adsorbant ; $[\text{CH}_3\text{I}]_t = 0$) jusqu'au temps t nécessaire pour retrouver $[\text{CH}_3\text{I}]_t = [\text{CH}_3\text{I}]_0$ (saturation) constitue la courbe de percée. La percée est obtenue quand la concentration de CH_3I en phase gazeuse atteint 5% de la concentration initiale.

Phase de désorption. A l'issue de la phase d'adsorption, l'adsorbant est soumis à un flux d'argon pendant 1 heure (toujours à 100 °C) afin d'éliminer les espèces faiblement retenues. Il est ensuite chauffé jusqu'à 500 ou 800 °C en utilisant une rampe de 10°C/min. C'est la *désorption en température programmée* (TPD).

Un exemple d'un test complet est donné sur la Figure 45. Dans certains cas, la phase de désorption n'a pas été réalisée afin de permettre la caractérisation de l'adsorbant après test.

✓ Détection et quantification

Une méthodologie utilisant la spectroscopie infrarouge a été mise au point pour détecter et quantifier les principaux réactifs (CH₃I, éventuellement H₂O, NO₂) et produits (MeOH, DME, propane, propène, éthène, méthane, CO) formés suite à l'adsorption ou la désorption du iodure de méthyle en absence/présence d'inhibiteurs.

Le système de détection est composé d'une cellule gaz (*Série-CycloneTM C2*, trajet optique de 2m, V = 0.19 L) montée sur un spectromètre infrarouge de type *Varian Excalibur (série 4100)* et équipé d'un détecteur DTGS. Cette cellule est chauffée à 120°C pour éviter toute condensation sur les fenêtres en CaF₂ (domaine de travail 950-4700 cm⁻¹). Avant l'exposition de l'adsorbant au flux gazeux contenant CH₃I, un background est enregistré sur la cellule purgée par l'argon.

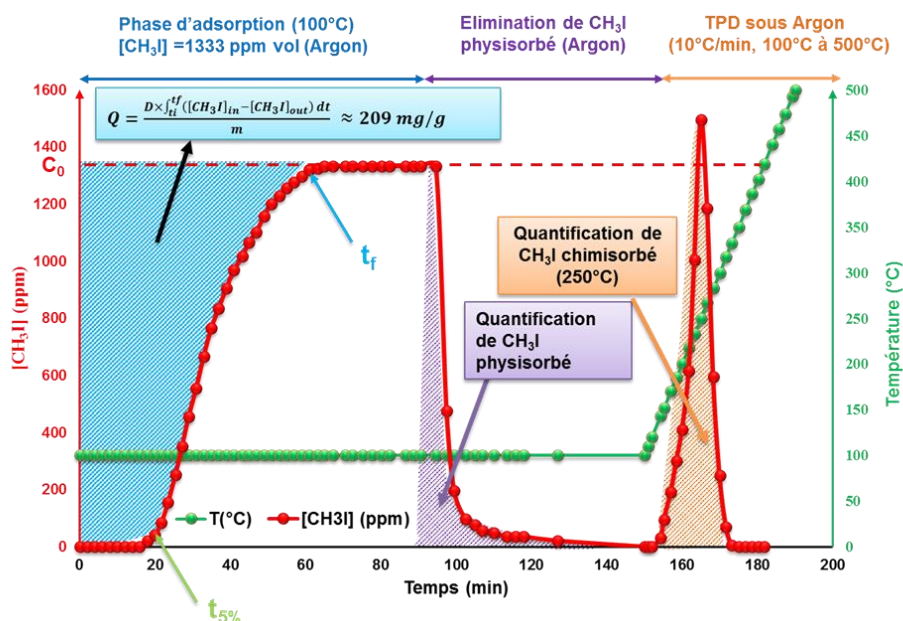


Figure 45 : Programme de température appliqué pour l'étude de l'adsorption et de désorption (exemple de quantification des différentes formes de CH₃I piégé pour 23Ag/Y (2. 5)).

Pendant la phase d'adsorption, les spectres IR sont enregistrés toutes les deux minutes environ à partir de t_0 (moment où les réactifs sont envoyés) et correspondent chacun à un point sur les courbes de percée. Pendant la TPD, les spectres IR sont enregistrés également toutes les deux minutes ce qui a permis d'avoir un point tous les 20°C ($v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Il est important de noter que les paramètres employés pour l'enregistrement des spectres ($R = 2 \text{ cm}^{-1}$, 50 scans) ont été choisis de manière à obtenir à la fois un rapport signal/bruit et une résolution temporelle satisfaisante pour tracer les différents signaux (Cf. Figure 45).

Pour la quantification, des étalonnages ont été effectués pour tous les réactifs et les sous-produits (Cf. Annexe II.3). En particulier, la calibration pour CH_3I (Cf. Figure 46) a été établie pour des concentrations entre 50 et 2000 ppm ($y = 2 \cdot 10^{-4}x$, $R^2 = 0.999$, $\nu = 1263 \text{ cm}^{-1}$).

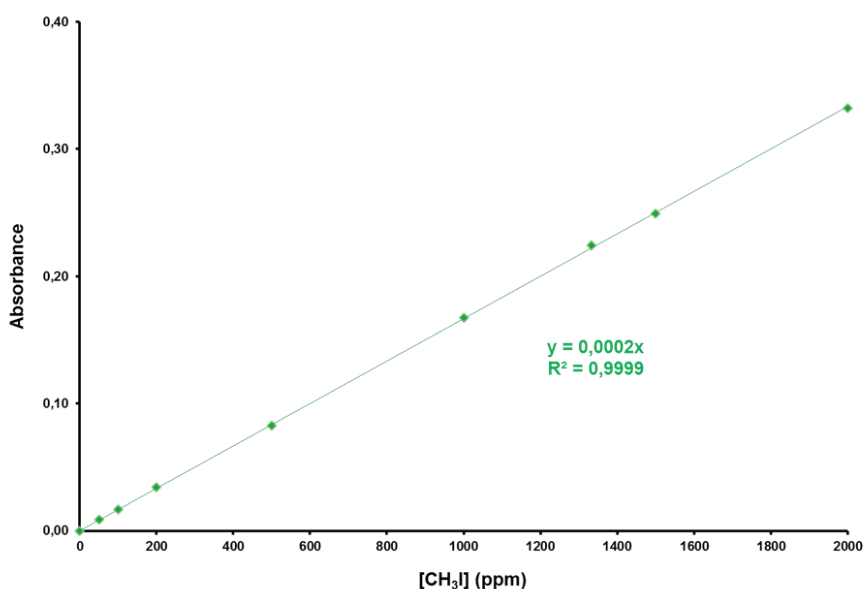


Figure 46 : Droite d'étalonnage pour CH_3I obtenue à $\nu = 1263 \text{ cm}^{-1}$ ($[\text{CH}_3\text{I}]$ entre 50 et 2000 ppmv).

La spectroscopie IR présente l'avantage de permettre la détection de nombreux produits organiques et inorganiques, si ceux-ci sont présents en concentration suffisante ($> 10\text{-}200 \text{ ppm}$ selon les produits). Elle est donc très utile pour étudier les mécanismes réactionnels. Au LCP-A2MC, cette technique a ainsi été utilisée pour détecter et quantifier les nombreux intermédiaires réactionnels impliqués dans les réactions de SCR des NO_x par les hydrocarbures. Cependant et afin de pouvoir utiliser la spectroscopie IR de façon quantitative, il est impératif de choisir correctement les bandes à exploiter. Cependant, la présence de nombreux produits en mélange nécessite d'éliminer les interférences spectrales entre espèces préalablement à leur quantification (en utilisant l'aire d'une bande ou l'absorbance suivant les cas). Ceci peut être effectué en isolant le spectre IR d'un produit grâce à des procédures de soustraction des autres

produits présents (à l'aide de spectres de référence obtenus lors de l'étalonnage). A titre d'exemple, la Figure 47 indique comment le spectre du méthane a été isolé en présence d'autres gaz interférents tels que l'iodométhane, le diméthyléther (DME) et le méthanol (MeOH). Une fois le spectre du produit cible isolé, celui-ci peut être quantifié avec précision à l'aide des courbes d'étalonnage réalisées (cf. Annexe II.3).

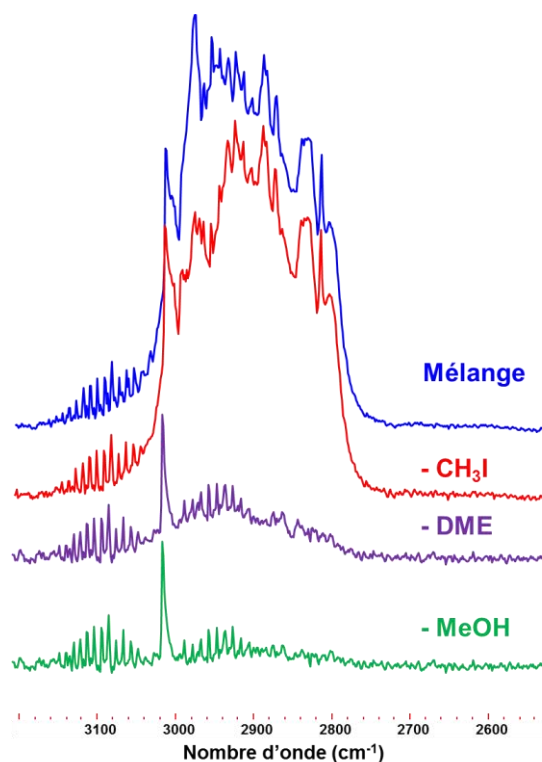


Figure 47 : Exemple de soustractions spectrales successives pour isoler et quantifier un produit.

Le Tableau 19 rassemble les soustractions effectuées pour chaque produit ainsi que les caractéristiques des différentes bandes ou régions spectrales employées pour la quantification des produits détectés en TPD.

IV.2.2. Exploitation des signaux : courbe de percée et TPD

Principe (Cf. Annexe II.4)

Détermination des capacités d'adsorption

A partir des courbes de percée (Cf. Exemple sur Figure 45), plusieurs données utiles pour comparer les performances de piégeage de CH_3I par divers matériaux poreux, peuvent être extraites. En effet, l'exploitation d'une courbe de percée permet de donner des renseignements quantitatifs et qualitatifs portant à la fois sur l'adsorption et sur les critères de diffusion au sein

de la zéolithe (capacité d'adsorption à saturation Q_{sat} , capacité d'adsorption à percée $Q_{\text{percée}}$, longueur caractéristique de la zone de transfert de masse L_T ...).

N°	Composé	Région spectrale (cm ⁻¹)	Méthode de quantification	Mode de vibration	Interférence
1	Iodométhane	1263	Abs.	Déformation CH ₃ symétrique	H ₂ O, DME, MeOH
2	Méthanol (MeOH)	1033	Abs.	Elongation C-O alcool	H ₂ O, CH ₃ I, DME
3	Diméthyléther (DME)	1178	Abs.	Elongation C-O éther	H ₂ O, CH ₃ I, DME
4	Propane	2967	Abs.	Elongation CH ₃ antisymétrique	CH ₃ I, MeOH, DME, CH ₄ , propène
5	Propène	1682-1604	Aire	Elongation C=C	H ₂ O, éthène
6	Ethène	1889	Abs.	Harmonique de déformation de C-H alcène	H ₂ O, propène
7	Méthane	3017	Abs.	Elongation CH ₃	CH ₃ I, DME, MeOH, propène, propane
8	CO	2232-2145	Aire	Elongation C-O	-

Tableau 19 : Caractéristiques des bandes IR utilisées pour la phase de désorption.

Le calcul de la capacité d'adsorption de CH₃I à saturation (en mg/g ou mmol/g) a été obtenu en intégrant chaque courbe de percée (voir Figure 45) suivant la relation (18) :

$$Q_{\text{sat}} = \frac{D \times \int_{t_i}^{t_f} ([\text{CH}_3\text{I}]_{\text{in}} - [\text{CH}_3\text{I}]_{\text{out}}) dt}{m} \quad (17)$$

Avec:

- D : Débit total de gaz porteur (mL/min) ;
- M : masse de la zéolithe introduite dans le réacteur (g) ;
- [CH₃I]_{in} : concentration introduite en CH₃I (ppmv) ;
- [CH₃I]_{out} : concentration de CH₃I mesurée par FTIR en aval de l'adsorbant (ppmv) ;
- t_i : temps correspondant à la substitution d'Argon par le mélange CH₃I/Ar (0 min) ;
- t_f : temps nécessaire pour la saturation du lit zéolithique : ça correspond à une concentration maximale et constante en CH₃I.

Caractéristiques diffusionnelles et calcul de la zone de transfert

Le calcul de la capacité d'adsorption de CH₃I à percée ($Q_{\text{percée}}$) a été également effectué en appliquant la relation précédente. Cependant dans ce cas, t_f correspond au temps de percée c'est-à-dire le premier temps au bout duquel une concentration non nulle en CH₃I est détectée. En pratique pour le calcul de ces différentes capacités d'adsorption, l'intégration des courbes de percée a été réalisée en utilisant une méthode numérique d'intégration dite méthode des trapèzes

via Excel. Dans ce formalisme, la partie sous la courbe de percée est composée par des trapèzes élémentaires sur l'intervalle $[t_i, t_{i+1}]$. L'aire totale S est donc assimilée à la somme des aires I_i de ces trapèzes élémentaires :

$$I_i = [100 \times (t_{i+1} - t_i)] - [0,5 \times (t_{i+1} - t_i) \times \left(\left(\frac{C}{C_0} \right)_{i+1} + \left(\frac{C}{C_0} \right)_i \right)] \quad (18)$$

$$S = \sum_{i=1}^n I_i \quad (20)$$

L'aire correspondant à la courbe à blanc S_0 (en absence d'adsorbant) a été également déterminée en utilisant la même méthode et a été soustraite afin de ne pas surestimer les quantités adsorbées.

En pratique, le calcul des capacités d'adsorption a été réalisé selon la relation suivante :

$$Q = \frac{D_{\text{CH}_3\text{I}} \times (S - S_0)}{m \times 100} \quad (21) \quad \text{Avec } D_{\text{CH}_3\text{I}} : \text{débit molaire de CH}_3\text{I (mol/min).}$$

Une capacité d'adsorption à saturation élevée ne donne pas lieu nécessairement à une capacité élevée à percée. En effet, pour certains adsorbants une percée est observée rapidement mais elle est accompagnée parfois par une zone de transfert plus étendue à cause de la présence des contraintes de diffusion plus importantes. Ceci met en évidence l'importance de tenir compte de ces contraintes pour un meilleur diagnostic des propriétés d'adsorption. Pour cela, la grandeur L_T (caractérisant la longueur de la zone de transfert de masse) est couramment utilisée [151] pour comparer la diffusion d'un adsorbat donné pour différents adsorbants. Cette longueur a été estimée en utilisant la relation suivante :

$$L_T = \frac{t_f - t_{5\%}}{t_f} \times L \quad (19)$$

Avec:

- L_T : Longueur caractéristique de la zone de diffusion (cm) ;
- $t_{5\%}$: le temps qui correspond à une concentration tel que le rapport $C/C_0 = 0,05$;
- L : Hauteur du lit zéolithique (cm).

Détermination des quantités physisorbées et chimisorbées

La détermination de la distribution relative des formes de CH_3I piégées permettra de comparer la stabilité du piégeage pour les différents adsorbants testés.

La part de CH_3I faiblement adsorbée (physisorption – déterminée par changement de l'équilibre d'adsorption à 100°C) et la part chimisorbée (correspondant à CH_3I émis à $T > 100^\circ\text{C}$) peuvent être déterminées à partir des signaux observés sur la Figure 45. A cet égard, il convient de signaler que la quantité d'iode stockée sous forme de précipités métalliques MI ne peut être directement déterminée par courbes de percée ou TPD. La formation de tels précipités intervient

lors de la décomposition catalytique de CH_3I piégé dans les zéolithes, laquelle est favorisée par la température. Les parts chimisorbées et stockées sous forme de précipités constituent la forme irréversible de l'adsorption (par rapport à la physisorption qui constitue la partie réversible). La part irréversible est déterminée à partir de la capacité d'adsorption selon la relation :

$$Q_{\text{irréversible}} = Q_{\text{sat}} - Q_{\text{réversible}} \quad (20)$$

Au sein de la part piégée irréversiblement, l'intégration de l'aire (voir exemple Figure 45) sous le pic de désorption selon la relation (24) permet de remonter à la fraction chimisorbée de CH_3I .

$$Q_{\text{chem}} = \frac{D \times \int_{t_i}^{t_f} ([\text{CH}_3\text{I}]_{\text{out}}) dt}{m} \quad (21)$$

Avec :

- Q_{chem} : la quantité de CH_3I chimisorbée (mmol/g) ;
- D : le débit total utilisé lors de la phase d'adsorption (100 mL/min) ;
- m : masse de zéolithe introduite dans le réacteur (g) ;
- $[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{out}}$: la concentration détectée en sortie du réacteur l'instant t (pour une température donnée) en ppmv ;
- t_i : temps de début du test TPD ;
- t_f : temps nécessaire pour atteindre la température finale.

La part stockée sous forme de précipité métallique MI $Q_{\text{précipité}}$ (forme la plus stable) peut alors être estimée comme la différence des quantités physisorbées (mmol/g) et chimisorbées (mmol/g) avec la capacité d'adsorption à saturation (mmol/g) :

$$Q_{\text{précipité}} = Q_{\text{sat}} - (Q_{\text{réversible}} + Q_{\text{chem}}) \quad (22)$$

IV.3 Tests de rétention d'I₂ en phase gazeuse

Le dispositif expérimental dédié à l'étude de l'adsorption d'I₂ (Cf. Figure 48) ressemble sur certains points à celui mis en place pour CH_3I .

Il permet de mesurer les propriétés d'adsorption/désorption d'I₂ en mode dynamique. L'existence d'un pré-conditionnement in situ des adsorbants avant test, l'obtention de courbes de percée et leur méthodologie d'exploitation restent par exemple similaires sur le principe.

Cependant, deux différences majeures existent avec le montage utilisé pour CH_3I . La première concerne la génération de la vapeur d'I₂ (l'iode n'étant pas un gaz permanent mais un solide en pastille avec un équilibre de sublimation) alors que la deuxième est relative à sa détection en

ligne (I_2 n'a pas de spectre IR et ne peut être détecté par cette technique). Dans les sections suivantes, nous nous attacherons essentiellement à décrire en détail ces aspects.

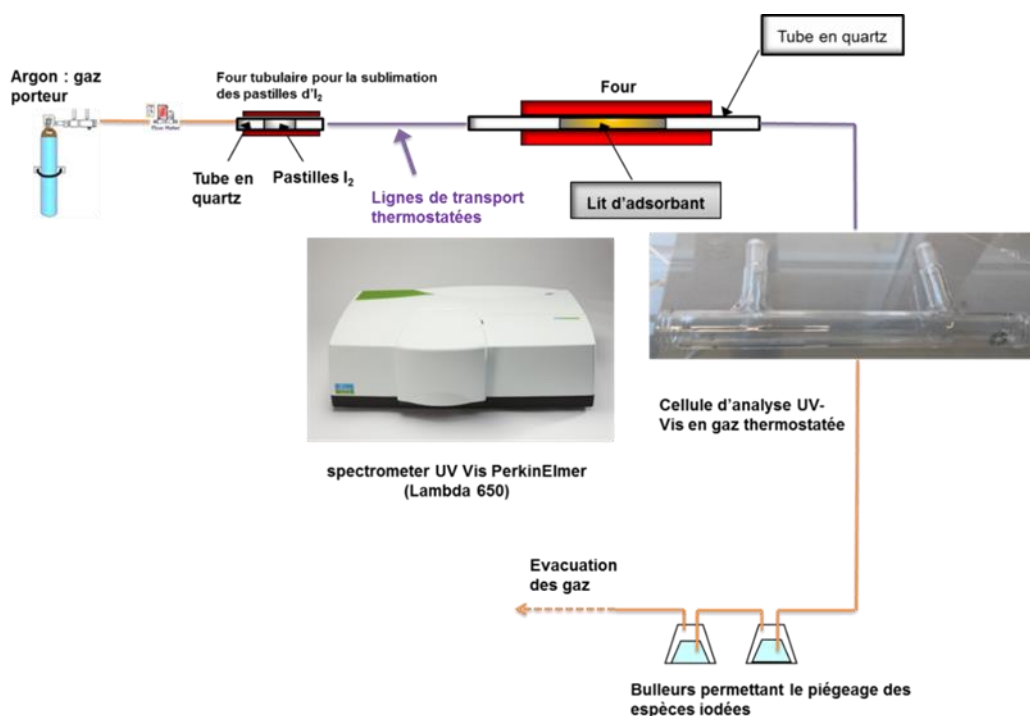


Figure 48 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption d' I_2 en conditions dynamiques.

IV.3.1. Détection en ligne par spectroscopie UV-Visible en phase gazeuse

Afin de pouvoir obtenir des courbes de percée en mode dynamique, nous avons mis au point un dispositif de détection en ligne utilisant la spectrophotométrie UV-visible en phase gazeuse. Jusqu'à présent, ce type de détection n'a été utilisé à notre connaissance qu'au CEA. Comme les autres méthodes analytiques existantes (méthodes gravimétriques, dosage cumulatif de l'iode par ICP dans des bulleurs contenant de la soude, dosage cumulatif par UV-visible en phase liquide dans des bulleurs contenant au cyclohexane), cette méthode présente des avantages et des inconvénients. Au titre des avantages, elle est sélective par rapport à I_2 (pas de confusion possible avec d'autres produits), elle offre une certaine facilité d'utilisation une fois mise en place (pas de prélèvements dans des bulleurs...) ainsi qu'une bonne résolution temporelle (< 1 min). En revanche, dans des conditions standards, elle ne permet pas de détecter des faibles concentrations (< 10 ppm), ce qui impose d'utiliser des concentrations initiales élevées en iode au niveau de la génération en amont du réacteur.

Dans notre cas, un spectrophotomètre double faisceau de type *Lambda 650* (Perkin Elmer) couplée à une cellule d'analyse en phase gazeuse (fabriquée sur mesure) a été utilisée. La cellule munie de deux hublots en quartz, se caractérise par une longueur totale de 19 cm et d'un diamètre interne de 22 mm. Pour éviter tout dépôt d'I₂ sur les fenêtres en quartz utilisées, la cellule d'analyse a été chauffée à 150°C par l'intermédiaire de cordant chauffants enroulés autour de la cellule. La température de consigne a été régulée en utilisant un thermocouple de type K et un régulateur de températures de type *Eurotherm 2116*. L'ensemble a été placé dans une enceinte pour éviter les pertes de chaleur par transfert convectif (Cf. Figure 49). Une autre cellule munie de deux hublots en KBr et présentant une longueur de 10 cm a été également testée en utilisant la même température (150°C). Un dépôt important d'iode a été observé en utilisant les fenêtres de KBr (Cf. Figure 50) qui sont plus sensibles à la présence de la vapeur d'I₂ (possibilité de réactions d'échange) que les fenêtres en quartz. Pour la suite, seule la cellule avec les hublots en quartz a été utilisée.

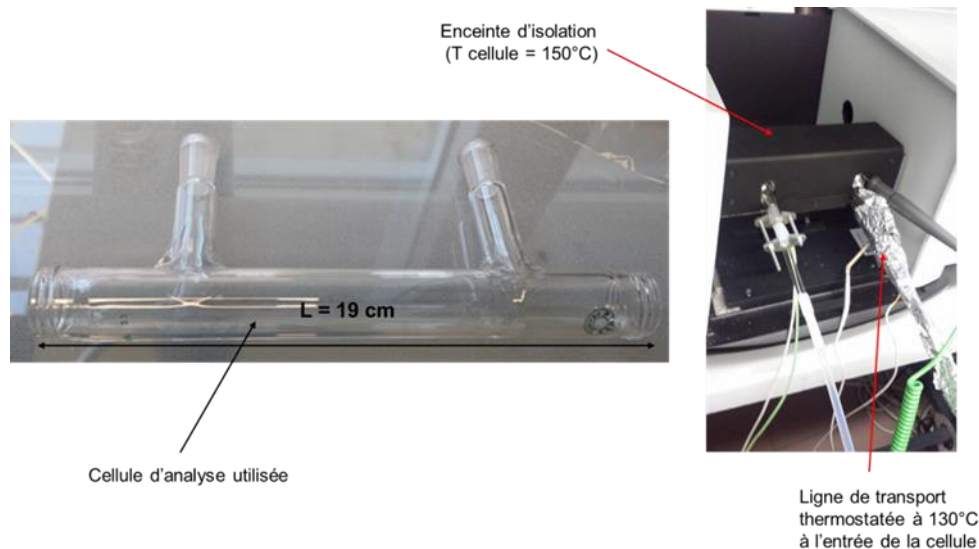


Figure 49 : Photos de la cellule d'analyse seule et de la cellule placée dans l'enceinte d'isolation.

Seuls de rares travaux dans la littérature [152,153] portent sur la détection d'I₂ en ligne par spectroscopie UV-Vis. Il a été montré en particulier que le spectre d'I₂ en phase gazeuse se caractérise par une bande d'absorption centrée à 523 nm (Cf. Figure 50) avec un coefficient d'extinction molaire ϵ égal à environ 700-800 cm.L.mol⁻¹ [152,153]. Il nous a été ainsi possible de suivre l'évolution de la concentration d'I₂ en utilisant cette bande et après avoir appliqué la loi de Beer-Lambert sur la mesure de l'absorbance. Le spectrophotomètre utilisé pour la mesure de l'absorbance offre une excellente performance photométrique dans le domaine de 190-900 nm et une linéarité jusqu'à une absorbance de 6. Cet appareil (Cf. Schéma en annexe II.5) comprend quatre parties essentielles :

- i. deux lampes utilisées simultanément et de façon complémentaire pour couvrir la totalité du spectre UV-Vis : une lampe à décharge au deutérium permettant de couvrir la région entre 190 et 319 nm, et une lampe de tungstène dont le rayonnement est compris entre 319 et 900 nm ;
- ii. un monochromateur composé essentiellement d'un réseau de diffraction qui permet de décomposer la lumière et révéler son spectre lumineux ;
- iii. un photomultiplicateur (PMT) qui sert d'amplificateur ;
- iv. un détecteur composé d'une photodiode qui reçoit les rayons émergents de la cellule d'analyse. Ce détecteur est couplé à un ordinateur équipé du logiciel UV-WinLab.

L'utilisation de ce logiciel a permis de contrôler les paramètres d'acquisition des spectres (Cf. Tableau 20). Ces paramètres ont été choisis de manière à avoir une bonne résolution temporelle pour le tracé des courbes de percée, tout en ayant un rapport signal/bruit suffisamment élevé.

Paramètre	Valeur
λ	200-800 nm
Résolution	1 nm
Temps de réponse du PMT	0.16 s
Ouverture de la fente	2 nm
CBM (« Common Beam Mask »)	100%

Tableau 20 : Paramètres d'acquisition des spectres UV-Vis en phase gazeuse.

Avant l'exposition de l'adsorbant au flux gazeux contenant I₂, un blanc est enregistré sur la cellule purgée par l'argon.

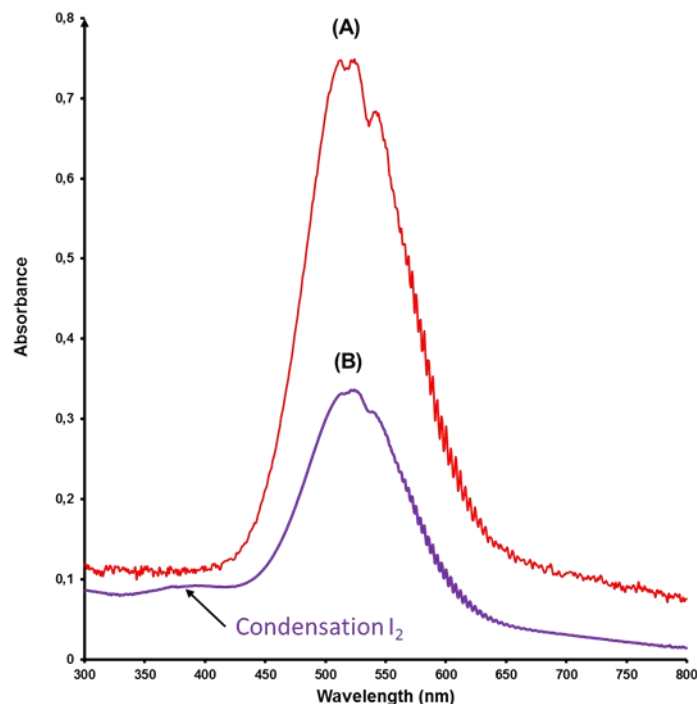


Figure 50 : Exemple des spectres obtenus d'I₂ en phase gazeuse ((A) cellule UV-Vis de 19 cm avec fenêtres en quartz, (B) cellule UV-Vis de 10 cm de long avec fenêtres en KBr).

IV.3.2. Génération d'I₂ en phase gazeuse

Dans notre cas, le principe de génération contrôlée d'I₂ en phase gazeuse repose sur l'équilibre thermodynamique de sublimation solide/gaz. La réaction de Dushman en phase liquide est également utilisée, mais comporte certains inconvénients (faibles quantités générées, sensibilité au pH du milieu et la température etc....).

Le dispositif utilisé utilise une barquette en alumine contenant une masse donnée de pastilles d'iode (environ 4 g, *Alfa Aesar*, 99.5%) placée dans un tube en quartz. Ce dernier est placé à son tour dans un four permettant de réguler la température de génération avec précision. Afin d'éviter la coalescence des pastilles d'I₂, des billes de verres ont été également ajoutées entre les pastilles [154]. La vapeur générée à partir de ces pastilles est entraînée vers le reste du montage par un gaz porteur d'argon (Air liquide, 99.99%). Le débit d'argon a été ajustée à 100 mL/min en utilisant un débitmètre massique de type *EL-FLOW (Bronkhorst High Tech)* piloté par une console de même marque. Afin de limiter le plus possible les dépôts d'iode dans les tubulures à la sortie du tube en quartz, ce gaz a été préchauffé en utilisant un circuit en serpentin à 50°C en amont du système de génération. En aval du four, les lignes de transport doivent être maintenues à une température supérieure à la température de génération pour éviter toute condensation. Pour l'ensemble des tests de qualification et d'adsorption, ces lignes ont été chauffées à 130°C. Nous avons pu vérifier que cette température était suffisante pour éviter les

dépôts d'iode solide en amont du système de détection. Le chauffage des différents compartiments du montage a été produit par l'intermédiaire de thermocouples de type K et des régulateurs de températures de type *Eurotherm 2116*.

Le choix de la température de génération fixe la pression partielle d'I₂ générée en phase vapeur. Plusieurs données sont disponibles dans la littérature. Durant cette étude, nous avons utilisé l'équation donnée par Sanemasa et *al.* [155] (Cf. Figure 51) :

$$\text{Log } PT^{3/2} = 16.945 - \frac{3464}{T} \quad (23)$$

Avec T et P sont exprimés en K et en Pa respectivement.

Les conditions retenues finalement (T=50°C) permettent de viser une concentration d'I₂ égale initialement à 2800 ppm en conditions statiques. Cependant, la concentration d'I₂ générée en conditions dynamiques (situation hors-équilibre) va dépendre également d'autres paramètres.

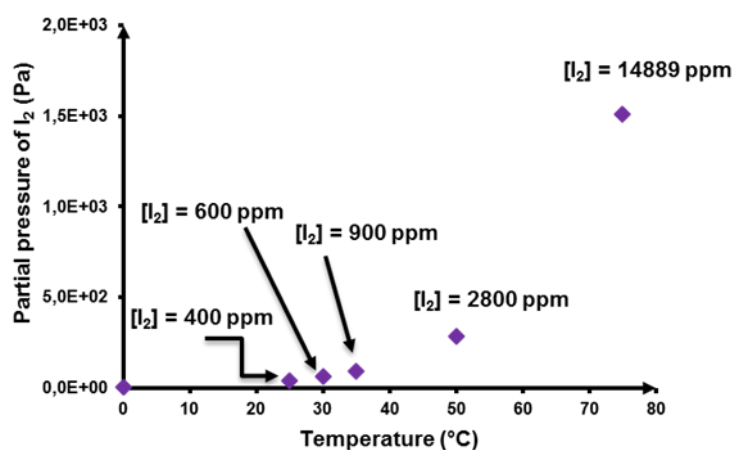


Figure 51 : Evolution de la pression de vapeur saturante d'I₂ en fonction de la température. La concentration d'I₂ en ppm est également donnée pour chaque température.

En pratique, nous avons pu constater lors d'essais préliminaires que la concentration en I₂ dans le gaz vecteur était imposée à la fois par le débit et la masse de pastilles (Cf. Figure 52). En effet pour des débits d'argon entre 25 et 200 mL/min, une diminution non linéaire a été observée de la concentration en fonction du débit. Cette variation était plus significative pour des débits inférieurs à 100 mL/min, et très peu marquée entre 150 et 200 mL/min (Cf. Figure 52 (B)). D'autres expériences menées avec un même débit du gaz porteur (100 mL/min) et à différentes masses d'iode (Cf. Figure 52 (B)), ont montré que la concentration d'I₂ dépendait également de la masse des paillettes à sublimer.

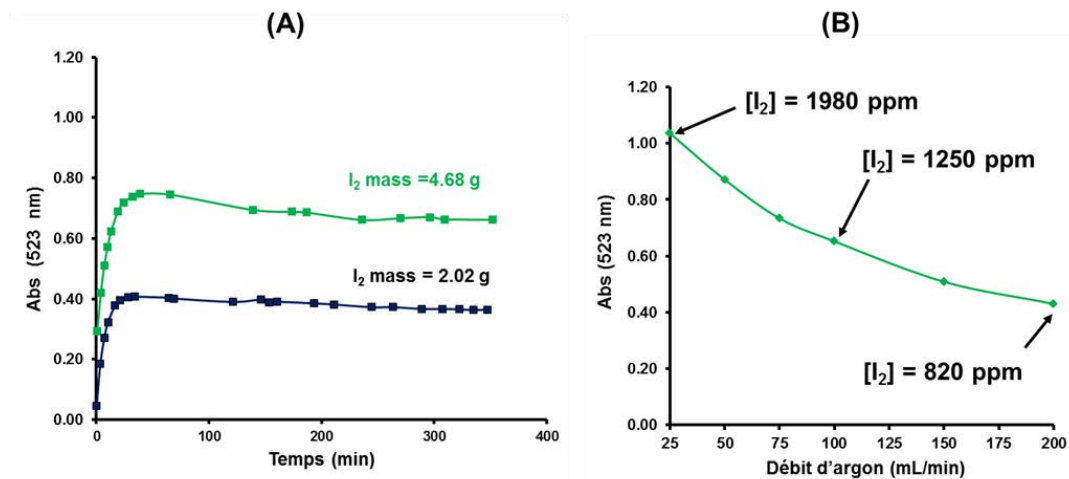


Figure 52 : Tests de qualification du système de génération : (A) Influence de la masse des paillettes d'I₂, débit Argon = 100 mL/min ; (B) Effet du débit de gaz porteur, masse (I₂) = 4 g.

Pour la suite, la masse des pastilles d'I₂ a été fixée à 4 g et le débit d'argon a été maintenu à 100 mL/min. Ceci donne lieu à une concentration d'I₂ d'environ 1250 ppm ($\epsilon \approx 730 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 523 nm [153]). Ces conditions permettent d'avoir des délais raisonnables pour réaliser les tests d'adsorption et de travailler à des concentrations largement supérieures à la limite de détection de la méthode en ligne utilisée.

La vérification de la valeur exacte de la concentration générée peut être effectuée par pesée des creusets avant et à la fin du test. La détermination de la concentration expérimentale peut être également obtenue en dosant les solutions dans les bulleurs de soude (analyse total en iode avec ICP-MS) utilisés pour stopper l'évacuation de l'iode non retenu par les filtres en direction de l'atmosphère extérieure (Cf. réactivité d'I₂ en milieu basique IV.1.1).

Les valeurs de concentration trouvées par ces deux méthodes sont comparées à celles déterminées à partir de la méthode de détection en ligne d'I₂ (concentration à l'équilibre de génération ou à la saturation du lit d'adsorbant : $C=C_0$). Les résultats des trois méthodes sont résumés dans le Tableau 21 pour la zéolithe commerciale Ag-13X_{comm} (35%).

	Pesée	UV-Vis gaz	ICP-MS
Débit I ₂ (mol/s)	8.93×10^{-8}	7.57×10^{-8}	5.40×10^{-8}
[I ₂] exp (ppm)	1420	1200	860

Tableau 21 : Vérification expérimentale de la concentration d'I₂ par différentes méthodes (Ag-13X_{comm} (35%).

Ces résultats montrent relativement un bon accord (à 18% près) entre les résultats de la pesée et de l'analyse par UV-Vis en phase gazeuse. En revanche, une concentration nettement inférieure (- 28%) a été constatée lors des analyses du contenu des bulleurs par ICP-MS. Ceci est en accord avec la condensation remarquée expérimentalement des traces d'I₂ au niveau de la tête du bulleur.

En dépit de l'incertitude demeurant sur le coefficient d'extinction molaire ($\epsilon \approx 730 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [153]), nous avons décidé de déterminer les capacités d'adsorption en utilisant les concentrations déterminées expérimentalement durant chaque test par UV. En effet, d'autres tests (non montrés ici) ont montré que seules les données par UV-Vis gaz permettaient d'avoir des tendances similaires avec les tests d'adsorption en phase liquide et les données de caractérisation avant test pour certains adsorbants.

IV.3.3. Déroulement d'un test de rétention

✓ Mise en oeuvre et prétraitement des adsorbants avant test

Le réacteur utilisé lors de ces tests, est un tube en verre de longueur 20 cm, et un diamètre intérieur de 4 mm. L'adsorbant à tester ($m = 200 \text{ mg}$, $H = 2 \text{ cm}$) était également maintenu par deux morceaux de laine de quartz. Le chauffage du réacteur a été produit par l'intermédiaire de thermocouples de type K et des régulateurs de températures de type *Eurotherm 2116*.

Avant usage, les adsorbants initialement en poudre ont été conditionnés d'une manière similaire à celle employée pour les tests de rétention de CH₃I (pastillage à 2 tonnes, puis broyage et tamisage entre 200 et 630 μm). Ensuite, un prétraitement *in situ* a été effectué sous argon (60 mL/min) en chauffant de la température ambiante à 150°C (palier de 2 heures, vitesse de 5°C/min).

✓ Procédure de test

A la fin du prétraitement, l'adsorbant est refroidi sous argon (débit 60 mL/min) jusqu'à la température d'adsorption (100°C). Ensuite la phase d'adsorption est démarrée ($t=0$) suite à l'introduction d'I₂ (masse = 4 g, débit argon = 100 mL/min). Puis, un spectre a été enregistré toutes les trois minutes jusqu'à atteindre la saturation ($[I_2] = [I_2]_0$). A l'issue de la phase d'adsorption, un dégazage sous argon (200 mL/min) est effectué afin d'éliminer les espèces faiblement adsorbées. Enfin, la caractérisation du matériau après test a été effectuée dans le but d'avoir des informations sur le mécanisme de piégeage. Un exemple d'un test complet est donné sur la Figure 53.

✓ Exploitation des signaux : courbes de percée

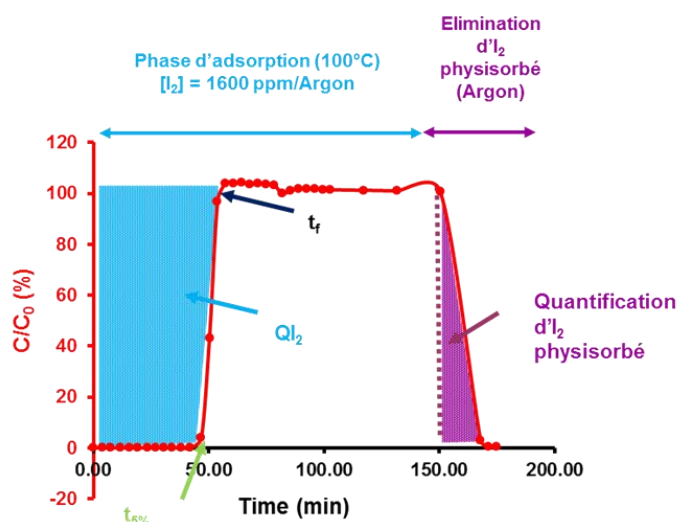


Figure 53 : Evolution typique de la concentration d'I₂ durant les phases d'adsorption et de dégageage sous argon : exemple de quantification des quantités adsorbées et physisorbées d'I₂ pour Ag-Y(23%) irradié.

L'exploitation des signaux en vue de la comparaison des performances des divers adsorbants testés vis-à-vis d'I₂, reste similaire par rapport à CH₃I. Les capacités à saturation (Q_{sat} déterminée à t_f) et à percée ($Q_{\text{percée}}$ déterminée à $t_{5\%}$) d'I₂ ont été ainsi déterminées en intégrant chaque courbe de percée (Cf. Figure 53). Des courbes à percée à blanc (sans adsorbant) ont été également tracées dans le but de ne pas surestimer les quantités adsorbées. D'autre part, les contraintes diffusionnelles ont été évaluées en utilisant la même relation que pour CH₃I (Cf. IV.2.1).

Enfin, la détermination de la part physisorbée à partir de l'intégration des signaux observés sur la Figure 53, nous a permis de comparer la stabilité du piégeage pour les différents matériaux testés. En appliquant la même méthodologie décrite précédemment pour CH₃I (IV.2.1), la part d'I₂ stockée sous forme irréversible a été déterminée en utilisant la relation suivante :

$$Q_{\text{irréversible}} = Q_{\text{sat}} - Q_{\text{réversible}} \quad (23)$$

V. Tests en collaboration avec l'IRSN

Ces tests ont été réalisés dans le cadre d'une coopération au sein du projet MIRE avec l'IRSN-Saclay et l'IRSN-Cadarache (Cf. Figure 54) dans le but de se rapprocher des conditions

représentatives d'un accident nucléaire grave (concentration d'espèces iodées, humidité relative, irradiation etc...).

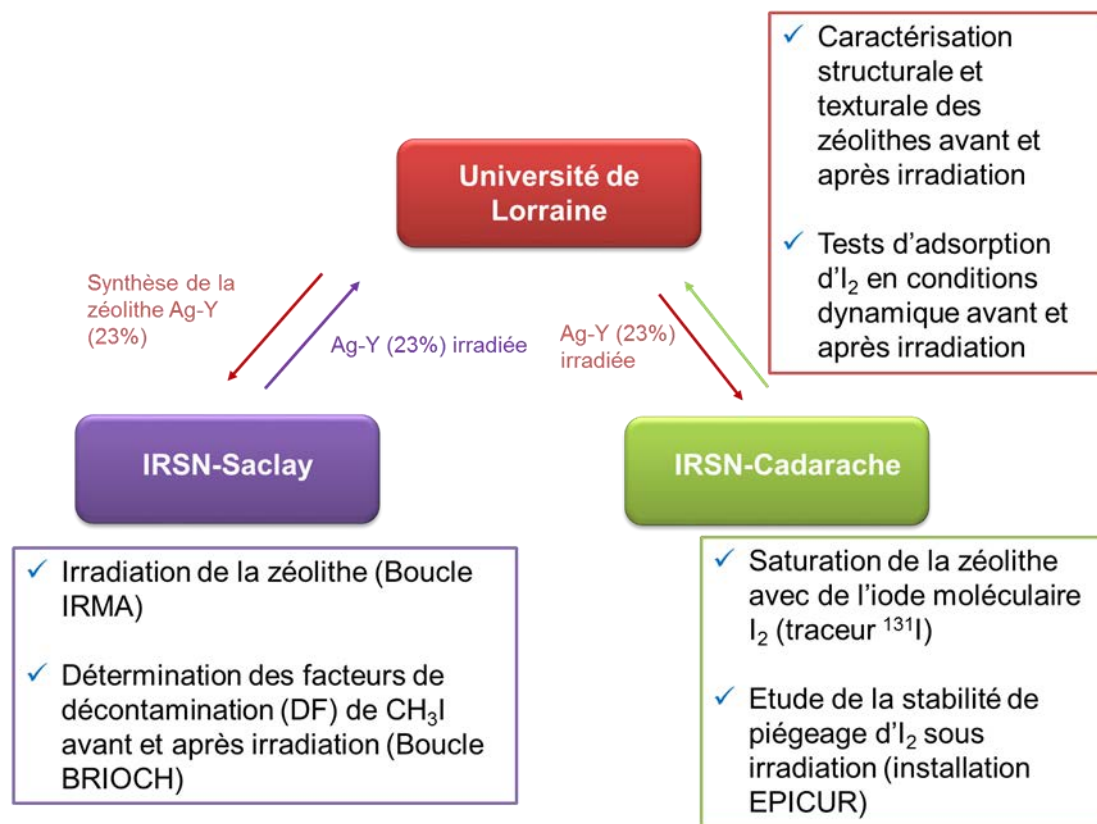


Figure 54 : Diagramme récapitulatif des collaborations réalisées avec l'IRSN pour l'extrapolation aux conditions accidentelles.

Tests avec CH₃I.

Fin 2015, les facteurs de décontamination ($DF = \frac{C_{in}}{C_{out}}$) de CH₃I par une sélection d'adsorbants zéolithiques ont été déterminés pour des concentrations proches de celles rencontrées en conditions accidentelles (de l'ordre du ppm voire en-dessous).

Début 2016, l'effet de l'irradiation sur le comportement d'un adsorbant spécifique, caractérisé par des propriétés de rétention élevées (23Ag/Y (2.5)) a fait l'objet d'une étude à part. D'abord, nous avons cherché à comparer les propriétés structurales de cette zéolithe avant/après irradiation (source ⁶⁰Co). Ensuite, une mesure de DF a été effectuée sur la zéolithe pré-irradiée.

Tests avec I₂.

Suite à l'irradiation effectuée à Saclay, les performances de piégeage d'I₂ en phase gazeuse avant et après irradiation ont également fait l'objet d'une étude. D'autre part, des essais de chargements d'I₂ avec un marquage isotopique ¹³¹I ont été ensuite réalisés. Enfin, la stabilité de

piégeage d'I₂ sous irradiation a été étudiée en utilisant l'installation EPICUR (IRSN-Cadarache).

Dans les parties suivantes, une description détaillée des différentes installations utilisées à l'IRSN sera présentée.

V.1 Irradiation des matériaux zéolithiques (Installation IRMA, IRSN-Saclay)

L'irradiation de la zéolithe a été réalisée dans l'Irradiateur des Matériaux (IRMA) de l'IRSN situé à Saclay à l'aide d'une source de ⁶⁰Co.

Le ⁶⁰Co est émetteur β et γ comme le montre son schéma de désintégration (Cf. Figure 55). Il est caractérisé surtout par deux désintégrations γ de 1.17 et 1.33 MeV, qui sont responsables de l'irradiation subie par la zéolithe.

Lors de cette étude, l'échantillon a été irradié pendant 480 heures en utilisant un débit de dose de 2382 Gy/h.

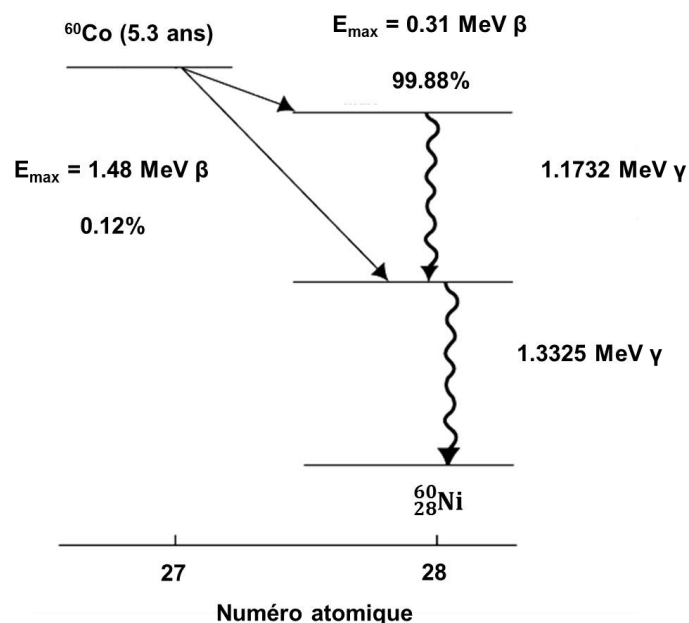


Figure 55 : Schéma de désintégration du cobalt 60 [156].

V.2 Détermination des facteurs de décontamination de CH₃I (BRIOCH, IRSN-Saclay)

Dans le contexte de filtration d'effluents nucléaires, il est d'usage d'utiliser le facteur de décontamination afin d'évaluer les performances de rétention d'un filtre donné [157]. Ce facteur de décontamination est donné par la relation (28) :

$$DF = \frac{[CH_3I]_{amont}}{[CH_3I]_{aval}} \quad (28)$$

Avec : $[CH_3I]_{amont}$ et $[CH_3I]_{aval}$ sont respectivement les concentrations en iodométhane en amont et en aval du lit zéolithique.

Lors des expériences réalisées à St Avold sur les courbes de percée de CH₃I, nous ne pouvions mesurer de $DF > 97$ en raison de la sensibilité insuffisante de la technique infrarouge aux faibles concentrations (Limite de quantification d'environ 15 ppm). Pour mesurer plus précisément ce facteur, l'IRSN a mis au point une méthodologie plus sensible utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture électronique GC-ECD (L.D de l'ordre de 10 ppt, permettant de mesurer des DF jusqu'à 10^5 avec une concentration en entrée de 1 ppm). Cette technique d'analyse a été qualifiée et mise en place pour analyser les effluents contenant CH₃I dans la boucle BRIOCH (Cf. Figure 56).

Les essais ont été réalisés à température ambiante, une humidité relative proche de 0%, et pour une concentration de CH₃I de l'ordre de 1.035 ppm dans le diazote (gaz étalon). Avant le test, la zéolithe (préalablement pastillée et broyée, voir parties précédentes) a été chauffée à l'étuve à 200°C pendant trois heures environ, afin d'éliminer la majorité de l'eau adsorbée. Le test a été effectué avec 100 mg d'adsorbant contenus dans un tube en verre d'une longueur de 8 cm et d'un diamètre intérieur de 4 mm (Cf. Figure 56). Le débit total du gaz a été fixé à 150 mL/min (≈ 1 ppm de CH₃I/azote) au moyen d'un débitmètre massique de marque *Brooks*.

Enfin, les analyses par CPG ont été réalisés uniquement en aval du filtre (concentration bien connue en amont) afin de déterminer l'évolution du DF au cours du temps jusqu'à atteindre la saturation du matériau.

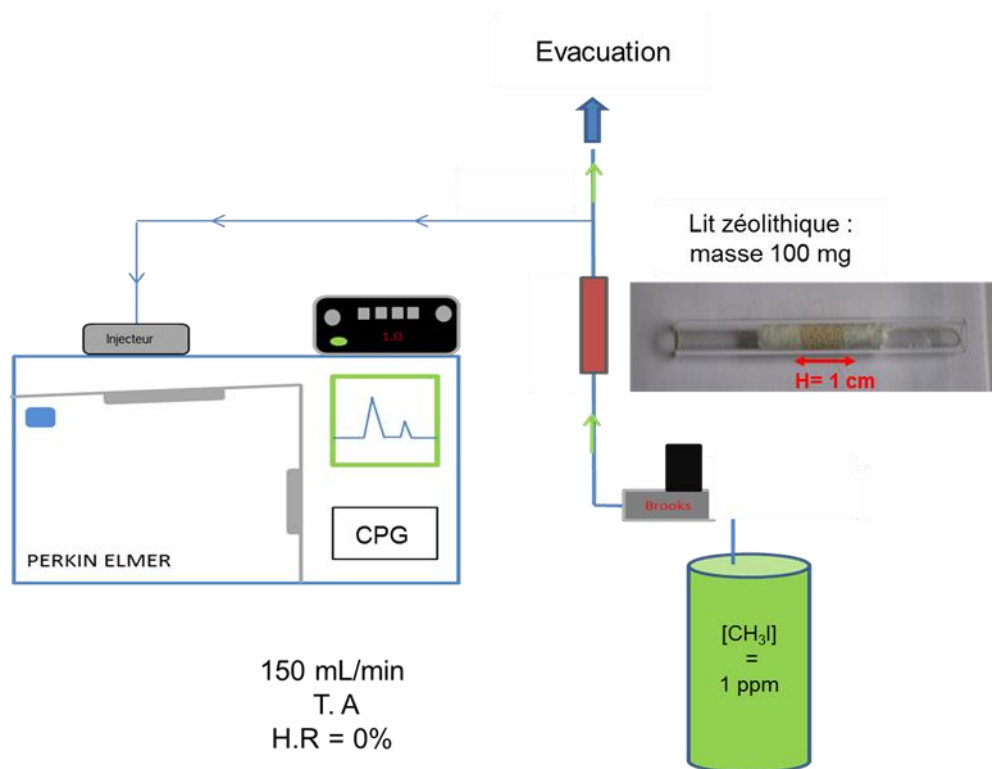


Figure 56 : Schéma du banc d'essai BRIOCH utilisé pour la détermination des DF.

V.3 Etude de la stabilité de piégeage d'I₂ en présence sous irradiation (IRSN-Cadarache)

V.3.1. Essais de chargements d'I₂

La zéolithe utilisée est la zéolithe commerciale Ag/13X_{comm} (35%) se présentant sous la forme des grains de taille uniforme (841 μm/20 mesh).

L'iode moléculaire est généré en phase gazeuse dans un réservoir en inox (Cf. Figure 57) via une réaction chimique en milieu acide (pH =3) se déroulant entre ions iodates et iodure selon la réaction de Dushman :



Le marquage se fait avec une solution A de Na¹³¹I dans NaOH 0.05 M. Le volume (v) de solution ¹³¹I à prélever se calcule en fonction de l'activité de la solution A à la date de l'essai.

Le réservoir est rempli avec la solution iodure/iodate (450 mL) à pH ~12, à laquelle est ajouté le volume (v) de la solution de Na¹³¹I. Une fois l'étanchéité du réservoir contrôlée, un volume prédéfini (25 mL) d'acide sulfurique (0.1 mol/L) est injecté dans le réservoir étanche. La génération d'iode gazeux marqué débute dès la descente à pH~ 3 de la solution.

Ce réservoir est ensuite placé dans un bain marie chauffé à 50°C pendant une heure pour pouvoir générer un maximum d'iode gazeux au sein du réservoir avant d'être replacé sur le dispositif d'essai. La vapeur d'iode gazeux est ensuite transportée vers le reste du montage en utilisant le diazote comme gaz vecteur. Le gaz est injecté à une pression de 0.5 bar relatif, ce qui correspond à une vitesse de passage d'environ 35 l/min.

L'iode gazeux généré percole ainsi le filtre pendant une heure. Le filtre utilisé (Cf. Figure 57) contient deux à trois pots (Hauteur = 23 mm – diamètre intérieur 30 mm) rempli d'environ 8 g de zéolithe chacun. Le ou les derniers pots étant remplis de charbon actif.

La génération d'iode gazeux est stoppée par ajout de 50 mL de NaOH à 0.1 M à fin de passer la solution à un pH basique (pH > 11).

L'activité contenue dans chaque pot (contenant la zéolithe et/ou le charbon actif) est ensuite comptée en spectroscopie gamma. Le laboratoire est équipé de 2 chaînes de comptage par spectrométrie gamma. Ces chaînes sont constituées d'une sonde NaI(Tl) et d'un système informatique gérant les paramètres d'utilisation de la sonde (haute tension...) ainsi que les paramètres de comptage (logiciel de traitement des spectres *InterWinner - Itech*).

La quantité d'iode initiale a été choisie de manière à se placer à 10% de la saturation de zéolithe en I₂ (environ 20 mg d'iode par g pour la zéolithe commerciale).

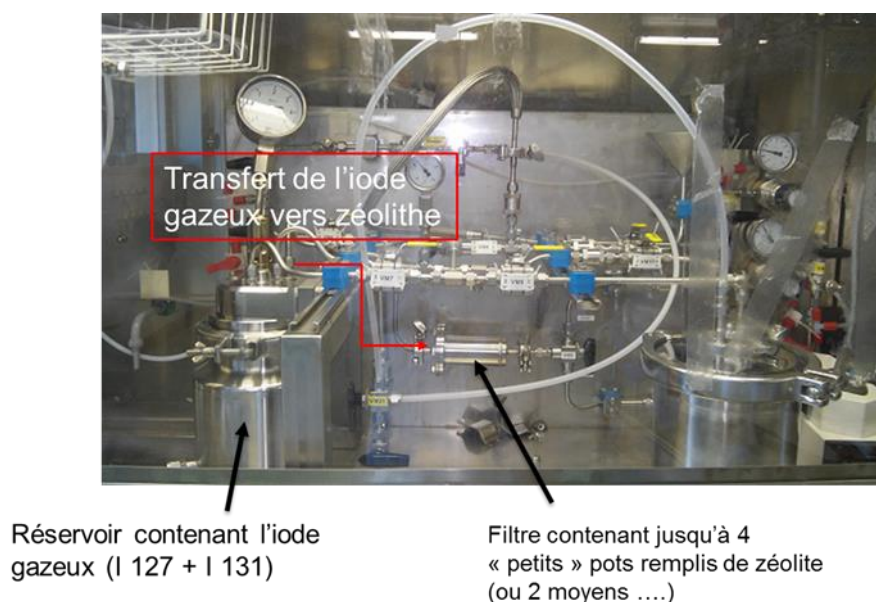


Figure 57 : Photo du dispositif permettant le chargement d'I₂ sur la zéolithe et le marquage isotopique avec l'iode 131.

Le chargement des pots de zéolithe était finalement comme suivant :

- pot 1 : 71 mg d'I₂ soit 8mg d'I₂ par g d'adsorbant ;

- pot 2 : 33 mg d'I₂ soit 4mg/g ;
- pot 3 : 4 mg d'I₂ soit 0.5 mg/g.

V.3.2. Etude de la désorption d'I₂ sous rayonnement γ (Irradiateur EPICUR)

Afin d'étudier la stabilité de piégeage d'I₂ sous irradiation, le dispositif expérimental d'irradiation EPICUR a été utilisé (Cf. Figure 58). Cet irradiateur est constitué des parties suivantes :

Un irradiateur contenant six sources de ⁶⁰Co présentant une activité de 893 Tbq (au 04/09/2012).

Une boîte à gants (BAG) de classe d'étanchéité 3 selon la norme NF M 62-200. Cette BAG est constituée de deux parties, reliées entre eux par un tunnel : (i) la BAG "irradiation" située à l'intérieur de la chambre d'irradiation ; (ii) la BAG "piégeage".

Une boucle d'essai en acier inoxydable électropoli comprenant :

Un réservoir d'irradiation (4.8L) permettant de simuler l'enceinte de confinement. Dans ce réservoir, sera placé l'ensemble {pots de zéolithe+I₂ piégée} à irradier. Le débit de dose utilisé sera de l'ordre de 3 kGy/h (six sources de ⁶⁰Co). Ce réservoir est positionné dans la BAG "irradiation".

Un filtre *Maypack* constitué de différents pots inox dans lesquels des médias filtrants spécifiques aux espèces iodées sont insérés. Les différents média-filtrants sont, d'amont en aval du *Maypack* par rapport à l'écoulement du fluide : le filtre en fibres de quartz qui arrête les aérosols, les *knitmesh* qui retiennent uniquement l'iode moléculaire et enfin le charbon actif imprégné en iodure de potassium qui piège toutes les espèces iodées qui n'auraient pas été retenues par les premiers pots, dont les iodures organiques.

Ce système de filtration est placé dans la BAG "piégeage".

Un système de condensation permettant de condenser la phase vapeur entraînée par la circulation de gaz.

Cette installation permet de donc de réaliser des cinétiques de désorption en ligne (spectrométrie γ), par détection de l'¹³¹I piégé au niveau du filtre *Maypack*.

Lors de cette étude, la désorption d'I₂ a été effectuée à 120°C, en présence de la vapeur d'eau (humidité relative de 60%) et une vitesse de passage de 1cm/s. La durée du test était d'environ 30 heures avec un débit de dose de 2.9 kGy/h.

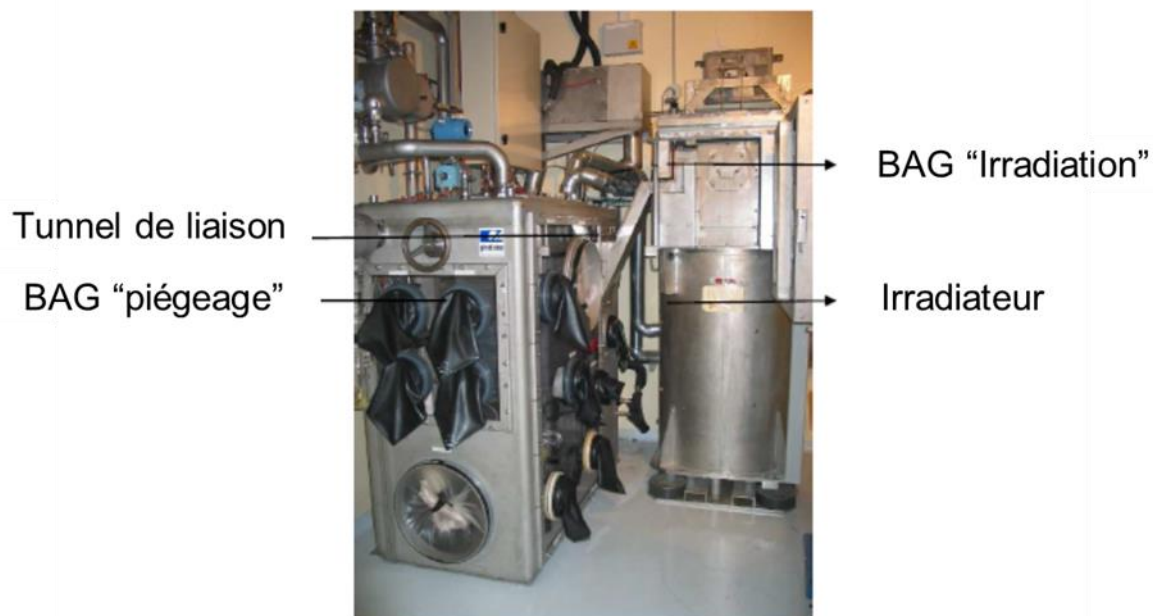


Figure 58 : Dispositif d'irradiation EPICUR [158].

Références bibliographiques

-
- [122] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types, Sixth Revised Edition." *Elsevier Sciences*, 2007.
- [123] J.Olmsted, G.M. Williams, Chemistry: "The Molecular Science", second ed., *Wm. C. Brown Publishers*, 1997.
- [124] D.W. Breck, *Adv. Chem. Soc.* 101 (1971) 1-19.
- [125] P. Khun, "Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèse vertes.", Thèse, Université de Strasbourg, 2011.
- [126] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am.Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [127] J. Wang, H. Ge, W. Bao, *Mater. Letters* 145 (2015) 312-315.
- [128] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu ; D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [129] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 357-365.
- [130] M. Guisnet, F. Ribeiro, "Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse.", *EDP Sciences*, 2006.
- [131] D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, 47.
- [132] T. Benamor, "Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée.", Thèse, Université de Haute Alsace, 2011.
- [133] P. Scherrer, *N.G.W. Gottingen, Math-Pys. Kl. 2* (1918) 96-100.
- [134] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [135] P. H. Emmet, S. Brunauer. *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 1553-1564.
- [136] C.B. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32-37.
- [137] G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931-937.
- [138] W.J. Toth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliasova, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3400-3438.
- [139] J. Lynch, "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels", Edition Technip, Janvier 2001.
- [140] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-.
- [141] T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier, *Oil Gas Sci. Technol - Rev. IFP* 59 (2004) 215-237.
- [142] E.M. Flanigen, "Structural analysis by infrared spectroscopies.", in Rabo J.A. ed., *Zeolite chemistry and catalysis*, 80-117, 1976.
- [143] E. Sayah, D. Brouri, Y. Wu, A. Musi, P. Da Costa, P. Massiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 406 (2011) 94-101.
- [144] *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd edition, CRC Press, 2001-02.
- [145] L. Cantrel, "Caractérisation de l'acide hypoïdeux réactions d'oxydation de l'iode.", Thèse, Université de Droit d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III, 1997.
- [146] M. Gouello, "Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation accidentelle grave.", Thèse, Université de Grenoble, 2012.
- [147] *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, CRC Press, 1988-1989.
- [148] C. Antoine, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences (in French)* 107 (1888) 681-684, 778-780, 836-837.
- [149] L.E. Herranz, T. Lind, K. Dieschbourg, E. Riera, S. Morandi, P. Rantanen, M. Chebbi, N. Losch, State Of "The Art Report : Technical Bases for Experimentation on Source Term Mitigation Systems.", *Passam-Theor-T04 [D2.1]*, 2013.

- [150] J.F. Le Page, "Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels.", *Editions Technip*, 1978.
- [151] J.M. Lopez, M.V. Navarro, T. Garcia, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandia, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, D. Cazorla-Amoros, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 239-247.
- [152] D. Doizi, V. Dauvois, J.L. Roujou, V. Lorina, P. Fauvet, B. Larousse, P. Carles, J.M. Hartmann, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4275-4282.
- [153] F. Payot, P. Devisme, "Gaseous iodine trapping on solid mineral filters: I-isotherms and Kinetics.", *Atalante*, Nîmes (France), June 21-25, 2004.
- [154] N. Soelberg, T. Watson, "Iodine Sorbent Performance in FY 2012 Deep Bed Tests.", *Idaho National Laboratory*, INL/EXT-12-27075, 2012.
- [155] I. Sanemasa, T. Kobayashi, C.Y. Piao, T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1352-1357.
- [156] <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo048.htm>.
- [157] J.L. VEROT, J.M. BLUM, R. SARFATI, J. DAGNES, Y. CASSIN, "Décontamination des effluents par les zéolithes.", *Communauté Européenne de l'énergie atomique EUR 3452 f*, 1968.
- [158] C. Mun, "Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave.", Thèse, Université de Paris-XI, 2007.

CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADSORBANTS POREUX

Introduction

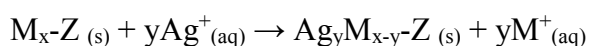
Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats issus de la caractérisation physico-chimique des adsorbants par diverses techniques : Diffraction de Rayons X, microscopies électroniques (MET et MEB), porosimétrie au diazote, spectroscopies infrarouge (ATR/IR et DRIFTS du CO adsorbé) et DR-UV-Vis. Une attention particulière sera accordée aux zéolithes échangées à l'argent préparées à partir de différentes structures. Les résultats relatifs à la caractérisation des autres adsorbants, comme les zéolithes échangées au cuivre et au plomb et les silices mésoporeuses modifiées par imprégnation ou fonctionnalisation seront également discutés.

I. Caractérisation des adsorbants zéolithiques

1.1 Caractérisation des zéolithes argentées

1.1.1. Zéolithes échangées

Pour ces zéolithes, la technique utilisée pour insérer l'argent est l'échange cationique (protocole expérimental décrit dans le chapitre II). La technique utilisée permet en principe d'avoir une dispersion quasi-atomique des cations Ag^+ au sein de la structure zéolithique selon la réaction :



Avec $\text{M} = \text{NH}_4^+$ pour la plupart des zéolithes étudiées, sauf dans le cas des zéolithes faujasite de type X pour lesquelles $\text{M} = \text{Na}^+$ essentiellement. Pour les zéolithes faujasite de type Y (commercialisées par Zeolyst sous forme ammonium, *CBV 300*, $\text{Si/Al} = 2.5$, $\% \text{Na}_2\text{O} = 2.8 \%$), nous avons pu vérifier par analyse élémentaire (Chapitre II, section III.1) que la teneur en sodium dans la zéolithe parente est également loin d'être négligeable ($\% \text{Na} = 1.48 \%$; Cf. Tableau 23).

Les échantillons obtenus après séchage et calcination sont désignés de la manière suivante : $x\text{Ag/Structure (Si/Al)}$, avec x correspondant au pourcentage massique en argent (Cf. Tableau 23).

I.1.1.1. Caractérisation structurale

a) Diffraction de rayons X (DRX)

(i) Zéolithes parentes. Dans un premier temps, l'étude par DRX nous a permis de vérifier la structure cristalline et la pureté des zéolithes parentes (après calcination à 500°C pendant 2 heures sous air). Nous pouvons constater que les diffractogrammes (Figure 59 et Figure 60) obtenus pour les zéolithes H/Y (2.5), 13X (1.2), H/MOR (10), H/BETA (10.1), H/FER (10.4) et H/MFI (11.5) sont similaires à ceux de la littérature [159-163] et ceux de référence fournis par la base de donnée "*Joint Comitee on Powder Diffraction Standards*" du logiciel utilisé (Chapitre II, section III.2). Néanmoins, il est important de noter que la structure d'H/BETA (10.1) semble moins bien cristallisée que celles des autres zéolithes. Ceci est dû à la présence simultanée de plusieurs polymorphes pouvant être détectés par DRX [164-167] (polymorphes A, B et C, Cf. Annexe III.1) au sein de l'échantillon considéré, ce qui donne lieu selon plusieurs études [164-166] à une perte de cristallinité et à un élargissement des pics de diffraction (Cf. Figure 60 (A)).

(ii) Zéolithes argentées de type faujasite. Cette technique a été utilisée afin d'avoir des informations sur : (i) l'éventuelle présence de nouvelles phases cristallines (Ag_2O et Ag°) et la distribution des cations au sein de la structure; (ii) une éventuelle variation du paramètre de maille après échange.

La présence de cristallites d' Ag_2O ou d'argent métallique de tailles supérieures à 2-3 nm peut en principe être mise en évidence par DRX par l'existence de nouvelles raies de diffraction situées à $\{2\theta=32.6^\circ ; (111)\}$ et $\{2\theta= 38.1^\circ ; (200)\}$ pour Ag_2O [168] et à $\{2\theta=38.1^\circ ; (111)\}$, $\{2\theta=44.3^\circ ; (200)\}$ et $\{2\theta=64.4^\circ ; (220)\}$ pour Ag° [169].

Pour les zéolithes Ag/X et Ag/Y, la présence de ces phases n'a pu être mise en évidence avec certitude, y compris aux fortes teneurs en argent. Seule une faible augmentation des intensités des pics situés à $2\theta=32.1^\circ$ pour les zéolithes Ag/X (Figure 59 (A)) et à $2\theta=23.9, 41.4^\circ$ et 47.1° pour les zéolithes de type Ag/Y (Figure 59 (B)), a pu être observée, mais l'origine de cette augmentation semble avoir une autre cause, comme détaillé dans les paragraphes suivants. Des informations complémentaires sur la nature des espèces d'argent seront données par la suite par microscopie électronique et spectroscopie DR-UV-Vis (voir partie I.1.1.4). Ainsi, les espèces d'argent introduites par échange ionique, semblent être bien dispersées au sein du réseau poreux des zéolithes de type faujasite.

D'autre part, les diffractogrammes des zéolithes échangées à l'argent, montrent en général un changement significatif de l'intensité relative des différents pics (Cf. Figure 59, Figure 60), lequel ne doit pas être attribué à l'apparition de nouvelles phases cristallines argentées. De plus, la diminution de certains pics dans les diffractogrammes après échange ne semble pas liée à une perte de cristallinité. Ceci est expliqué en effet par un facteur de structure important caractérisant un élément lourd tel que l'argent, qui diffracte plus fortement les rayons X que les éléments présents initialement dans la zéolithe (H, Na, Si, Al, O) [170].

Les changements observés sont cependant plus prononcés pour les zéolithes de type faujasite (Ag-X et Ag-Y) en raison d'une teneur élevée en argent (>20%). Par exemple, une extinction quasi-totale des pics correspondant aux plans (220) et (311) a été observée pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (Cf. Figure 59 (B)), alors que d'autres pics voient leur intensité augmenter (ex. pic situé à 23.9°, Figure 59 (B)). Ce pic ne correspond pas à une nouvelle phase contenant de l'argent, mais au plan (622) de la structure faujasite [163]. Cette tendance est expliquée par une localisation préférentielle des espèces d'argent dans certains plans cristallographiques. Ce changement de densité électronique pour certains plans induit en retour une évolution significative de l'intensité relative des différents pics de diffraction [171,172].

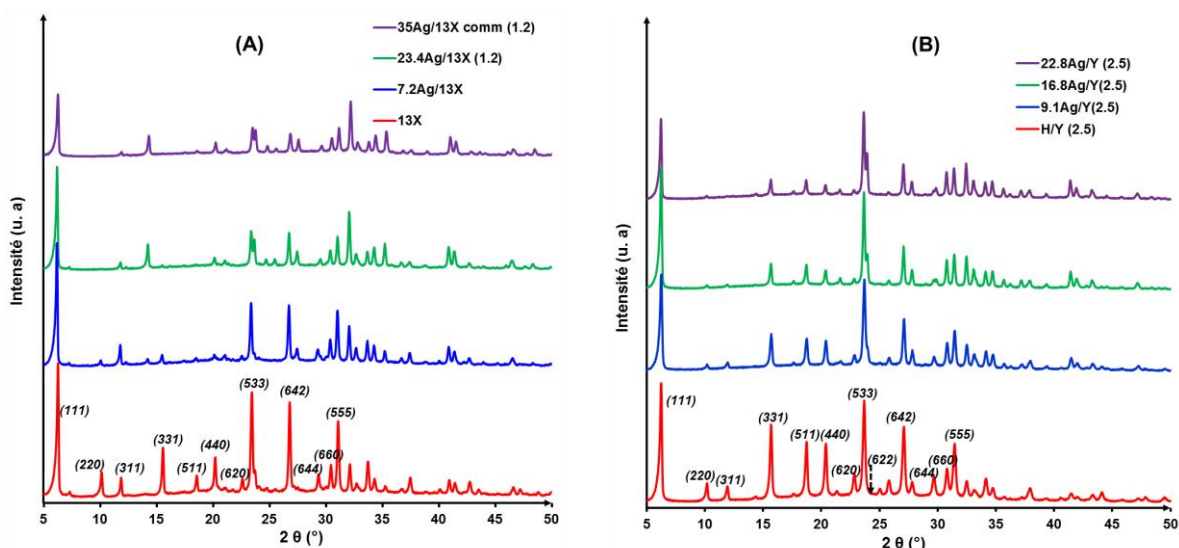


Figure 59 : Diffractogrammes DRX des zéolithes à l'argent de type faujasite (X (A) & Y (B)). Les indices de Miller correspondant aux pics caractéristiques des structures étudiées sont reportés pour les zéolithes parentes.

Ces phénomènes de redistribution cationique ayant lieu au sein du réseau peuvent être étudiés par DRX [173]. En particulier, les intensités relatives des pics (220), (311) et (331), peuvent

être corrélées à la distribution des cations au sein de la structure faujasite [174,175]. Pour les zéolithes parentes calcinées (X et Y), l'ordre des intensités est le suivant : $I_{331} > I_{220} > I_{311}$. Après échange ionique avec l'argent, l'ordre devient pour la zéolithe Y $I_{331} > I_{311} > I_{220}$ (Figure 59 (B)). Cette évolution a été également observée dans la littérature après incorporation d'argent par échange cationique dans les zéolithes de type Na-Y [174] et attribuée à une redistribution des cations compensateurs de charge (dans notre cas NH_4^+ et Na^+) au sein de la structure [174,175]. Pour les zéolithes Ag-X, l'ordre suivant est obtenu: $I_{311} > I_{220} > I_{331}$ en accord avec la littérature [174]. Cette différence de comportement entre les zéolithes X et Y après échange à l'argent, pourrait être expliquée par la présence de sodium en quantité plus importante dans la zéolithe X. La présence des co-cations Na^+ peut en effet affecter la distribution des espèces argentées. Il a été reporté dans la revue de Sun et Seff [176], que les cations Na^+ occupent préférentiellement les sites I et II (supercages, Cf. Figure 13, chapitre I, section II.2.2.1) au sein des zéolithes Ag/X possédant de faibles degrés d'échange, alors que les espèces argentées sont localisées plutôt dans les cages sodalite (Cf. Figure 13, chapitre I, section II.2.2.1). En revanche, les supercages seraient occupés préférentiellement par les espèces d'argent pour les zéolithes possédant une teneur plus faible en sodium (zéolithes étudiées Ag/Y et zéolithes Ag/X à fort degré d'échange).

(iii) Zéolithes argentées – autres structures. Les diffractogrammes des zéolithes échangées à l'argent à partir des structures 9Ag/MFI (11.5), 3.4Ag/BETA (10.1), 4.2Ag/FER (10.1), 5.9Ag/MOR (10) et 7.3Ag/MOR (10), ne présentent pas de pics supplémentaires, indiquant l'absence de nouvelles phases à l'extérieur de la zéolithe.

Pour les zéolithes de type mordenite, une diminution progressive de l'intensité du pic situé à $2\theta=9.6^\circ$ correspondant au plan (200) peut être remarquée en fonction du degré d'échange. Cependant, les intensités des pics associés aux autres plans restent sensiblement les mêmes. Cette tendance a été expliquée dans la littérature [177] par une localisation préférentielle des espèces argentées dans les canaux principaux (MC pour « *Main Channel* ») qui sont parallèles à ce plan. D'autres études [178-180] portant sur la localisation des espèces d'argent au sein des zéolithes de type Ag(Na)-MOR, ont montré que la plupart des cations Ag^+ sont localisés au sein des canaux principaux et que seulement une faible fraction est située au niveau des poches latérales (« *Side Pockets* »). Des études théoriques [181] plus récentes portant sur la stabilité des différents sites d'échange ont également confirmé ces tendances.

b) *Spectroscopie IR en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)*

La caractérisation structurale effectuée en DRX a été complétée par spectroscopie IR dans le domaine des vibrations de réseau. Nous allons par la suite essayer de corrélérer les variations des paramètres de maille mesurés par DRX (méthodologie décrite dans le Chap. II, section III.2.1) à la position de certaines bandes de vibration observées en ATR (réputées comme sensibles à la composition chimique).

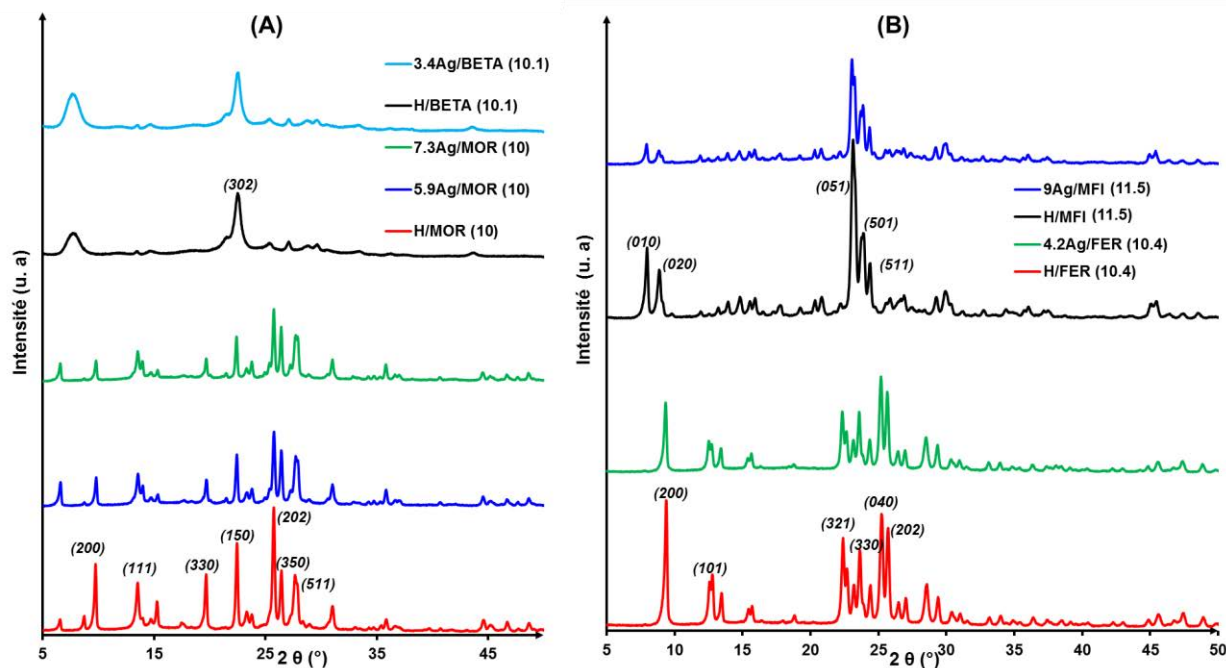


Figure 60 : Diffractogrammes DRX des zéolithes à l'argent correspondant aux structures ((A) BETA & MOR ; (B) FER & MFI).

Les spectres infrarouges (ATR) dans la zone correspondant aux vibrations de réseau ($1400-400\text{ cm}^{-1}$) sont représentés sur la Figure 61 pour les zéolithes à l'argent de type faujasite après calcination sous air à 500°C pendant 2 heures. Les spectres IR/ATR des autres structures (MOR, FER, BETA et MFI) sont représentés en annexe III.2. Le Tableau 22 résume les fréquences IR des principales bandes observées pour l'ensemble des zéolithes étudiées.

Les spectres IR des zéolithes Na/X (13X) et H(Na)/Y (Figure 61, Tableau 22) présentent des bandes d'absorption situées vers $\{961, 745, 665, 560\text{ et }445\text{ cm}^{-1}\}$ et $\{1006, 780, 713\text{ et }567\text{ et }447\text{ cm}^{-1}\}$ respectivement. La bande située vers 1000 cm^{-1} (élongation asymétrique de la liaison T-O [182], T = Si ou Al) est réputée sensible à la composition chimique des zéolithes, en particulier au rapport Si/Al [183]. Comme attendu, la fréquence mesurée pour la zéolithe de type X (Si/Al = 1.2, 961 cm^{-1}) est inférieure à celle de la zéolithe Y (Si/Al = 2.5, 1006 cm^{-1}).

La diminution des fréquences de vibration avec l'augmentation de la teneur en Al (rapport Si/Al décroissant) est en accord avec une force de liaison T-O plus faible ($d\text{ Al-O} = 1.73\text{ \AA} > d\text{ Si-O}$

= 1.62 Å et $\chi(\text{Si}) > \chi(\text{Al})$, avec χ : l'électronégativité de l'élément T [184]. Cet ordre est conservé pour les autres modes de vibrations {745 (X), 780 (Y)}, {665 (X), 713 (Y)}, 560 (X), 567 (Y)} (Cf. Tableau 22). En revanche, la bande vers 450 cm^{-1} attribuée au mode de déformation de T-O [182], est réputée insensible à la structure et à la composition chimiques des zéolithes, selon la classification de Flanigen et *al.* [185].

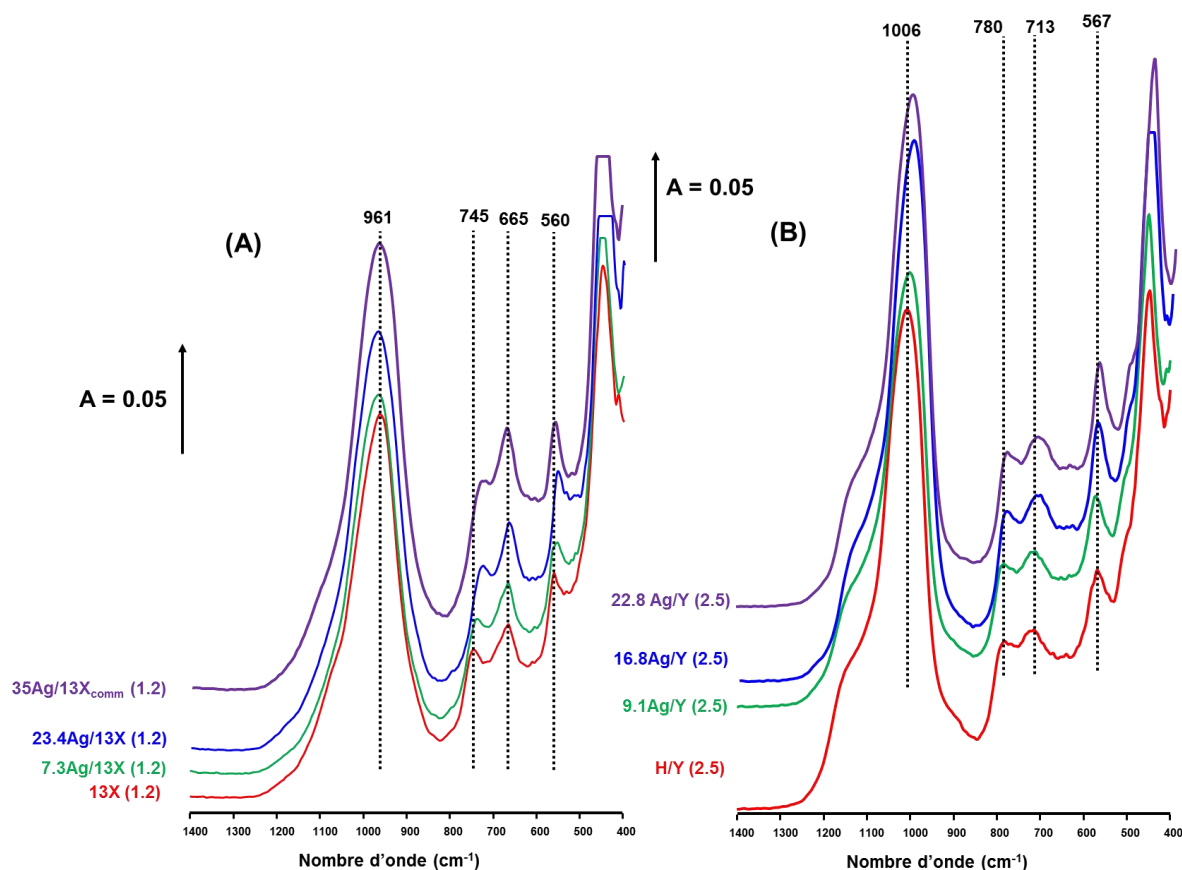


Figure 61 : Spectres IR enregistrés pour les zéolithes de type faujasite X (A) et Y (B) en mode ATR (zone 1400-400 cm^{-1}).

Il est connu que les variations du paramètre de maille peuvent être corrélées à la position de la bande d'élongation asymétrique T-O [182,186]. Pour les zéolithes de type Y, nous constatons tout d'abord une diminution du paramètre de maille (- 0.08 Å) après calcination de la zéolithe commerciale NH_4/Y (Zeolyst, CBV 300) pour obtenir la forme H/Y. Cette contraction du réseau zéolithique est accompagnée par une augmentation de la fréquence ν (T-O) de 10 cm^{-1} (Tableau 22). Ces variations sont attribuées à des phénomènes de désalumination à cause de la perte d'eau d'hydratation lors de la calcination [186] (palier d'une heure à 200°C, suivi d'un second palier à 500°C pendant deux heures, chauffage à 5°C/min, Cf. Chapitre II, section I.3). Ceci est en accord avec les formules élémentaires (détails de calcul chapitre II, section III.2.1) trouvées pour ces deux échantillons : { NH_4/Y (2.5) : $(\text{NH}_4)_{44}\text{Na}_{11}\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384}, 0 \text{ EFAL}$ } et {H/Y (2.5) :

H₃₅Na₁₁Al₄₆Si₁₄₆O₃₈₄, 12 EFAL). L'augmentation du nombre d'aluminium extra-réseau (EFAL) après traitement thermique de la zéolithe NH₄/Y (2.5) est similaire à celui reporté dans d'autres études récentes portant sur le même lot de zéolithe (Zeolyst, CBV 300), où un nombre d'EFAL de 13 a été obtenu après calcination dans les mêmes conditions que notre étude [187].

Zéolithe	a ₀ DRX (Å)	Fréquence IR (cm ⁻¹)				
NH ₄ /Y (2.5)	24.67	996	787	718	574	
H/Y (2.5)	24.59	1006	780	713	567	
9.1Ag/Y (2.5)	24.60	1000	783	710	570	
16.8Ag/Y (2.5)	24.62	996	783	704	571	
22.8Ag/Y (2.5)	24.64	997	782	712	572	
13X (1.2)	24.92	961	745	665	560	
7.3Ag/13X (1.2)	24.98	966	738	666	554	
23.4Ag/13X (1.2)	24.97	968	725	666	552	
35Ag/13X _{comm} (1.2)	24.90	965	724	667	554	
H/MOR (10)	N. D	1220	1050	808	638	562
5.9Ag/MOR (10)	N. D	1221	1054	809	631	560
7.3Ag/MOR (10)	N. D	1221	1052	809	630	560
H/MFI (11.5)	N. D	1218	1091	795	545	443
9Ag/MFI (11.5)	N. D	1219	1089	797	543	434
H/FER (10.4)	N. D		1067	798	584	428
4.2Ag/FER (10.4)	N. D		1060	795	584	423

N. D = non déterminé.

Tableau 22 : Paramètres de maille déterminés par DRX et fréquences IR des principales bandes dans la région 1400-400 cm⁻¹.

En considérant la zéolithe H/Y comme référence pour la série des zéolithes Ag/Y, une légère augmentation du paramètre de maille (+0.05 Å) peut être remarquée sous l'effet des échanges successifs avec AgNO₃, également accompagnée par une diminution progressive de la fréquence du mode de vibration ν (T-O) de 1006 à 996 cm⁻¹ (Tableau 22). Pour les zéolithes de la série Ag/X (référence Na/X), une évolution inverse est observée. Ces tendances restent difficiles à expliquer en raison de la présence de différents co-cations (Na⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺... pour le type X, et Na⁺ et H⁺ pour le type Y, Cf. Tableau 23). A cet égard, il a été reporté

dans [188,189], que le paramètre de maille des zéolithes de type $\text{NH}_4/\text{Na-Y}$ sous forme hydratée augmente pour des teneurs décroissantes en sodium.

Quant aux autres structures (MOR, FER et MFI), des variations moins prononcées dans les positions des différentes bandes sont obtenues après échange à l'argent, en raison probablement d'un degré plus faible d'échange.

I.1.1.2. Composition chimique globale

Les résultats des analyses élémentaires effectuées par ICP et SAA (Chapitre II, section III.1) sont résumés dans le Tableau 23. Des informations quantitatives sont données en particulier sur la teneur en argent introduit par échange ionique, le rapport Si/Al global et également le taux d'échange à travers les rapports Ag/Al et le pourcentage d'ammonium échangé déterminé par spectroscopie IR/ATR (Cf. Chapitre II, section III.5.1).

En fonction de la teneur initiale en sodium ou d'autres cations résiduels, deux catégories peuvent être distinguées dans les zéolithes étudiées :

- (i) une première classe de matériaux ayant une teneur très faible en sodium selon les données du fabricant Zeolyst. Cette famille comprend les zéolithes de type MOR (*CBV 21A* ; % Na_2O = 0.08 %), FER (*CP914C*, % Na_2O = 0.05 %) MFI (*CBV 2314*, % Na_2O = 0.05 %) et BETA (*CP814E**, % Na_2O = 0.05 %). La détermination de la composition chimique de la zéolithe de type mordenite (analyse élémentaire effectuée au service des roches et des minéraux de Nancy) a confirmé l'absence du sodium et a montré en revanche la présence de très faibles quantités de titane (0.27 %, Tableau 23), fer (0.08 %, Tableau 23) et calcium (0.02 %, Tableau 23) ;
- (ii) une deuxième catégorie constituée par les zéolithes faujasite X et Y contenant des teneurs initiales élevées en sodium avant échange. On distingue en particulier les zéolithes faujasite de type X (13X fournie par Sigma Aldrich, 20305) et de type Y (*CBV 300*, % Na_2O = 2.8 %). Le dosage d'élément sodium dans la zéolithe 13X (NaX) par deux méthodes différentes (dosage à Saint-Avold par SAA et dosage à Nancy au service des roches et des minéraux) a montré une teneur massique d'environ 10%. De plus, l'analyse élémentaire de cet échantillon (Tableau 2) a révélé la présence de plusieurs cations secondaires tels que Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} D'autre part, une teneur de 1.48 % en sodium a été trouvée pour l'échantillon H/Y

(2.5) un peu différente de celle donnée par le fabricant (% Na \approx 2.08 %). Pour la suite, nous avons choisi d'utiliser la valeur déterminée par analyse élémentaire.

Le rapport Si/Al global de chaque échantillon a été également vérifié. Ainsi, des valeurs conformes aux données du fabricant sont généralement obtenues (Tableau 2) sauf dans le cas de la zéolithe de type MFI. En effet, un rapport Si/Al de 17.6 a été mesuré contre un rapport de 11.5 annoncé par le fabricant. Lors de notre étude, nous avons retenu cette dernière valeur pour les échantillons de type MFI, car des résultats plus cohérents en termes de rapports Ag/Al étaient obtenus.

Après échange à l'argent, les rapports Si/Al globaux ont été également vérifiés pour les faujasite de type X et Y. Des rapports similaires ont été obtenus lors des échanges successifs, ce qui montre que la structure zéolithique est préservée en accord avec les caractérisations par DRX (partie précédente).

Du point de vue des teneurs massiques en argent, des teneurs très élevées (> 20%) peuvent être introduites par échange pour les zéolithes faujasite de type X et Y, en comparaison avec les autres structures. Ceci est en accord avec leurs rapports Si/Al plus faibles, et donc leurs capacités d'échange cationique (CEC) plus importantes [190]. De plus, il a été montré que l'affinité de l'argent pour ces réseaux zéolithiques est plus importante que celle des cations présents initialement (Na^+ , NH_4^+ ...) [191]. Ceci s'explique par la forte polarisabilité d' Ag^+ , laquelle va favoriser les interactions électrostatiques avec les charges négatives portées par les oxygènes de réseau [191].

En raison de rapports Si/Al plus élevés (> 10 dans tous les cas), les teneurs massiques maximales en argent atteintes pour les structures (MFI, MOR, FER, BEA) restent inférieures à 10%.

Structure	Désignation	N _{EI} *	Si/Al fabricant	Si/Al mesuré	% NH ₄ ⁺ échangé	Na (wt. %) fabricant	Na (wt. %) mesuré	Ag (wt. %)	Ag/Al	Fe (wt. %)	Mn (wt. %)	Mg (wt. %)	Ca (wt. %)	K (wt. %)	Ti (wt. %)	P (wt. %)	M/Al total	
MFI (3D)	H/MFI (11.5)	0	11.5	17.6	0	0.04	N. D	0.0	0	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
	5Ag/MFI (11.5)	1		N. D**	N. D	< 0.04	N. D	5.0	0.40***	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/
	9Ag/MFI (11.5)	3		N. D	78	< 0.04	N. D	9.0	0.72***	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/
Faujasite (3D)	H/Y (2.5)		2.5	2.5	0	2.07	1.48	0.0	0	<L. D****	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	/	
	9.1Ag/Y (2.5)			2.4	58	< 2.07	N. D	9.1	0.26	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/
	16.8Ag/Y (2.5)			2.6	67	< 2.07	N. D	16.8	0.54	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/
	22.8Ag/Y (2.5)			2.4	73	< 2.07	0.12	22.8	0.74	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	/
	13X (1.2) (NaX)	0	1.2	1.2	/	10	9.97	0	0	0.90	0.015	1.75	0.57	0.36	0.19	0.08	1.08	
	7.2Ag/13X (1.2)	1		1.3	/	< 10	5.86	7.2	0.17	0.73	<L. D	1.40	0.52	0.27	0.10	<L. D	1.03	
	23.4Ag/13X (1.2)	3		1.2	/	< 10	1.17	23.4	0.61	0.64	<L. D	1.22	0.44	0.20	0.09	<L. D	0.98	
35Ag/13X _{com} m (1.2)	-	1.2		/	< 10	0.55	35	0.93	0.21	<L. D	0.50	0.30	0.07	0.03	<L. D	1.10		
Mordenite (1D)	H/MOR (10)	0	10	9.8	0	0.06	<L. D	0	0	0.08	<L. D	<L. D	0.02	<L. D	0.27	<L. D	/	
	5.9Ag/MOR (10)	1		N. D	35	< 0.06	N. D	5.9	0.41	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
	7.3Ag/MOR (10)	2		N. D	45	< 0.06	N. D	7.3	0.51	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
Ferrierite (2D)	H/FER (10.4)	0	10	10.4	0	0.04	N. D	0	0	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
	4.2Ag/FER (10.4)	1		N. D	35	< 0.04	N. D	4.2	0.30	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
*BEA (3D)	H/BETA (10.1)	0	12.5	10.1	0	0.04	N. D	0	0	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	
	3.4Ag/BETA (10.1)	1		N. D	N. D	< 0.04	N. D	3.4	0.24	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	/	

* Nombre d'échanges ioniques, ** Non déterminé, *** Le rapport Ag/Al pour la zéolithe 9Ag/MFI (11.5) a été déterminé en utilisant un rapport Si/Al de 11.5, **** Limite de détection de l'instrument analytique utilisé (ICP ou SAA).

Tableau 23 : Composition chimique des zéolites échangées à l'argent.

D'autre part, le degré d'échange Ag/Al augmente, comme attendu, après plusieurs échanges ioniques et pour un même nombre d'échanges, il augmente assez logiquement avec le rapport Si/Al des zéolithes (Cf. Figure 62). En particulier, le degré d'échange des zéolithes Ag/Y augmente de 0.26 (%Ag = 9.1 %) jusqu'à 0.74 (%Ag = 22.8%) après 3 échanges ioniques successifs. Une augmentation similaire peut être également notée pour les zéolithes de type X (à conditions d'échange identiques : $[AgNO_3] = 0.01 \text{ mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 24 h à l'abri de la lumière, $V_{AgNO_3}/m_{zéolithe} = 100 \text{ mL/g}$, chapitre II, section I.2.1). A teneur en argent égale (~23%), le degré d'échange (Ag/Al = 0.61 ; Tableau 23, estimé en excluant la présence d'EFAL) calculé pour la zéolithe 23.4Ag/13X (1.2) reste logiquement inférieur à celui obtenu pour l'échantillon 22.8Ag/Y (2.5) (Ag/Al = 0.73 ; Tableau 23). Ce résultat est en accord avec la capacité d'échange cationique supérieure pour les zéolithes de type X, du fait de leur plus faible rapport Si/Al. Un degré d'échange plus élevé (0.93) a été cependant obtenu pour la zéolithe commerciale ayant une teneur d'argent de l'ordre de 35% (préparée dans des conditions que nous ne connaissons pas).

De plus, les résultats obtenus sur nos zéolithes de type Ag/MOR en termes de rapport Ag/Al (Ag/Al entre 0.41 et 0.51), se trouvent également en adéquation avec ceux déterminés pour d'autres zéolithes [192] utilisant la même zéolithe parente et les mêmes conditions d'échange ionique.

Pour les autres zéolithes (3.4Ag/BETA (10.1), 4.2Ag/FER (10.4), 5Ag/MFI (11.5) et 9Ag/MFI (11.5)), des valeurs Ag/Al toujours inférieures à l'unité sont obtenues. Ceci montre que la capacité d'échange n'a jamais été atteinte pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Les quantités d'ammonium échangées pour les zéolithes Ag/Y, Ag/MOR, 9Ag/MFI et 4.2Ag/FER (10.4) ont été estimées grâce à la mesure des aires relatives au mode de vibration des ions NH_4^+ à 1450 cm^{-1} avant et après échange pour les zéolithes non calcinées. Les pourcentages d'échange en ammonium, déterminées avant calcination, évoluent de 58 à 73% entre le premier et troisième échange pour les zéolithes Ag/Y. De plus, les analyses élémentaires montrent qu'environ 92% du sodium présent dans la zéolithe parente NH_4 -Y (2.5) (contenant 1.48% en masse de Na) a été remplacé par de l'argent. Ces deux résultats confirment que les cations Na^+ et NH_4^+ ont été tous les deux échangés avec l'argent dans les zéolithes Ag/Y.

En conclusion, la détermination de la composition chimique des zéolithes étudiées confirme que la teneur d'argent déposée par échange ionique dépend notamment du rapport Si/Al, du nombre d'échanges et de la structure. De plus, la capacité d'échange n'est jamais atteinte pour

la plupart des zéolithes étudiées. Ceci permet à priori d'éviter les phénomènes d'agrégation de phases d'argent au niveau de la surface externe, pouvant avoir lieu dans les zéolithes sur-échangées. Ceci semble être en accord avec la caractérisation par DRX qui montre une bonne dispersion des espèces d'argent (absence de pics caractéristiques de phase d'argent) pour l'ensemble des zéolithes synthétisés par échange ionique.

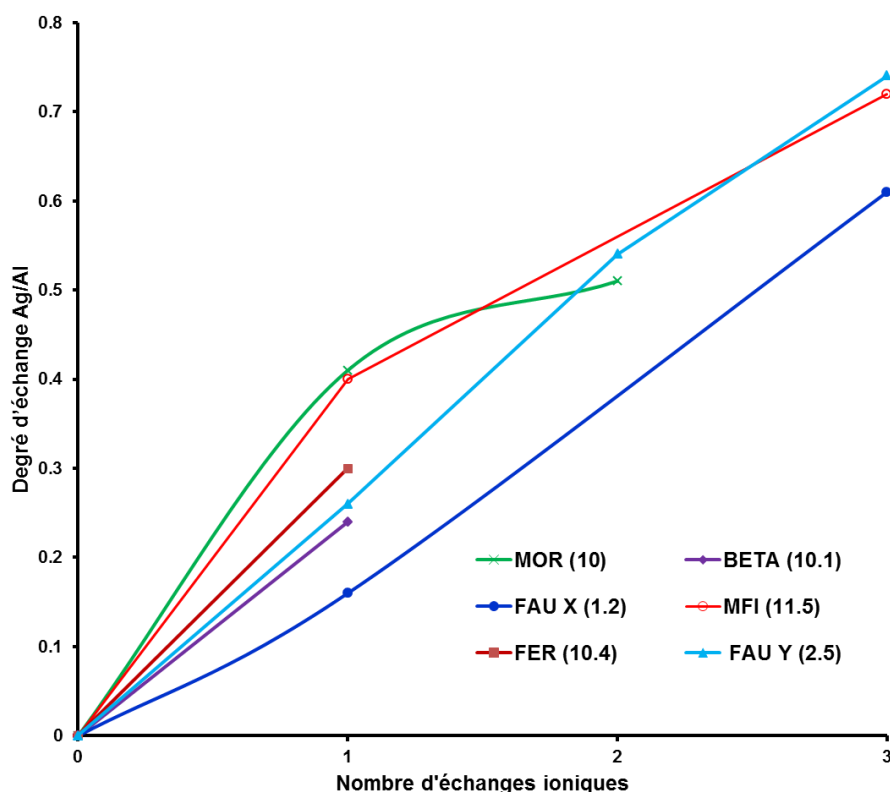


Figure 62 : Evolution du rapport Ag/Al en fonction du nombre d'échanges ioniques pour les zéolithes échangées à l'argent.

1.1.1.3. Propriétés texturales

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le but de caractériser la forme et la taille des cristallites de certaines zéolithes. Pour la zéolithe 13X (NaX), la Figure 63 (A1) montre des agglomérats de taille hétérogène comprise entre 250 et 650 μm . A plus fort grossissement (Figure 63), il est cependant possible de distinguer de nombreuses cristallites de quelques microns (1-7 μm) et d'autres cristallites micrométriques. Après échange à l'argent, une morphologie similaire peut être mise en évidence. Les zéolithes 7.2Ag/X (1.2) et 35Ag/13X

comm (1.2) se caractérisent en particulier par des cristaux ayant des tailles comprises entre $\{0.83$ et $5 \mu\text{m}\}$ et $\{0.71$ et $4.3 \mu\text{m}\}$ respectivement (Figure 63 (B3) et (C3)). Ceci montre que la cristallinité des zéolithes de départ est conservée après échange à l'argent, en accord avec les analyses structurales par DRX et ATR/IR (sections précédentes). De plus, les spectres EDS (Cf. annexe III.3) permettent de révéler la présence en trace d'autres éléments tels que le fer, potassium et magnésium en accord avec les données de l'analyse élémentaire (Tableau 23).

D'autre part, la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) se présente également à faible grossissement (Figure 63 (D1)) sous la forme d'agglomérats dont la taille est comprise entre 180 et 680 μm . En revanche, la taille des cristallites (quelques centaines de nm en général) sur la Figure 63 (D3) est sensiblement plus petite que pour les zéolithes Ag/13X.

En résumé, une morphologie quasi-sphérique en accord avec les données de la littérature [174,193] est obtenue pour les zéolithes de type faujasite. De plus, la taille nanométrique des cristaux de la zéolithe Y devrait favoriser les phénomènes de diffusion des produits iodés vers le cœur du cristal, par comparaison avec les zéolithes de type X [194].

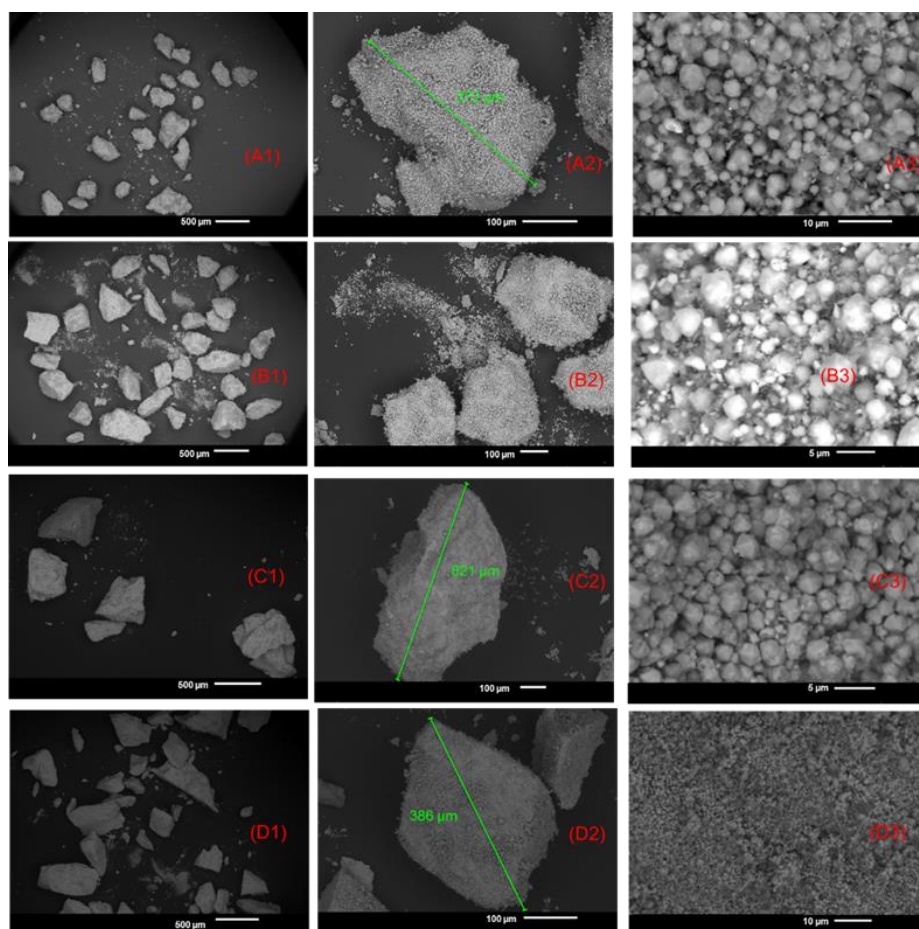


Figure 63 : Clichés de microscopie à balayage obtenus à différents grossissements pour (A1-A3) 13X (1.2), (B1-B3) 7.3Ag/13X, (C1-C3) 35Ag/13X comm (1.2) et (D1-D3) 22.8Ag/Y (2.5).

a) Porosimétrie au diazote à 77 K

La caractérisation des propriétés texturales des différentes zéolithes étudiées a été principalement menée en utilisant la porosimétrie à le diazote à 77 K.

Comme attendu, les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ obtenus sont de type I dans la classification de Brunauer et *al.* [195] pour la plupart des adsorbants utilisés en accord avec le caractère microporeux des adsorbants zéolithiques. Cependant, les isothermes des zéolithes de type Ag/BETA présentent une hystérèse typique de la présence des mésopores inter-particulaires en accord avec les données de littérature [196] (Cf. annexe III.4). Le Tableau 24 rassemble les surfaces spécifiques (S_{BET}) d'une part, et le volume microporeux (V_{micro}), mésoporeux ($V_{\text{més}}$) et le volume poreux total (V_{poreux}) d'autre part.

Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	$V_{\text{més}}$ (cm ³ /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)
H/MFI (11.5)	402	0.105	0.073	0.178
5Ag/MFI (11.5)	359	0.095	0.074	0.169
9Ag/MFI (11.5)	293	0.083	0.045	0.128
H/Y (2.5)	845	0.315	0.037	0.352
9.1Ag/Y (2.5)	744	0.277	0.033	0.310
16.8Ag/Y (2.5)	541	0.202	0.023	0.225
22.8Ag/Y (2.5)	433	0.160	0.019	0.179
13X (1.2) (NaX)	640	0.224	0.076	0.300
7.2Ag/13X (1.2)	578	0.205	0.066	0.271
23.4Ag/13X (1.2)	472	0.166	0.059	0.225
35Ag/13X _{comm} (1.2)	369	0.130	0.045	0.175
H/MOR (10)	529	0.194	0.026	0.220
5.9Ag/MOR (10)	521	0.185	0.025	0.210
7.3Ag/MOR (10)	486	0.178	0.022	0.200
H/FER (10.4)	383	0.141	0.021	0.162
4.2Ag/FER (10.4)	357	0.131	0.020	0.151
H/BETA (10.1)	618	0.180	0.305	0.485
3.4Ag/BETA (10.1)	487	0.142	0.238	0.380

Tableau 24 : Propriétés texturales des zéolithes échangées à l'argent (porosimétrie N₂ à 77 K)

Pour les zéolithes parentes, la surface spécifique varie de 383 m²/g pour la zéolithe H/FER (10.4) à 845 m²/g pour la zéolithe H/Y (2.5). De manière générale, les zéolithes présentant de larges pores (H/Y (2.5), Na/X (1.2), H/BETA (10.1) et H/MOR (10)) composés de 12 tétraèdres développeront également les surfaces spécifiques et les volumes microporeux les plus importants. En revanche, les structures présentant des pores plus étroits avec 8 ou 10 tétraèdres (H/MFI (11.5) et H/FER (10.4)) auront la surface spécifique la plus faible.

Après échange à l'argent, une diminution des caractéristiques porosimétriques est en général observée. Ceci montre que la porosité interne est affectée par la présence de cations et/ou de particules présentes en bouche de pore. Cette diminution des propriétés texturales (S_{BET} , V_{micro} et V_{poreux}) est en général d'autant plus significative que le degré d'échange est plus important (Cf. Tableau 24 et Figure 64). Par exemple, le volume microporeux pour les zéolithes de type Ag/X diminue de 8 % par rapport à la zéolithe parente pour 7.2Ag/13X (1.2) ($Ag/Al = 0.17$) et jusqu'à 42% pour 35Ag/13X_{comm} (1.2) ($Ag/Al = 0.93$). Une évolution plus prononcée (Figure 64) est observée pour les zéolithes de type Ag/Y avec une diminution d'environ de 12% jusqu'à 49% dans le volume microporeux pour des degrés d'échange allant de 0.26 à 0.74 respectivement.

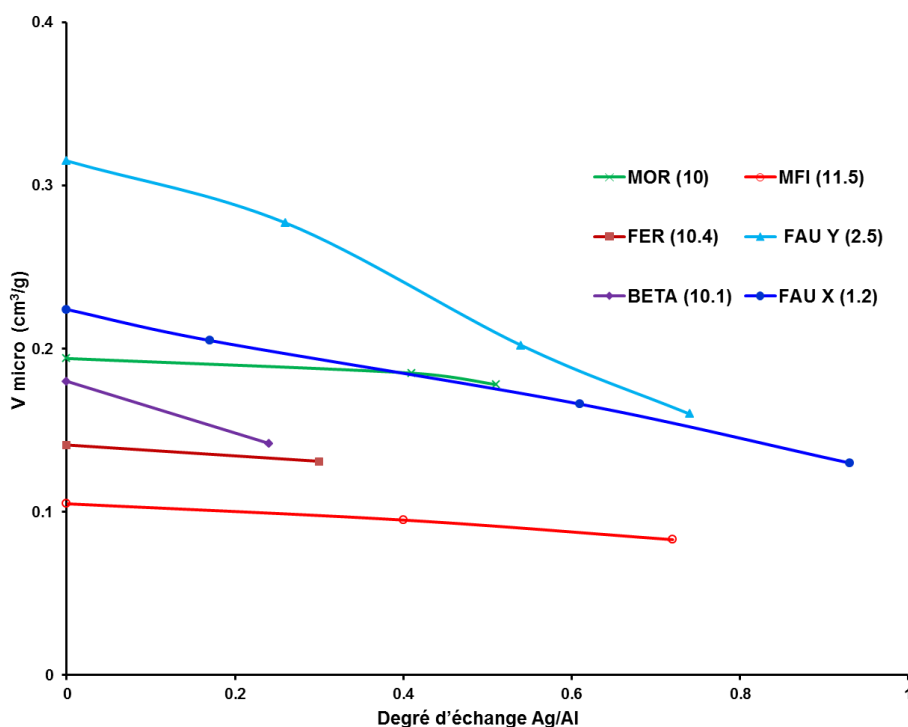


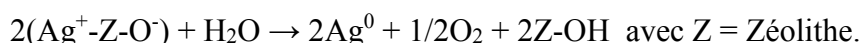
Figure 64 : Evolution du volume microporeux en fonction du degré d'échange (Ag/Al) pour les zéolithes échangées à l'argent.

Il convient cependant de signaler que la taille des pores au sein des différentes structures (Chapitre I, section II.2.2.1) a un impact important sur les évolutions observées. Les volumes microporeux des zéolithes à larges pores telles que les faujasite (X et Y) et les mordenites restent toujours plus élevés même après plusieurs échanges avec l'argent.

I.1.1.4. Etude de la Spéciation de l'argent par des techniques spectroscopiques

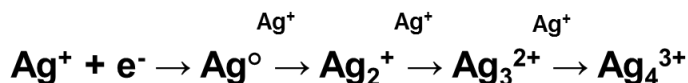
a) DR-UV-Vis

La caractérisation par spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse (DR-UV-Vis) a été effectuée dans le but d'avoir des informations sur la nature (états électroniques) des espèces argent insérées dans chaque structure. Plusieurs travaux de la littérature [180,197-200] ont montré en effet que différentes espèces argent peuvent être discriminées en utilisant cette technique. L'attribution des bandes d'absorption caractéristiques des espèces échangées Ag^+ (208-238 nm) et des nanoparticules Ag^0 (au-delà de 350 nm) est couramment acceptée [201]. En revanche, la distinction entre les clusters chargés $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ($n < 10$ [180]) et métalliques Ag_m^0 , dont les maximas se trouvent entre 240 et 350 nm semble être plus délicate [192]. La formation de ces espèces réduites après échange ionique est due à des phénomènes d'auto-réduction des espèces argent, lesquels peuvent intervenir durant la calcination sous air en accord avec plusieurs travaux dans la littérature [202-204]. A cet égard, il est connu [176,317], que la présence d'eau d'hydratation dans la zéolithe favorise ces phénomènes d'auto-réduction selon l'équation suivante :



La réduction d'un argent sur un site d'échange implique donc la reformation d'un site acide de Brönsted en compensation. Elle peut également avoir lieu très facilement en présence d'hydrogène et aux basses températures, la formation de clusters Ag_n^+ (contenant Ag^+ non réduit) dispersés au sein de la charpente est observée. Ces clusters et/ou petites entités Ag^0 peuvent être oxydés réversiblement sous forme de cations Ag^+ en présence d'oxygène. Expérimentalement, nous avons pu observer ce phénomène d'auto-réduction en examinant les spectres DR-UV-Vis de la zéolithe 22.8Ag/Y avant (Figure 65 (B), spectre bleu) et après calcination (spectre violet).

Par ailleurs, le mécanisme suivant de formation de clusters chargés d'argent $\text{Ag}_n^{\delta+}$ au sein des zéolithes échangées à l'argent, a été proposé par Michalik et *al.* [205] :



Sur les Figure 65 et Figure 66, sont présentés les spectres DR-UV-Vis des différentes zéolithes argentées (après calcination à 500°C pendant 2 heures sous air). Pour l'ensemble des zéolithes étudiées, on peut noter généralement la présence de cations Ag^+ situés au niveau des sites d'échange ainsi que l'existence de clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$ et Ag_m° dans les pores.

La comparaison des spectres DR-UV-Vis (Figure 65 et Figure 66) permet de souligner un changement significatif des propriétés d'absorption en fonction de la nature de la structure hôte. La nature des espèces d'argent semble donc dépendre des propriétés intrinsèques de chaque zéolithe, en particulier la taille et la connectivité des pores, le rapport Si/Al, l'acidité et aussi la teneur en argent.

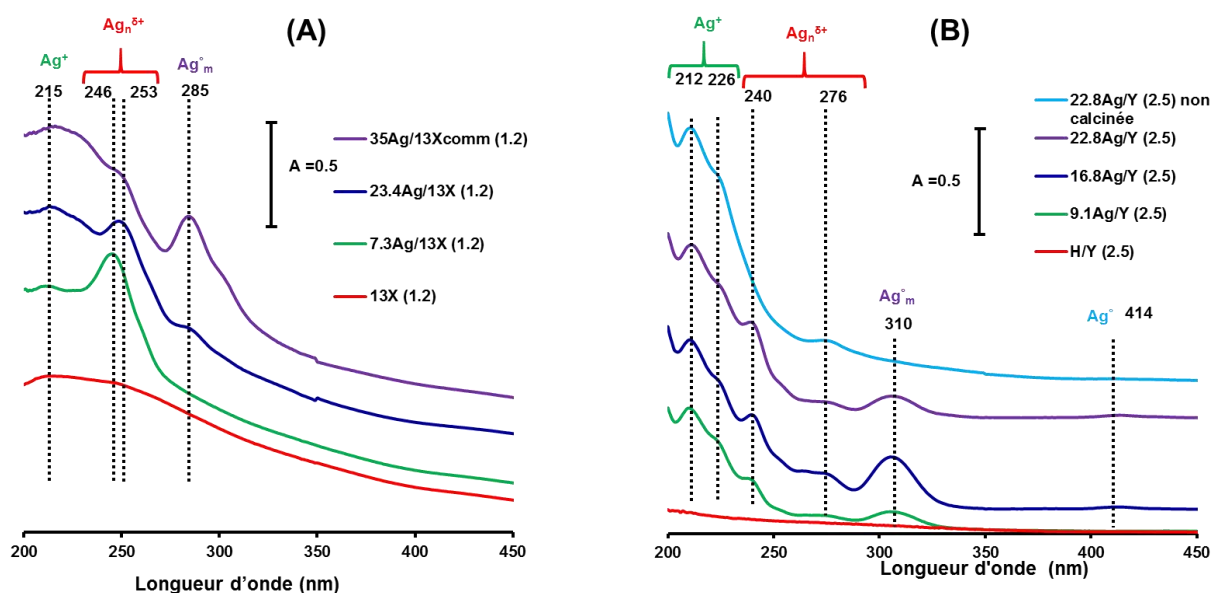


Figure 65 : Spectres DR-UV-Vis des zéolithes à l'argent de type faujasite (X (A) et Y (B)).

Faujasites X et Y. La comparaison des spectres obtenus pour les faujasites X et Y indique des différences au niveau de la spéciation des espèces argent. Le type Y semble être caractérisé dans notre cas par une meilleure dispersion des espèces métalliques que le type X. En se basant sur les intensités relatives des différentes composantes présentes dans les spectres, la présence de cations Ag^+ sur différents sites d'échange semble constituer l'espèce prédominante pour le type Y (212 et 226 nm, Cf. Figure 65 (B)). Sans certitude, la composante la plus intense ($\lambda=212$ nm) pourrait être attribuée aux cations argent situés dans le site II selon l'IR du CO adsorbé (cf. partie suivante, Figure 68 (A)) alors que la bande située à 226 nm correspondrait aux cations argent situés dans les sites III, en raison de sa plus faible intensité relative (Figure 68 (A)). La

présence de clusters chargés ($\lambda=240$ et 276 nm) et métalliques ($\lambda=310$ nm) est également observée mais avec une intensité moindre. De plus, L'apparition d'une nouvelle bande large et de très faible intensité centrée à 414 nm, peut être également reportée (Figure 65 (B)). Une telle composante est typique d'une résonance plasmon caractéristique de petites entités Ag^0 [17,30].

Les zéolithes Ag/X se caractérisent en revanche par des quantités plus importantes en clusters chargés ($\lambda=246$ et 253 nm, Cf. Figure 65 (B)) ou métalliques de quelques atomes d'argent ($\lambda=285$ nm, Cf. Figure 65 (B)). Les absorptions observées entre 350 et 450 pour les différentes zéolithes de type X, y compris pour la zéolithe non échangée 13X, sont en rapport avec la couleur brune claire caractérisant ces échantillons. Cette couleur a probablement pour origine l'existence d'oxydes de fer, en accord avec les analyses élémentaires (Cf. Tableau 23).

Si l'augmentation de la teneur en argent (à travers le degré d'échange) semble peu affecter la distribution des espèces argent pour le type Y (une augmentation des entités Ag_m^0 est cependant observée), une évolution plus marquée est observée pour le type X. A cet égard, la zéolithe commerciale présentant 35% en masse d'argent semble contenir une quantité plus importante de clusters absorbant à 285 nm alors que les clusters à 250 nm prédominent à des teneurs en argent plus faibles.

Les différences rencontrées en termes de spéciation de l'argent au sein des zéolithes X et Y peuvent avoir plusieurs origines : ainsi, la présence d'une quantité plus importante d'eau d'hydratation dans les zéolithes X en raison de son caractère plus hydrophile (rapport Si/Al plus faible) pourrait favoriser les phénomènes d'auto-réduction et donc la formation de clusters [317]. De plus, la présence de co-cations, notamment les ions sodium en quantité plus élevée dans les zéolithes X, pourrait induire des changements significatifs au niveau de la distribution des espèces argent, en accord avec la revue de Sun et Seff [176].

Autres structures.

Les spectres DR-UV-Vis des autres zéolithes (Figure 66) montrent des comportements proches pour les zéolithes de type BETA et MOR d'une part, et les zéolithes MFI et FER d'autre part.

Pour les zéolithes MOR, les échanges à l'argent conduisent à l'apparition d'une nouvelle bande mal définie à 222 nm, laquelle seraient caractéristiques des ions Ag^+ présents sur les sites d'échange [180]. L'absorption large vers 276 nm, correspond à la formation des clusters d'argent chargés [180]. Des tendances proches peuvent être observées pour les zéolithes de type BETA (Figure 66 (A)). Cependant, une distribution plus large des clusters chargés et métalliques est obtenue en utilisant ce type de zéolithe. Cette différence pourrait être justifiée

par le caractère plus acide de la zéolithe de type mordenite [206]. Il a été en effet reporté qu'une acidité plus élevée permet de mieux stabiliser les petits clusters chargés [199].

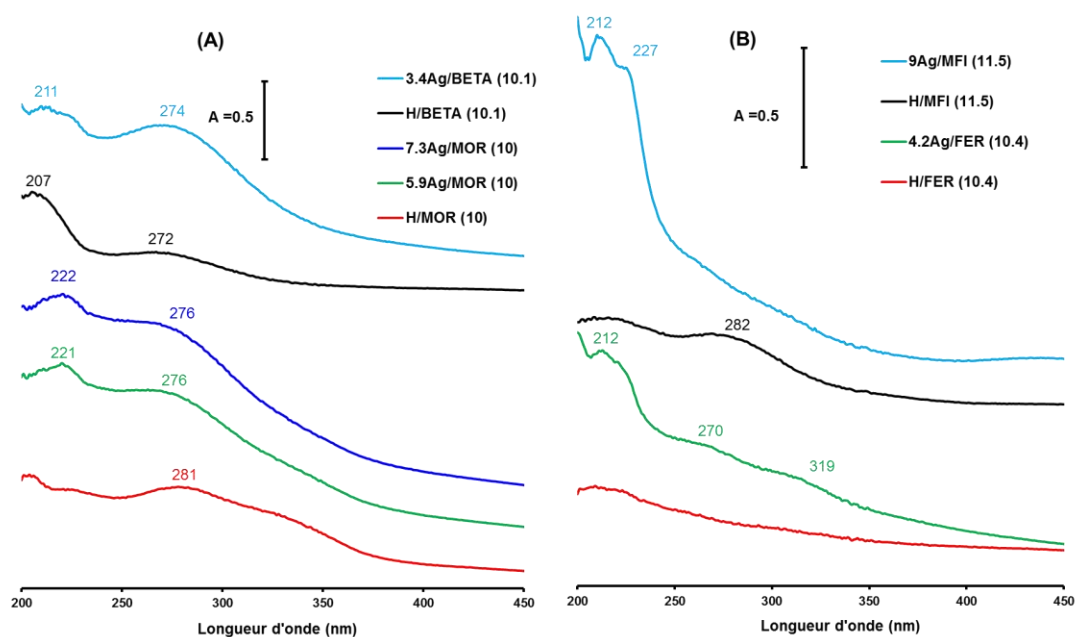


Figure 66 : Spectres DR-UV-vis des zéolithes échangées à l'argent pour les autres structures : (A) BETA & MOR ; (B) MFI & FER.

En revanche, les zéolithes de type 4.2Ag/FER (10.4) et 9Ag/MFI (11.5) se distinguent par la présence majoritaire des espèces argent sous forme de cations isolés Ag^+ ($\lambda=212\text{-}227$ nm, Figure 66 (B)). Seule, une très faible fraction en clusters (chargés ou métalliques) peut être observée (Figure 66 (B)). Ceci montre que les phénomènes donnant lieu à la croissance et la formation de ces clusters, sont limités pour les zéolithes à petits ou à moyen pores comme les zéolithes de type FER ($3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$; $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$) et MFI ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$; $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$). En revanche, la formation des clusters chargés et métalliques est en général favorisée pour les zéolithes à larges pores de type structural FAU ($7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$), BEA ($5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$; $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$) et MOR ($5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$; $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$). Ceci est en accord avec plusieurs études dans la littérature [194,207], montrant que la croissance des clusters d'argent dans des milieux confinés comme les zéolithes est limitée stériquement par la taille de cavités.

En conclusion, la caractérisation par DR-UV-Vis a révélé que les espèces d'argent sont généralement bien dispersées sous forme de cations Ag^+ présents sur les sites d'échange des différentes zéolithes étudiées ou encore sous forme de petits clusters chargés ou neutres. La formation de ces agrégats semble dépendre des propriétés intrinsèques à chaque zéolithe telles

que la taille et la connectivité des pores, la force acide, le rapport Si/Al et la teneur en argent. Ces conclusions sont en accord avec les travaux récents de Fonseca *et al.* [208].

b) Etude in situ de la réductibilité sous H₂ des espèces argent par DR-UV-Vis

Des informations complémentaires sur la réductibilité des espèces d'argent sous H₂ peuvent également être obtenues en utilisant la DR-UV-Vis *in situ* en présence d'H₂ (5%/Ar) en utilisant des accessoires appropriés (Cf. Chapitre II, section III.4.2). Ces tests ressemblent aux tests de réduction à température programmée (TPR sous H₂) couramment utilisés pour caractériser la nature des espèces métalliques supportées. L'utilisation de la DR-UV-Vis présente l'avantage de suivre directement l'évolution des différentes espèces d'argent lors du traitement réducteur sous H₂ en fonction de la température. Après un prétraitement *in situ* sous 20 mL/min d'argon à T=200°C pendant une heure, la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (déjà calcinée *ex situ*) a été refroidie sous argon puis soumise à un flux (20 mL/min) contenant de l'hydrogène dilué. Les spectres DR-UV-Vis (Cf. Figure 67) sont enregistrés en fonction de la température.

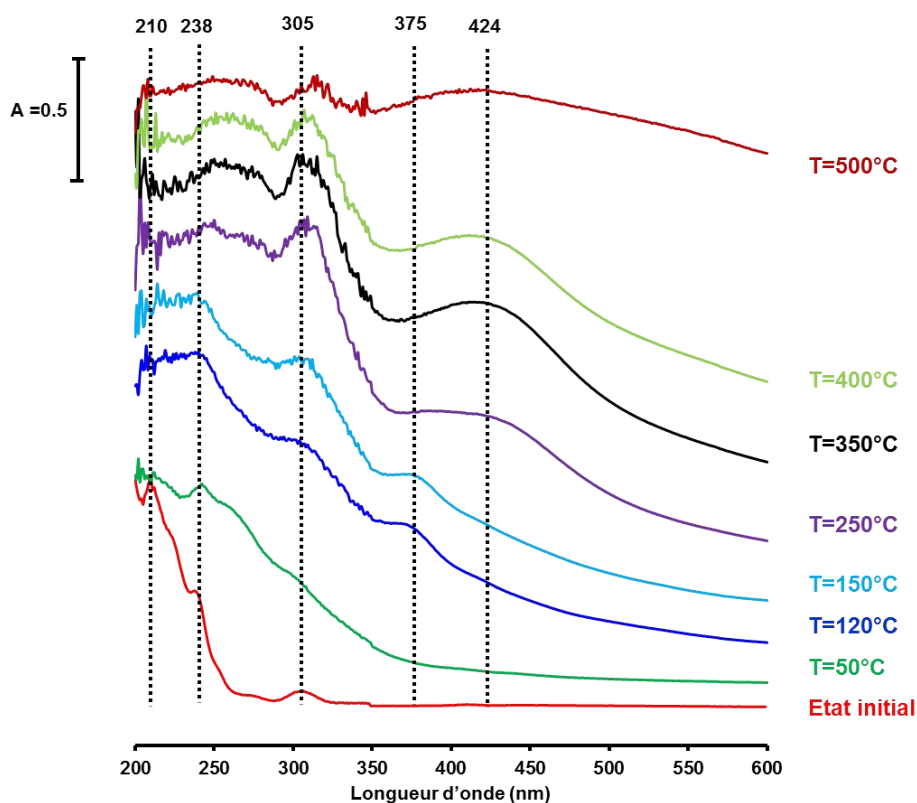


Figure 67 : Spectres DR-UV-Vis obtenus pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) lors de la réduction programmée en température (T. A jusqu'à 500°C, débit H₂= 20 mL/min.). L'état initial correspond au spectre enregistré à température ambiante après le dégazage *in situ* sous argon (T=200°C, 1h).

Après le dégazage effectué sous argon à 200°C, la zéolithe 22.8Ag.Y (2.5) possède les mêmes caractéristiques spectrales que celles commentées précédemment (Cf. Figure 65 (B)). Dès 50°C, la formation de clusters chargés ($\lambda=238-285$ nm) et métalliques ($\lambda > 300$ nm) est observée, ce qui témoigne de la grande réductibilité des espèces Ag^+ . A des températures de l'ordre de 120-150°C, la quasi-totalité de l'argent semble être présente sous forme de clusters. A $T > 200-250$ °C, les clusters à l'état métallique dans la porosité interne coexistent avec des entités plus larges voire des nanoparticules métalliques sur la surface externe ($\lambda > 375$ nm). A 500°C, la plupart de l'argent se trouve présent sous forme de larges nanoparticules métalliques. Dans la littérature, il a été prouvé par spectroscopie IR que cette réduction était accompagnée par la création de sites acides SiOHAl. De plus, il semblerait que ces processus soient réversibles (en présence d'oxygène) jusqu'à un certain point [209].

c) Spectroscopie infrarouge (DRIFTS) du CO adsorbé

La spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS) du CO adsorbé a été utilisée pour les zéolithes à l'argent de type faujasite (Y) et MFI (ZSM-5) afin de donner des informations sur l'état électronique et la spéciation des espèces argent mais aussi leurs possibles localisations au sein de la charpente.

Différents types d'interactions peuvent être mis en jeu entre CO et les sites d'argent en fonction de leur degré d'oxydation. Néanmoins, seules les espèces Ag^+ peuvent être caractérisées à température ambiante par adsorption de CO via la formation d'un complexe de type carbonyle $[\text{Ag-CO}]^+$ [210]. En présence de fortes concentrations en CO, un complexe de type dicarbonyle $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ peut également être formé, mais il n'est observable qu'à basse température ($T < 100$ K) [210]. L'interaction du CO avec les cations Ag^+ met en jeu une forte coordination de type σ (transfert d'électrons du gaz vers le métal) mais également une plus faible contribution de type rétro-donation π (transfert d'électrons du métal vers l'orbitale non liante du CO) [211]. Ainsi, l'interaction de CO avec les cations Ag^+ donne lieu à une bande d'absorption dont la fréquence de vibration est supérieure à celle obtenue pour les molécules de CO en phase gaz (2143 cm^{-1} [212]). Cette fréquence sera d'autant plus élevée que le cation est plus déficitaire en électrons, donc dans un environnement plus acide [211]. La fréquence caractéristique des espèces Ag^+ est généralement entre 2200 et 2151 cm^{-1} [210]. La Figure 68 représente l'évolution temporelle des spectres DRIFTS correspondant aux zéolithes 22.8Ag/Y (2.5) et 9Ag/MFI (11.5) en présence d'un flux gazeux de CO (1000 ppm, He) à 35°C, après avoir subi un prétraitement *in situ* à 360°C sous hélium pendant une heure (Cf. Chapitre II).

Pour la zéolithe de type Ag/Y, les deux bandes les plus intenses centrées à 2178 et 2195 cm^{-1} sont attribuées aux espèces argent Ag^+ présents sous la forme du complexe carbonyle. Les fréquences obtenues sont en accord avec les données de littérature concernant ce type de zéolithes [213]. La présence de deux bandes distinctes indique la présence de deux espèces Ag^+ dans des environnements chimiques différents. La première bande centrée à 2178 cm^{-1} a été attribuée aux espèces argent Ag^+ présents sur les sites d'échange S_{II} [213]. En revanche, la plus faible composante observée autour de 2195 cm^{-1} peut être attribuée à l'interaction des molécules de CO avec des sites Ag^+ ayant une plus faible coordination vis-à-vis de l'oxygène de la zéolithe, et qui pourraient correspondre aux cations situés dans les sites S_{III} [213]. En se basant sur les intensités relatives, la distribution des sites argent serait de l'ordre de 80% pour le site II et 20% pour le site III (pour 22.8Ag/Y). D'autre part, les plus faibles contributions observées autour de 2155 et 2128 cm^{-1} (Figure 68 (A)) pourraient correspondre à l'interaction du CO avec les cations non échangés (H^+ , Na^+) ou avec les clusters d'argent ($\text{Ag}_n^{\delta+}$ ou Ag_m°) dont la présence a été confirmée par la spectroscopie DR-UV-Vis.

Pour la zéolithe 9Ag/MFI, les espèces $[\text{Ag-CO}]^+$ sont caractérisées par une bande centrée à 2192 cm^{-1} (Figure 68 (B)), en accord avec les données de littérature [211]. Il est possible que l'élargissement de la bande vers la droite soit due à la présence de quelques complexes de type $[\text{Ag-CO}]^+ \text{--} \text{H}_2\text{O}$, lesquels absorbent vers 2181 cm^{-1} . Les fréquences de la bande principale à 2192 cm^{-1} , est plus élevée que celle de la composante majoritaire observée pour Ag/Y. Ceci est conforme avec l'existence de sites en général plus acides au sein de la zéolithe ZSM-5 que dans la zéolithe Y, engendrant une plus faible densité électronique autour de l'argent [214].

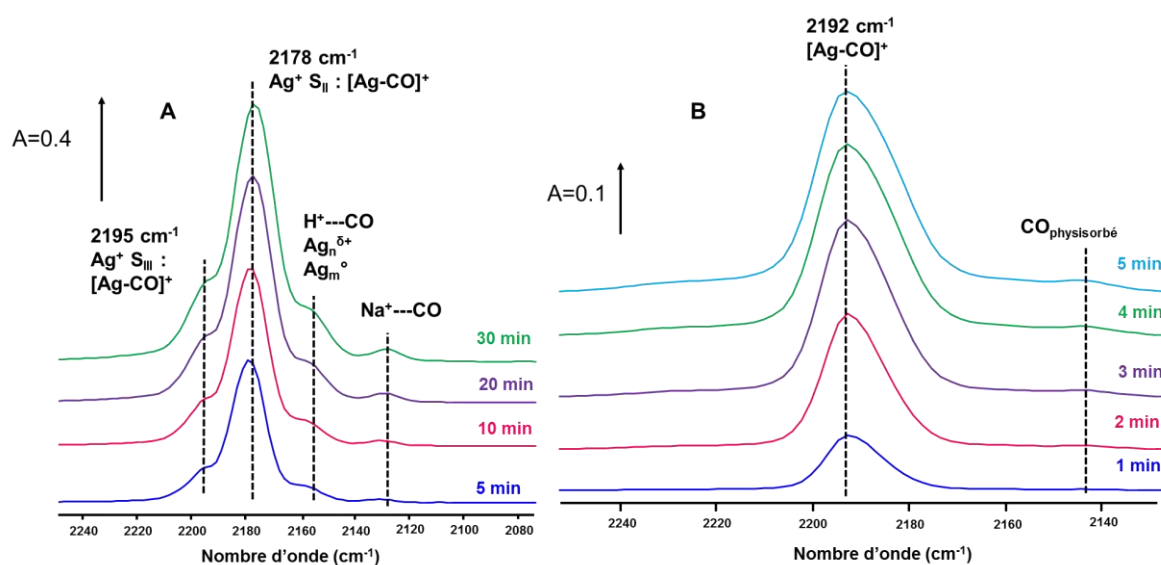


Figure 68 : Spectres DRIFTS du CO adsorbé sur (A) 22.8Ag/Y (2.5), (B) 9Ag/MFI (11.5).

De plus, l'intégration des bandes relatives aux complexes $[Ag-CO]^+$ des différentes zéolithes en fonction du temps d'exposition (jusqu'à saturation des sites) permet de comparer semi-quantitativement (pour une même série de zéolithes uniquement en raison de caractères absorbants différents entre MFI et Y) les échantillons entre eux du point de vue des quantités de CO adsorbées et donc en principe de titrer les sites Ag^+ . Logiquement, la saturation est atteinte plus rapidement pour les zéolithes contenant moins de 10% d'argent en masse (9.1Ag/Y, 9Ag/MFI et 5Ag/MFI). Une évolution linéaire du nombre de complexes $[Ag-CO]^+$ est observée pour les zéolithes MFI de 0 à 9% d'argent, alors qu'une courbure est détectée pour les zéolithes Ag/Y aux fortes teneurs (correspondant à des degrés d'échange plus élevés). Pour ces dernières, il semble que ces observations puissent être mises en relation avec la quantité plus élevée de clusters observée par DR-UV-Vis après plusieurs échanges (Figure 65 (B)). Dans les conditions utilisées, la réduction de sites Ag^+ par CO n'est pas observée.

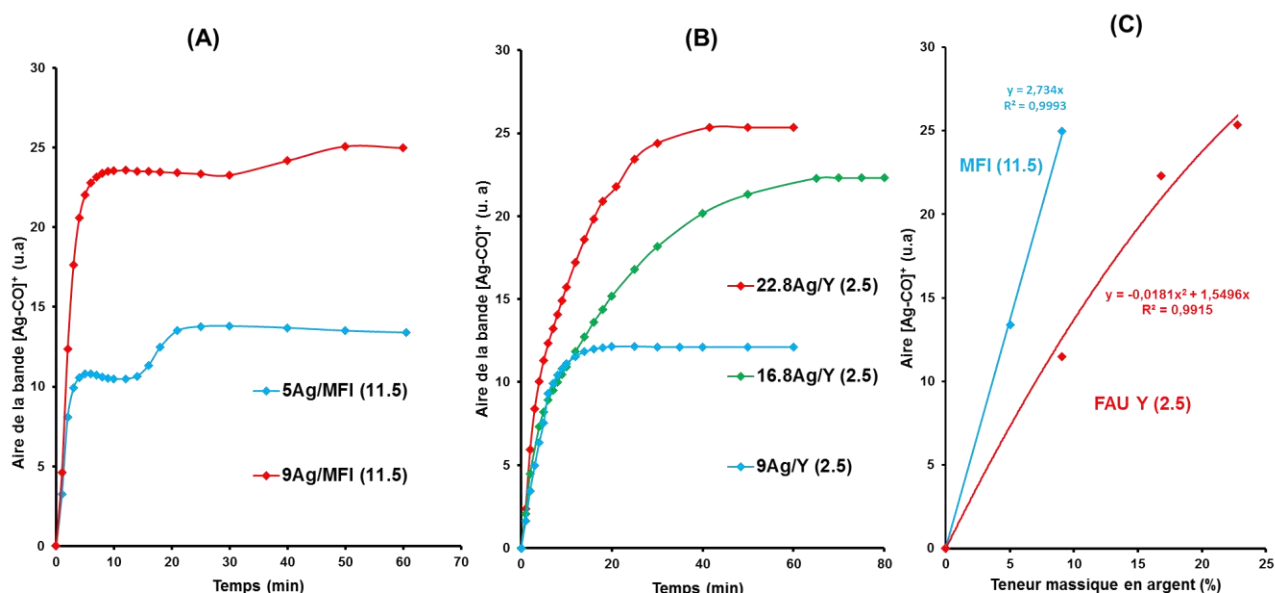


Figure 69 : Evolution semi-quantitative des aires relatives aux espèces $[Ag-CO]^+$ en fonction du temps pour les zéolithes de type Ag/MFI (11.5) (A) et Ag/Y (2.5) (B) et (C) corrélation entre l'aire intégrée à saturation en fonction de la teneur en argent.

d) Microscopie électronique à transmission (MET)

L'imagerie par MET en haute résolution a été utilisée pour avoir plus d'informations sur la spéciation des espèces d'argent au sein des zéolithes 22.8Ag/Y (2.5) et 7.3Ag/MOR (10). Des comparaisons après les tests de rétention avec CH_3I seront effectuées au chapitre IV. Les micrographes MET correspondants sont présentés en Figure 70.

Le micrographe obtenu pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) et enregistré très rapidement après exposition au faisceau d'électrons (Figure 70 (A)) est caractérisé par la présence de petites

nanoparticules d'argent métallique (taille 1-5 nm), confirmée par la présence de franges cristallines correspondant à $d_{111} = 2.35 \text{ \AA}$ [203] ainsi que par des analyses chimiques EDS. Après quelque temps sous le faisceau, une coalescence rapide sous forme d'entités plus grosses est observée (Cf. annexe III.5). Même si les spectres DR-UV-Vis des zéolithes Ag/Y avaient montré l'existence de très faible proportion de ces espèces métalliques (Figure 65 (B)), il est probable que la plupart des particules observées ici provienne des conditions réductrices du MET. Pour l'échantillon Ag/MOR, de l'argent métallique Ag° sous forme de particules coalescées (20-30 nm) ou de clusters/fines nanoparticules est également observé (Figure 70 (B1-B2)).

Il est important de noter que la caractérisation par DRX et DR-UV-Vis n'a pas permis de mettre clairement en évidence ces nanoparticules, ce qui peut sembler contradictoire. En dépit des précautions prises pour la préparation des échantillons (conditions « sèches », cf. Chap. 2, section III.6.2), les divergences observées pourraient être attribuées à des phénomènes de coalescence des espèces d'argent *in-situ*, en raison des conditions fortement réductrices (présence d'électrons + vide ultra-poussé) [192].

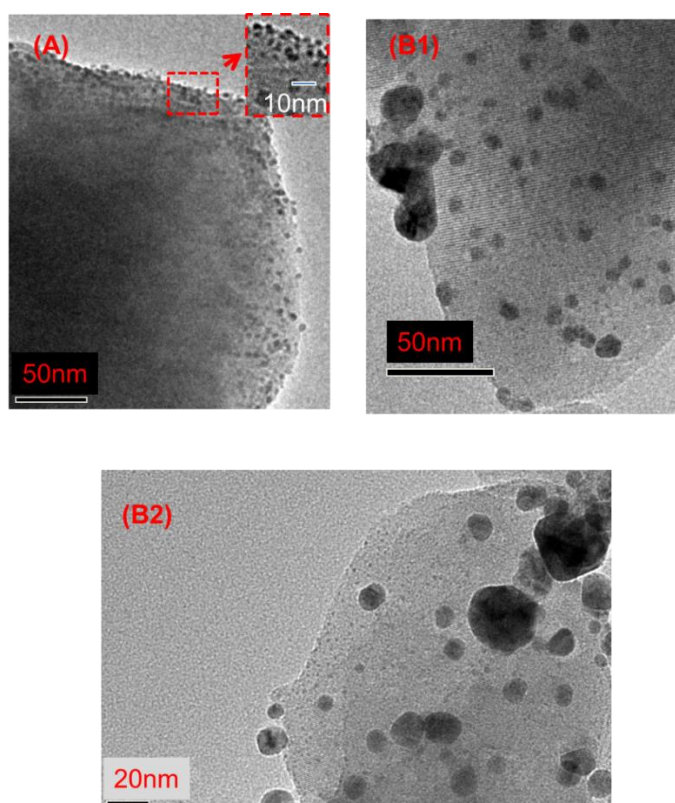


Figure 70 : Micrographes MET obtenus pour (A) 22.8Ag/Y (2.5) et (B1-B2) 7.3Ag/MOR (10) à différents grossissements.

I.1.2. Effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al

Afin d'évaluer par la suite l'effet de la méthode de préparation (à travers la spéciation de l'argent) sur les propriétés de rétention des espèces iodées, des zéolithes Ag/Y, contenant toutes environ 23% en masse d'argent ont été synthétisées. Ainsi, en plus de l'échantillon 22.8Ag/Y (2.5) obtenus après 3 échanges ioniques successifs (cf. partie précédente pour sa caractérisation), les supports zéolithiques H/Y (40) et NH₄/Y (2.5) ont été sélectionnés pour évaluer les effets de la méthode d'imprégnation à humidité naissante (Chapitre II, section I.2.2). Les données de caractérisation relatifs aux échantillons imprégnés correspondants 23Ag/NH₄-Y (2.5)_IWI et 23Ag/H-Y (40)_IWI sont comparées ici aux propriétés de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) préparée par échange ionique, et ceci afin d'évaluer les effets respectifs de la méthode de préparation et du rapport Si/Al sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes à l'argent.

(i) Propriétés structurales et électroniques des échantillons imprégnés

Tout d'abord, il convient de signaler que la couleur des échantillons imprégnés diffère significativement en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe parente. En effet, une coloration brune intense a été obtenue pour la zéolithe imprégnée à rapport Si/Al de 40 (après calcination), ce qui pourrait être synonyme de phénomènes d'agglomération de particules d'argent à la surface externe de zéolithe. En revanche, la zéolithe 23Ag/NH₄-Y (2.5)_IWI reste de couleur blanche (comme la zéolithe échangée), ce qui indique vraisemblablement une meilleure dispersion des espèces argentées.

Les spectres DR-UV-Vis et les diffractogrammes DRX de ces adsorbants imprégnés à l'argent sont reportés sur la Figure 71.

Pour le plus faible rapport Si/Al (ici 2.5), le diffractogramme obtenu après imprégnation est similaire à celui de la zéolithe échangée, indiquant l'absence de phases cristallines argentées. Les spectres DR-UV-Vis (Cf. Figure 71 (A)) confirment l'existence d'espèces relativement bien dispersées après imprégnation, avec cependant quelques différences avec la zéolithe de référence. En particulier, la formation de nouveaux types de clusters chargés Ag_n^{δ+} ($\lambda=274$ nm, Cf. Figure 71 (A)) à la place de ceux présents à 240 nm, et la présence d'une quantité plus significative d'argent métallique ($\lambda=419$ nm, Cf. Figure 71 (A)) peuvent être observées pour l'échantillon imprégné.

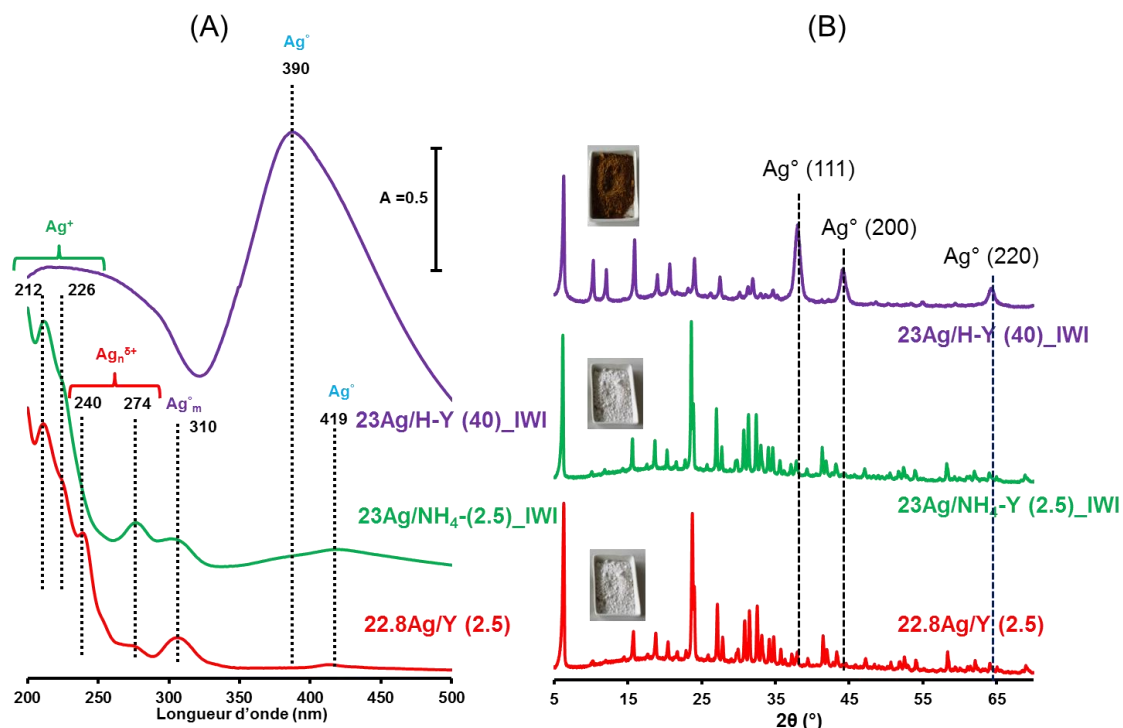


Figure 71 : Influence de la méthode de préparation et du rapport Si/Al sur la spéciation de l'argent par spectroscopie DR-UV-Vis (A) et Diffraction des rayons X (B).

Au rapport Si/Al de 40, le diffractogramme DRX (Cf. Figure 71 (B)) révèle clairement la présence de nouveaux pics caractéristiques de particules d'argent métallique. La taille moyenne de ces cristallites d'Ag⁰ a été estimée par la méthode de Debye et Scherrer (méthodologie détaillée dans le Chapitre II, section III.2.2). Cette taille est de l'ordre de 9.5 nm et est donc significativement supérieure aux dimensions des fenêtres et des supercages de la structure faujasite (supercages de 1.3 nm connectées par des fenêtres de 0.74 nm). Ceci montre que les particules métalliques vont être localisées préférentiellement au niveau de la surface externe de zéolithe, en bon accord avec la couleur brunâtre de l'échantillon 23Ag/H-Y (40)_IWI et du spectre DR-UV-Vis montrant une absorption intense dans le domaine visible à une longueur d'onde de l'ordre de 390 nm (Cf. Figure 71 (A)). Cette bande d'absorption est typique d'une résonance plasmon de surface caractéristique des nanoparticules d'argent sous forme pseudo-sphérique [215].

Les résultats contrastés obtenus avec les deux rapports Si/Al (2.5 et 40) peuvent être rationalisés en considérant la capacité d'échange cationique (CEC) de ces deux échantillons. Pour le rapport Si/Al de 2.5, de l'échange ionique peut avoir lieu pendant l'imprégnation en raison d'une capacité d'échange importante (CEC \approx 3.5 mmol/g). En revanche, la zéolithe à fort rapport Si/Al (40) possède très peu de sites d'échange (CEC \approx 0.08 mmol/g) et se comporte ainsi

presque comme de la silice pure, laquelle a tendance à favoriser la réduction de certains métaux après imprégnation [216].

(ii) Propriétés texturales des échantillons imprégnés

Les propriétés texturales de ces échantillons ont été étudiées par porosimétrie au diazote à 77 K. Les isothermes d'adsorption obtenues sont comparées avec celles des zéolithes parentes sur la Figure 72. Des tendances contrastées suivant le rapport Si/Al peuvent être mises en évidence. Une isotherme de type I caractéristique des matériaux microporeux (Figure 72 (A)) est clairement obtenue pour les zéolithes avec le rapport Si/Al = 2.5, comme pour la zéolithe échangée (cf. annexe III.4). Après imprégnation à l'argent, une légère diminution de la surface spécifique (~ 17%) et du volume poreux (~ 20%) est observée (Tableau 25). Comme pour les zéolithes argentées préparées par échange ionique, ceci semble être en accord avec un blocage partiel du réseau poreux à cause de la présence des espèces argent dans la charpente ou en bouche de pore.

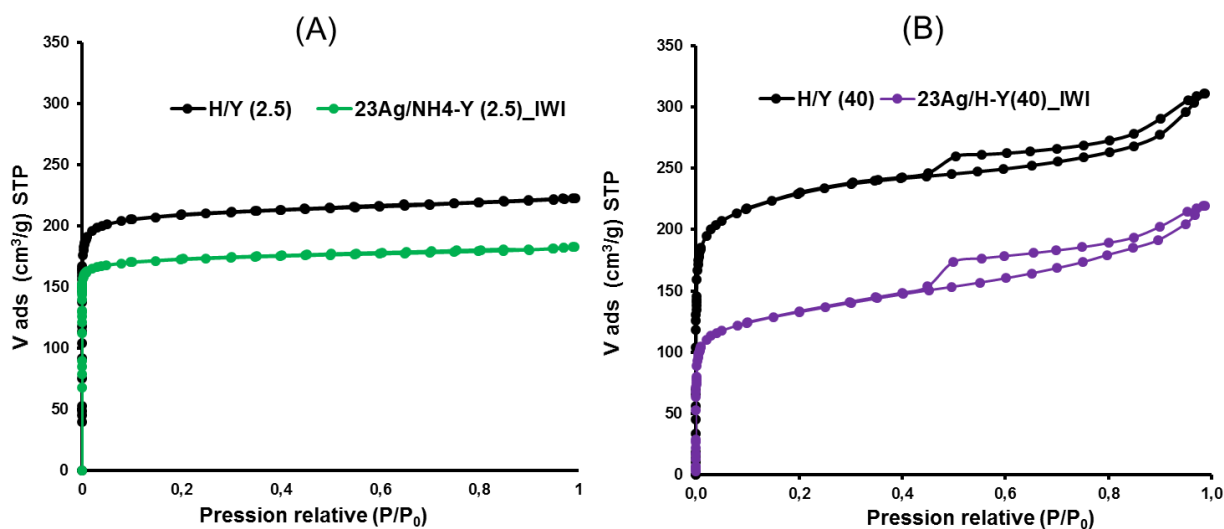


Figure 72 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ à 77K pour (A) : H/Y (2.5) et 23Ag/NH₄-Y (2.5)_IWI ; (B) H-Y (40) et 23Ag/H-Y (40)_IWI.

En revanche, une forme différente des isothermes est obtenue pour les zéolithes avec le rapport Si/Al de 40. En particulier, une augmentation plus graduelle du volume adsorbé à faibles P/P₀ indique d'une part la présence de micropores plus larges (supermicropores) pour la zéolithe parente H/Y [184]. D'autre part, la présence d'une petite hystérèse révèle l'existence des mésopores à ouverture étroite. Cette forme d'isotherme est souvent obtenue pour les zéolithes désaluminées obtenues par des traitements acides comme c'est le cas pour la zéolithe de départ H/Y(40) [217]. De plus, une diminution bien plus prononcée de la surface spécifique (~ 43%) et des volumes mésoporeux et poreux (d'environ 17 et 30% respectivement) peut être également

soulignée après imprégnation à l'argent et en comparant par rapport à l'échantillon argenté à faible rapport Si/Al (Tableau 25). Ceci semble donc confirmer une nouvelle fois la présence d'agrégats métalliques sur la surface externe, bloquant partiellement l'accès à la microporosité.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	V micro (cm^3/g)	V méso (cm^3/g)	V poreux (cm^3/g)
H/Y (40)	871	0.200	0.269	0.469
23Ag/H-Y (40)_IWI	493	0.104	0.224	0.328
H/Y (2.5)	845	0.315	0.037	0.352
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	704	0.259	0.023	0.282

Tableau 25 : Propriétés texturales d'H-Y (40), d'H/Y (2.5) et des mêmes zéolithes imprégnées à l'argent.

I.1.3. Effet de l'irradiation avant test

Un nouveau lot de zéolithe Ag-Y (22.84 \approx 23%) a été synthétisé de la même manière que précédemment, dans le but d'étudier l'influence de l'irradiation à la fois sur les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant et de ses propriétés de rétention vis-à-vis des espèces iodées. Pour mémoire (Cf. Chapitre II), l'irradiation a eu lieu dans la boucle IRMA de l'IRSN en utilisant une source de ⁶⁰CO avec une dose totale de 1.14 MGy.

Comme l'indique les données reportées dans le Tableau 26, des surfaces spécifiques et des volumes poreux similaires sont obtenus avant et après irradiation. De plus, l'isotherme de la zéolithe irradiée reste de type I (Cf. annexe III.4), ce qui montre que la structure microporeuse de la zéolithe étudiée n'a pas été affectée lors de l'irradiation dans les conditions étudiées.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	V micro (cm^3/g)	V méso (cm^3/g)	V poreux (cm^3/g)
Ag-Y (23%)	704	0.253	0.038	0.291
Ag-Y (23%) irradiée	682	0.250	0.019	0.280

Tableau 26 : Effet de l'irradiation sur les propriétés texturales des zéolithes à l'argent.

Ces données peuvent être confirmées en analysant les spectres DR-UV-Vis (Figure 73 (A)) et les diffractogrammes DRX (Figure 73 (B)) de la zéolithe Ag-Y (23%) avant et après irradiation.

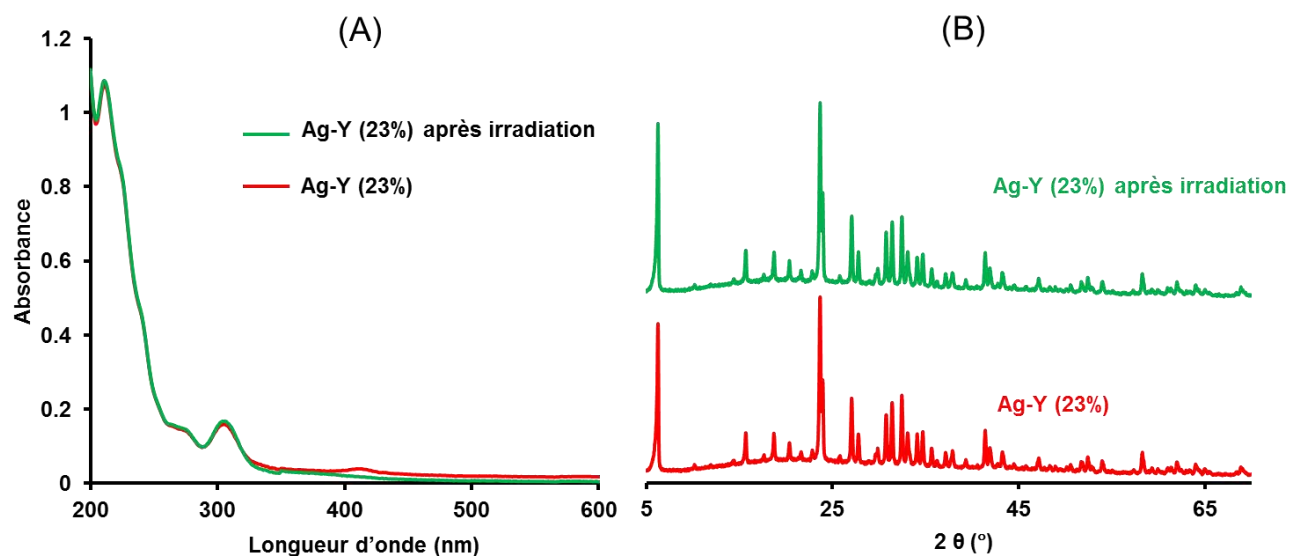


Figure 73 : Effet de l'irradiation sur la spéciation d'argent par DR-UV-Vis (A) et sur les propriétés structurales d'Ag-Y (23%) (B).

D'une part, la spéciation d'argent reste la même avant et après irradiation, avec une dispersion fine des espèces argent sous forme de cationique Ag^+ sur les sites d'échange, mais également sous forme de clusters chargés et métalliques, lesquels restent confinés dans la porosité interne de la zéolithe. D'autre part, des diffractogrammes similaires sont obtenus, en accord avec les caractérisations par DR-UV-Vis.

Ces différentes données mettent en évidence la stabilité de la zéolithe Ag-Y sous irradiation, ce qui est important pour l'application envisagée.

1.2 Caractérisation des zéolithes au cuivre et au plomb

Ces deux cations ont été incorporés par échange ionique selon le protocole expérimental décrit déjà dans le chapitre II. Au bout d'un seul échange ionique, de faibles degrés d'échange ($\text{Cu}/\text{Al}=0.26$ et $\text{Pb}/\text{Al}=0.11$) en cation métallique (déterminés par SAA, Chap. II) ont été obtenus correspondant à des pourcentages massiques de 5.1 et 7.0 % en cuivre et plomb. La caractérisation des zéolithes obtenues 5.1Cu/Y (2.5) et 7Pb/Y (2.5) a été effectuée en combinant différentes techniques (DRX, DR-UV-Vis et porosimétrie de N_2 à 77K).

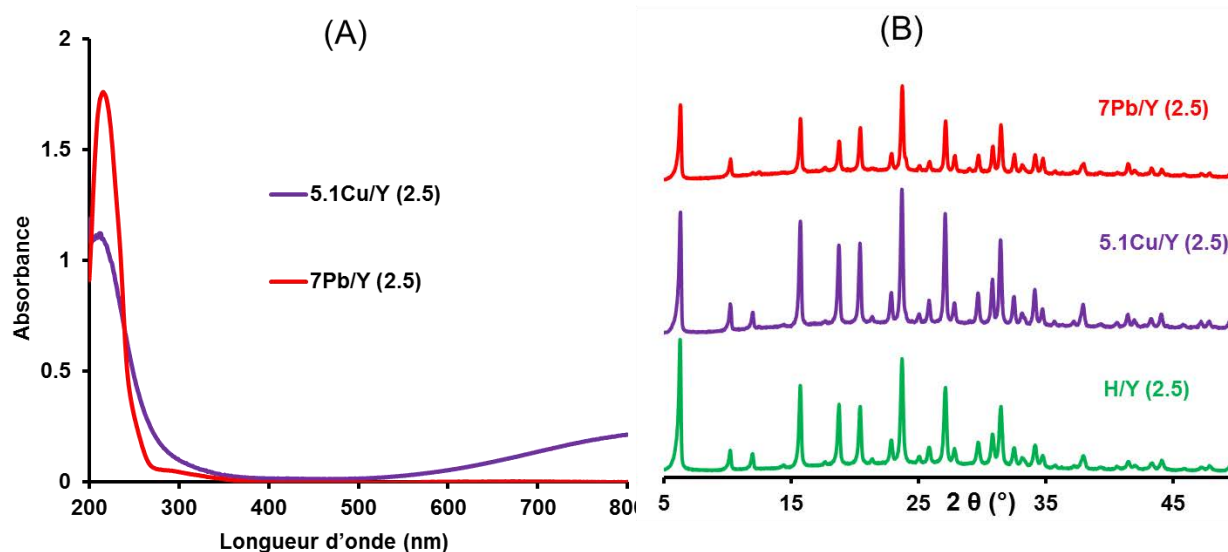


Figure 74 : Caractérisation des zéolithes 5.1Cu/Y (2.5) et 7Pb/Y (2.5) par spectroscopie DR-UV-Vis (A) et Diffraction des rayons X (B).

1.2.1. Propriétés structurales et texturales

Les diffractogrammes des zéolithes échangées (Cf. Figure 74 (B)) ne présentent pas de pics supplémentaires par rapport à la zéolithe mère H/Y (2.5), révélant l'absence de nouvelles phases cristallines oxydes ou métalliques.

Echantillon	% M	S_{BET} (m^2/g)	V micro (cm^3/g)	V méso (cm^3/g)	V poreux (cm^3/g)
H/Y (2.5)	0	845	0.315	0.037	0.352
5.1Cu/Y (2.5)	5.10	806	0.270	0.034	0.304
7Pb/Y (2.5)	7	736	0.250	0.032	0.282

Tableau 27 : Caractéristiques texturales et composition chimiques des zéolithes échangées (H^+ , Cu^{2+} et Pb^{2+}).

Les caractéristiques porosimétriques obtenues par exploitation des isothermes d'adsorption de N_2 à 77K sont répertoriées dans le Tableau 27.

Après échange avec du cuivre ou du plomb, une isotherme de type I (Cf. annexe III.4) typique des matériaux microporeux est conservée. De plus, une légère diminution de la surface spécifique (de 5 et de 13% pour le cuivre et le plomb respectivement), et du volume poreux (14% et 20% pour le cuivre et le plomb respectivement) est observée.

I.2.2. Etude de la spéciation des cations métalliques

La spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse a été employée pour avoir des renseignements à la fois sur le degré d'oxydation et l'état de coordination du cation étudié.

Le spectre DR-UV-Vis de 5.1Cu/Y (2.5) (Cf. Figure 74 (A), violet) montre la présence de deux zones d'absorption distinctes. La première zone de faible intensité vers 800 nm correspond à une transition d-d* du cation isolé Cu^{2+} [218,219]. La présence de ce cation au degré d'oxydation +II explique la couleur bleutée des zéolithes au cuivre. La seconde zone de forte intensité vers 210 nm correspond à une transition de transfert de charge (CTLM) entre le ligand O^{2-} de la charpente et le cation. Cependant, une telle transition ne permet pas la distinction entre les différents états d'oxydation Cu^+ (instable) et Cu^{2+} (plus stable). Lors d'une thèse précédente effectuée au sein du même laboratoire [220], la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS) du CO et NO adsorbé a été utilisée pour étudier plus finement la spéciation du cuivre. Il a été montré plus particulièrement que les cations Cu^+ et Cu^{2+} sont simultanément présents sur les sites d'échange S_I , S_{II} et $\text{S}_{II'}$ de la structure faujasite [221].

Quant à la zéolithe échangée au plomb, la bande d'absorption observable vers 219 nm (Cf. Figure 74 (A), rouge) est caractéristique des ions Pb^{2+} présents dans les sites d'échange de la zéolithe [222]. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature pour une zéolithe de type X au plomb [222], que les ions Pb^{2+} sont localisés à la fois dans le site II (32 cations par unité de maille) et le site I' (32 cations par unité de maille). Dans notre cas (zéolithe possédant un faible degré d'échange ; $\text{Pb}/\text{Al} = 0.11$), on peut conclure dans un premier temps que seule la forme Pb^{2+} existe dans les structures de type faujasite (le plomb n'étant pas réductible à l'état +I), mais on ne peut pas conclure exclusivement sur la localisation de ces cations qui pourraient être distribuées d'une manière équivalente entre les sites I' et II, en accord avec les données de la littérature.

II. Caractérisation des silices mésoporeuses de type SBA-15

Dans cette partie, les caractérisations effectuées sur les différentes silices mésoporeuses synthétisées seront présentées. Pour mémoire (Cf. Chapitre II, section II.1.1), des silices mésoporeuses de type SBA-15 modifiées (soit par fonctionnalisation soit par imprégnation de la silice parente) ont été préparées afin de tester leurs performances de rétention vis-à-vis de CH_3I (Chapitre IV) et d' I_2 (Chapitre V).

II.1 Caractérisation de la silice parente de type SBA-15

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre II (section II.1.1). Le mode opératoire a permis d'obtenir une masse de l'ordre de 10 g de la silice parente. Ensuite, les caractéristiques texturales (par sorptiométrie de N₂ à 77 K) et structurales (par DRX) du matériau synthétisé, ont été vérifiées avant de procéder à la fonctionnalisation ou à l'imprégnation.

Le diffractogramme de rayons X aux bas angles obtenu pour la silice parente est représenté en Figure 75. D'une part, la présence des réflexions (100), (110) et (200) à 0.93, 1.59 et 1.84° témoigne du caractère organisé et ordonné à l'échelle mésoscopique de ce matériau. D'autre part, les rapports des positions des pics trouvés $1/d_{hkl}$ (1 :1.6 :1.9) permettent de confirmer l'arrangement hexagonal des pores caractéristique du SBA-15 [223]. Enfin, la valeur du paramètre de maille ($a_0=10.9$ nm) calculée à partir de la position de la réflexion (100) est proche de celle classiquement trouvée dans la littérature [224-226].

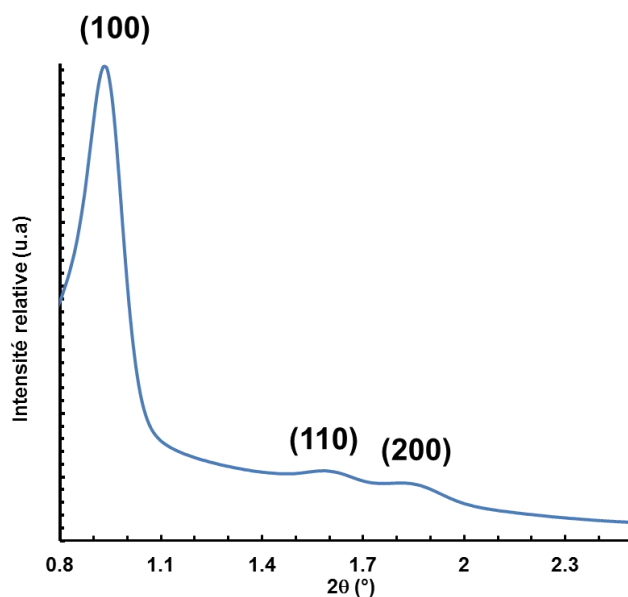


Figure 75 : Diffractogramme de rayons X aux petits angles de la silice mésoporeuse parente.

L'isotherme d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K, ainsi que la distribution en taille des pores sont représentées en Figure 77 (A et B). Comme attendu, l'isotherme obtenue est bien de type IV, avec une hystérèse H1 typique des matériaux mésoporeux [227] (Cf. Figure 77 (A)). Les propriétés texturales issues de l'exploitation de cette isotherme sont résumées dans le Tableau 28. La surface spécifique est de l'ordre de 735 m²/g, alors que le diamètre moyen de pore est de 5.9 nm (calculé après exploitation BJH relative à la branche de désorption).

II.2 Silices mésoporeuses imprégnées à l'argent

II.2.1. Spéciation d'argent

Afin d'avoir des informations sur la nature des espèces d'argent incorporées par imprégnation, la silice mésoporeuse parente ainsi que les silices imprégnées à l'argent (% Ag = 10, 20 et 40%) ont été caractérisées dans un premier temps par DRX.

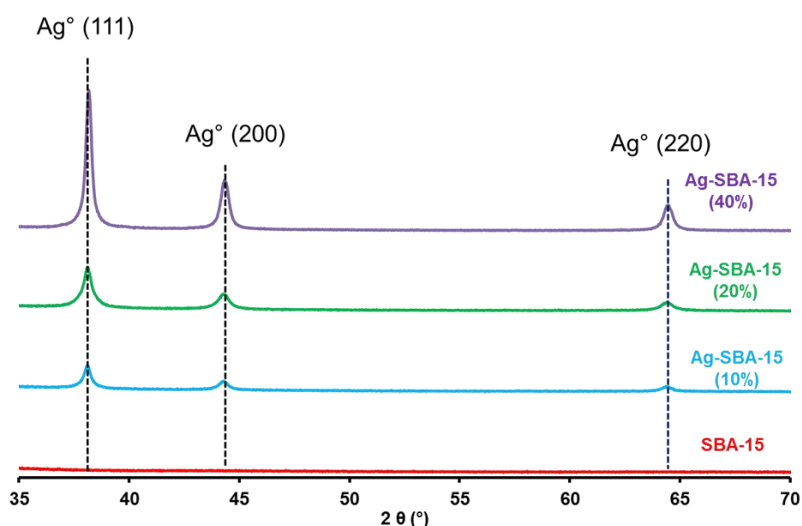


Figure 76 : Diffractogrammes DRX de la silice SBA-15 et des silices imprégnées à l'argent

Les diffractogrammes présentés en Figure 76 montrent l'apparition de nouveaux pics après l'imprégnation à l'argent. Ces pics sont tous caractéristiques de la présence de nanoparticules métalliques Ag° , la phase oxyde n'étant pas détectée. La présence de ces agrégats d'argent est responsable de la couleur brunâtre des échantillons considérés. Ces phénomènes d'agrégation observés pour les silices mésoporeuses sont expliqués par l'absence de sites d'échange cationique, lesquels permettent une meilleure dispersion des cations métalliques.

Echantillon	%Ag	D Ag° (nm)	%N (wt. %)	densité de surface (atome N /nm ²)*	S _{BET} (m ² /g)	S ext (m ² /g)	V micro (cm ³ /g)	V méso (cm ³ /g)	V poreux (cm ³ /g)	D pore (nm)
SBA-15	0	/	0	/	735	20	0.125	0.701	0.826	5.9
Ag-SBA-15 (10%)	10	18.1	/	/	487	30	0.051	0.561	0.612	5.1
Ag-SBA-15 (20%)	20	21.4	/	/	364	26	0.022	0.477	0.499	5.1
Ag-SBA-15 (40%)	40	26.5	/	/	211	40	0.008	0.306	0.314	5.1
SBA-15 (APTMS)	/	/	3.36	2.05	190	10	0.004	0.267	0.271	4.8

* C'est le nombre d'atomes d'azote par nm² d'adsorbant.

Tableau 28 : Caractéristiques chimiques et texturales des différentes silices mésoporeuses étudiées.

La taille de ces nanoparticules a été estimée en utilisant l'équation de Debye et Scherrer (chapitre II, section III.2.2). Les résultats répertoriés dans le Tableau 28 montrent une taille moyenne des cristallites métalliques allant de 18 à 26 nm, laquelle excède la taille des pores (entre 5.1 et 5.9 nm). Ceci indique la présence de particules Ag° à la fois au niveau de la surface externe de l'adsorbant, mais également probablement dans la porosité, comme ceci a souvent été observé dans la littérature [228].

II.2.2. Caractérisation texturale (porosimétrie au diazote 77 K)

Après imprégnation à l'argent, les isothermes obtenues sont toutes caractéristiques de matériaux mésoporeux (Cf. Figure 77 (A)). Cependant une diminution significative des caractéristiques texturales (Cf. Tableau 28) peut être remarquée.

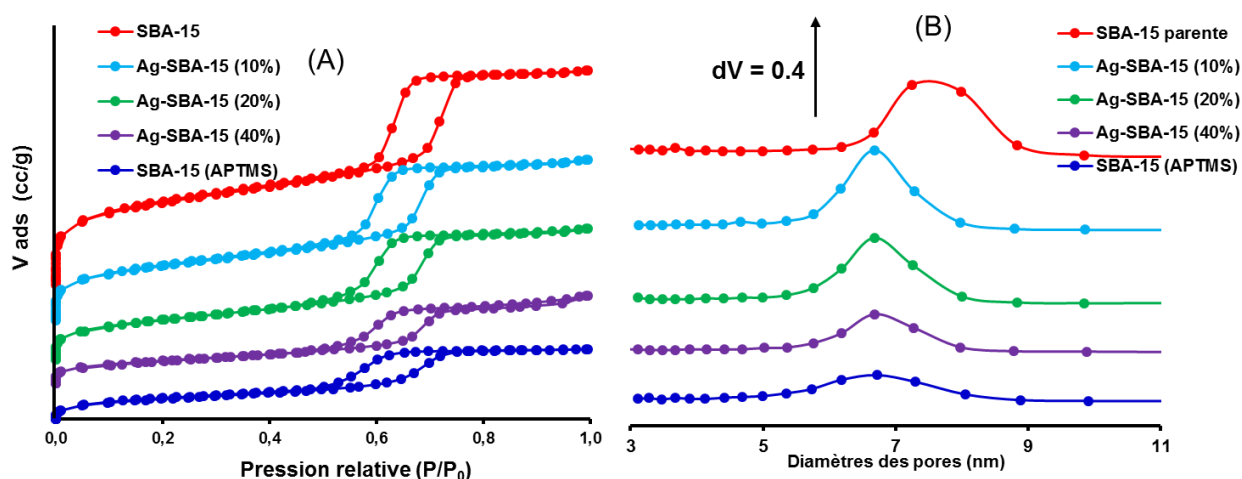


Figure 77 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ à 77 K (A) et distributions de la taille des pores (B) obtenues pour la silice parente et les silices modifiées par imprégnation et fonctionnalisation.

L'évolution des propriétés texturales en fonction de la charge en argent est indiquée dans le Tableau 28 et est également représentée en Figure 78. Une diminution progressive de la surface spécifique de 34% à 70% est observée pour des teneurs en argent allant de 10 à 40%. Elle est accompagnée par une diminution progressive du volume poreux total (de 26% à 62%), du volume mésoporeux (de 20% à 56%) et du volume microporeux (de 59% à 94%). La présence de nanoparticules ou d'entités argentées à la fois dans la micro- et la mésoporosité ainsi que sur la surface externe explique ces résultats.

Par contre, la distribution en taille des pores semble moins affectée (-14% pour tous les échantillons). Une tendance similaire a été observée dans la littérature lors de l'imprégnation d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 (C₁₈TAB) avec 2% molaire en argent [229]. En

effet, une légère diminution de 7% de la taille des pores est accompagnée par une diminution plus significative de la surface spécifique (42%) et du volume mésoporeux (46%).

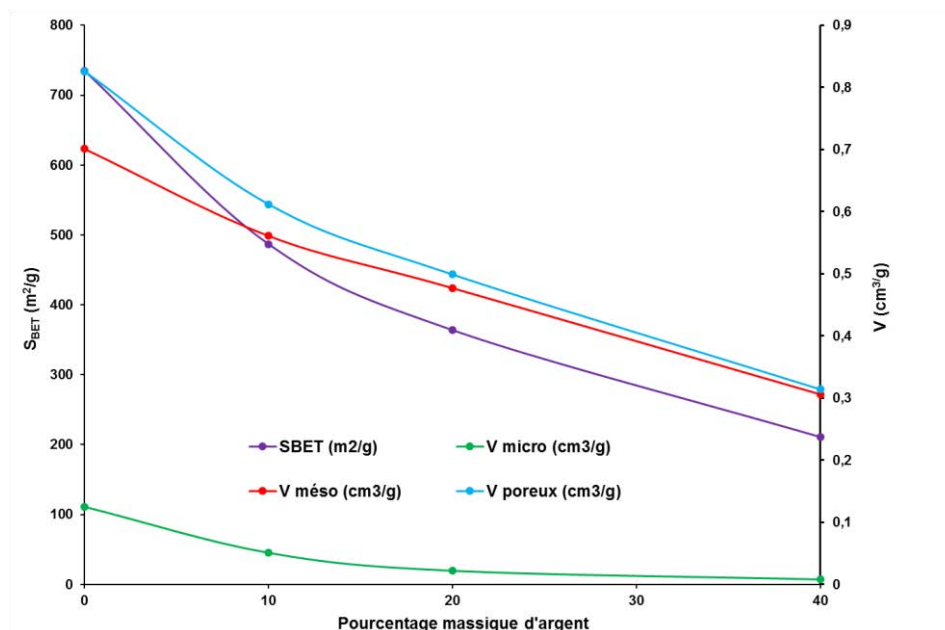


Figure 78 : Evolution des propriétés texturales (S_{BET} (A)) et (V poreux, V méso, V micro (B)) en fonction de la charge en argent.

II.3 Silice mésoporeuse fonctionnalisée à l'APTMS

II.3.1. Mise en évidence du greffage de l'APTMS

Afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur le traitement post-synthèse par l'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), différentes techniques ont été employées. D'une part, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique du greffon mais également pour déterminer la quantité des molécules greffées. D'autre part, l'analyse par spectroscopie ATR/IR nous a permis d'avoir des informations sur la nature des interactions entre le greffon et la silice SBA-15.

a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes ATG des échantillons traités sous air (Débit = 60 mL/min) jusqu'à 800°C (v=10°C/min) sont présentées en Figure 79 (A). Le profil de la silice SBA-15 parente se caractérise par deux zones distinctes selon la température:

- la première zone (T < 130°C, perte d'environ 4%) correspond à la perte des molécules d'eau faiblement liées;

- la deuxième zone ($T > 130^{\circ}\text{C}$, perte d'environ 3%) peut être attribuée à la perte progressive d'eau formée suite à la condensation des groupements silanols selon la réaction suivante :



Deux pertes en masse distinctes sont également visibles pour la silice fonctionnalisée. La première correspond également à la perte d'eau physisorbée ($T < 150^{\circ}\text{C}$), alors que la deuxième ayant lieu entre 200 et 800°C est essentiellement attribuée à la décomposition de la chaîne aminée greffée. Après soustraction de la contribution due à la silice parente, une perte en masse faible de l'ordre de 7% est obtenue (Cf. Figure 79 (A)). Selon le mécanisme proposé pour le greffage de l'APTMS (Figure 80), la teneur massique en azote serait de l'ordre de 0.72%. Cependant, l'analyse élémentaire du même échantillon effectué au service central d'analyses de CNRS (France), a montré une teneur massique d'azote environ égale à 3.36%, ce qui correspond à un pourcentage massique de 43% en APTMS. D'autres analyses seront effectuées ultérieurement pour comprendre ces différences.

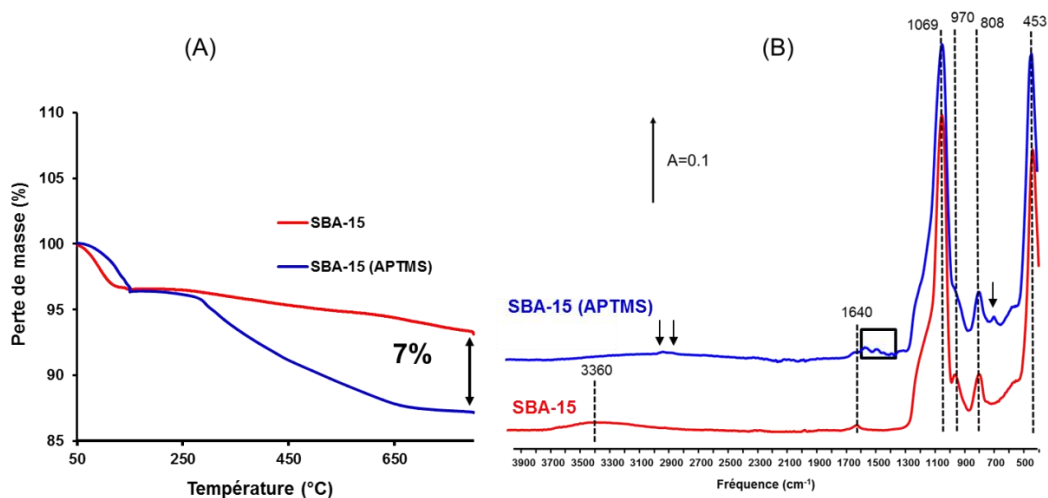


Figure 79 : Courbes ATG (A) et spectres ATR (B) de la silice parente et de la silice fonctionnalisée à l'APTMS.

b) Spectres IR/ATR des silices étudiées

Les spectres IR enregistrés en mode ATR pour la silice parente (description détaillée en annexe III.6) et la silice fonctionnalisée sont présentés en Figure 79 (B). Suite au post-traitement avec l'APTMS, de nouvelles bandes sont visibles vers $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ confirmant la présence des liaisons C-H du groupe propyle de l'APTMS [230]. De plus, les composantes observées vers 670 et 1500 cm^{-1} sont attribuées aux différents modes de vibration des liaisons N-H [230]. Selon certaines données de la littérature [231], le mécanisme de greffage impliquerait dans un premier

temps une réaction d'hydrolyse de l'APTMS (libérant du méthanol), suivie par une réaction avec les silanols de la silice parente (Cf. Figure 80).

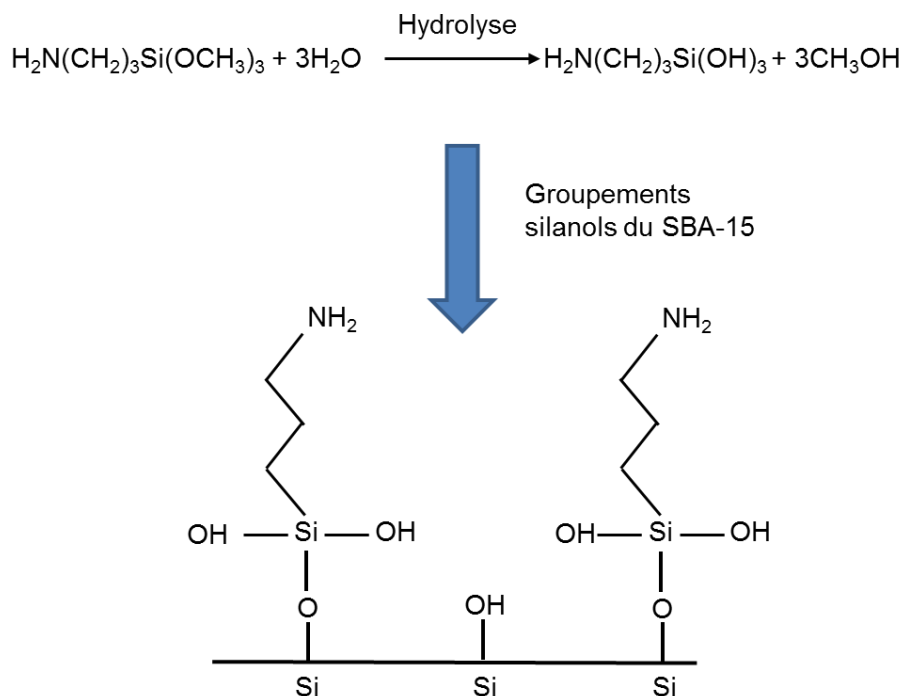


Figure 80 : Schéma illustrant l'interaction entre les groupements silanols de SBA-15 et l'APTMS [231].

II.3.2. Propriétés texturales

Après fonctionnalisation, le caractère mésostructuré du matériau est préservé (Figure 77 (A)). Cependant, la diminution significative de la quantité de diazote adsorbée indique une diminution de la surface spécifique (de 74%, cf. Tableau 28). La diminution de 67% du volume poreux total et la disparition du volume microporeux, de même que la légère diminution du diamètre moyen des pores (de 19%, cf. Tableau 28) semble indiquer un greffage à la fois dans la micro- et mésoporosité.

Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation physico-chimique des différents adsorbants poreux testés pour l'adsorption des espèces iodées volatiles.

La caractérisation fine des différentes zéolithes échangées (7.3Ag/13X (1.2), 23.4Ag/13X (1.2), 35Ag/13X_{comm} (1.2), 9.1Ag/Y(2.5), 16.8Ag/Y (2.5), 22.8Ag/Y (2.5), 9Ag/MFI (11.5), 3.4Ag/BETA (10.4), 4.2Ag/FER (10.1), 5.9Ag/MOR (10) et 7.3Ag/ MOR (10)), a été effectuée en combinant diverses techniques de caractérisations structurales et texturales (DRX, porosimétrie au diazote à 77 K, spectroscopie DR-UV-Vis, DRIFTS du CO adsorbé, microscopies électroniques). Elle a permis de mettre en évidence en général une bonne dispersion de l'argent, sous forme de cations Ag^+ (sur les sites d'échange) ou de clusters chargés $\text{Ag}_n^{\delta+}$ et métalliques Ag_m° dans la structure interne. Pour les zéolithes de type faujasite, les données de caractérisation ont montré une meilleure dispersion sous forme de cations Ag^+ pour les zéolithes de type Y par rapport à celles de type X, alors que pour ces dernières les clusters d'argent sont étaient présents en plus grande proportion. Ces différences en termes de spéciation ont été attribuées à la présence d'une quantité plus importante d'eau d'hydratation et en ions sodium dans les zéolithes de type X. Pour les autres structures zéolithiques, des comportements proches ont été observés pour les zéolithes de type BETA et MOR d'une part, et les zéolithes MFI et FER d'autre part. Il a été montré que la formation des clusters chargés et métalliques est en général favorisée pour les zéolithes à larges pores de type structural FAU, BEA et MOR. En revanche, ces clusters sont présents en très faible proportion dans les zéolithes à petits ou à moyen pores (FER et MFI). De plus, une meilleure stabilisation des clusters chargés était observée pour la zéolithe de type MOR par rapport à la zéolithe BETA, en raison de son caractère plus acide.

D'autre part, pour les matériaux ne possédant pas de capacité d'échange (zéolithe à rapport Si/Al élevé, et silices mésoporeuses), l'incorporation d'argent par imprégnation à humidité naissante, donne lieu majoritairement à la formation de nanoparticules métalliques de tailles moyennes comprises entre 18 et 26 nm pour Ag/SBA-15 et 9.5 nm pour la zéolithe 23Ag/H6 (40)_IWI.

Pour la zéolithe au plomb, seule la forme Pb^{2+} a été observée. En revanche, la présence simultanée des états d'oxydation +I et +II a été suggérée sur la base de travaux antérieures pour les zéolithes au cuivre.

Chapitre III : Caractérisation physico-chimiques des adsorbants poreux

Enfin, différentes techniques de caractérisation ont été employées pour mettre en évidence la fonctionnalisation de la silice SBA-15 avec de l'APTMS.

Dans les prochains chapitres (4 et 5), les données de caractérisation obtenues pour ces différents adsorbants poreux, seront mises en relation avec leurs propriétés de rétention vis-à-vis d'I₂ et de CH₃I.

Références bibliographiques

- [159] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, 5th edition of the Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier Sciences, 2007.
- [160] A. Omega, M. Vasic, J.A. van Bokhoven, G. Pirngruber, R. Prins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 447-452.
- [161] Yu Liu, Wenzhong Zhang, and Thomas J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1255–1258.
- [162] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New-York, 1974.
- [163] <http://www.iza-online.org/>.
- [164] J. M. Newsam, M.M Treacy, W.T. Koetsier, C.B. Degruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 420 (1988) 375-405.
- [165] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446-452.
- [166] M.M Treacy, J. M. Newsam, *Nature* 332 (1988) 249-251.
- [167] A. Corma, M. Moliner, A. Cantin, M. J. Diaz-Cabanas, J.L. Jorda, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Howmüller, X. Zou, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3218-3213.
- [168] C. Yu, G. Li, S. Kumar, K. Yang, R. Jin, *Adv. Mater.* 26 (2014) 892-898.
- [169] N. Kanipandian, S. Kannan, R. Ramesh, P. Subramanian, R. Thirumurugan, *Materials Research Bulletin* 49 (2014) 494-502.
- [170] A.W. Chester, E.G. Derouane, *Zeolite characterization and catalysis, A tutorial*, Springer, 2001.
- [171] A.M. Fonseca, I.C. Neves, *Microporous Mesoporous Mater.* 181 (2013) 83-87.
- [172] A. Zhang, T.B. Shi, C.Z. Jia, Y. Chen, M.Y. He, *Appl. Catal. B: environ.* 82 (2008) 1-10.
- [173] R.M. Serra, E.E. Miró, M.K. Sapag, A.V. Boix, *Microporous and Mesoporous Mater.* 138 (2011) 102–109.
- [174] L. Ferreira, A.M. Fonseca, G. Botelho, C.A. Aguiar, I.C. Neves, *Microporous and Mesoporous Mater.* 160 (2012) 126-132.
- [175] M.S. Niasari, *Polyhedron* 28 (2009) 12321-2328.
- [176] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.* 94 (2004) 857-870.
- [177] C. Carolina, B.J. Carlos, B.M. L. Zapata, Z.J. Manuel, *Microporous and Mesoporous Mater.* 188 (2014) 118-125.
- [178] S.G. Aspromonte, E. E. Miro, and A. V. Boix, *Adsorption* 18 (2012) 1-12.
- [179] S.G. Aspromonte, R. M. Serra, E. E. Miro, A. V. Boix, *Appl. Catal. A : Gen.* 407 (2011) 134-144.
- [180] S.G. Aspromonte, M. D. Mizrahi, F. A. Schneeberger, J. M. R. Lopez, and A. V. Boix, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25433-25442.
- [181] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bucko, M. Badawi, *J. Chem. Phys.* A16.04.0122R (002625JCP) .
- [182] A. Rodriguez, *Vib. Spec.* 9 (1995) 225-228.
- [183] E.M. Flanigen, *Zeolites Chemistry and Catalysis*, ACS Monogr. 171 (1976) 80, Washington DC.
- [184] M. Guisnet, F. Ribeiro, “ Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse.”, *EDP Sciences*, 2006.
- [185] E.M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, *Adv. Chem. Soc.* 101 (1971) 201-229.
- [186] C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 307-319.
- [187] B. Azambre, A. Westermann, G. Finqueneisel, F. Can, J.D. Comparot, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 315-331.

- [188] G.R. Hays, W.A. van Erp, N.C.M. Alma, P.A. Couperus, R. Huis, A.E. Wilson, *Zeolites* 4 (1984) 377-383.
- [189] F. Wolf, H. John, *Chem. Tech*, 25 (1973) 736.
- [190] E.M. Flanigen, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 58.
- [191] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem* 70 (1966) 1158-1168.
- [1] R. Bartolomeu, "NO_x selective catalytic reduction in biofuel powdered vehicles. ", Thèse, UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA, 2013.
- [193] B. Silva, H. Figueiredo, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.E. Lewandowska, M.A. Banares, I.C. Neves, T. Tavares, *Appl. Catal. B : Env.* 117-118 (2012) 406-413.
- [194] F. Luchez, "Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux-application à la formation de clusters d'argent intrazéolithique.", Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2010.
- [195] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Demming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [196] M. Holtkamp, S. Scholl, *Adsorption* 17 (2011) 801-811.
- [197] R. Bartolomeu, B. Azambre, A. Westermann, A. Fernandes, R. Bertolo, H. Issa Hamoud, C. Henriques, P. Da Costa, *Appl. Catal. B: environ.* 150-151 (2014) 204-217.
- [198] R. Bartolomeu, R. Bertolo, S. Casale, A. Fernandes, C. Henriques, P. Da Costa, F. Ribeiro, *Microporous and Mesoporous Mater.* 169 (2013) 137-147.
- [199] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Env.* 54 (2004) 137-144.
- [200] E. Sayah, D. Brouri, Y. Wu, A. Musi, P. Da Costa, P. Massiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 406 (2011) 94-101.
- [201] R. Bartolomeu, R. Bertolo, S. Casale, A. Fernandes, C. Henriques, P. da Costa, F. Ribeiro, *Microporous and Mesoporous Mater.* 169 (2013) 137-147.
- [202] S.H. Lee, Y. Kim, K. Seff, *Microporous and Mesoporous Mater.* 41 (1-3) (2000) 49-59.
- [203] E. Sayah, D. Brouri, P. Massiani, *Catal. Today* 218-219 (2013) 10-17.
- [204] M.D. Baker, G.A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 305.
- [205] J. Michalik, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4247-4253.
- [206] N. Katada, H. Igi, J.H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969-5977.
- [207] N.E. Bogdanchikova, M.N. Dulin, A.V. Toktarev, G.B. Shevnina, V.N. Kolomiichuk, V.I. Zaikovskii, V.P. Petranovskii, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1067-1074.
- [208] A.M. Fonseca, I.C. Neves, *Microporous and Mesoporous Mater.* 181 (2013) 823-87.
- [209] Y. Ono, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 15673-15654.
- [210] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, *Advances in Catalysis*, 47, Academic Press, New York, NY, 2002, pp. 307.
- [211] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4951-5001.
- [212] G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 2250.
- [213] K. Tarach, K.G. Marek, M. Chrzan, S. Walas, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 23751-23760.
- [214] N. Katada, H. Igi, J.H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969-5977.
- [215] B. Naik, S. Hazra, V.S. Prasad, N.N. Ghosh, *Catal. Comm.* 12 (2011) 1104-1108.
- [216] D.W. Breck, *Adv. Chem. Soc.* 101 (1971) 1-19.
- [217] J. Lynch, F. Raatz, P. Dufresne, *Zeolites* 7 (1987) 333-340.
- [218] Bahaa M. Abu-Zied, *Microporous and Mesoporous Mater.* 139 (2011) 59-66.
- [219] A. Delabie, K. Pierloot, M.H. Grootheart, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Mater.* 37 (2000) 209-222.

- [220] A. Westermann, "Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques ", Thèse, Université de Lorraine, 2013.
- [221] A. Westermann, B. Azambre, M. Chebbi, A. Koch, *Microporous and Mesoporous Mater.* 230 (2016) 76-88.
- [222] Y.H. Yeom, Y. Kim, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5314-5318.
- [223] D. Zhao, Y. Wan, W. Zho, "Ordered mesoporous materials.", *WILEY-VCH*, 2013.
- [224] D Zhao, J. Sun. *Chem. Mater.* 12 (2) (2000) 275–279.
- [225] D Zhao, J Feng, Q Huo. *Science* 279 (1998) 548-552.
- [226] Y. Li, N. Sun, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, W. Huang, *Mater.* 6, 981-999.
- [227] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure. Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [228] J. Sun, D. Ma, H. Zhang, X. Liu, X. Han, X. Bao, G. Weinberg, N. Pfander, D. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2008) 15756-15764.
- [229] N. Mnasri, C. Charnay, L. Ménoval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 305-313.
- [230] N. Gargiulo, I. Attianese, G.G. Buoncore, D. Capato, M. Lavorgna, *Microporous and Mesoporous Mater.* 82 (2013) 10-15.
- [231] M. Matar, "Exploration de nouvelles voies pour l'ignifugation des polymers", Thèse, Université de Lorraine, 2016.

CHAPITRE IV : ETUDE DES PERFORMANCES DE PIEGEAGE ET DES MECANISMES DE RETENTION DE CH₃I

Introduction

Dans ce chapitre, les performances de piégeage de CH₃I par différents adsorbants poreux (essentiellement de type zéolithiques, mais aussi de type silices mésoporeuses et MOF) ainsi que les mécanismes d'adsorption seront étudiés. Dans une première partie, les résultats de tests préliminaires effectués en phase liquide seront discutés.

La description des tests réalisés dans des conditions dynamiques en phase gazeuse constituera l'essentiel de ce chapitre. Tout d'abord, nous présenterons les résultats d'une étude de criblage consacrée aux zéolithes, notamment celles à l'argent. Ainsi, les effets respectifs des paramètres structuraux, texturaux ou chimiques des zéolithes, sur les capacités d'adsorption, les facteurs de décontamination et la stabilité du piégeage seront détaillés.

Dans un second temps, les mécanismes fins impliqués dans les processus de piégeage seront étudiés, notamment grâce à l'utilisation de techniques spectroscopiques *in situ*. Finalement, une étude paramétrique portant sur l'influence des conditions opératoires (température, irradiation, co-adsorption en présence d'humidité ou d'inhibiteurs présents dans des conditions d'accident grave) sera réalisée.

Dans une dernière partie, nous nous sommes également intéressés à l'étude des performances de rétention et les mécanismes d'adsorption de CH₃I en présence d'autres adsorbants poreux, tels que les MOFs.

I. Tests en phase liquide

Cette série de tests en phase liquide à température ambiante a été réalisée afin : (i) d'effectuer une pré-sélection rapide des adsorbants (zéolithes, silices mésoporeuses) en fonction de leurs performances ; (ii) d'étudier certains aspects non abordés ensuite (cinétiques, équilibres thermodynamiques, effet de la nature d'iodure organique).

Pour l'ensemble de ces tests, le cyclohexane a été utilisé comme milieu, car en raison de son caractère apolaire, il est non-dissociant et permet de solubiliser facilement les iodures organiques (et également I₂). De plus, il présente en général une affinité moins forte pour les zéolithes que les produits iodés, ce qui permet de négliger les compétitions d'adsorption. La détermination des quantités adsorbées est effectuée par spectroscopie UV-visible (à 260 nm) par des mesures d'absorbance avant/après test (cf. Chapitre II, section IV.1.2).

I.1 Tests réalisés sur les zéolithes

Ces tests ont été effectués exclusivement sur des zéolithes de type faujasite (X et Y), structure caractérisée par des pores relativement larges (supercages de 1.3 nm connectées par des fenêtres de 0,74 nm). Les adsorbants utilisés sont une zéolithe commerciale Ag/X (35 % d'argent en masse, Si/Al = 1.2, notée 35Ag/13X_{comm} (1.2)) et une zéolithe Ag/Y contenant 23% d'argent (Si/Al = 2.5, notée Ag-Y(23)%¹). Les caractérisations effectuées au chapitre précédent (section I.1.1.4) ont montré la présence d'espèces argent bien dispersées dans les deux zéolithes, essentiellement sous forme Ag⁺ ou de clusters Ag_n⁺. Il est par ailleurs important de rappeler que la zéolithe commerciale 35Ag/13X_{comm} (1.2) se distingue par une proportion importante de clusters métalliques au détriment des clusters chargés et des cations isolés Ag⁺.

I.1.1. Etude sur l'adsorbant commercial Ag/X

I.1.1.1. Cinétique d'adsorption de CH₃I en phase liquide

Dans un premier temps, la cinétique d'adsorption de CH₃I ([CH₃I] = 450 mg/L ; V = 200 mL, m_{adsorbant} = 300 mg) a été étudiée à T = 10°C dans le but d'estimer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Figure 81).

¹ Il s'agit du deuxième lot d'Ag-Y préparé par trois échanges ioniques successifs, pour l'étude de l'influence de la pré-irradiation (chapitre 3).

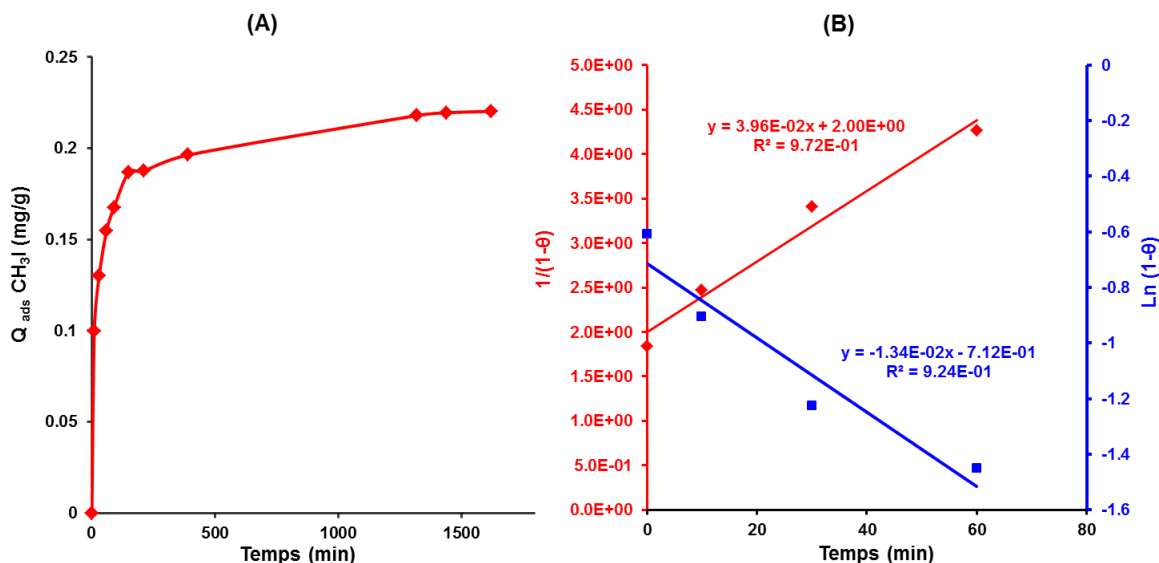


Figure 81 : A) Cinétique d'adsorption de CH₃I (mg/g) en phase liquide sur la zéolithe commerciale Ag/X., (B) Modélisation par des cinétiques d'ordre 1 et 2.

Ces données montrent qu'une durée d'environ 24 heures est suffisante pour atteindre l'équilibre (90% d'adsorbé au bout de 4h). Pour cet adsorbant, la capacité d'adsorption à saturation Q_{max} est de 219 mg/g.

Un taux de recouvrement θ peut être ainsi défini comme :

$$\theta = \frac{Q}{Q_{max}} \quad \text{Avec } 1 - \theta \text{ désigne la fraction des sites vacants.}$$

Afin de déterminer le type de la loi gouvernant cette cinétique, nous avons utilisé le terme $1-\theta$ représentant la fraction des sites libres pour l'adsorption de CH₃I. Les tentatives de modéliser la cinétique obtenue ont révélé que l'ordre correspondant est plutôt un ordre 2 (avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.97 contre 0.92 pour l'ordre 1) durant les premiers stades de l'adsorption. Ceci montre que le processus d'adsorption de CH₃I est de second ordre par rapport aux sites libres de la zéolithe. La constante de vitesse correspondante est égale à $3.96 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Cf. Figure 81 (B)).

Afin d'expliquer les données obtenues, une caractérisation de l'adsorbant après test a été effectuée. Un changement de couleur de la zéolithe de brun clair à jaunâtre (caractéristique de l'iodure d'argent AgI) est observé. La mise en évidence expérimentale de la formation de ce précipité a été effectuée par comparaison des diffractogrammes DRX avant et après test (Cf. Figure 82). Ceci montre l'apparition de nouveaux pics caractéristiques d'une phase AgI (polymorphe β). Le calcul de la taille des cristallites d'AgI selon la formule de Debye-Scherrer

(chapitre II, section III.2.2) montre une taille moyenne de 36 nm. Ceci indique la présence de particules AgI au niveau de la surface externe de la zéolithe, même si on ne peut écarter l'existence d'entités plus petites dans la porosité interne (non observables par DRX).

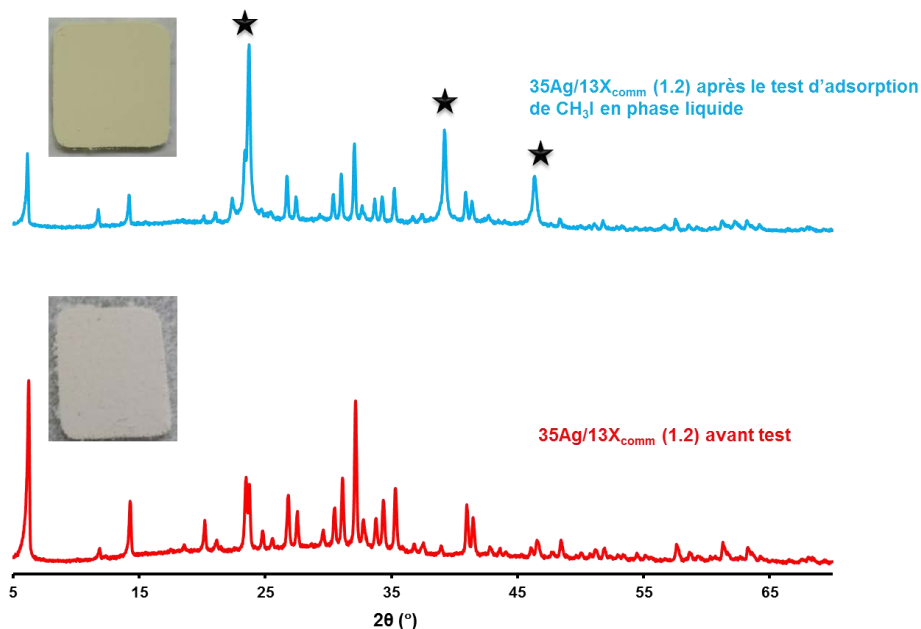
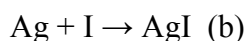


Figure 82 : Comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après le test d'adsorption de CH₃I en phase liquide par la zéolithe 35Ag/13X_{comm} (1.2). Les étoiles désignent les pics relatifs à la phase AgI

La formation d'AgI peut être représentée schématiquement comme la somme de deux étapes élémentaires :



Les données de la cinétique pourraient suggérer que l'étape (b) constitue l'étape cinétiquement déterminante. Néanmoins, cette représentation schématique est très simple. En effet, nous allons voir dans le chapitre suivant que le piégeage des composés iodés met en jeu plusieurs processus successifs.

I.1.1.2. Effet de la longueur de chaîne d'iodure d'alkyle

L'iodométhane est l'espèce la plus représentative des composés iodés organiques gazeux présents dans des conditions d'accident grave. Cependant, il est intéressant d'un point de vue fondamental d'étudier également l'adsorption d'autres iodures organiques (présentant des chaînes alkyles plus longues) en raison de possibles contraintes stériques dans la charpente zéolithique ou encore de l'existence de compétitions d'adsorption avec CH₃I.

L'adsorption de CH₃I, C₂H₅I et C₃H₇I a été étudiée ici de façon indépendante sur la zéolithe Ag/X en conservant les mêmes concentrations molaires en iode (durée 24 heures, T=25°C, [CH₃I]₀ =450 mg/L, [C₂H₅I]₀ =490 mg/L, [C₃H₇I]₀ = 530 mg/L). Ces trois composés présentent un spectre UV-Vis dans le cyclohexane similaire (même type de transition n→σ*), caractérisé par un maximum d'absorption proche de 260 nm. La détermination des capacités d'adsorption de C₂H₅I et C₃H₇I a été également effectuée en dosant par UV-Vis les solutions avant et après test par la loi de Beer-Lambert établie pour chacun de ces composés (Cf. Chapitre II, section IV.1.2).

Les capacités d'adsorption respectives de la zéolithe Ag/X commerciale pour CH₃I, C₂H₅I et C₃H₇I exprimées en mg/g sont sensiblement identiques (de l'ordre de 219 mg/g), ce qui indique l'absence d'exclusion stérique par les pores de la structure faujasite (pas de tamisage des composés iodés selon leur taille). L'évolution de la quantité adsorbée à saturation (représentée cette fois en iode adsorbé et exprimée en mmol/g) en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne alkyle est présentée en Figure 83.

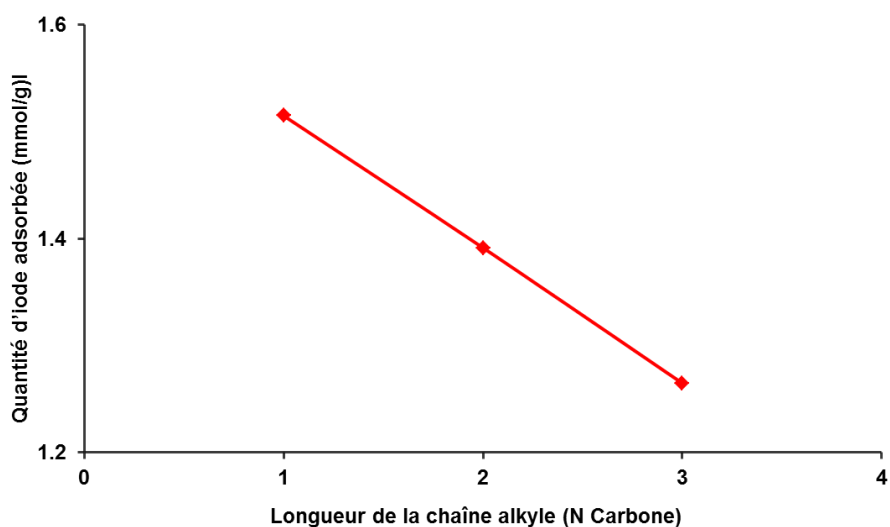


Figure 83 : Evolution de la capacité d'adsorption à saturation en iode total (mmol/g) en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle.

Elle montre une diminution quasi-linéaire de la quantité totale d'iode adsorbée (1.51, 1.39 et 1.26 mmol/g pour CH₃I, C₂H₅I et C₃H₇I respectivement) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, ce qui semble logique considérant les diamètres cinétiques de ces différents composés (6 Å [232], 6.6 Å et 7.2 Å [233] pour CH₃I, C₂H₅I et C₃H₇I respectivement). Cependant, il convient de garder à l'esprit que le taux d'occupation maximal des supercages de la structure faujasite ne sera que légèrement diminué en passant de CH₃I à C₃H₇I. Les phénomènes

d'exclusion stérique devraient en revanche être beaucoup plus présents sur des zéolithes à pores petits ou moyen, comme les structures ferrierite (FER) ou MFI (ZSM-5).

I.1.2. Etude sur les zéolithes Y

Dans cette partie, l'effet de quelques paramètres pouvant influencer les performances de piégeage de CH₃I en phase liquide, tels que la nature du cation, la méthode de préparation et l'irradiation (pour la zéolithe Ag/Y) seront étudiés.

I.1.2.1. Effet de la nature du cation échangé

Des zéolithes Y sous forme ammonium échangées avec différents cations (Cu²⁺, Pb²⁺ et Ag⁺) ont été préparées (chapitre II) et testées pour l'adsorption de CH₃I en phase liquide dans les conditions opératoires « standard » ([CH₃I]₀) = 450 ppm, T = 10°C, m = 75 mg, V = 50 mL, t = 24 h). Les capacités d'adsorption obtenues à l'équilibre sont rassemblées dans le Tableau 29.

Echantillon	% M	S _{BET} (m ² /g)	Spéciation	Q CH ₃ I (mg/g)	I/M*
H/Y (2.5)	-	845	H ⁺	26	-
5.1Cu/Y (2.5)	5.10	806	Cu ²⁺ /Cu ⁺	20	0
7Pb/Y (2.5)	7.00	736	Pb ²⁺	18	0
Ag-Y (23%)	23	704	Ag ⁺ , Ag _n ^{δ+} , Ag _m [°]	209	0.60
Ag-Y (23%)_irradiée	23	682	Ag ⁺ , Ag _n ^{δ+} , Ag _m [°]	194	0.56
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	23	704	Ag ⁺ , Ag _n ^{δ+} , Ag _m [°] , Ag [°]	191	0.55
23Ag/H-Y (40)_IWI	23	493	Ag [°] (9.5 nm)	118	0.30

* Le rapport I/M a été calculé après avoir éliminé la contribution de la zéolithe H/Y.

Tableau 29 : Récapitulatif sur les tests d'adsorption de CH₃I en phase liquide ([CH₃I]₀=450 ppm, T=10°C) pour les différentes zéolithes testées.

Ces données montrent clairement de très faibles performances de rétention des cations Cu²⁺ et Pb²⁺ vis-à-vis de CH₃I par rapport à la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5). Ceci peut être attribué en premier lieu à la teneur élevée en argent dans cette zéolithe par rapport aux autres cations (Cf. Tableau 29). Mais cette différence est surtout liée à la forte affinité de l'argent vis-à-vis les espèces iodées en accord avec les résultats de la section précédente. De plus, ces observations concordent avec les résultats de la littérature en particulier les études menées par Pence et *al.* [234] portant sur l'adsorption de CH₃I en phase gazeuse par différentes zéolithes X échangées

au cuivre, cadmium, plomb et argent. Il a été montré en effet, qu'une efficacité de piégeage de 94% a été mesurée pour l'argent, alors que tous les autres cations affichaient des performances médiocres de piégeage avec des efficacités inférieures à 2% (Cf. Chapitre I, section II.2.4).

I.1.2.2. Effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al

Afin d'étudier l'influence des paramètres chimiques des zéolithes Y argentées, différents adsorbants contenant une teneur massique identique en argent (23%) ont été préparés soit par échange ionique (Si/Al = 2.5), soit par imprégnation (Si/Al = 2.5 et 40). Pour mémoire (cf. résultats de caractérisation du Chap. 3), les espèces argent des zéolithes avec un faible rapport Si/Al (de couleur blanche) se trouvent principalement sous forme finement dispersée (cations et clusters), quelle que soit la méthode de préparation utilisée. En revanche, la zéolithe possédant un rapport Si/Al élevé, c'est-à-dire sans capacité d'échange cationique (de couleur brune), comporte essentiellement de l'argent sous forme métallique (nanoparticules, taille moyenne de 9.5 nm).

Pour les zéolithes avec le rapport Si/Al = 2.5, les capacités d'adsorption sont relativement comparables, autour de 200 mg/g (Cf. Tableau 29). Une légère diminution (-8.6%) est quand même observée pour l'échantillon obtenu par imprégnation. Ainsi, il semble donc que la méthode de préparation n'affecte pas les performances d'adsorption pour des rapports Si/Al faibles, en bon accord avec les résultats de caractérisation.

Une diminution plus marquée (~44%) des performances d'adsorption est toutefois constatée pour la zéolithe possédant un rapport Si/Al = 40. Il semble donc que les nanoparticules d'argent métallique soient moins efficaces que les sites Ag⁺ ou les petits clusters pour la rétention de CH₃I, conduisant à une utilisation non optimale de l'argent présent.

I.1.2.3. Effet de l'irradiation avant test

Afin d'étudier l'impact de ce paramètre, la zéolithe Ag-Y (23%) a fait l'objet d'une irradiation préalable à l'IRSN à Saclay (rayonnement γ , 480 heures, débit de dose de 2382 Gy/h). Les données obtenues indiquent des capacités d'adsorption similaires (Cf. Tableau 29). ce qui montre l'absence d'impact de l'irradiation sur les propriétés de rétention de CH₃I en phase liquide. Ceci est en accord avec les différentes données de caractérisation, lesquelles n'ont pas révélé de changements de structure ou de spéciation des espèces argent suite à l'irradiation (Cf. Chapitre III). Ces résultats permettent donc de souligner la stabilité particulière de ces zéolithes Ag/Y vis-à-vis de l'irradiation, ce qui est important pour l'application envisagée.

1.2 Tests réalisés sur les silices mésoporeuses imprégnées à l'argent

Des tests de rétention de CH₃I en phase liquide ([CH₃I]₀=450 ppm) ont également été réalisés sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 contenant 0, 10, 20 ou 40% en masse d'argent, afin de comparer leurs capacités d'adsorption à celles des zéolithes argentées. Dans le cas de la silice parente (non imprégnée), une capacité d'adsorption non négligeable de l'ordre de 50 mg/g a été mesurée. Cette rétention correspond probablement à des interactions de type physisorption, donc à un piégeage réversible. A cet égard, il a été reporté récemment [235] que la rétention d'I₂ par des silices de type MCM-41 serait liée à la surface spécifique et au diamètre moyen des pores (Cf. Chapitre I, section II.3.5.1).

Echantillon	% M	S _{BET} (m ² /g)	Spéciation	Q CH ₃ I (mg/g)	I/M*
SBA-15	0	735	-	49	-
Ag-SBA-15 (10%)	10	487	Ag ⁰ (18.1 nm)	77	0.21
Ag-SBA-15 (20%)	20	364	Ag ⁰ (21.4 nm)	90	0.16
Ag-SBA-15 (40%)	40	211	Ag ⁰ (26.5 nm)	118	0.13

* Le rapport I/M a été calculé après avoir éliminé la contribution de la silice parente SBA-15.

Tableau 30 : Récapitulatif des tests d'adsorption de CH₃I en phase liquide ([CH₃I]=400 ppm, T=10°C) pour les silices SBA-15 imprégnées à l'argent.

L'incorporation d'argent (présent majoritairement sous forme de nanoparticules d'argent métallique Ag⁰ (Cf. Chapitre III, section II.1.3) dans le SBA-15 induit une amélioration significative des performances de piégeage. En effet, une relation quasi-linéaire entre la quantité de CH₃I adsorbée à saturation et la teneur en argent (de 50 à 118 mg/g dans le domaine 0-40%) peut être mise en évidence (Cf. Figure 84). Comme pour les zéolithes argentées, cette amélioration serait due à la formation de précipités AgI.

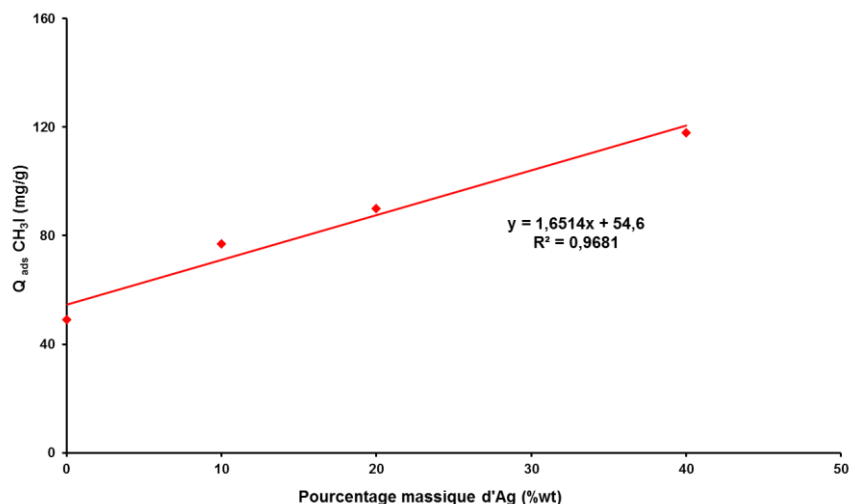


Figure 84 : Evolution de la capacité d'adsorption de CH₃I des silices mésoporeuses en phase liquide à 10°C en fonction de la quantité d'argent.

Cependant, seule une faible fraction de l'argent présent est utilisée ici pour le piégeage. Ainsi, en tenant compte de la contribution de CH₃I physisorbé sur la silice parente (50 mg/g avec 0% d'argent), les rapports I/Ag ne sont que de 0.2 et 0.13 pour les silices contenant respectivement 10 et 40% en argent. Ceci peut s'expliquer d'une part par la taille moyenne plus élevée des cristallites d'argent métallique Ag⁰ (18 à 26 nm de 10 à 40%, déterminée par DRX, cf. Chap. 3) dans SBA-15 par rapport à la zéolithe Y imprégnée avec Si/Al = 40 (9.5 nm, cf. section précédente). Pour cette dernière, un rapport I/Ag de 0.30 peut être calculé en tenant compte de la contribution de la zéolithe parente (Cf. Tableau 30).

Cette utilisation moins efficace de l'argent dans les silices mésoporeuses est encore plus évidente si on compare la capacité d'adsorption de Ag (40%)-SBA-15 (118 mg/g) avec celles de la zéolithe commerciale 35Ag/13X (1.2) (215 mg/g) présentant une teneur à peu près similaire en argent.

1.3 Conclusions

En résumé, les tests de rétention de CH₃I dans le cyclohexane à 10°C ont permis de confirmer les performances des adsorbants argentés par rapport à ceux contenant du cuivre ou du plomb.

Pour les adsorbants argentés étudiés (zéolithes et silices mésoporeuses), les capacités d'adsorption augmentent logiquement avec la teneur en argent, en raison du piégeage partiel d'iodométhane sous forme AgI. Cependant, de fortes disparités, liées à la fois (i) aux caractéristiques physiques (taille des pores) et chimiques (présence de sites d'échange ou non) des adsorbants et (ii) à la méthode de préparation utilisée (échange ionique ou imprégnation), ont été constatées. Pour les zéolithes, des rapports I/Ag bien supérieurs sont obtenus par rapport

aux silices mésoporeuses, notamment aux faibles rapports Si/Al, en raison de la présence d'espèces argent bien dispersées (sites cationiques Ag⁺ et petits clusters) dans la surface interne. L'absence de sites d'échange (cas des silices mésoporeuses et des zéolithes avec Si/Al élevés) entraîne en revanche une agrégation de l'argent sous forme de nanoparticules métalliques (en partie sur la surface externe), et une occlusion partielle de la porosité. Pour les nanoparticules, une partie de l'argent n'est probablement pas utilisable pour piéger l'iode, peut être en raison d'un rapport surface/cœur défavorable ou encore d'une accessibilité plus faible. Il est également possible que d'un point de vue chimique, l'état d'oxydation +I de l'argent soit plus favorable que l'état métallique à la formation d'AgI.

II. Tests dynamiques en phase gazeuse

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'étude de la rétention de CH₃I en conditions dynamiques. Nous essaierons notamment d'établir des corrélations entre les propriétés chimiques et structurales des zéolithes étudiées (en rapport avec les données de caractérisation du chapitre III) et les quantités de CH₃I adsorbées. Une attention particulière sera également accordée à la stabilité du piégeage, paramètre crucial pour une application de type nucléaire.

Ensuite, nous étudierons le comportement des zéolithes dans des conditions plus représentatives d'un accident grave (présence d'humidité ou de certains inhibiteurs, effet de l'irradiation...). Un mécanisme de rétention de CH₃I par les zéolithes échangées à l'argent sera établi à l'aide d'études spectroscopiques en condition *in situ*.

Enfin, les performances de piégeage et les mécanismes de rétention de CH₃I par les MOFs seront abordés dans une dernière partie.

II.1 Influence de la nature du cation échangé (FAU-Y)

II.1.1. Courbes de percée

Les adsorbants utilisés (zéolithes Y échangées avec Ag (9.1%), Cu (5.1%) et Pb(7%)) sont identiques à ceux utilisés lors des tests de rétention effectués dans le cyclohexane à 25°C. Les conditions opératoires pour les tests dynamiques en phase gazeuse sont : T = 100°C, [CH₃I] = 1333 ppm/Ar, débit total = 150 mL/min, masse = 200 mg. Les courbes de percée obtenues après le prétraitement *in situ* des zéolithes étudiées à 500°C (de façon à éliminer l'eau ou d'autres impuretés adsorbées), sont représentées en Figure 81.

Contrairement aux tests en phase liquide, l'exploitation des courbes de percée indique une capacité d'adsorption à saturation supérieure pour la zéolithe échangée au cuivre ($Q_{\text{sat}} = 114$ mg/g) par rapport à celle à l'argent ($Q_{\text{sat}} = 87$ mg/g), au plomb ($Q_{\text{sat}} = 18$ mg/g) ou encore non échangée (sous forme protonée H/Y, $Q_{\text{sat}} = 7$ mg/g).

Cependant, le processus d'adsorption de CH₃I sur la zéolithe 5.1Cu/Y(2.5) s'accompagne d'une production significative d'iode moléculaire I₂, laquelle a pu être mise en évidence de façon qualitative (apparition d'une couleur rosée caractéristique dans des bulleurs contenant du cyclohexane et placés en aval du lit zéolithique). L'allure penchée de la courbe de percée montre l'existence de contraintes diffusionnelles importantes qui ne semblent pas exister pour les autres adsorbants. Ce relargage d'iode pour la zéolithe au cuivre (non observé en phase liquide à 25°C) constitue bien évidemment un inconvénient majeur par rapport au contexte nucléaire, où il est essentiel d'éviter toute dissémination des produits de fission.

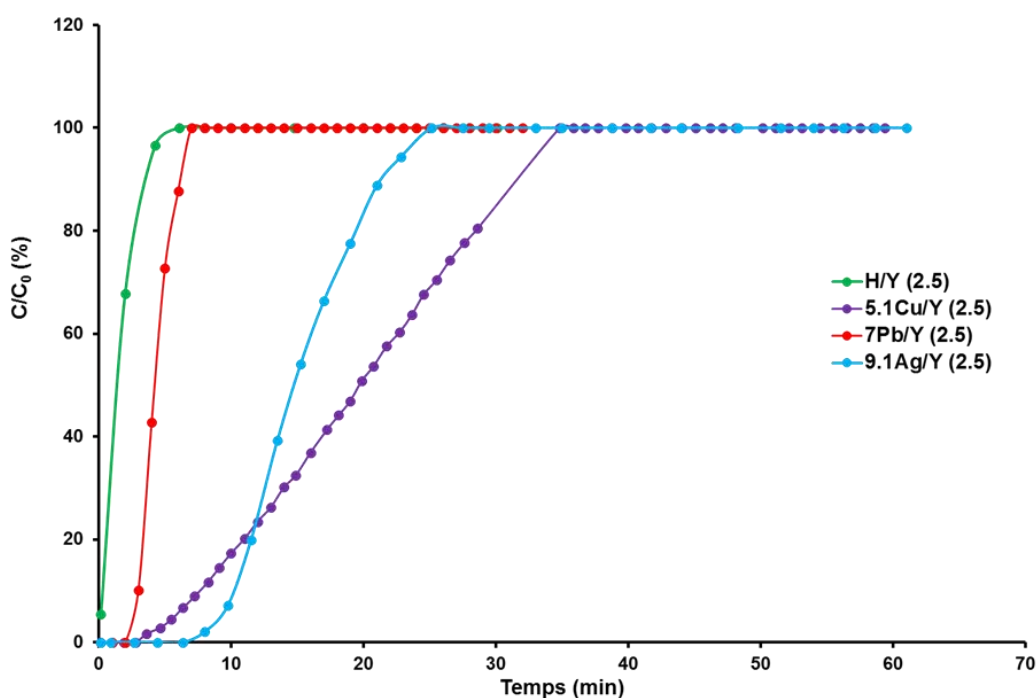


Figure 85 : Courbes de percée de CH₃I obtenues à 100°C pour les zéolithes 5.1Cu/Y, 7Pb/Y (2.5) et 9.1Ag/Y(2.5) ([CH₃I]₀ = 1333 ppm, débit = 150 mL/min, masse = 200 mg).

D'autre part, les faibles performances rencontrées pour la zéolithe échangée au Pb peuvent être expliquées par sa taille plus importante induisant des limitations stériques dans le transport des molécules de CH₃I vers les sites actifs de la zéolithe.

Ces résultats nous permettent de confirmer que les zéolithes à l'argent présentent globalement de meilleures performances de rétention pour l'iodométhane.

II.1.2. Caractérisation après test

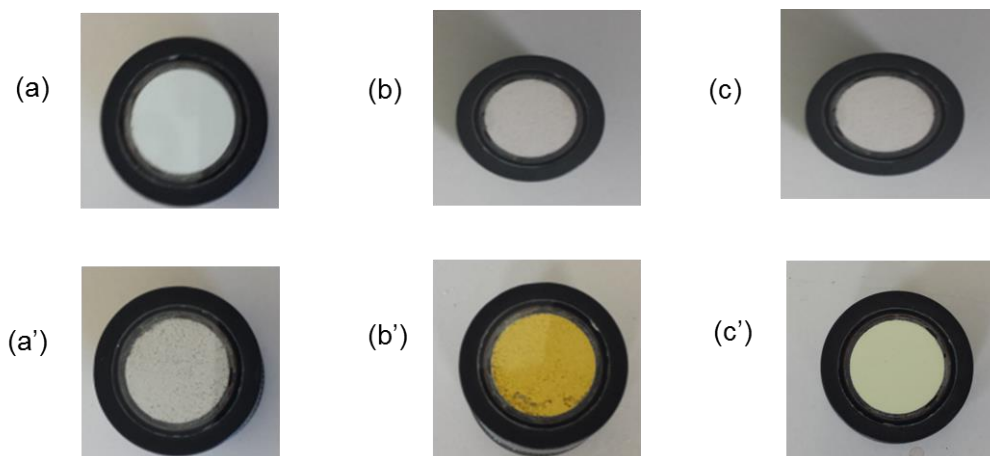


Figure 86 : Changements de couleurs observés suite à l'adsorption de CH₃I : 5.1Cu/Y (2.5) avant (a) et après test (a'), 7Pb/Y (2.5) avant (b) et après test (b'), 9Ag/Y (2.5) avant (c) et après test (c').

Suite à la rétention de CH₃I, des couleurs différentes sont observées selon la nature du cation (Cf. Figure 86). Dans le cas de la zéolithe échangée à l'argent, la couleur jaune pâle caractéristique de l'iodure d'argent AgI (Figure 86 (c')) est classiquement obtenue.

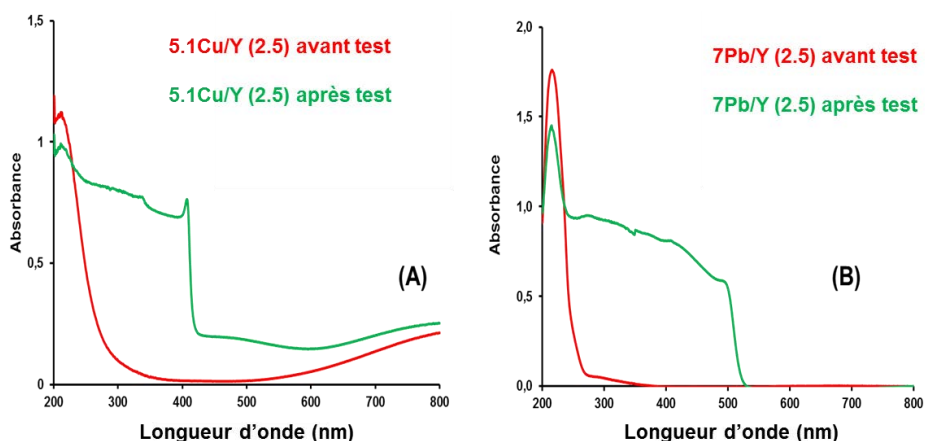
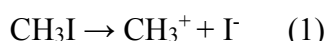


Figure 87 : Spectres DR-UV-Vis des zéolithes Cu/Y (A) et Pb/Y (B) avant et après test.

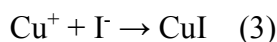
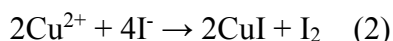
Pour les autres zéolithes échangées, des changements de couleurs sont également observés (du bleu pâle vers le gris pour le cuivre, Figure 86 (a-a')), et du blanc vers le jaune poussin pour le plomb, Figure 86 (b-b')). Cependant, aucune nouvelle phase n'a pu être détectée par DRX après

test, probablement en raison de domaines cristallins trop petits (< 2-3 nm). La comparaison des spectres DR-UV-Vis avant et après test (Figure 87) révèle l'existence de nouvelles absorptions suite à la rétention de l'iode. Pour le cuivre, les spectres indiquent la transformation d'une partie des espèces Cu²⁺ sous forme CuI (front d'absorption à 408 nm [236], alors que pour le plomb, de nouvelles absorptions caractéristiques de PbI₂ sont observées (jusqu'à 510 nm). Ceci est en accord avec les changements de couleurs de la Figure 86.

Dans les deux cas, la formation de ces précipités a lieu après une première étape impliquant la dissociation de CH₃I :

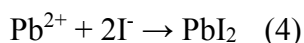


En fonction de la nature du cation, plusieurs sites actifs peuvent être mis en jeu. Dans le cas des zéolithes au cuivre, nous avons pu mettre en évidence dans le chapitre III (données DRIFTS CO et NO) la présence simultanée des ions Cu⁺ et Cu²⁺ dans les pores. En présence de Cu²⁺, la formation de CuI met en jeu une réaction rédox (2) responsable du relargage d'I₂ alors qu'avec Cu⁺ la formation du précipité se fait directement (3)



Conformément au contexte étudié, seule la réaction (3) serait à privilégier afin d'assurer une bonne rétention des composés iodés. Ceci impose donc d'utiliser des zéolithes au cuivre exclusivement sous forme Cu⁺. En pratique, cela semble difficilement réalisable, car l'état d'oxydation +I du cuivre étant très instable, l'oxydation de Cu⁺ en Cu²⁺ a en effet lieu spontanément à l'air, ce qui peut être mis en évidence très facilement par l'apparition d'une couleur bleutée caractéristique de l'état d'oxydation +II.

En ce qui concerne le plomb (non réductible à l'état +I), seule la forme Pb²⁺ existe et peut réagir avec les fragments I⁻ dissociés pour former PbI₂ selon la réaction suivante :



Bien que la formation d'un tel précipité semble être favorable au sens thermodynamique, les faibles capacités d'adsorption trouvées montrent que sa formation est limitée en pratique. Ainsi, la réaction (4) n'a lieu qu'une fois les molécules d'iodométhane dissociées sur les sites Pb²⁺ de la zéolithe. Comme ce métal est relativement inactif en catalyse, ceci peut expliquer les faibles performances trouvées pour cette zéolithe (en plus d'un nombre de sites Pb²⁺ bien inférieur à Ag⁺ et Cu^{x+}).

Dans les parties suivantes, notre attention sera donc focalisée sur les zéolithes à l'argent pour étudier l'effet des paramètres les plus influents sur les propriétés d'adsorption.

II.2 Etude des effets de la teneur en argent et de la structure sur les performances de piégeage de CH₃I seul

Dans cette partie, seront présentés les résultats d'une étude de criblage réalisée sur une série de zéolithes à l'argent dont la caractérisation a fait l'objet d'études détaillées au chapitre précédent. Un résumé des matériaux testés et de leurs principales caractéristiques est donné dans le Tableau 31.

Notre méthodologie d'étude est globalement identique à celle utilisée pour mettre en évidence l'effet du cation dans la section précédente (courbes de percée à 100°C en mode dynamique). Cependant, une fois la capacité d'adsorption atteinte, soit l'adsorbant est récupéré pour subir des caractérisations post-test, soit des traitements supplémentaires sont réalisés pour mettre en évidence la stabilité thermique du piégeage. Ces étapes consistent d'abord à déplacer l'équilibre d'adsorption (dégazage sous argon à 100°C) afin d'éliminer les espèces adsorbées les plus faiblement liées, puis ensuite d'effectuer une désorption en température programmée pour mettre en évidence la stabilité thermique des espèces CH₃I chimisorbées dans les différentes structures. Une étude visant à mesurer la fraction piégée sous forme de précipités AgI sera également réalisée, ce qui permettra de classer les différentes zéolithes en fonction de la stabilité de piégeage.

II.2.1. Exploitation des courbes de percée obtenues sur les zéolithes à l'argent

Les différentes courbes de percée obtenues après le prétraitement des zéolithes à l'argent à 500°C suivi par les tests d'adsorption dynamique ($[CH_3I]_0 = 1333$ ppm et $T = 100^\circ C$, débit = 150 mL/min, masse = 200 mg) sont présentées en Figure 88 (A), (B) et (C).

D'une manière générale, ces profils diffèrent entre eux par le temps de percée ($t_{5\%}$ correspondant à $C/C_0=0.05$) et la pente de la courbe après la percée. Selon la Figure 88, ces propriétés d'adsorption semblent dépendre à la fois de la quantité d'argent et des propriétés structurales de chaque zéolithe. Les effets respectifs de ces paramètres peuvent être quantitativement évalués (Tableau 32) à partir des courbes de percée en utilisant les capacités d'adsorption à saturation (Q_{sat}) et à percée ($Q_{percée}$) ainsi que par la quantification de la longueur de la zone de transfert de masse (L_T/L) (Cf. Chapitre II).

Echantillon (Si/Al)	Taille de pore (Å)	Dimensionnalité	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cc/g)	%Ag	Spéciation du cation
H/Y (2.5)	7.4 × 7.4	3D	845	0.315	0	H ⁺
9.1Ag/Y (2.5)			744	0.277	9.1	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , un peu d'Ag ^o
16.8Ag/Y (2.5)			541	0.202	16.8	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , un peu d'Ag ^o
22.8Ag/Y (2.5)			433	0.160	22.8	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , un peu d'Ag ^o
13X (1.2) (Na-X)	7.4 × 7.4	3D	640	0.224	0	Na ⁺
7.3Ag/13X (1.2)			578	0.205	7.3	Ag ⁺ , des clusters Ag _n ^{δ+} essentiellement
23.4Ag/13X (1.2)			472	0.166	23.4	Ag ⁺ , des clusters Ag _n ^{δ+} essentiellement
35Ag/13X _{comm} (1.2)			369	0.130	35	Ag ⁺ , des clusters Ag _m ^o essentiellement
5.9Ag/MOR (10)	6.5 × 7.0	1D	521	0.185	5.9	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}
7.3Ag/MOR (10)	2.6 × 5.7		486	0.178	7.3	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}
9Ag/MFI (11.5)	5.3 × 5.6	3D	293	0.083	9.0	Ag ⁺ essentiellement, peu de clusters
	5.1 × 5.5					
4.2Ag/FER (10.4)	3.5 × 4.8	2D	357	0.131	4.2	Ag ⁺ essentiellement, peu de clusters
	4.2 × 5.4					
3.4Ag/BETA (10.1)	5.6 × 5.6	3D	487	0.142	3.4	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}
	6.6 × 6.7					

Tableau 31 : Principales caractéristiques structurales, texturales et chimiques des zéolithes testées.

a) Capacité d'adsorption à saturation

Dans un contexte d'accident nucléaire grave, les quantités potentiellement émises en radiotoxiques iodés sont extrêmement faibles ($[CH_3I] \approx 0.1$ ppm [237]). Ainsi, la capacité d'adsorption à saturation du filtre ne sera en principe jamais atteinte. D'autres paramètres, comme les capacités d'adsorption à percée (quand C devient > 0), ou les facteurs de décontamination permettent d'évaluer plus objectivement l'efficacité de filtration d'un système. Cependant, les capacités d'adsorption à saturation sont couramment utilisées pour comparer les propriétés de différents adsorbants entre eux en s'affranchissant des caractéristiques diffusionnelles. Pour mémoire, ces capacités sont déterminées une fois le

plateau atteint par intégration de la zone entre la courbe de percée et l'asymptote représentant la concentration nominale C_0 avec une incertitude $< 10\%$.

Dans notre cas, la zéolithe H/Y (structure faujasite, Si/Al = 2.5) préparée par calcination de la zéolithe mère sous forme ammonium présente une capacité d'adsorption très faible ($Q_{\text{sat}} = 7$ mg/g ; Tableau 32) à la température étudiée, soit 100°C. Cette faible capacité d'adsorption pourrait être expliquée par le caractère relativement peu acide de la zéolithe H-Y (par rapport à H/ZSM5 ou H/MOR). En effet, quelques travaux dans la littérature [238] ont montré que l'adsorption de molécules halogénées analogues à CH₃I (CH₃Cl) met en jeu des interactions avec les sites acides de Brønsted des zéolithes protonnées, donnant lieu à la formation de liaisons hydrogène. En outre, il a été montré que ce type de complexe est stable seulement jusqu'à une température de l'ordre de 15°C pour la zéolithe H/Y, contre 70°C pour H/MOR, H/ZSM-5 et H/BETA. Faute de temps, il ne nous a pas été possible de confirmer ces tendances sur d'autres zéolithes sous forme protonnée.

Une amélioration des performances de piégeage peut en revanche être observée pour les structures faujasite (X et Y) échangées à l'argent (87-267 mg/g pour des teneurs en argent comprises entre 9.1 et 35% ; Tableau 32), ainsi que pour la zéolithe 13X (NaX) contenant 10 % en masse de sodium ($Q_{\text{sat}} = 92$ mg/g ; Tableau 32), en accord avec les travaux de Choi et *al.* [239]. Néanmoins, il a été reporté [240] que les interactions entre les zéolithes 13X et CH₃I sont de type physisorption. Par ailleurs, l'affinité de l'argent pour les composés iodés est connue pour être plus importante (Cf. Chapitre I) grâce en particulier à la meilleure stabilité thermodynamique des précipités d'iodure d'argent ($pK_{\text{ps}} = 16.08$ [241]). Ainsi, une relation quasi-linéaire peut être mise en évidence entre Q_{sat} et la teneur en argent pour les zéolithes Ag/Y and Ag/X (Figure 88 A1&B1). Le comportement des zéolithes échangées à l'argent avec d'autres types structuraux (MFI, *BEA, MOR et FER) a été également étudié (Figure 88 C1). Pour des teneurs comparables en argent (de l'ordre de 9%), des capacités d'adsorption à saturation similaires (87 et 85 mg/g) ont été obtenues pour les zéolithes 9.1Ag/Y (2.5) et 9Ag/MFI (11.5) (Cf. Tableau 32). Cependant, ces capacités sont en-dessous de celles qui pourraient être prédites par la relation obtenue pour les zéolithes Ag/FER, Ag/BETA et Ag/MOR (Cf. Figure 88 C1), et très en-dessous de celle obtenue pour la zéolithe Ag/X avec 7.3% d'Ag (149 mg/g). Ces divergences montrent que la teneur en argent n'est pas le seul paramètre déterminant les quantités adsorbées. Plusieurs explications peuvent être invoquées. La première repose sur l'existence de sites secondaires pour l'adsorption, comme les cations Na⁺. Ceux-ci sont encore présents en quantités significatives pour les zéolithes faujasite de type

X, après un seul échange (7.3AgX) et nous avons vu que la zéolithe 13X possède une capacité d'adsorption non négligeable. De plus, l'analyse élémentaire de cet échantillon a révélé la présence de plusieurs cations secondaires tels que Fe³⁺, Ca²⁺, K⁺... (Cf. Chapitre III, section I.1.1.2), qui pourraient contribuer faiblement à la rétention.

Le rôle des sites protoniques dans l'adsorption de CH₃I n'a pas non plus été étudié, notamment pour les zéolithes connues pour leur acidité élevée (MFI, MOR, BEA). Une autre explication peut être en rapport avec l'existence de problèmes de diffusion (cas de la structure MFI, cf. allure de la courbe de percée près de la saturation), causés par exemple par l'accumulation d'espèces adsorbées dans les pores ou encore par une dispersion insuffisante de l'argent. De plus, une contribution plus importante des phénomènes de physisorption favoriserait mécaniquement des quantités adsorbées plus élevées que si tout l'iode était stocké sous forme d'AgI. Ces aspects seront discutés dans les parties suivantes.

Parmi tous les adsorbants étudiés, les zéolithes Ag/X et Ag/Y affichent les meilleures performances de piégeage grâce donc notamment à leur teneurs plus élevées en argent par rapport aux autres structures. En raison, de capacités d'échange cationiques plus importantes (Si/Al plus faible), les zéolithes X présentent les capacités d'adsorption maximales parmi les zéolithes étudiées ($Q_{\text{sat}} = 267$ mg/g pour la zéolithe commerciale avec 35% d'argent)). Cependant, un effet de saturation est observé à ces très fortes teneurs, car les zéolithes X et Y avec 23% d'argent présentent des capacités d'adsorption à peine plus faibles.

Cette tendance peut être expliquée par les données de caractérisation avant test déjà discutées dans le chapitre III. Il a été montré en particulier par spectroscopie DR-UV-Vis, que les espèces d'argent présentes dans la surface interne de cette zéolithe, existent majoritairement sous forme de clusters d'argent chargés positivement ou neutres alors que les cations Ag⁺ en position d'échange prédominent pour les zéolithes Ag/Y. Il peut être ainsi proposé que les clusters sont probablement moins efficaces que les cations Ag⁺ pour la capture de CH₃I.

Afin d'évaluer plus en détail l'effet de la dispersion et de la spéciation de l'argent sur la rétention de CH₃I tout en s'affranchissant des effets de structure, deux types de zéolithes Y (NH₄⁺/Y avec Si/Al = 2.5 ou H/Y avec Si/Al = 40) ont été imprégnés avec AgNO₃ pour obtenir une teneur de 23% en masse d'argent (Cf. Chapitre II). Ceci permet de comparer directement leurs comportements d'adsorption obtenus avec la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) préparée par trois échanges cationiques successifs.

Echantillon	Q _{sat} (mg/g)	Q _{percée} (mg/g)	t _{5%} (min)	L _T /L
H/Y (2.5)	7	/	0	/
9.1Ag/Y (2.5)	87	34	9	0.64
16.8Ag/Y (2.5)	175	78	19	0.49
22.8Ag/Y (2.5)	209	90	21	0.68
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	174	70	12	0.79
23Ag/H-Y (40)_IWI	27	15	3	0.75
13X (1.2) (Na-X)	92	6	3	0.92
7.3Ag/13X (1.2)	149	9	8	0.81
23.4Ag/13X (1.2)	234	6	3	0.97
35Ag/13X _{comm} (1.2)	267	34	9	0.90
5.9Ag/MOR (10)	83	31	8	0.64
7.3Ag/MOR (10)	120	44	12	0.61
9Ag/MFI (11.5)	85	22	6	0.82
4.2Ag/FER (10.4)	64	11	3	0.83
3.4Ag/BETA (10.1)	46	18	2	0.84

Tableau 32 : Récapitulatif des propriétés d'adsorption de CH₃I pour les différentes zéolithes à l'argent étudiées.

Différentes tendances ont pu être trouvées en fonction du rapport Si/Al. Pour la zéolithe avec le rapport le plus faible, une capacité d'adsorption légèrement supérieure est obtenue pour la zéolithe échangée (Q_{sat} = 209 mg/g) par rapport à l'échantillon imprégnée (Q_{sat} = 174 mg/g), en bon accord avec les résultats de caractérisation. En effet, ceux-ci avaient seulement montré une très faible agrégation de l'argent sous forme de clusters métalliques ou de nanoparticules par rapport à la zéolithe échangée. Pour la zéolithe imprégnée, la présence de nombreux sites aluminium favorise aussi la formation de cations Ag⁺ et de petits clusters chargés. En revanche, une diminution drastique (de 87%) de la capacité d'adsorption en CH₃I est observée pour la zéolithe ne présentant pas de capacité d'échange cationique (Si/Al=40). Là aussi, ceci est globalement en accord avec les résultats obtenus en phase liquide à 10 °C (cf. section I.1.2.2), même si les effets en phase gazeuse (à 100°C) sont encore plus marqués. Le caractère hydrophobe de cette zéolithe ne permet pas l'existence de réactions d'échange pendant l'imprégnation, conduisant ainsi à une mauvaise dispersion de l'argent, quasi exclusivement sous forme de nanoparticules métalliques (Cf. Chapitre III, section I.1.2). Pour des particules

présentant un rapport surface/cœur faible, la diffusion de l'iode ne sera pas aisée, et la formation d'AgI n'aura lieu que sur les couches externes alors que l'argent plus enfoui ne verra pas l'iode. De plus d'autres difficultés peuvent s'ajouter comme un possible blocage de la porosité limitant l'accès des molécules de CH₃I à la structure interne. L'effet de la spéciation de l'argent sur l'adsorption de CH₃I ou sa dissociation (étape préliminaire à la formation d'AgI) n'est pas connu avec précision. Il a été reporté par Bushell et *al.* [242] que la dissociation des alkyles d'iode peut avoir lieu en présence des surfaces métalliques d'argent (surfaces modèles) même à des températures inférieures à la température ambiante. Il est possible que les faibles performances de rétention en présence d'argent métallique, soient plutôt à attribuer à des problèmes de diffusion de l'iode au sein de ces particules pour former AgI.

Ces résultats confirment globalement donc la nécessité d'avoir des sites d'Ag⁺ bien dispersés au sein de la zéolithe pour augmenter le nombre de sites d'adsorption de CH₃I.

a) Capacités à percée et caractéristiques diffusionnelles

Dans un contexte d'accident nucléaire grave, la capacité du filtre à percée est un paramètre plus important que la capacité d'adsorption à saturation. Elle indique la capacité de stockage de l'adsorbant pouvant être réellement utilisée dans des conditions pratiques. La période avant la percée correspond à des facteurs de décontamination (DF) potentiellement élevés. Dans nos conditions ($[CH_3I]_0 = 1333$ ppm et limite de détection de la technique IR utilisée (15 ppm), la période avant la percée correspond au minimum à des valeurs de DF > 97. Des valeurs plus précises, mesurées dans des conditions plus réalistes à l'IRSN Saclay seront données par la suite dans la partie II.3.2, ce qui permettra de discriminer certaines zéolithes entre elles. Globalement, les données répertoriées dans le Tableau 32 montrent que les zéolithes faujasite Ag/Y présentent globalement les meilleures propriétés de filtration vis-à-vis de l'iodométhane (en absence d'autres composés que CH₃I). En effet, des capacités à percée allant de 34 à 90 mg/g ont été obtenues pour ces zéolithes suivant la teneur massique en argent (de 9.1 à 22.8 %). En revanche et malgré des capacités à saturation élevées, des t_{5%} et Q_{percée} très médiocres sont obtenus pour les zéolithes Ag/X également de structure faujasite. En particulier, un temps de percée très faible de 3 minutes est mesuré pour la zéolithe 23.4Ag-X (1.2), soit 7 fois inférieur à celui de la zéolithe Y avec une quantité d'argent similaire (22.8%). Ce comportement semble être dû à l'existence de limitations diffusionnelles (indiqué par l'allure fortement inclinée des courbes de percée), à mettre peut être en rapport avec une compétition d'adsorption avec l'eau résiduelle présente dans la structure (en raison du rapport Si/Al très faible (1.2) [243] ou encore la formation de sous-produits oxygénés, cf. partie II.2.4). D'autre part, la caractérisation par

MEB (Cf. Chapitre III, I.1.1.3) a montré que la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) présente de cristaux de plus faible taille (pouvant même atteindre l'échelle nanométrique) que les particules plutôt micrométriques des différentes zéolithes Ag/X. Ainsi des limitations diffusionnelles plus importantes de la surface vers le cœur des grains sont attendues pour les zéolithes Ag/X par rapport aux zéolithes Ag/Y [244].

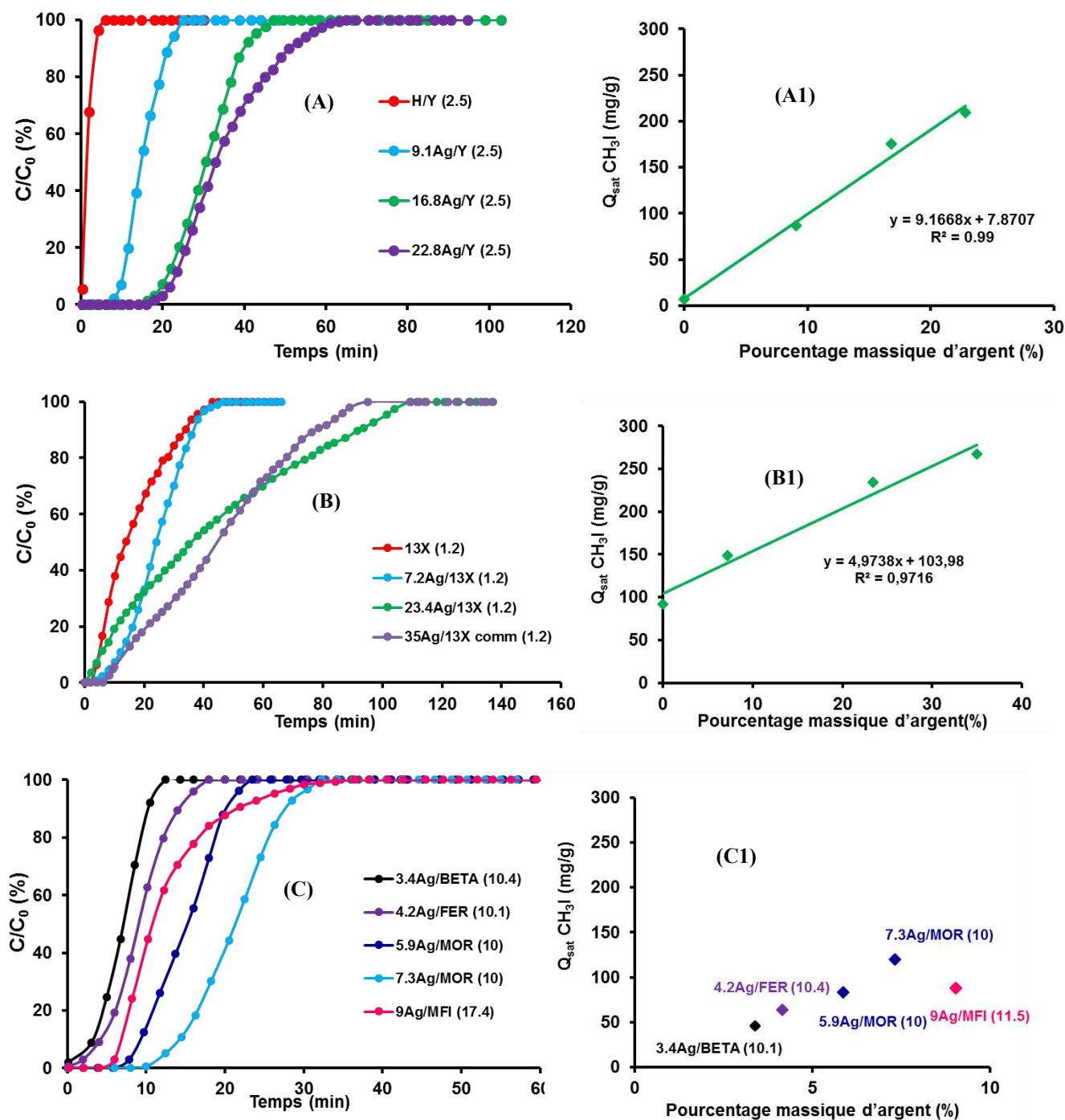


Figure 88 : Effet des échanges successifs à l'argent et de la structure zéolithique sur les courbes de percée de CH_3I (gauche). Relations obtenues entre la capacité d'adsorption à saturation à $100^\circ C$ et la teneur en argent (droite) (Ag/Y: A&A1, Ag/13X: B&B1, autres structures: C&C1).

Pour les zéolithes faujasite de type Y (mais également pour la zéolithe X commerciale avec 35% d'argent), il semble donc que la présence de teneurs élevées en métal soit un facteur clé pour justifier l'existence de capacités à percée plus importantes. La stabilité de rétention de CH₃I sera en effet favorisée par le piégeage irréversible sous forme de précipités AgI.

Parmi les zéolithes contenant des quantités d'argent < 10%, des différences importantes de comportement existent. La zéolithe 9Ag/MFI ($Q_{\text{percée}} = 22$ mg/g) présente des performances de rétention inférieures à celles obtenues pour la zéolithe 9.1Ag/Y ($Q_{\text{percée}} = 34$ mg/g) malgré leurs teneurs d'argent similaires. Les zéolithes Ag/MOR avec des teneurs massiques en argent de 5.9 et 7.3% affichent en revanche un comportement très intéressant avec des capacités à percée de 31 et 44 mg/g, soit les meilleures parmi les zéolithes étudiées. Les performances des zéolithes 4.2Ag/FER et 3.4Ag/Beta semblent en revanche limitées par les faibles quantités d'argent introduites après échange.

L'interprétation de ces observations peut être expliquée en utilisant l'évolution de $Q_{\text{percée}}$ en fonction des contraintes diffusionnelles (L_T/L). Pour mémoire, ces contraintes ont été évaluées en utilisant la longueur de la zone de transfert de masse L_T , calculée en utilisant la différence entre t_f et $t_{5\%}$ (Chap. 2, section IV.2.2) et L la longueur du lit. En effet, il est connu dans la littérature [245] que des contraintes de diffusion importantes correspondent à des zones de transfert plus étendues (L_T/L élevé). Une relation empirique décroissante non linéaire peut être déterminée pour l'ensemble des zéolithes testées (Cf. Figure 89).

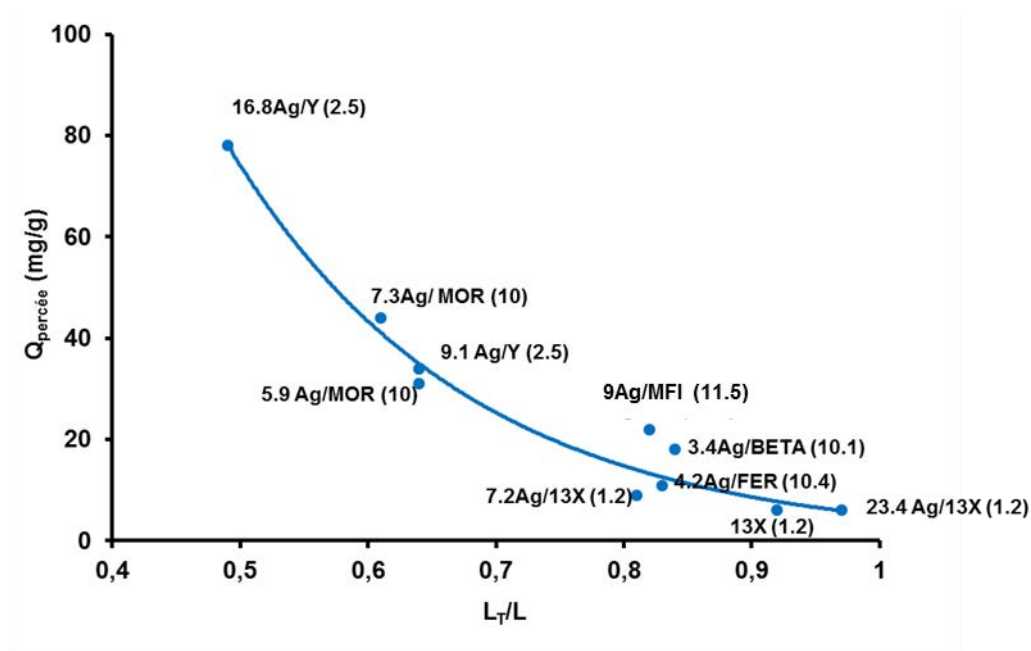


Figure 89 : Corrélation entre les capacités d'adsorption à percée $Q_{percée}$ et la longueur de la zone de transfert de masse (L_T/L) pour les zéolithes échangées.

Cette évolution traduit simplement la diminution significative de $Q_{percée}$ quand les problèmes de diffusion augmentent. En effet, la présence de limitations diffusionnelles induit des voies préférentielles au sein du matériau zéolithique, causant des diminutions significatives des temps de percée et ainsi une détérioration notable des propriétés de filtration. Enfin, parmi tous les adsorbants utilisés, la zéolithe 16.8Ag/Y (2.5) a les problèmes de diffusion les moins prononcés ($L_T/L = 0.49$), en rapport avec une capacité à percée élevée de l'ordre de 78 mg/g. Nous verrons dans la partie II.2.3 que les problèmes diffusionnels ont une incidence sur la proportion de CH_3I pouvant être stocké de façon irréversible sous forme AgI.

La nature de ces limitations diffusionnelles peut être multiple et varier sensiblement d'une zéolithe à l'autre. Tout d'abord, et en raison d'un diamètre cinétique de 6 Å [232], la diffusion des molécules de CH_3I sera plus aisée au sein des zéolithes à larges pores comme les faujasites (7.4×7.4 Å, Tableau 31) ou les mordenites (6.5×7.0 Å, Tableau 31). Pour les zéolithes présentant des tailles de pores inférieures (systèmes à petits et moyens pores tels que FER et MFI), la présence de contraintes stériques peut limiter la diffusion des molécules de l'adsorbant vers les sites actifs situés dans la porosité interne.

La connectivité/dimensionalité des pores au sein des différentes structures est également un paramètre important pour expliquer les phénomènes de diffusion au sein des structures zéolithique. En présence d'argent, les contraintes stériques vont être encore augmentées par la présence d'espèces métalliques au sein des pores ou en bouche de pore.

Pour les faujasites, la présence de cations Na⁺ est connue pour changer la distribution et la spéciation des espèces d'argent. Plusieurs études cristallographiques ont porté sur la localisation des cations Ag⁺ et Na⁺ dans les zéolithes X faujasite [246-248]. En particulier, Sun et Seff [330] ont indiqué que les cations Na⁺ occupent préférentiellement les sites les plus accessibles pour l'adsorption (sites II présents dans les supercages) au sein des zéolithes Ag/X possédant de faibles degrés d'échange. Ceci favorise la formation d'agrégats d'argent sous forme de clusters chargés et métalliques qui seront localisés plutôt dans les cages sodalite non exposées aux molécules d'adsorbat pour des raisons stériques [330]. En revanche, pour les zéolithes présentant une teneur plus faible en sodium (zéolithes Ag/Y étudiées et Ag/X possédant un fort degré d'échange), les espèces d'argent seront localisées préférentiellement au sein des supercages sous la forme de cations Ag⁺. Par conséquent, les espèces d'argent seront plus accessibles aux molécules de CH₃I, ce qui permet de limiter les problèmes de diffusion et de garantir ainsi des meilleures propriétés de rétention. En effet, la présence de clusters d'argent situés au niveau du prisme hexagonal (Ouverture de 7.4 Å) pourrait bloquer partiellement la porosité, ce qui rend plus difficile la diffusion des molécules de CH₃I vers les sites d'adsorption.

Un autre type de contrainte peut exister en raison de la formation éventuelle d'espèces AgI pendant le processus de rétention. En effet, la formation de précipités au sein de certains pores peut aller jusqu'à entraîner leur occlusion complète et induire ainsi des limitations diffusionnelles très importantes, voire une inaccessibilité totale à certains sites actifs. Ces considérations prises ensemble, pourraient ainsi permettre de justifier les contraintes diffusionnelles significatives ($L_T/L > 0.82$; Cf. Tableau 32) au sein des zéolithes Ag/FER (système à petits pores) et Ag/MFI (système à moyens pores). D'autre part, des limitations diffusionnelles peu prononcées ($L_T/L < 0.68$; Cf. Tableau 32) ont été rencontrées pour les zéolithes à large pore tels que Ag/Y et Ag/MOR.

Finalement, les contraintes de diffusion élevées ($L_T/L = 0.84$) qui ont été rencontrées pour la zéolithe Ag/BETA, peuvent être expliquées par la présence de plusieurs polymorphes à cause des problèmes de cristallisation du matériau de départ [249,250] (Cf. Chapitre III, I.1.1.1). La structure mal-cristallisée de la zéolithe de départ peut ainsi donner lieu à la présence de plusieurs défauts structuraux induisant des limitations importantes dans le transport des molécules iodées.

b) Conclusion

En conclusion, l'exploitation fine des courbes de percée a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres texturaux, structuraux ou chimiques des zéolithes sur les caractéristiques d'adsorption de l'iodométhane seul :

- les capacités d'adsorption à saturation dépendent surtout de la quantité de sites argent pouvant être introduits à l'état dispersé dans la charpente (notamment les sites Ag⁺ en position d'échange, mais aussi les petits clusters), notamment à travers la capacité d'échange cationique (fixée par le rapport Si/Al) des zéolithe ;
- les capacités à percée, fonction des caractéristiques diffusionnelles de CH₃I au sein des différentes structures sont plus difficiles à appréhender. Elles semblent dépendre de la taille intrinsèque des pores relative à chaque structure, mais aussi d'entités argentées ou de précipités AgI dans les canaux ou dans les cages. En termes de capacités à percée et si on rapporte à la quantité d'argent, les zéolithes Ag/MOR présentent des capacités optimales, peut être en raison du caractère pseudo-unidimensionnel des pores. Les zéolithes Ag/Y affichent également des propriétés très intéressantes, surtout aux teneurs élevées en argent, alors que pour les zéolithes X, l'accessibilité aux espèces argentées semble être perturbée par la présence des cations Na⁺, sites secondaires d'adsorption, et/ou la présence d'eau résiduelle dans la structure.

II.2.2. Caractérisations physico-chimiques des espèces AgI formées après la phase d'adsorption

Un fois saturées par CH₃I à 100°C et après exposition à l'air ambiant, la couleur des différentes zéolithes testées vire au jaune pâle, une couleur caractéristique de l'iodure d'argent AgI (phase β). Les espèces précipitées ont fait l'objet de caractérisations additionnelles par DRX, spectroscopie DR-UV-Vis et microscopie (MET).

DRX. La formation de ce précipité a été détectée après test par DRX pour certaines des zéolithes testées grâce à l'apparition de nouveaux pics plus ou moins intenses à $2\theta=23.7^\circ(111)$, $2\theta=39.3^\circ(220)$ et $2\theta=46.64^\circ(311)$, sauf pour les zéolithes Ag/FER et Ag/MOR (Figure 90). En raison de l'impossibilité de détecter par DRX des cristallites de très petite taille (< 2-3nm), il n'est cependant pas possible pour ces dernières zéolithes d'exclure la formation d'espèces AgI de taille sous-nanométrique, notamment au sein de leurs structures poreuses.

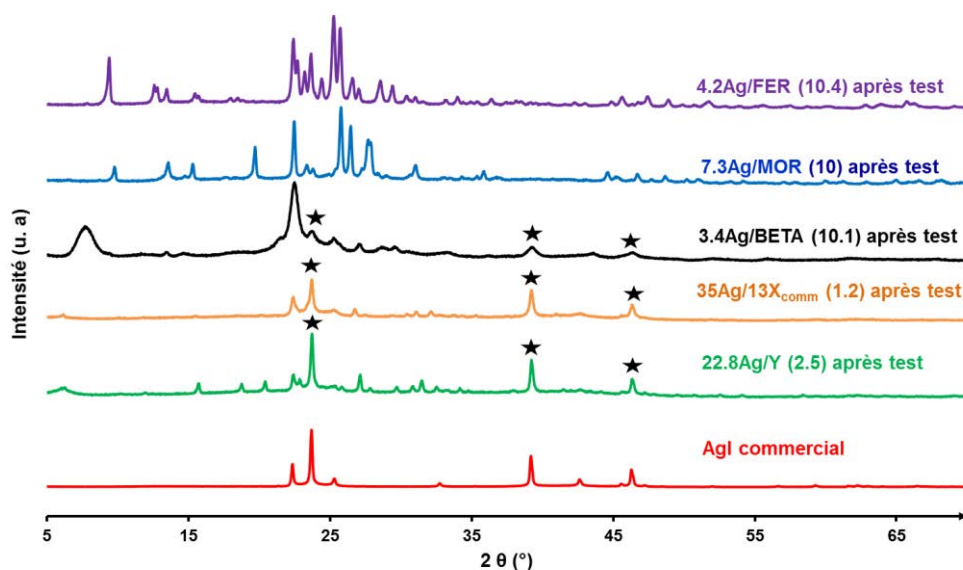


Figure 90 : Mise en évidence de la formation d'AgI après exposition à CH_3I par DRX pour les différentes zéolithes testées.

DR-UV-Vis. La spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse donne des informations complémentaires à la DRX en raison de sa meilleure capacité à détecter des espèces AgI cristallines ou moléculaires [236,251,252]. Le spectre d'un échantillon d'AgI commercial micrométrique (jaune pâle; Alfa Aesar, 11419) indique une absorption large sur tout le domaine UV avec une arête d'absorption à 432 nm. En accord avec leur couleur jaune pâle, les spectres DR-UV-Vis des zéolithes Ag/MOR et Ag/FER après test présentent chacune une bande d'absorption à 415 et à 416 nm respectivement (Figure 91). Ces bandes sont attribuées à des clusters $(AgI)_n$ de quelques atomes ou de très petits cristallites non détectables par DRX.

Pour les autres zéolithes argentées (Ag/13X, Ag/Y, Ag/BETA) dont la phase AgI avait pu être détectée en DRX, un front d'absorption plus net est observé. Dans la littérature, des longueurs d'onde de 222 et 345 nm ont été en effet reportées respectivement pour la molécule d'AgI et le cluster $(AgI)_4$ piégés dans les cages α de la zéolithe de type LTA [251]. Enfin, les absorbances observées dans le domaine visible ne sont pas typiques de l'exposition à CH_3I car elles existaient déjà avant test (Cf. Chapitre III, sections I.1.1.1 et I.1.1.4).

L'évolution de la taille des particules d'AgI détectés par DRX (équation de Debye et Scherrer modifiée, Cf. Chapitre II) a été tracée quand c'était possible en fonction de la longueur d'onde de leur arête d'absorption en DR-UV-Vis (Cf. annexe IV.1). Ce tracé montre que la longueur d'onde augmente globalement avec la taille des particules d'AgI. Ainsi, il semblerait que la technique DR-UV-Vis soit intéressante pour la détection de petites entités d'AgI dont la taille

ne permet pas une détection par DRX, comme c'est le cas pour les zéolithes Ag/MOR et Ag/FER.

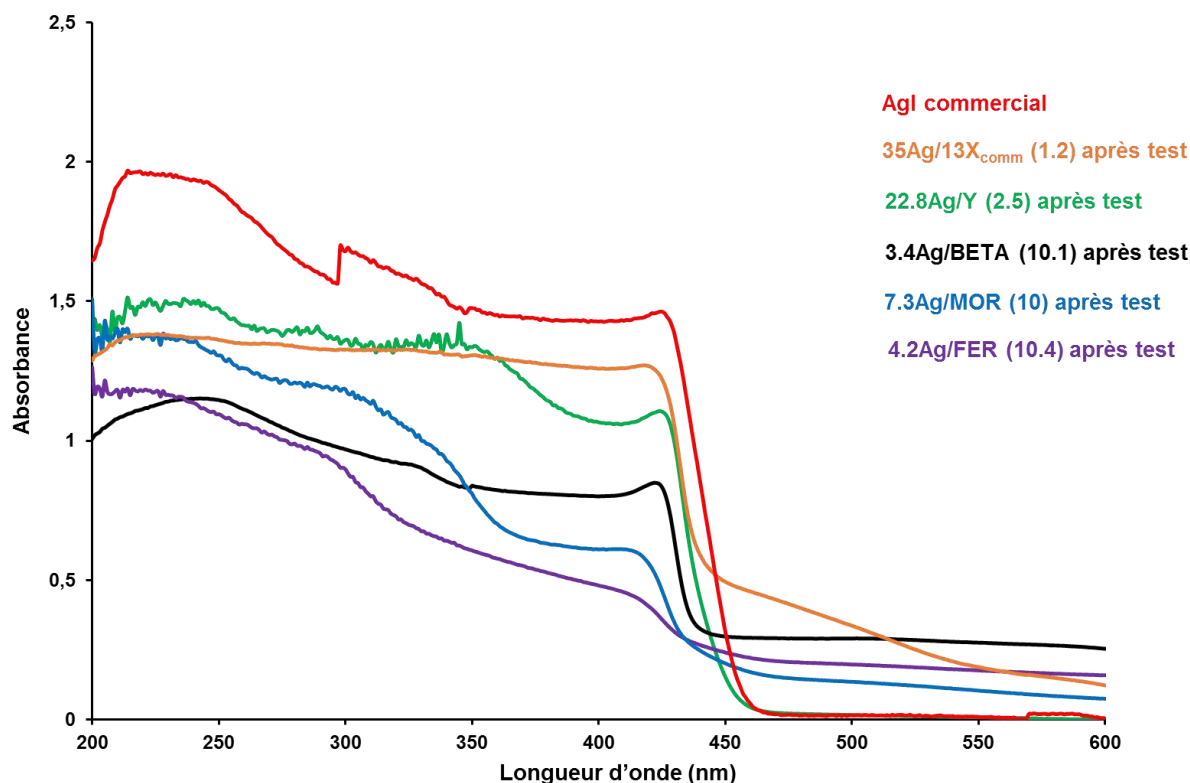


Figure 91 : Spectres DR-UV-Vis des zéolithes à l'argent après saturation avec CH_3I à $100^\circ C$.

MET. La localisation et la taille des entités AgI a pu être également étudiée par microscopie électronique à transmission pour les zéolithes Ag/Y et Ag/MOR. En effet, les analyses EDS ont montré des rapports I/Ag variables au sein des zones claires des images, et ceci pour chaque zéolithe (Figure 92). Des rapports proches de l'unité sont observés (zones claires) au cœur de la matrice poreuse des deux zéolithes 22.8Ag/Y (2.5) et 7.3Ag/MOR (10) (Figure 91 (a) et (b)). Ceci confirme la formation d'entités AgI confinés dans la porosité interne de ces échantillons. Cependant, des rapports I/Ag inférieurs voire nuls ont également été mesurés en certains points de l'échantillon. Les zones les plus sombres (noires) correspondent à des nanoparticules d'argent de tailles 5-40 nm pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) et 5-60 pour la zéolithe 7.3Ag/MOR (10). Ces données semblent en contradiction avec les résultats de DRX, lesquels montraient l'absence de nanoparticules métalliques après test mais plutôt la présence de cristallites d'AgI jusqu'à quelques dizaines de nm. Ceci pourrait provenir de la formation d'argent métallique à partir d'AgI *in-situ* dans le microscope à cause des conditions fortement réductrices caractérisant la MET. La détection d'AgI au niveau de la porosité interne pourrait

suggérer que ces petites entités sont moins sensibles aux phénomènes de réduction qu'aux agrégats présents en surface externe.

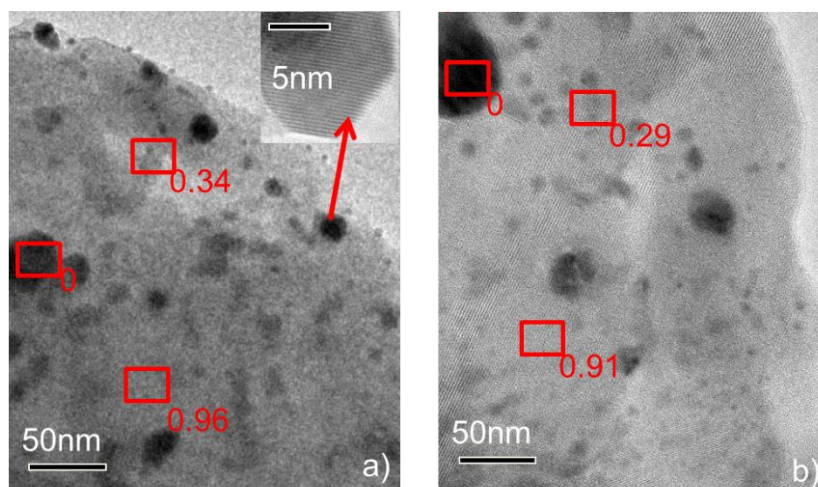


Figure 92 : Micrographes MET des zéolithes (a) 22.8Ag/Y (2.5) et (b) 7.3Ag/MOR (10) après saturation avec CH₃I à 100°C. Les rectangles rouges correspondent à l'analyse EDS et les rapports I/Ag correspondants.

Un récapitulatif des caractérisations après test est donné dans le Tableau 33.

Technique	Informations obtenues
DRX	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Présence de la phase AgI (β) pour les zéolithes 22.8Ag/Y (2.5) (taille moyenne de 51 nm), 35Ag/13X_{comm} (1.2) (taille moyenne de 37 nm) et 3.4Ag/BETA (10.1) (taille moyenne de 11 nm). ➤ Particules d'AgI non détectés par DRX pour les zéolithes Ag/MOR et Ag/FER
DR-UV-Vis	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fronts d'absorption situés à λ entre 420 et 426 nm pour les zéolithes (Ag/13X, Ag/Y, Ag/BETA) : AgI nanométrique ➤ Présence de clusters (AgI)_n non détectés par DRX pour les zéolithes Ag/FER et Ag/MOR (415-416 nm)
TEM	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Distribution non homogène des entités pour les échantillons Ag/Y et Ag/MOR ➤ Présence de nanoparticules d'argent de taille 5-40 nm pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) et 5-60 nm pour la zéolithe 7.3Ag/MOR (10).

Tableau 33 : Récapitulatif des informations obtenues par les techniques de caractérisation employées après test (T=100°C, [CH₃I]₀ = 1333 ppm).

Du point de vue mécanisme de piégeage, il a été suggéré [260,261] que la formation d'un tel précipité a lieu entre les espèces d'argent et les ions iodure I⁻ provenant de la dissociation de CH₃I sur les sites actifs (sites acides et métalliques, cf. section II.2.4) de la zéolithe.

Dans notre cas, les processus élémentaires conduisant à la formation des précipités d'AgI au sein de la surface interne et externe des zéolithes Ag/Y seront décrits dans une partie dédiée (II.2.4) de ce chapitre.

La formation d'un tel précipité constitue un facteur important pour assurer l'irréversibilité et la stabilité de piégeage au sein de ces matériaux. L'aptitude de chaque structure à promouvoir la formation des clusters d'AgI au sein de son réseau poreux interne, sera discutée dans la partie II.2.3, et ceci afin de trouver la formulation assurant les meilleures performances en termes de stabilité de piégeage.

II.2.3. Etude de la stabilité thermique de piégeage (TPD)

Une fois la phase d'adsorption à 100°C complétée, le flux de CH₃I/Ar est remplacé par de l'argon pur (Chap. II, section IV.2.1). Dans ces conditions, l'équilibre d'adsorption existant à saturation est déplacé, donnant lieu à l'évacuation progressive des espèces faiblement liées ou physisorbées (Cf. Chapitre II, section IV.2.1). Pour l'ensemble des zéolithes testées, une période d'une heure était suffisante afin d'éliminer ces molécules faiblement adsorbées, ce qui a permis leur quantification (méthodologie donnée dans le chapitre II, section IV.2.2). Ces espèces contribuent directement à la part stockée de CH₃I d'une manière réversible. Cette part constitue également la fraction qui pourrait facilement s'échapper du filtre dans des conditions typiques d'un accident nucléaire majeur. Ainsi, un adsorbant adéquat pour l'application nucléaire doit présenter une fraction très faible en CH₃I physisorbée.

La part adsorbée irréversiblement (qui subsiste même après le dégazage à 100°C) est représentée à la fois par la fraction de CH₃I chimisorbée (définie dans notre étude comme étant la partie de CH₃I désorbée à une température supérieure à 100°C, Cf. Chapitre II, section IV.2.2) et les précipités AgI formés par chimisorption dissociative et réaction avec les sites argent. Dans notre étude, une désorption en température programmée (TPD) a été effectuée après la courbe de percée (selon la méthodologie indiquée dans le chapitre II, section IV.2.1), afin d'étudier la stabilité thermique de piégeage des adsorbants étudiés et de déterminer les quantités chimisorbées et précipitées. Tout d'abord, les profils obtenus (CH₃I et produits de décomposition catalytique) lors des TPD seront discutés. Ensuite, l'analyse quantitative des différentes fractions piégées nous permettra d'évaluer l'aptitude de chacune des zéolithes

testées à piéger irréversiblement CH_3I . Ces données seront utilisées ensuite afin de déterminer dans quelle mesure l'argent présent au sein de chaque adsorbant est réellement utilisé pour stocker l'iode.

II.2.3.1. Comparaison des profils de désorption de CH_3I seul

Les profils complets de désorption étant complexes (en raison de phénomènes de décomposition catalytique intervenant à moyenne température, cf. partie suivante), nous commencerons ici par comparer les profils de désorption de CH_3I seul pour les différents adsorbants. Différents pics de désorption de CH_3I ont été observés à $T > 100^\circ C$ pour l'ensemble des zéolithes étudiées (Cf. Figure 93).

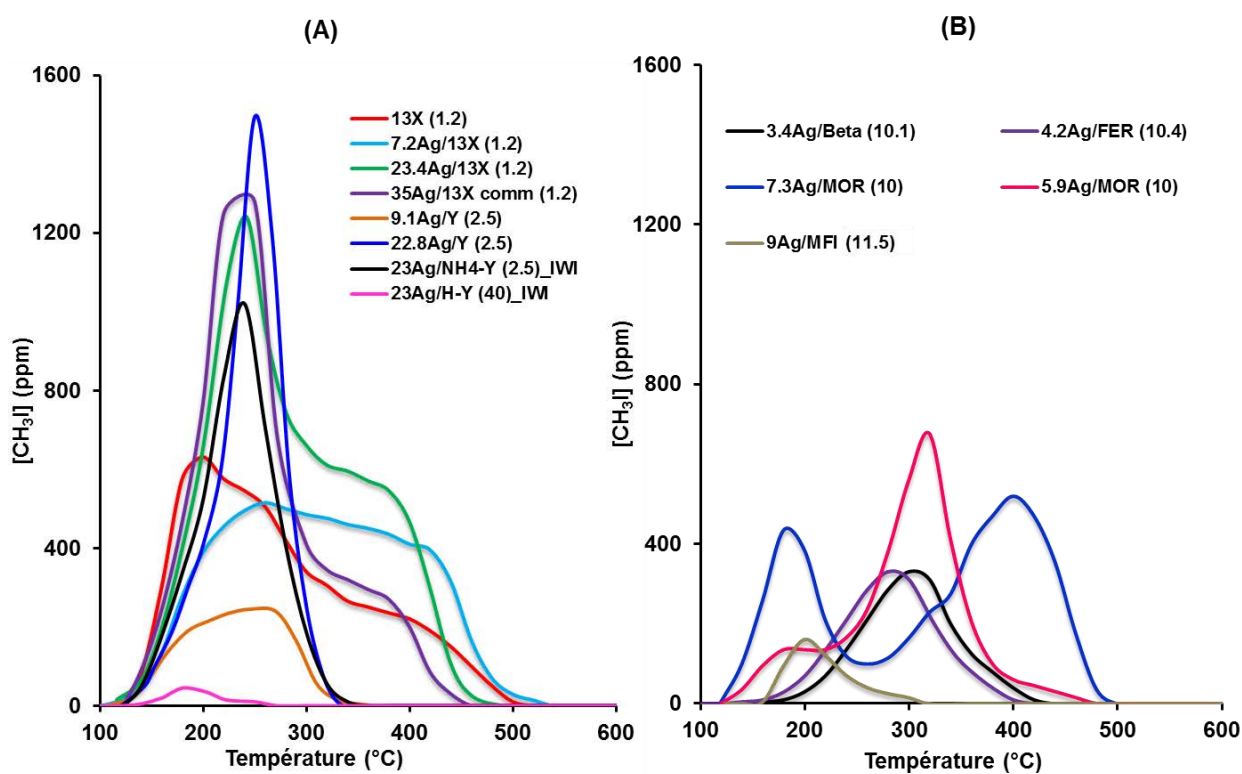


Figure 93 : Profils de désorption de CH_3I lors des TPD réalisées sur les différents adsorbants : (A) Structure FAU (X et Y) ; (B) Autres structures : MOR, FER, BETA et MFI.

Globalement, les profils de désorption de CH_3I semblent dépendre notamment de la structure de la zéolithe parente, de la charge en argent voire de la présence de sites d'adsorption secondaires. Il convient cependant de garder à l'esprit certaines limitations par rapport à l'interprétation des profils de désorption de CH_3I seul. La première est liée à des processus de décomposition catalytique de CH_3I (favorisé en général au-dessus de $100^\circ C$ dans la plupart des zéolithes). Ainsi, une zéolithe très « active » libèrera comparativement peu de CH_3I car celui-ci sera décomposé en sous-produits organiques et AgI lors de la TPD. La deuxième limitation

est plus d'ordre diffusionnel. En présence de matériaux microporeux comme les zéolithes, il est possible que les molécules de CH₃I désorbant à partir des sites actifs localisés dans la structure interne, rencontrent des problèmes de diffusion lors de leur trajet dans les pores vers la surface externe. Ce phénomène peut être lié à la fois à la présence de précipités AgI dans les pores ainsi que celle de produits organiques issus de la décomposition catalytique de CH₃I (voir partie b). Le blocage de la porosité et l'existence de problèmes diffusionnels, pourrait ainsi « retarder » la désorption de CH₃I, ce qui déplacerait certains pics de désorption vers de plus hautes températures [253].

Faujasites X et Y. Le profil de désorption de la zéolithe parente Na-X (13X) (Figure 93 (A), rouge) inclut 4 pics (200, 260, 320 et 400°C). En absence d'argent, ces contributions sont attribuées majoritairement à l'adsorption de CH₃I sur les cations Na⁺ présents dans les sites I et II [254] de la structure faujasite. De plus, de plus faibles contributions dues aux cations résiduels (Fe³⁺, Ca²⁺, K⁺...) peuvent également être considérées [255]. A cet égard, il faut signaler que le profil de désorption de la zéolithe H(Na)/Y contenant moins nettement de sodium (Q_{sat} = 92 mg/g) n'a pu être étudié en raison d'une adsorption négligeable (Q_{sat} = 7 mg/g). Après échanges successifs des zéolithes X et Y avec l'argent (Figure 93 (A)) des pics intenses sont observés autour de 240-250°C (Cf. Figure 93 (A)). D'après les caractérisations effectuées par DR-UV-Vis (Chap. 3, section I.1.1.4), ces émissions correspondent probablement de l'iodométhane désorbé des sites argent (cations Ag⁺ notamment et peut-être aussi les clusters) situés au niveau des supercages ou des fenêtres de la structure faujasite. L'existence de CH₃I fortement lié sur les sites Ag⁺ de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5), a été également observé par DRIFTS *in situ* (Cf. partie II.2.4). Par ailleurs, l'attribution des composantes observées à T > 320°C et seulement pour les zéolithes de type X, semble être liée à l'interaction de CH₃I avec des cations Na⁺ non échangés (présents en plus grandes quantités dans les zéolithes de type X, cf. Chap. 3, section I.1.1.2) ou encore avec une forme particulière des espèces argent (n'existant pas dans les zéolithes Ag/Y (pas de désorption au-delà de 320°C)).

Pour la zéolithe imprégnée à faible rapport Si/Al (23Ag/NH₄-Y (2.5)_IWI, Figure 93 (A), courbe en noir), un pic de désorption est observé à 240°C, avec une intensité légèrement plus faible que celle obtenue pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (T=250°C, Figure 93 (A), courbe en bleu foncé). Ceci semble suivre le même ordre constaté pour leurs capacités d'adsorption (Q_{sat} = 174 mg/g pour la zéolithe imprégnée contre 209 mg/g pour la zéolithe échangée). En revanche, pour la zéolithe imprégnée à fort rapport Si/Al (Figure 93 (A), courbe rose), une composante très large de faible intensité (centrée à T=180°C) est observée. D'après les

caractérisations par DR-UV-Vis (Chap.3, section I.1.2), cette désorption provient probablement de l'iodométhane en interaction avec les sites d'argent métallique ou des sites Ag⁺ à la surface de ces nanoparticules.

Autres structures. D'autre part, les zéolithes à l'argent appartenant aux autres structures (MFI, MOR, FER, BETA) se caractérisent par des profils de désorption différents. En fonction du degré d'échange (Ag/Al entre 0.41 et 0.51, Chap.2, section I.1.1.2), deux ou trois pics de désorption (180, 320 et 400°C) sont observés pour les zéolithes Ag/MOR (Cf. Figure 93 B)). D'autre part, les zéolithes de type Ag/MFI et Ag/FER présentent un pic unique de très faible intensité situé vers 180-200°C. Enfin, la désorption de CH₃I pour la zéolithe Ag/BETA correspond plutôt à un pic large centré à 320°C (Cf. Figure 93 (B)).

Les différences de comportement des différentes zéolithes argentées peuvent provenir d'une réactivité différente des espèces argent liée à leur spéciation et à leur localisation (Chapitre III). La topologie, en rapport avec la structure poreuse, a également toute son importance à cet égard en altérant la réactivité des sites et en induisant des confinements variés.

Les aspects relatifs aux processus de décomposition catalytique de CH₃I rencontrés lors des TPD réalisées sur les différents adsorbants seront traités dans une partie ultérieure (partie II.2.4.2) en rapport avec le mécanisme général de décomposition détaillé sur les zéolithes Ag/Y dans la partie II.2.4.

II.2.3.2. Evaluation quantitative de la stabilité thermique de piégeage

Dans le Tableau 34, sont résumées les quantités en mmol/g relative à chacune des formes de CH₃I piégées (physisorbé, chimisorbé et stocké sous forme de précipité AgI). Les quantités transformées sous forme AgI ont été déterminées par différence en faisant un bilan matière à partir des capacités d'adsorption à saturation (déterminées dans la section II.2.1). Dans notre cas, cette procédure était possible car nous n'avons jamais d'émissions significatives de HI pendant la courbe de percée et la TPD. Quelques émissions d'I₂ (non quantifiables avec le système de détection IR utilisé) ont été observées qualitativement grâce à des bulleurs en aval du réacteur, mais en raison de températures élevées (T > 500-600 °C), elles semblent provenir plutôt de la décomposition de AgI, ce qui ne gêne pas la quantification. Les méthodologies utilisées pour la quantification à partir d'un profil complet (courbe de percée + dégazage sous Ar + TPD) ont été largement décrites dans le Chap. 2, section IV.2.2. Les fractions quantifiées ont été également exprimées en pourcentage par rapport à la capacité d'adsorption à saturation,

et ceci afin de déterminer quelles sont les zéolithes les plus aptes à piéger irréversiblement CH₃I.

Les données répertoriées dans le Tableau 34 montrent clairement que le caractère réversible/irréversible de piégeage est fortement influencé par la structure zéolithique.

Echantillon	CH ₃ I physisorbée		CH ₃ I chimisorbée		CH ₃ I sous forme de précipité	
	(%)	Q _{phys} I (mmol/g)	(%)	Q _{chem} I (mmol/g)	(%)	Q _{precipitate} I (mmol/g)
9.1Ag/Y (2.5)	19	0.116	11	0.067	70	0.429
22.8Ag/Y (2.5)	8	0.118	14	0.206	78	1.149
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	12	0.147	14	0.172	74	0.907
23Ag/H-Y (40)_IWI	58	0.109	3	0.006	39	0.073
13X (1.2) (Na-X)	39	0.253	35	0.227	26	0.169
7.3Ag/13X (1.2)	16	0.168	27	0.283	57	0.598
23.4Ag/13X (1.2)	9	0.148	22	0.363	69	1.138
35Ag/13X _{comm} (1.2)	7	0.132	17	0.320	76	1.430
5.9Ag/MOR (10)	28	0.164	23	0.134	49	0.287
7.3Ag/MOR (10)	34	0.284	23	0.194	43	0.364
9Ag/MFI (11.5)	32	0.198	4	0.025	64	0.397
4.2Ag/FER (10.4)	76	0.343	18	0.081	6	0.027
3.4Ag/BETA (10.1)	33	0.107	27	0.088	40	0.130

Tableau 34 : Quantification (en mmol/g d'iode total) et distribution relative (en %) des différentes formes piégées de CH₃I pour l'ensemble des zéolithes testées.

Dans un premier temps, on peut souligner que les meilleures performances en termes de stabilité de piégeage sont rencontrées pour les zéolithes Ag/X et Ag/Y dont les teneurs en argent sont supérieures à 20% massique. En effet, plus de 90% du CH₃I totalement adsorbé est retenu d'une manière irréversible au sein de ces zéolithes (avec 70-80% présent sous forme d'AgI). Pour ces zéolithes préparées par échange ionique, ces excellentes propriétés de rétention semblent être liées à leurs teneurs en argent élevées, lesquelles favorisent un piégeage stable. D'autre part,

nous avons vu au Chap. III (section I.1.1.3) que les volumes microporeux des zéolithes de structure faujasite sont largement supérieurs à ceux des autres zéolithes. En effet, les larges supercages caractérisant ces matériaux constituent un endroit favorable à la formation et à la croissance des clusters d'AgI (voir partie II.2.4).

La stabilité thermique de piégeage dépend aussi de la nature du cation échangé. Les données relatives à la zéolithe Na/X (qui contient également des faibles teneurs en Mg (1.75 % wt.), Fe (0.90 % wt.), Ca²⁺ (0.57 % wt.), K⁺ (0.36 % wt.)...en plus du sodium) montrent effectivement une part importante de CH₃I pyhysisorbée (39%). De plus, la fraction non détectée (piégée sous forme de NaI ou autre, 26%) est plus faible que celle piégée sous forme AgI pour les autres zéolithes Ag/X (57-76%). Ces résultats indiquent des performances inférieures du point de vue stabilité du piégeage pour les cations Na⁺ malgré une capacité d'adsorption à saturation relativement élevée pour la zéolithe 13X (Q_{sat} = 92 mg/g). Ces données concordent avec les travaux de Staples et *al.* [256] sur le piégeage d'I₂ à 150°C par des zéolithes 13X échangées avec différents cations (Cf. Chapitre I). Même si Ag/X et Na/X présentaient toutes les deux des capacités d'adsorption élevées, seul l'argent permettait selon cette étude de fixer l'iode d'une manière irréversible (61% de chimisorption contre 8% pour le sodium) [256]. Ceci est également en accord avec les concepts théoriques introduits dans le chapitre I concernant l'affinité très forte entre l'argent et les espèces iodées.

D'autre part, les données du Tableau 34 montrent que la physisorption (76%) prédomine largement sur les autres formes de piégeage dans le cas de la zéolithe 4.2Ag/FER (10.4). Ce comportement ne peut pas être expliqué seulement par la faible teneur d'argent caractérisant ce matériau, car la zéolithe 3.4Ag/Beta (10.1) et d'autres zéolithes ayant une quantité faible en argent présentent des performances en général bien supérieures. En revanche, les ouvertures de pores (3.5 x 4.8 Å ; 4.2 x 5.4 Å) dans la structure ferriérite sont les plus petites parmi les zéolithes étudiées et en tout cas bien plus étroites que celles de la structure faujasite (fenêtres 0.74 nm entre des supercages de diamètre 1.3 nm). Un même ordre de grandeur peut être ainsi constaté entre le diamètre cinétique de CH₃I (de l'ordre de 6 Å [232]) et la taille des pores de cette zéolithe. Ceci a pour effet de promouvoir vraisemblablement la physisorption au détriment de la formation d'AgI. Ainsi, il peut être conclu que ce type de zéolithes à petits pores n'est pas adéquat pour une immobilisation durable de CH₃I.

D'autre part, les zéolithes Ag/MFI et Ag/MOR sont caractérisées par des performances correctes, quoiqu'inférieures aux faujasites, avec des fractions piégées sous forme d'AgI de 64

et 49%, respectivement et des fractions physisorbées représentant un tiers de la capacité d'adsorption.

En conclusion, il semble que la stabilité thermique de piégeage est fortement influencée par le taux d'échange d'argent (au dépend de sodium) et la nature de structure zéolithique.

II.2.3.3. Comparaison des performances des formulations testées en termes d'efficacité d'utilisation de l'argent

Nous avons vu dans les parties précédentes que l'adsorption de CH₃I à 100°C donnait lieu à la formation d'entités précipitées d'iodure d'argent dans des proportions diverses pour les différentes zéolithes. Les rapports atomiques I/Ag permettent en principe d'identifier les formulations permettant d'optimiser l'utilisation de l'argent sous forme AgI. En effet, un rapport molaire I/Ag inférieur à 1 signifierait qu'une partie d'argent reste inaccessible à l'iodométhane. En revanche, un rapport supérieur à 1 indiquerait la présence de CH₃I adsorbée d'une manière moléculaire.

Dans la littérature, des rapports I/Ag sont en général calculés en utilisant directement la capacité d'adsorption, ce qui ne permet pas de discriminer les contributions des différentes fractions adsorbées dans ces rapports [239,257]. Lors de la présente étude, nous avons jugé pertinent de calculer le rapport atomique I/Ag de trois manières différentes :

- Un rapport I/Ag global qui prend en compte toutes les formes piégées de CH₃I (comme dans la littérature);
- un deuxième rapport I/Ag en éliminant la composante physisorbée : ici, seule la fraction adsorbée d'une manière irréversible de CH₃I est prise en compte ;
- un troisième rapport I/Ag (précipité) : ce rapport a été recalculé après avoir enlevé les fractions de CH₃I physisorbées et chimisorbées.

Ces trois rapports I/Ag sont rassemblés dans le Tableau 35. Hormis peut-être pour les zéolithes Y, nous voyons ainsi que ces rapports changent de façon très significative pour certaines zéolithes quand les contributions « moléculaires » (réversibles ou non) au stockage sont importantes. Afin de comparer quantitativement l'aptitude de chaque adsorbant à utiliser efficacement l'argent pour former AgI, il nous semble plus pertinent d'utiliser le dernier rapport I/Ag (précipité) car il reflète directement la part d'argent pouvant être utilisée pour stocker de l'iode sous la forme la plus stable. A cet égard, des études dans la littérature ont montré que l'iodure d'argent était stable à haute température (au moins jusqu'à 500-600 °C), résistant aux radiations et très fortement insoluble dans l'eau [241,258]. Cependant, c'est un composé

photosensible, avec une tendance à se réduire en argent métallique en présence de lumière [259].

Echantillon	I/Ag global	I/Ag sans physisorption	I/Ag (précipité)
9.1Ag/Y (2.5)	0.73	0.59	0.51
16.8Ag/Y (2.5)	0.79	N. D*	N. D
22.8Ag/Y (2.5)	0.70	0.64	0.54
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	0.57	0.51	0.42
23Ag/H-Y (40)_IWI	0.09	0.04	0.03
7.3Ag/13X (1.2)	1.58	1.33	0.90
23.4Ag/13X (1.2)	0.76	0.69	0.52
35Ag/13X _{comm} (1.2)	0.58	0.54	0.44
5.9Ag/MOR (10)	1.08	0.77	0.53
7.3Ag/MOR (10)	1.24	0.82	0.54
9Ag/MFI (11.5)	0.74	0.50	0.47
4.2Ag/FER (10.4)	1.17	0.28	0.07
3.4Ag/BETA (10.1)	1.03	0.69	0.41

* N.D : Non déterminé

Tableau 35 : Rapports I/Ag mesurés pour les différentes zéolithes argentées.

Différentes tendances peuvent être commentées en fonction de la nature de la zéolithe, du degré d'échange et de la méthode de préparation.

Globalement, des rapports proches de 0.5 sont obtenus pour la plupart des zéolithes préparées par échange ionique. Le degré d'échange ne semble pas être un paramètre important. Ceci indique qu'un atome d'argent sur deux sert à former AgI. En anticipant les résultats du chapitre V, ce rapport est plus proche de 1 pour I₂, ce qui met en évidence un piégeage plus difficile pour CH₃I, peut être en raison de la nécessité de dissocier la liaison C-I. En raison d'une teneur non négligeable en sodium (%Na = 5.9 %), la valeur très élevée mesurée pour 7.3Ag/13X (I/Ag = 0.9) semble être « gonflée » artificiellement par un piégeage sous forme NaI (notre

méthodologie ne permet pas de distinguer cette forme de piégeage d'AgI). En revanche, la valeur très faible mesurée pour 4.2Ag/FER reflète la difficulté à former des entités précipitées dans ce type de zéolithes à petits pores.

A teneurs en argent égales (23% massique), les meilleures performances de la zéolithe préparée par échange cationique (22.8Ag/Y(2.5) en comparaison avec les zéolithes imprégnées peuvent être soulignées. Pour le rapport Si/Al de 2.5, les données de caractérisation et d'adsorption (chapitres III (I.1.2) section et IV (section II.2.1)) avaient montré des caractéristiques seulement légèrement inférieures à la zéolithe échangée. Il apparaît donc logique que le rapport I/Ag diminue légèrement en conséquence (de 0.54 à 0.42). En revanche, il est important de noter l'utilisation très médiocre de l'argent pour la zéolithe Y imprégnée avec le rapport Si/Al = 40 (I/Ag = 0.03). Pour celle-ci, la caractérisation avant test avait mis en évidence l'existence de larges nanoparticules d'argent métallique. Il semble donc que les entités AgI soient surtout formées sur des sites Ag⁺ en surface des nanoparticules ou alors sur les espèces Ag⁺ sur les sites d'échange résiduels. Globalement, ceci met en évidence l'importance d'avoir des sites bien dispersés à l'état d'oxydation +I afin d'optimiser l'utilisation de l'argent pour la rétention de CH₃I.

Dans la partie suivante, une attention particulière sera accordée à l'étude du mécanisme de piégeage de CH₃I en utilisant des techniques spectroscopiques *in situ*.

II.2.4. Etude du mécanisme de piégeage par des techniques spectroscopiques *in situ*

Dans la littérature, quelques travaux ont montré que la formation d'AgI pour les zéolithes argentées est accompagnée de différents sous-produits carbonés en fonction de la composition du gaz porteur. En effet, la formation de méthanol et de diméthyléther a été reportée en présence de la vapeur d'eau dans diverses études [260,261]. D'autre part, la formation des hydrocarbures tels que CH₄ et C₂H₆ a été reportée par d'autres études [261], portant sur l'adsorption de CH₃I par les zéolithes Ag/13X dans des conditions sèches. De plus, il a été reporté [261] que les fractions de ces hydrocarbures augmentaient d'une manière considérable avec la température (jusqu'à 300°C).

Ainsi, la compréhension à l'échelle moléculaire des mécanismes de piégeage par les zéolithes à l'argent nécessite de suivre à la fois l'évolution des espèces métalliques et des espèces carbonées issues de la décomposition catalytique de CH₃I. Dans notre cas, les schémas réactionnels mettant en jeu la partie carbonée de CH₃I ont été établis en utilisant la spectroscopie

IR à la fois en phase adsorbée (DRIFTS) et en phase gazeuse (FTIR). D'autre part, la réactivité des espèces argentées lors de leur transformation progressive en entités AgI a été suivie *in situ* par spectroscopie DR-UV-Vis en utilisant un accessoire de réflexion diffuse de type *Harrick Praying Mantis*, couplé à une cellule en température (Cf. Chapitre II, section II.4.2). Les adsorbants étudiés sont essentiellement la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) de structure faujasite, caractérisée par d'excellentes propriétés de rétention. D'autres adsorbants ont également été étudiés ponctuellement pour conforter certains résultats. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans « The Journal of Physical Chemistry C » [262].

II.2.4.1. Décomposition catalytique de CH₃I pour 22.8Ag/Y (2.5)

Le profil de désorption complet de CH₃I obtenu pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) est représenté en Figure 94. La désorption de sous-produits oxygénés (diméthyléther (DME) et méthanol (MeOH)) est observée à partir de 120°C. Leur formation a été observée par Nenoff et *al.* [260] sur une zéolithe commerciale Ag^o/MOR (%Ag=9.5 wt.) en présence d'eau et à une température de 150°C. La production de ces molécules met en jeu la participation d'intermédiaires méthoxy provenant d'une première étape de dissociation de CH₃I catalysée par les sites acides de Brönsted [260]. Ces intermédiaires peuvent réagir avec des traces d'eau pour former du méthanol et ainsi régénérer les sites acides de Brönsted. Quant au DME, sa formation a été expliquée par une réaction secondaire entre le méthanol et les espèces méthoxy [260].

Le pic de désorption de CH₃I à 250°C est attribué à CH₃I chimisorbé et son aire représente 14% de la quantité adsorbée initialement à 100°C (Cf. Tableau 34). Aux températures intermédiaires (250-350°C), la décomposition des espèces CH₃I chimisorbées donne lieu à la formation des alcanes (CH₄, C₃H₈) et des alcènes (C₂H₄, C₃H₆). Dans la littérature, ces espèces ont été également observées lors la décomposition de molécules halogénées (CH₃Cl par exemple) sur d'autres supports tels que les zéolithes Ag/13X et les aluminophosphates (HSAPO-34) [263,264].

La formation des hydrocarbures de type C₂ et C₃ résulte de réactions de couplage entre fragments carbonés dissociés. De telles réactions de couplage sont catalysées par les sites actifs de la zéolithe (sites argent et sites acides de Brönsted).

A températures plus élevées (T > 420°C), de faibles quantités de CO sont émises. La formation d'autres espèces iodées secondaires telles que HI (observée vers 2300 cm⁻¹ par FTIR seulement dans le cas de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5)) et I₂ (dans des bulleux en cyclohexane) a été mise en

évidence pour des températures dépassant 500°C. A la fin du test, le noircissement du matériau utilisé pourrait suggérer soit la formation de coke et/ou bien la réduction des espèces argent.

Les schémas réactionnels conduisant à la formation de ces différents produits seront détaillés dans les prochaines sections (partie II.2.4.3).

II.2.4.2. Décomposition catalytique de CH₃I sur les autres adsorbants

Dans la partie II.2.3.1, nous avons représenté les profils de désorption de CH₃I pour les différents adsorbants étudiés au cours de cette thèse. Les profils de désorption complets, incluant les sous-produits issus de la décomposition catalytique par les sites métalliques (Ag⁺ et Na⁺ notamment) et acides (Si(OH)Al)), sont présentés en Figure 94 pour ces mêmes adsorbants.

Comme pour l'adsorbant de référence utilisée pour l'étude mécanistique (22.8Ag/Y (2.5)), la formation des produits oxygénés (le plus souvent MeOH d'abord puis DME ensuite) est en général observée à partir de 100-120°C. Ces produits sont formés en plus grande concentration pour les zéolithes caractérisées par les teneurs massiques en argent et les capacités d'adsorption les plus élevées, donc notamment celles de structure faujasite (Ag/X et dans une moindre mesure Ag/Y). Pour certaines structures avec des rapports Si/Al > 10 (Ag/MFI, Ag/BETA et Ag/FER), les quantités émises en oxygénés sont plus faibles (MeOH n'est pas observé expérimentalement). Même si nous n'avons pas de certitudes à ce sujet, il est probable, en absence de source d'oxygène réductible au niveau du matériau, que l'humidité résiduelle (dans le gaz vecteur ou adsorbée en surface pendant l'expérience après le prétraitement) joue un rôle clé dans la formation de ces molécules.

Examinons la production relative en alcanes (CH₄, C₃H₈) et alcènes (C₂H₄, C₃H₆) aux températures intermédiaires (250-500°C). La désorption de ces produits varie fortement en fonction de la nature de l'adsorbant. En effet, les alcènes ont pu être mis en évidence seulement expérimentalement dans le cas de la zéolithe 22.8Ag/Y. De plus, la formation de propane C₃H₈ a été observée seulement pour les zéolithes Ag/Y, Ag/MOR et Ag/MFI. Quant au méthane, sa formation a été mise en évidence par IR pour toutes les structures considérées, mais en plus grandes concentrations pour les zéolithes X (Na/X et Ag(Na)/X). Certains de ces hydrocarbures ont été également observés dans certains travaux de littérature, portant sur l'adsorption de CH₃I sur les zéolithes X (CH₄, C₂H₄), ou encore lors de la décomposition d'autres dérivés halogénés

(CH₃Cl par exemple) sur les aluminophosphates de type HSAPO-34 (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) [264].

Pour des températures entre 380 et 440°C, la formation du formaldéhyde (non quantifiée) a été constatée pour les zéolithes Ag/MOR, Ag/X et Ag/FER (Cf. évolution en annexe IV.2). Ce composé pourrait résulter de l'oxydation catalytique du méthanol en présence de formes d'argent oxydées [265].

Enfin, des émissions de CO sont observées, en général entre 300 et 500°C, pour la plupart des zéolithes. I₂ est souvent observé simultanément ou peu après les émissions de CO. A la fin du test de désorption, un noircissement est observé pour tous les matériaux utilisés.

L'objectif ici n'est pas d'essayer de comprendre les mécanismes fins relatifs à la décomposition de CH₃I pour chaque zéolithe et/ou chaque structure. Simplement, nous avons voulu mettre en avant certaines caractéristiques communes au niveau des profils de TPD, afin de proposer par la suite un mécanisme. Dans les études se rapportant au procédé "methanol to hydrocarbons" (MTHC) [266], il a été reporté que la proportion des HC dépend fortement des propriétés intrinsèques des zéolithes tels que la topologie des pores, l'acidité, la nature du cation aussi bien que d'autres paramètres de réaction importants comme la température et le temps de séjour. A cet égard, les performances des zéolithes H-ZSM-5 et H-Y ont été comparées lors de précédentes études [267]. En effet, une structure à moyens pores comme la ZSM-5 favorise la formation des espèces aromatiques à faible poids moléculaire à partir du méthanol et seulement peu de coke est observée. A l'opposé, la zéolithe H/Y ayant des pores plus larges serait plus sujette à des phénomènes de cokage.

II.2.4.3. Etudes par DRIFTS- Réactivité des espèces organiques en phase adsorbée

L'exploitation des courbes de percée issues de l'adsorption de CH₃I (T=100°C, [CH₃I]₀=1333 ppm) a montré une efficacité élevée de piégeage pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (Q_{sat}=209 mg/g) au contraire de la zéolithe parente H/Y (2.5) (Q_{sat} = 7 mg/g) (section II.2.1).

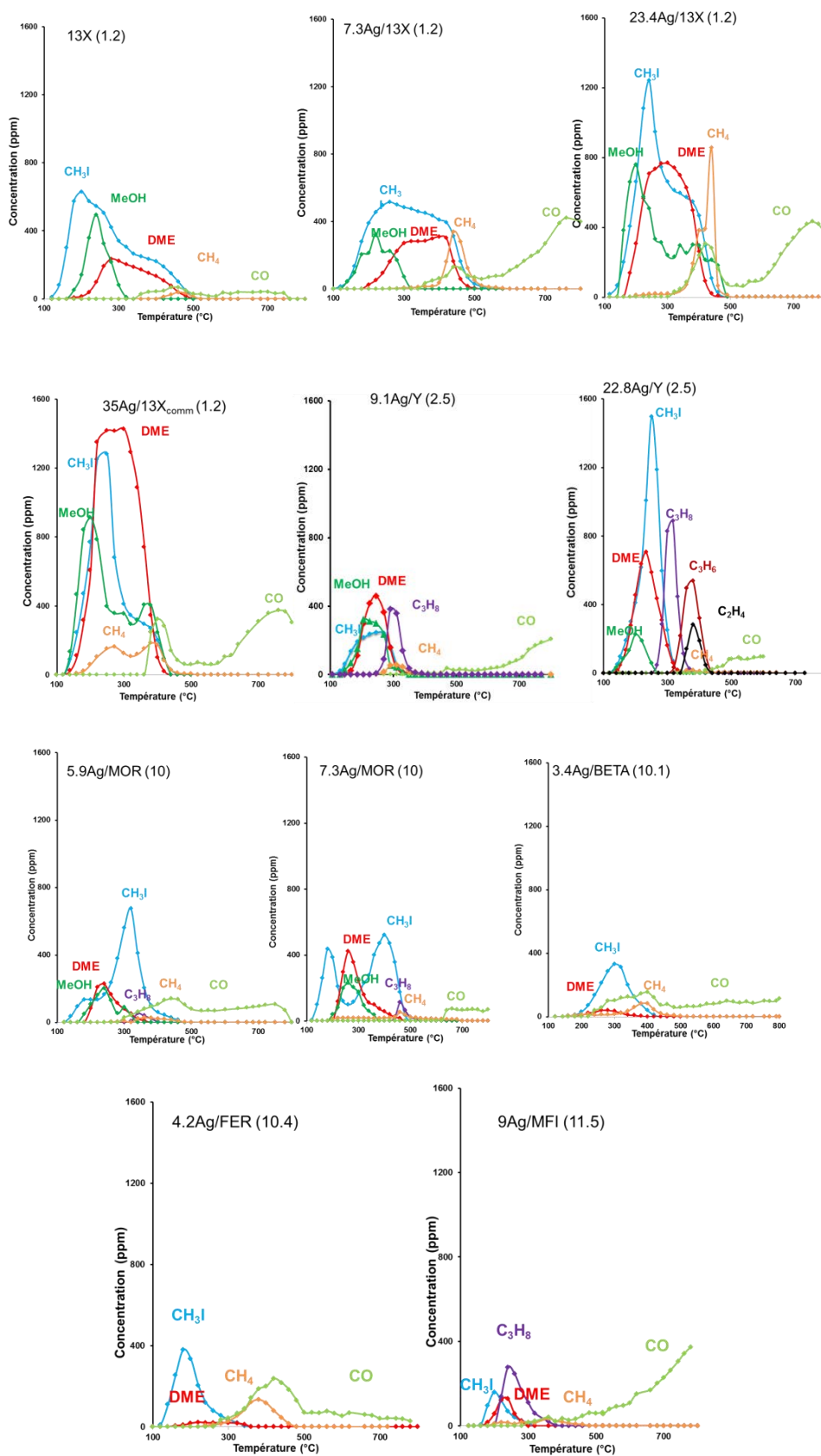


Figure 94 : Profils TPD complets relatifs à l'adsorption de CH_3I à 100°C sur les différentes zéolites testées : 13X, 7Ag/13X (1.2), 23.4Ag/13X, 35Ag/13X_{comm} (1.2), 9.1Ag/Y (2.5), 22.8Ag/Y (2.5), 5.9Ag/MOR (10), 7.3Ag/MOR (10), 3.4Ag/BETA (10.1), 4.2Ag/FER (10.4) et 9Ag/MFI (11.5).

Dans cette partie, l'objectif est de suivre *in situ* l'évolution des espèces CH₃I adsorbées durant la phase d'adsorption (T= 100°C, [CH₃I]₀=1333 ppm) pour les zéolithes H/Y (2.5) et 22.8Ag/Y (2.5). Pour mémoire, les zéolithes sont prétraités initialement *in situ* sous flux d'argon (palier de 30 minutes à 200°C puis un deuxième à 500°C durant une heure, vitesse de chauffage = 5°C/min). Après saturation et évacuation des espèces physisorbées, la désorption en température programmée (TPD) est étudiée pour des températures entre 100 et 500°C avec une rampe de 10°C/min (Cf. Chapitre II, section III.5.2).

a) *Comparaison des spectres DRIFTS des zéolithes de départ*

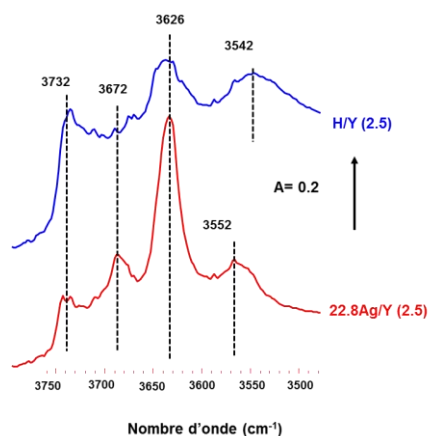
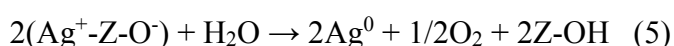


Figure 95 : Spectres DRIFTS (rapportés au KBr) dans la région des hydroxyles des zéolithes H/Y et la zéolithe 23Ag/Y après traitement *in situ* sous argon à 500°C.

La Figure 95 compare les spectres DRIFTS (rapportés au KBr) dans la zone des OH pour les zéolithes H/Y (2.5) et 22.8Ag/Y (2.5) prétraitées *in situ* sous argon (500°C pendant une heure) avant l'adsorption de CH₃I (Figure 95). Pour H/Y (2.5), 3 bandes sont observées à 3732, 3626 et 3542 cm⁻¹ ainsi que des épaulements vers 3226, 3136 et 3039 cm⁻¹. Ces derniers suggèrent la présence de liaisons N-H (provenant de la décomposition des groupes NH₄⁺) à la surface de la zéolithe. Ainsi, il semblerait que ces résidus ammoniacés n'aient pas été totalement désorbés pendant le traitement thermique de NH₄/Y (2.5) pour donner H/Y, à cause de leur forte adsorption sur les sites acides.

En revanche, une telle tendance n'a pas été observée pour la zéolithe à l'argent. Notamment, des bandes plus résolues sont observées dans la zone des groupes hydroxyles à 3732 (groupes terminaux SiOH), 3674 (espèces AlOH liées à l'existence d'EFAL), 3626 (Si(OH)Al dans les supercages) et 3552 cm⁻¹ (Si(OH)Al dans les cages sodalite). En raison de la présence de traces

d'ammoniac adsorbées et du caractère non quantitatif des analyses DRIFTS, une comparaison des intensités des groupes OH entre les deux zéolithes n'est pas possible. Néanmoins, l'échange avec l'argent semble avoir induit une diminution des sites acides de Brønsted Si(OH)Al situés dans les cages sodalite (autour de 3550 cm⁻¹) au détriment de ceux situés dans les supercages (3626 cm⁻¹). Ceci pourrait indiquer qu'une partie des espèces argent introduites par échange cationique se trouvent initialement située dans les cages sodalite. A cet égard, les caractérisations par DR-UV-Vis ont montré la présence de clusters (Ag_n^{δ+} et Ag_m^o), dont la formation est liée à des phénomènes d'auto-réduction pouvant avoir lieu lors de la calcination [268]:



Cette auto-réduction nécessite la régénération des groupes OH, ce qui pourrait justifier la présence en quantités importantes des sites acides de Brønsted dans la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5).

b) Etude par DRIFTS in situ de l'adsorption de CH₃I pour la zéolithe 22.8Ag/Y

Les interactions se produisant lors de l'adsorption de l'iodométhane à 100°C sur 22.8Ag/Y et H/Y sont représentées en Figure 96 par les spectres DRIFTS de différence (spectres obtenus par soustraction du spectre obtenu pour la zéolithe prétraitée juste avant l'adsorption) enregistrés à différents temps d'exposition.

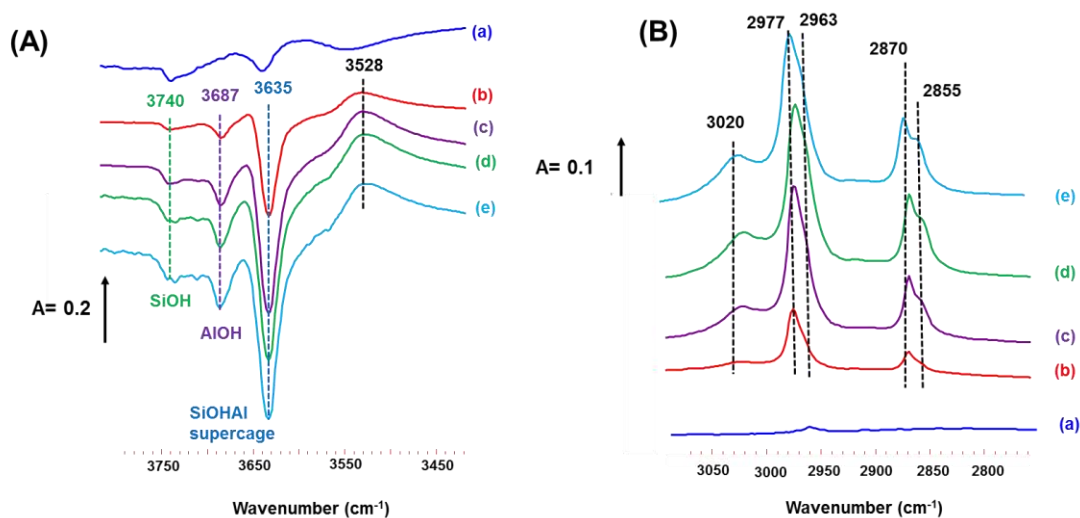


Figure 96 : Spectres de différence des zéolithes H/Y (a, 45 min-saturation) et 22.8Ag/Y ((b) 1 min, (c) 5 min, (d) 15 min, (e) 45 min-saturation) enregistrés durant la phase d'adsorption de CH₃I (T=100°C, [CH₃I]₀=1333 ppm). (A) : région des hydroxyles ; (B) : zone d'élongation des groupements CH_x

En accord avec la très faible capacité d'adsorption de ce matériau, les spectres IR obtenus pour H/Y (Figure 96 (A) et (B), (a, bleu)) indiquent seulement une diminution des groupes OH à 3740 et 3639 cm⁻¹ et la présence d'absorptions positives à 3590 et 2966 cm⁻¹. De plus, la substitution de CH₃I par l'argon après saturation provoque la disparition immédiate et complète de ces bandes, ce qui est indicatif de phénomènes de physisorption.

En revanche, la formation de bandes bien plus intenses peut être mise en évidence pour 22.8Ag/Y (2.5). Une perturbation significative des hydroxyles est observée suite à l'adsorption de CH₃I, correspondant notamment à une diminution progressive de la bande à 3635 cm⁻¹ caractéristique des sites acides de Brønsted (Si-OH-Al) [269]. Parallèlement, l'augmentation d'une nouvelle bande positive et large vers 3528 cm⁻¹ (Figure 96 (A)) indique la présence de liaisons hydrogène entre les groupes Si-OH-Al et les molécules CH₃I adsorbées selon le schéma représenté en Figure 97. Ces observations peuvent être comparées avec l'adsorption de CH₃Cl sur les zéolithes de type H/Y [269]. Il a en effet été reporté que l'interaction de cette molécule avec les groupes Si-OH-Al entraînait une diminution de l'intensité de la bande correspondante à 3640 cm⁻¹ et l'apparition simultanée d'une nouvelle bande large entre 3400 et 3100 cm⁻¹, ce phénomène étant plus marqué pour des pressions élevées en chlorométhane [269,270-272]. En se basant sur des considérations stériques, il a été montré que seuls les groupements SiOHAl situés dans les supercages étaient accessibles aux molécules de CH₃Cl. En considérant maintenant le diamètre cinétique de CH₃I (de l'ordre de 6 Å [232]), on peut conclure d'une manière analogue que les molécules d'iodométhane ne pourront pénétrer dans les cages sodalite et que seuls les sites acides pointant vers les supercages pourront réagir.

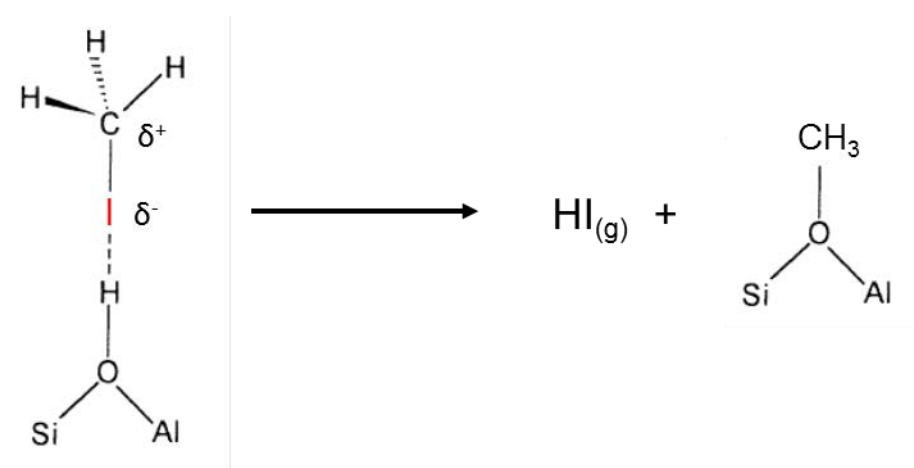


Figure 97 : Représentation schématique de l'interaction entre CH₃I et les groupes hydroxyles.

Par ailleurs, d'autres types d'interactions sont observés dans la zone des hydroxyles. En effet, une diminution progressive des bandes situées à 3687 et 3740 cm⁻¹ est également constatée suite à l'adsorption de CH₃I. Ces bandes sont caractéristiques des espèces extra-réseau de type Al-OH et Si-OH [269,273,274]. Ceci montre donc que les molécules de CH₃I peuvent également interagir avec ces groupements hydroxyles de moindre acidité [275].

Ces différents changements observés dans la zone des hydroxyles, sont également accompagnés par la formation de nouvelles bandes positives centrées à 2855, 2877, 2963 et 3020 cm⁻¹ (Cf. Figure 96 (B)), lesquelles sont attribuées aux vibrations d'élongation des espèces CH_x. La présence de nombreuses bandes d'une part, et le fait que ces bandes n'augmentent pas à la même vitesse d'autre part, nous permettent de supposer dans un premier temps que les bandes observées ne correspondent pas à une seule espèce. Ceci peut être mis en parallèle avec l'observation de produits oxygénés (méthanol et DME) en phase gazeuse à partir de 100-120°C (Figure 94), dont la production a souvent été reportée pour impliquer des intermédiaires méthoxy [260,261]. De plus, nous avons montré qu'une partie des molécules d'iodométhane interagit avec différents types de groupes OH sans être dissociée. Ces interactions pourraient être à l'origine du pic de désorption de CH₃I à 250°C dans le profil TPD de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (Cf. Figure 93 (A)). Ceci nous permet ainsi de conclure que les vibrations d'élongation des groupes CH_x (Figure 96 (B)) correspondent à la fois à des espèces adsorbées sous forme méthoxy (et/ou des groupements méthyles issus aussi de la dissociation de CH₃I) ainsi qu'à de l'iodométhane adsorbée sous forme moléculaire.

Dans le but de différencier ces deux catégories par rapport à leur stabilité thermique, une désorption sur la zéolithe saturée avec CH₃I a été réalisée en augmentant la température de 100 à 500°C sous argon. La Figure 98 montre que la série de bandes à 2855, 2963 et 3020 cm⁻¹ (en vert) diminue plus rapidement avec la température que les bandes à 2870 et 2977 cm⁻¹. Les premières peuvent être ainsi attribuées au CH₃I moléculaire. En revanche, la diminution des bandes à 2870 et 2977 cm⁻¹ devient seulement significative pour des températures dépassant 200°C. Considérant leur stabilité thermique supérieure, ces bandes peuvent être attribuées aux espèces CH₃I dissociées sur des sites métalliques Ag⁰ et/ou à des espèces méthoxy (Si(OH)Al). Ces espèces méthoxy peuvent être générées soit à partir de l'adsorption de MeOH ou bien par la dissociation du complexe formé entre les sites acides de la zéolithe et les molécules de CH₃I adsorbées (Cf. Figure 97). Cette dernière voie donne lieu à la formation de l'iodure d'hydrogène comme sous-produit [269,276,277]. D'autre part, il a été reporté par Bushell et *al.* [278] que les iodures organiques (RI) peuvent être dissociés en présence de surfaces métalliques à des

températures inférieures à la température ambiante, pour former des espèces iodées chimisorbées et des fragments alkyles adsorbés. En raison de la détection de faibles teneurs en argent métallique par DRS-UV-Vis (Cf. Chapitre III) avant test, la présence des groupes méthyle adsorbés sur la zéolithe après dissociation de CH_3I peut être également évoquée.

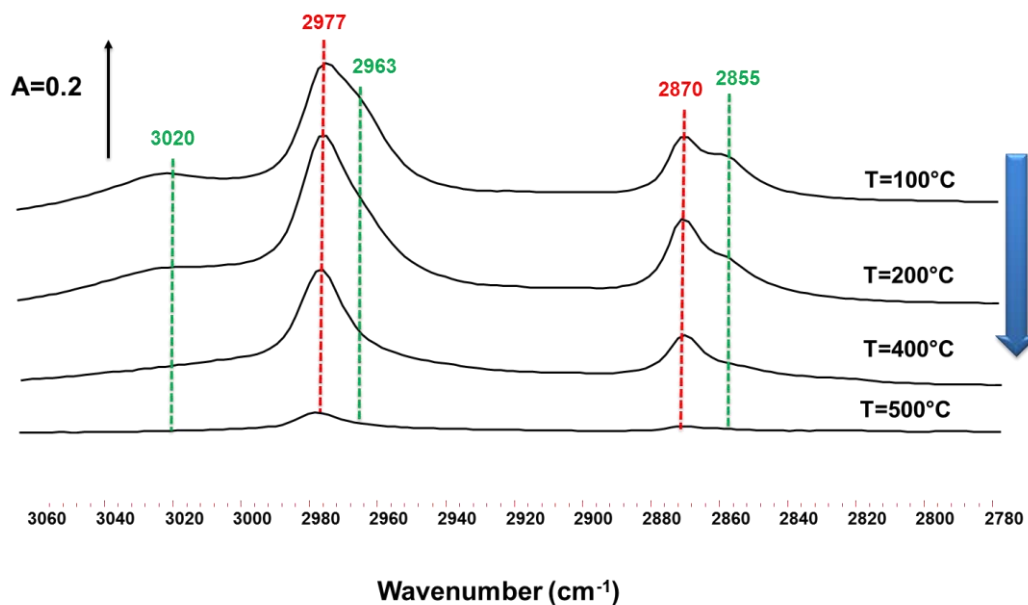


Figure 98 : Spectres DRIFTS de différence pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) dans la zone des vibrations CH_x pendant la phase de TPD (de 100 à 500°C, sous argon). Avant la TPD, la zéolithe a été saturée avec CH_3I à 100°C.

Nous avons essayé d'interpréter la zone de déformation des fonctions méthyle. Cependant, la forte absorption de la zéolithe (bande de structure Si-O-Si) pour des fréquences inférieures à 1700 cm^{-1} , empêche un suivi précis de ces modes (surtout pour des températures supérieures à 100°C). Néanmoins, le spectre DRIFTS de la zéolithe saturée avec CH_3I est présenté dans la région $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ en Figure 99.

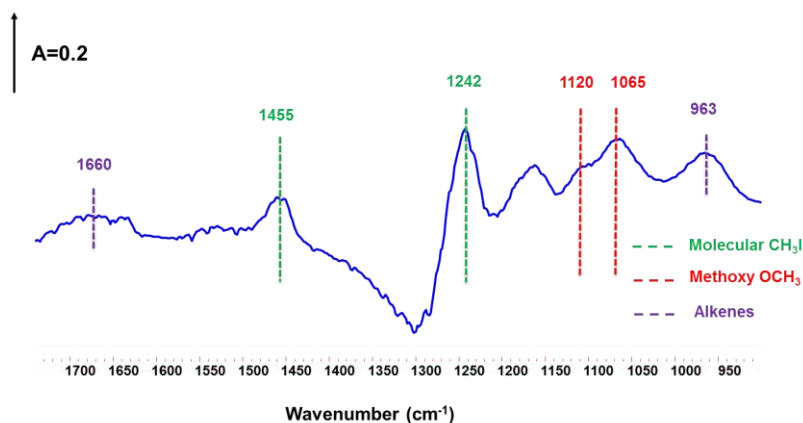
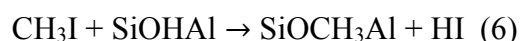


Figure 99 : Spectre DRIFTS de différence de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) après saturation avec CH_3I (1333ppm, 100°C) présenté dans la région de déformation des CH_3 .

Les deux pics observés à 1242 et 1455 cm⁻¹ correspondent aux modes de déformation asymétriques et symétriques des groupes CH₃ pour l'iodométhane adsorbé sous forme moléculaire sur la zéolithe alors que les deux autres bandes situés à 1065 et 1120 cm⁻¹ sont plutôt caractéristiques des espèces méthoxy [279]. Enfin, de faibles contributions peuvent être distinguées à 963 et 1660 cm⁻¹. Elles pourraient correspondre respectivement aux modes de vibration des C-H et des C=C des alcènes adsorbés [264,276]. La formation des alcènes concorde avec les données obtenues en phase gaz (II.2.3) montrant la présence d'éthène et de propène pour des températures entre 250 à 350°C.

Les fréquences IR caractéristiques de CH₃I dans ses différents états physiques, ainsi que des autres sous-produits détectés lors de cette étude, sont rassemblées dans le Tableau 36.

En rassemblant ces différentes observations spectroscopiques, il semble qu'une partie des molécules de CH₃I restent intactes (même après avoir interagi) à des températures pouvant aller jusqu'à 350°C (fin du pic de désorption de CH₃I, Figure 93 (A)). Cependant, une autre fraction se dissocie pour former soit des espèces méthoxy ou bien des groupes méthyl adsorbés sur les sites d'argent métallique. Cette décomposition induit également la formation des fragments I⁻ ou celle de l'iodure d'hydrogène HI.



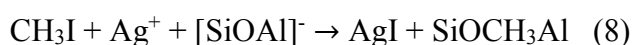
Modes de vibration	CH ₃ I gaz [280, étude présente]	CH ₃ I phase liquide [étude présente]	CH ₃ I en phase adsorbée [264,281, étude présente]	Méthoxy [279, 281, étude présente]	Alcènes [276]
v₂, déformation symétrique (CH₃)	1251 cm ⁻¹	1237 cm ⁻¹	1242 cm ⁻¹	-	-
v₅, déformation asymétrique (CH₃)	1445 cm ⁻¹	1424 cm ⁻¹	1455 cm ⁻¹	-	-
2 v₅, harmonique	2850 cm ⁻¹	2823 cm ⁻¹	2855 cm ⁻¹	-	-
v₁, élongation symétrique (CH₃)	2969 cm ⁻¹	2948 cm ⁻¹	2963 cm ⁻¹	2870 cm ⁻¹	-
v₄, élongation asymétrique (CH₃)	3065 cm ⁻¹	-	3020 cm ⁻¹	2977 cm ⁻¹	-
élongation C-O	-	-	-	1065 cm ⁻¹	-
ρ CH₃	-	-	-	1120 cm ⁻¹	-
déformation C-H alcène	-	-	-	-	963 cm ⁻¹
C=C alcène	-	-	-	-	1660 cm ⁻¹

Tableau 36 : Résumé des différentes fréquences IR rencontrées ainsi que leurs attributions.

La présence de HI ne peut pas être prouvée facilement, car cet acide a tendance à réagir un peu partout dans le système. De plus, il est possible qu'une réaction instantanée ait lieu entre HI formé et les sites argent pour produire AgI et régénérer un site acide de Brønsted :



En présence d'une teneur élevée en argent, la dissociation hétérolytique directe de l'iodométhane sur les espèces cationiques Ag⁺ ne doit pas être écartée. En effet, une telle voie engendrerait la formation directe de l'iodure d'argent et des espèces méthoxy sans passer par la formation intermédiaire de HI :

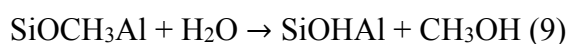


A cet égard, les réactions donnant lieu à la formation d'AgI sont fortement favorisées par la stabilité thermodynamique du précipité d'iodure d'argent ($\text{pK}_{\text{ps}} = 16.08$ [241]).

Une fois générées, les espèces méthoxy ainsi que les groupes méthyl adsorbés sur les sites d'argent métallique peuvent participer à de nombreuses réactions. Nous avons vu précédemment que la décomposition thermique et catalytique subie par CH₃I, met en jeu trois étapes clés : (i) la formation des produits oxygénés (MeOH, DME) à faibles températures (entre 100 et 350°C), probablement catalysée par la présence de traces d'eau ; (ii) la formation de méthane, d'oléfines ainsi que d'autres alcanes (entre 250 et 500°C), (iii) l'existence de phénomènes rédox pour des températures supérieures à 500°C.

Les réactions ayant eu lors de l'étape (ii), possèdent plusieurs points en commun avec celles du procédé "methanol to hydrocarbons" (MTHC) [266]. Ce procédé catalytique a une importance particulière dans l'industrie, et plusieurs études mécanistiques existent à ce sujet dans la littérature [266,282,283]. Par conséquent, les étapes élémentaires associées à ce mécanisme ne sont pas détaillées. Néanmoins, quelques aspects réactionnels importants sont rappelés ici pour expliquer la formation des produits observés à l'issue de l'interaction entre CH₃I et la zéolithe Ag/Y. Les principaux schémas réactionnels à l'origine de la formation des différents produits observés lors des études TPD, sont résumés en Figure 94.

A faibles températures, la production du méthanol a été liée dans la littérature à la réaction de l'eau avec les espèces méthoxy [266] :



La déshydratation du méthanol sur les sites acides de la zéolithe entraîne par la suite la formation du DME selon:



Le mélange à l'équilibre {MeOH, DME, H₂O} résultant de ces deux réactions est transformé à hautes températures en présence de la zéolithe Ag/Y pour donner lieu à d'autres oléfines C₂ et C₃, ainsi que d'autres alcanes (Cf. Figure 94). Ces produits proviennent de réactions de méthylation et d'hydrogénation/déshydrogénation consécutives mettant en jeu la participation de différents types d'intermédiaires réactionnels tels que les carbènes ou encore les ylures d'oxonium [284]. Ce type de réactions entre ces intermédiaires très réactifs et les hydrocarbures (HC) piégés dans les zéolithes, correspond généralement à un mécanisme de type "hydrocarbons pool" (HP) [266]. En plus des sites acides, les sites métalliques peuvent également participer dans la dissociation de CH₃I, provoquant la formation de groupes méthyle. Ces derniers peuvent subir des fragmentations rapides engendrant la création d'autres fragments plus réactifs tels que CH₂⁻, CH, C et H. Ainsi, il semble que le mécanisme HP pour la zéolithe Ag/Y est gouverné par la participation à la fois des sites d'argent et des sites acides. Il a été montré que d'autres chaînes carbonées plus longues incluant les oléfines, paraffines, aromatiques et les naphènes peuvent être également produites par les matériaux zéolithiques via différents processus catalytiques impliquant des transferts d'hydrogène, alkylation, isomérisation, polycondensation etc. [266].

Au-delà d'une certaine température, ces produits se transforment en produits riches en hydrogène (paraffines ensuite méthane), et en coke déficitaire en hydrogène [283]. La formation de CH₄ pour des températures allant jusqu'à 570°C (Figure 94) concorde bien avec ces données de littérature, vu le noircissement observé sur l'échantillon (coke) à la fin de l'expérience de TPD.

Enfin à des températures plus élevées, des mécanismes rédox peuvent être proposés dans le but d'expliquer la formation de CO (T > 420°C pour la zéolithe 22.8AgY (2.5)) d'une part et la génération d'I₂ et de HI d'autre part (T > 500°C). La formation de monoxyde de carbone pourrait provenir d'une oxydation partielle du méthane (ou d'oxygénés) par l'eau alors que l'iode moléculaire I₂ pourrait résulter d'une décomposition rédox de l'iodure d'argent, produisant également de l'argent sous forme métallique [285] :



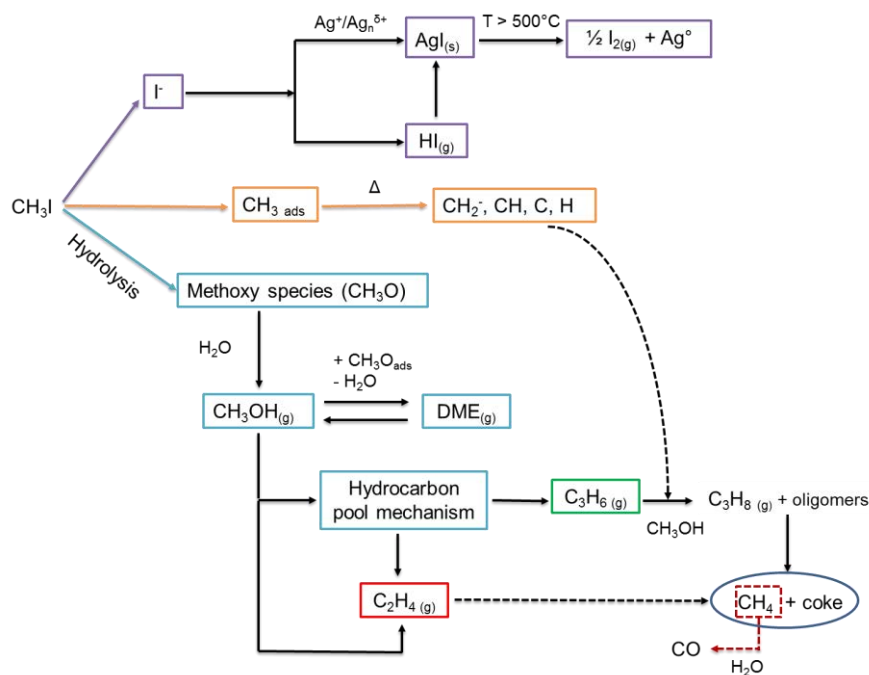


Figure 100 : Schéma mécanistique illustrant les différentes voies réactionnelles mises en jeu durant l'adsorption et la décomposition catalytique de CH_3I par la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5).

II.2.4.4. Etude par DRS-UV-Vis- Réaction des espèces argentées avec CH_3I

Des informations plus détaillées sur les processus donnant lieu à la formation d'AgI ont été obtenues en utilisant la spectroscopie DR-UV-Vis *in situ*. La Figure 101 (A) montre l'évolution temporelle à 100°C des spectres UV-Vis de la zéolithe Ag/Y après l'exposition à l'iodométhane jusqu'à saturation. Le spectre de la zéolithe à l'argent enregistré à 100°C après un prétraitement *in situ* à 200°C sous argon (Cf. Figure 101 (A), courbe en noir) est similaire à celui obtenu dans des conditions *ex situ* (Chapitre III, section I.1.1..4).

Initialement, l'argent est présent surtout sous forme de cations Ag^+ situés sur les sites d'échange, mais la présence d'autres clusters chargés ($Ag_n^{\delta+}$) ou métalliques (Ag_m^0) a été également mise en évidence (Chapitre III, section I.1.1.4). Après exposition progressive à CH_3I , de nouvelles et fortes absorptions apparaissent immédiatement, accompagnées par un déplacement significatif vers des longueurs d'ondes supérieures, encore appelé "redshift" (Figure 10 (A)).

En outre, la désorption en température programmée effectuée juste après la saturation de l'adsorbat montre que ces déplacements en longueur d'onde sont d'autant plus significatifs que

la température est élevée (Figure 101(B)). Il reste à noter cependant que la majorité des absorptions observées sont localisées dans la partie UV du spectre même à 500°C. La comparaison des spectres enregistrés dans des conditions *in situ* avec celui enregistré pour AgI pur (en vert, Figure 101(B)) montre que les propriétés d'absorption optique ne sont pas identiques. En effet, le spectre d'AgI pur se caractérise par une intense bande d'absorption dans la région visible, ce qui est compatible avec sa coloration jaune pâle. Ce spectre ressemble, d'une manière surprenante, plutôt à celui enregistré pour la zéolithe à l'argent après le test d'adsorption de CH₃I dans les conditions réacteur (Cf. Figure 91 ; Figure 101 (B)), ou encore après les expériences *in situ* mais suite à une exposition prolongée à l'atmosphère ambiante.

Dans le but de mieux comprendre ces évolutions, les tests TPD ont été également répétés en présence d'eau à 1% vol (spectres non montrés ici). Cette procédure a été utilisée afin d'extrapoler les données enregistrées dans des conditions *in situ* en *ex situ* et de mieux cerner par conséquent l'effet de l'humidité. Dans des conditions humides, il a été observé que le déplacement à des longueurs d'ondes supérieures était encore plus important que dans des conditions totalement sèches de 18 nm (Cf. annexe IV.3).

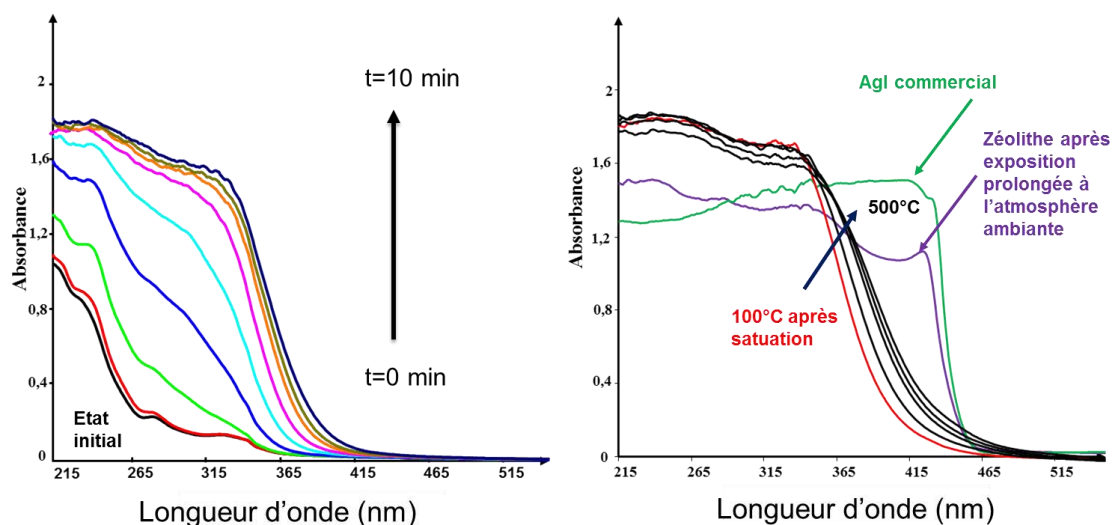


Figure 101 : (A) Spectres DR-UV-Vis de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) exposée à CH₃I jusqu'à saturation ; (B) TPD sur la zéolithe saturée avec CH₃I : évolution spectrale en fonction de la température (100°C → 500°C) et comparaison avec les spectres d'AgI pur et avec la zéolithe exposée à l'air ambiant après test. Le spectralon a été utilisé comme référence.

Ainsi, il peut être conclu que les propriétés d'absorption optique des espèces iodées piégées au sein de la zéolithe, sont sensibles à plusieurs paramètres tels que la durée d'exposition à CH₃I, la température ainsi que les conditions de manipulation de l'échantillon (présence d'humidité ou d'oxygène).

Passons maintenant à l'interprétation de ces différentes observations spectroscopiques. En présence de CH₃I, les espèces argent dispersées sous forme Ag⁺ présentes sur les sites d'échange, interagissent avec CH₃I pour former au début une seule molécule d'iodure d'argent. La formation d'AgI met en jeu une réaction de précipitation entre les espèces Ag⁺ et les ions iodure I⁻ après une première étape impliquant la dissociation de l'iodométhane. Cette dissociation peut avoir lieu à la fois sur les sites acides et les sites argent, en fonction de la température. La contribution de CH₃I adsorbé d'une manière moléculaire dans les spectres UV-Vis, doit être également considérée en raison des données TPD (Cf. Figure 93) et DRIFTS (Figure 96, Figure 98, Figure 99). Selon ses caractéristiques d'absorption en phase liquide ($\lambda_{\max} = 260$ nm), il peut être proposé que les espèces adsorbées CH₃I contribuent légèrement aux absorptions observées dans la zone entre 200 à 300 nm (Figure 101) de même peut être que les oléfines et oligomères formés après la dissociation de CH₃I. Néanmoins, la contribution des clusters AgI prédomine en raison d'absorptions bien plus fortes dans cette région spectrale [251,252]. Par ailleurs, l'incorporation des clusters AgI au sein de différentes structures zéolithiques et leur suivi par UV-Vis ont fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature [286,287]. Les déplacements vers des longueurs d'onde supérieures observés pour des teneurs croissantes en AgI a été expliqué par la croissance progressive des clusters (AgI)_n dans les pores et par l'effet de confinement quantique (couramment décrit pour d'autres semi-conducteurs). En effet, l'augmentation de la taille de particules d'un semi-conducteur d'entités moléculaires (clusters) jusqu'à atteindre la gamme des nanoparticules, engendre la réduction de l'espace (*gap*) entre le dernier niveau occupé HOMO et le premier niveau vide LUMO [288-291]. En conséquence, les absorptions correspondantes se déplacent de la zone UV vers la région visible. En comparant l'évolution spectrale observée en Figure 101 (A) aux spectres de référence trouvés dans la littérature [286,287], il peut être établi que l'agrégation de l'iodure d'argent sous forme moléculaire AgI a lieu tout au long de l'adsorption de CH₃I pour donner lieu à des clusters de plus grande taille. L'augmentation de la taille de ces clusters ((AgI)_n) confinés dans les supercages continue progressivement jusqu'à atteindre la capacité de stockage des supercages. Pour la structure de type faujasite, il a été trouvé dans la littérature que les clusters les plus gros pouvant occuper les supercages sont de type (AgI)₄ [287].

Après exposition à l'atmosphère ambiante, la vapeur d'eau ou à des températures supérieures, le déplacement des absorptions liées aux clusters AgI devient plus significatif (Cf. Figure 101). Ceci semble être en cohérence avec un processus de coalescence ayant lieu dans ces conditions. En effet, une partie des clusters d'AgI s'échappe de la porosité interne à la surface externe de

zéolithe, engendrant la formation de précipités cristallins, qui pourraient être facilement détectés par DRX et DR-UV-Vis (Figure 90, Figure 101 (B)). Il semble en effet que les conditions humides engendrent la formation de micro-solutions dans les pores, ce qui accroît la mobilité d'argent et favorise ainsi le phénomène de coalescence des espèces AgI.

A la lumière de cette discussion, une représentation schématique illustrant la formation d'iode d'argent dans les supercages ainsi que les phénomènes de coalescence à l'extérieur des pores de la zéolithe, est donnée en Figure 102.

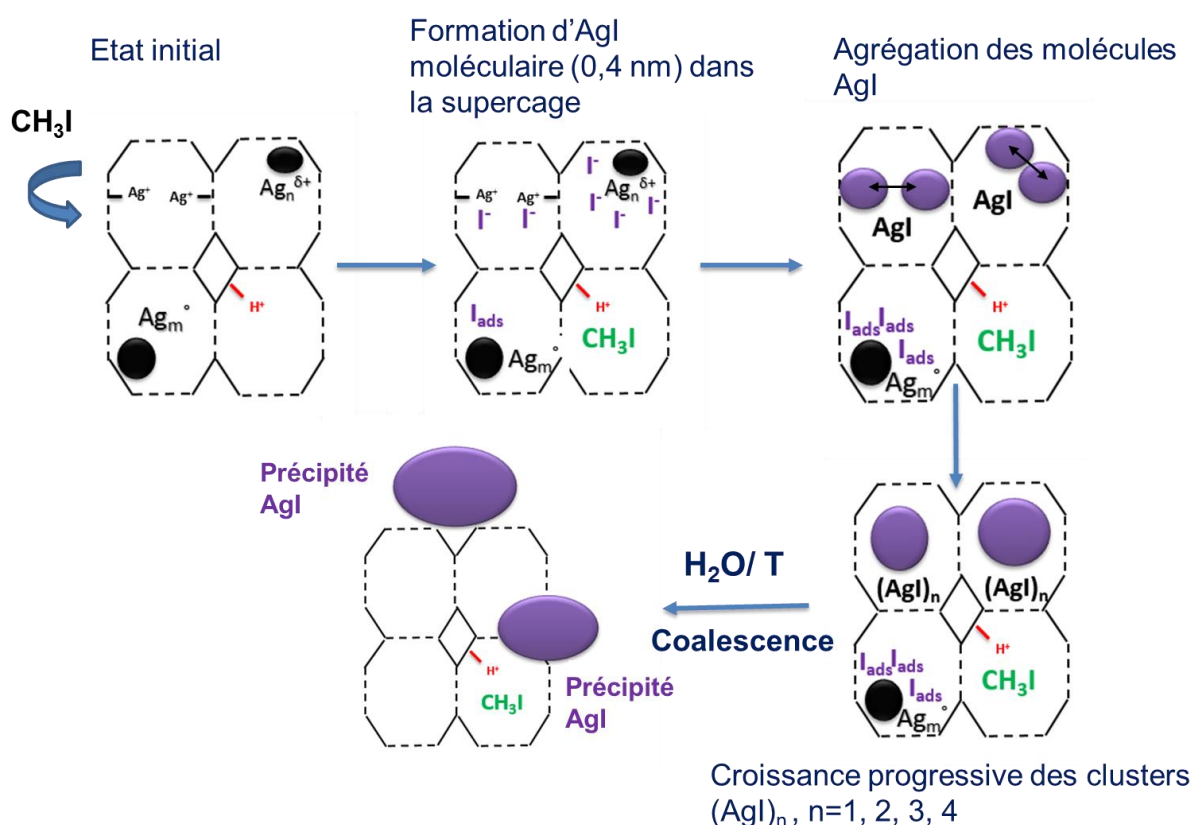


Figure 102 : Représentation schématique de la formation d'AgI dans les supercages de la zéolithe 23Ag/Y (2.5) durant l'exposition à CH₃I. Pour des raisons de clarté, la structure faujasite a été représentée par un réseau 2D composé des 4 supercages (représentée chacune par un octogone) et connectées entre elles par quatre fenêtres.

II.3 Extrapolation aux conditions représentatives d'un accident nucléaire grave

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que les performances de rétention des adsorbants peuvent être significativement impactées par les conditions opératoires (humidité relative, irradiation, température, présence de molécules pouvant se comporter comme inhibiteurs pour la rétention

d'iode...). Les effets de certains de ces paramètres seront étudiée dans cette partie pour une faujasite argentée de type Y (22.8Ag/Y (2.5)), dont les propriétés de rétention intéressantes dans des conditions classiques ont été mises en évidence précédemment (ainsi que l'étude du mécanisme de rétention). Le but est donc ici d'étudier son comportement de rétention dans des conditions cette fois plus représentatives d'un accident nucléaire grave.

II.3.1. Effet de la température

L'effet de la température d'adsorption (35, 100, 250 °C) sur les performances de piégeage de CH₃I (pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5)) a été étudié en termes de capacités d'adsorption (Q_{sat} , $Q_{\text{percée}}$) et d'irréversibilité de piégeage (%CH₃I physisorbé) (Tableau 37).

Les tests effectués indiquent une faible diminution des capacités d'adsorption à saturation de 250 à 193 mg/g quand la température est augmentée de 35 à 250°C. Une telle diminution semble justifiée par une contribution plus importante des phénomènes de physisorption ayant lieu préférentiellement aux faibles températures. En effet, environ 21% de CH₃I a été piégé d'une manière réversible à 35°C, alors que des fractions physisorbées (c'est-à-dire la fraction adsorbée réversiblement pouvant être déplacée par un flux de gaz inerte à la température d'adsorption) inférieures à 10% ont été obtenues à 100 et à 250°C. Cette tendance a été également observée dans la littérature lors des travaux de Choi et *al.* [239] montrant une diminution de la capacité d'adsorption de 180 à 130 mg/g pour la zéolithe Ag-X (10wt%) pour des températures allant de 100 à 400°C.

Température (°C)	Q_{sat} (mg/g)	$Q_{\text{percée}}$ (mg/g)	$t_{5\%}$ (min)	L_T/L	% de CH ₃ I physisorbé
35	250	100	19	0.79	21
100	226	81	14	0.78	8
250	193	43	8	0.90	8

Tableau 37 : Influence de la température sur les performances d'adsorption de CH₃I pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5).

D'autre part, l'effet de la température sur la formation de sous produits carbonés à été étudié. A 35°C, il n'y a pas formation de sous-produits oxygénés. A plus haute température (à partir de 100°C), du DME émis pendant la rétention de CH₃I, ce qui témoigne de processus de décomposition catalytique, lesquels semblent être favorisés à 250°C (émissions supérieures en

DME et décalées à des temps plus faibles, Cf. Figure 103). Cette transformation en DME, suivie d'autres sous-produits comme le propane et le méthane, semble perturber le profil de percée de CH₃I et raccourcir le temps de percée, ce qui est néfaste pour l'efficacité du filtre. Ces sous-produits carbonés avaient déjà observés aux températures intermédiaires pendant la TPD (cf. partie II.2.4.1) réalisés après la phase d'adsorption à 100°C.

En résumé, la zéolithe étudiée perd une partie de son efficacité de rétention aux températures intermédiaires (250°C). Cependant, cette valeur constitue la limite supérieure de températures couvrant le domaine accident grave. De plus, les performances de ce type de zéolithes argentées restent supérieures à celles des charbons actifs ou des MOF [292-294].

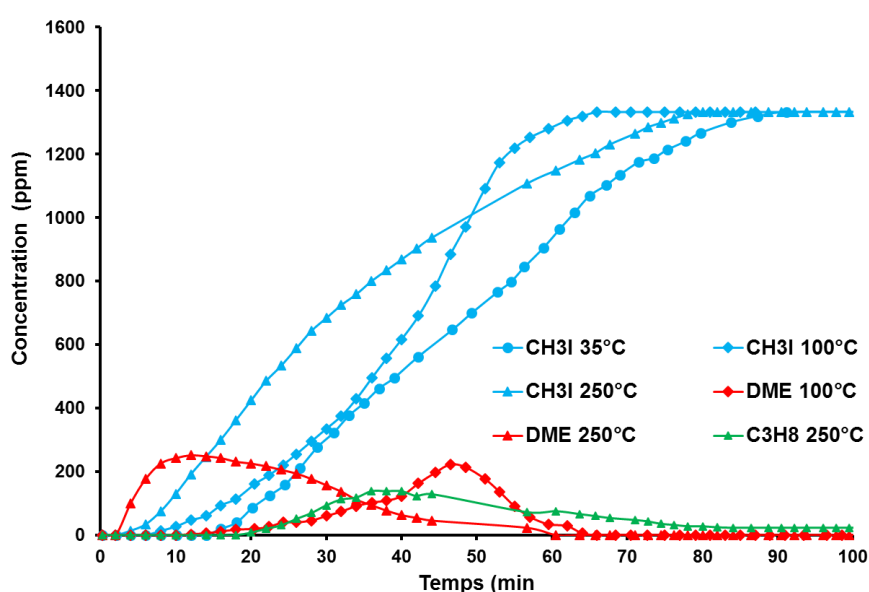


Figure 103 : Evolution des sous-produits carbonés au cours de l'adsorption de CH₃I à différentes températures (22.8Ag/Y (2.5)) : 35 °C (cercle), 100 °C (losange) et 250°C (triangle).

II.3.2. Détermination des facteurs de décontamination (DF)

Des tests ont été effectués à l'IRSN de Saclay afin de déterminer plus précisément les facteurs de décontamination pour la rétention de CH₃I. Les courbes de percée réalisées à St Avold ([CH₃I]₀=1333 ppm) avaient permis de garantir des DF > 97 (limite supérieure pouvant être mesurée). L'utilisation de concentrations plus réalistes ([CH₃I]₀=1.035 ppm) ajoutée à la grande sensibilité de la technique de chromatographie utilisée à Saclay (détecteur à capture électronique ECD, Limite de détection pour CH₃I = 10 ppt) permet en revanche de mesurer des

facteurs de décontamination de X jusqu'à 10⁵. Pour mémoire, le calcul du DF est donné par la relation :

$$DF = \frac{[CH_3I]_{amont}}{[CH_3I]_{aval}} \quad (28)$$

Avec : [CH₃I]_{amont} et [CH₃I]_{aval} les concentrations en iodométhane en amont et en aval du lit zéolithique.

Par opposition aux tests de percée effectués à Saint Avold, les tests ont été réalisés ici sur le banc BRIOCH à température ambiante et avec un prétraitement *ex-situ* (T=200°C pendant environ 4 heures). Les courbes de percée obtenues sont représentées en annexe IV.4 Il est important de signaler qu'une durée très importante est requise pour atteindre la saturation des filtres avec une concentration de l'ordre de 1 ppm en CH₃I. Ainsi, la plupart des tests ont été arrêtés à une percée de l'ordre de 1% (C/C₀ = 1%) sauf pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) (test arrêté à une percée d'environ 15% ; C/ C₀ = 15%).

Afin de comparer les performances de piégeage des différentes zéolithes testées, différents paramètres peuvent être utilisés :

- temps au bout duquel la limite de détection de l'instrument est atteinte : t_{L.D} correspondant à un DF maximal de 103500 ;
- temps de percée à 0.1% (t_{0.1%}) correspondant à un DF de 1000, et la quantité adsorbée correspondante (Q_{0.1%}) ;
- temps de percée à 1% (t_{1%}) correspondant à un DF de 100, et la capacité d'adsorption associée (Q_{1%}). Ce temps correspond au seuil de remplacement des pièges à iode vis-à-vis de CH₃I en France [295].

Ces différents paramètres sont répertoriés dans le Tableau 38. L'évolution des facteurs de décontamination en fonction du temps et de la quantité adsorbée est représentée en Figure 104.

Zéolithe	t _{L.D} (min)	t _{0.1%} (min)	Q _{0.1%} (mg/g)	t _{1%} (min)	Q _{1%} (mg/g)
7.3Ag/13X (1.2)	0	4151	37	5168	46
23.4Ag/13X (1.2)	7295	9982	88	12701	113
35Ag/13X _{comm} (1.2)	62	7932	65	N. D	N. D
22.8Ag/Y (2.5)	12405	15767	135	18222	156

Tableau 38 : Propriétés de filtration des différents adsorbants testés vis-à-vis de CH₃I ([CH₃I]₀ = 1035 ppb ; T=25°C, Débit air).

Pour la zéolithe parente 13X (1.2), un DF égal à 3 a été obtenu durant les cinq premières minutes (en utilisant une concentration de 5 ppm). Ceci montre que la zéolithe X sous forme sodium ne possède pas de propriétés de rétention satisfaisantes. De plus, cet effet est probablement aggravé ici par la présence d'humidité dans l'échantillon (non évacuée lors du prétraitement *ex-situ*). Dans la littérature, une diminution drastique des capacités d'adsorption de CH₃I de 335 à 12 mg/g a été reportée, en passant de la zéolithe 13X déshydratée à la zéolithe hydratée (18% en eau) pour une température de 25°C (Cf. Chapitre I, section II.2.6.3) [261].

Une amélioration des performances de piégeage est en revanche observée pour les zéolithes Ag/X après 1 ou 3 échanges avec AgNO₃ 0.01 M (7.3 et 23.4% d'Ag) avec des temps de percée à 0.1% ($t_{0.1\%}$) allant de 4151 à 9982 min (environ 3 et 7 jours). Cependant, une légère diminution des propriétés de filtration est observée pour la zéolithe commerciale présentant pourtant la teneur la plus forte en argent (35%) ($t_{0.1\%} = 7932$ min \approx 5 jours). Les évolutions du DF en fonction du temps sont reportées sur la Figure 104 (A). Parmi tous les adsorbants testés, les meilleures performances de filtration peuvent être mises en évidence pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5). En effet la Figure 104 (A) montre un facteur de décontamination au moins égal à 103500 (limite haute mesurée par le système) pendant une durée de 9 jours environ ($t_{LD} = 12405$ min, Tableau 38). Au-delà de cette période, la diminution rapide du DF indique la percée du filtre, ce qui montre l'absence de problèmes significatifs de diffusion. Une capacité d'adsorption à 10% (DF =10) de l'ordre de 189 mg/g est calculée, proche de celle mesurée à Saint Avold -209 mg/g). A teneurs égales en argent (23 %), la zéolithe 23.4Ag/13X (1.2) est un peu moins efficace. A cet égard, les données de caractérisation avaient montré une meilleure dispersion sous forme de cations isolés Ag⁺ pour la zéolithe de type Ag/Y ainsi qu'une plus faible teneur en sodium.

En résumé, il semble donc que pour la structure faujasite, la présence de nombreux sites argent près des fenêtres ou des supercages soit nécessaire pour promouvoir un piégeage stable (sous forme d'entités et précipités AgI), directement responsable des DF très élevés mesurés.

Dans les parties suivantes, nous nous focaliserons sur l'étude du comportement de la zéolithe la plus intéressante (22.8Ag/Y (2.5)) afin d'évaluer l'effet de certains inhibiteurs potentiellement présents dans les situations accidentelles sur les propriétés de rétention vis-à-vis de CH₃I.

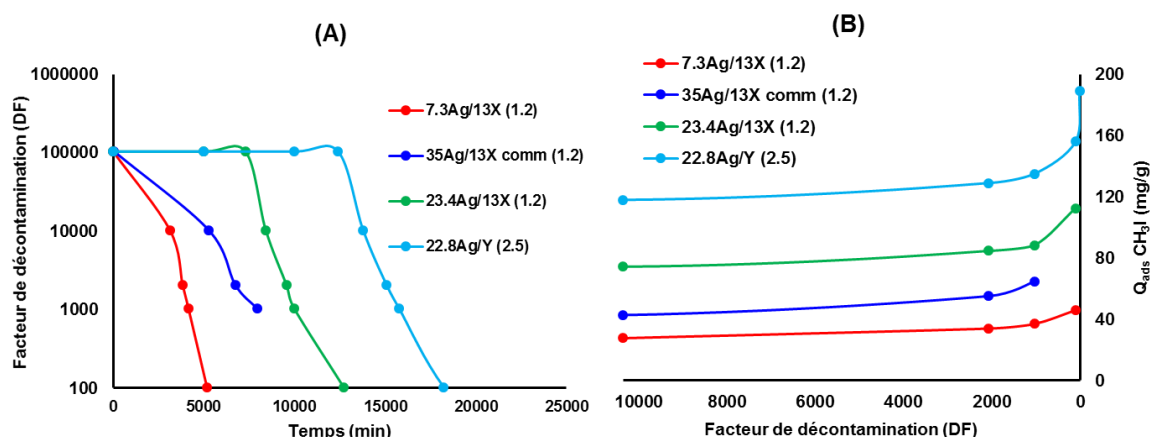


Figure 104 : (A) Evolution du facteur de décontamination de CH₃I (échelle logarithmique) en fonction du temps et (B) Evolution de la quantité adsorbée en iodométhane en fonction du facteur de décontamination pour les zéolithes 7.3Ag/13X (1.2), 23.4Ag/13X (1.2), 35Ag/13Xcomm (1.2) et 22.8Ag/Y (2.5). 22.8Ag/Y (2.5) ([CH₃I₀ = 1035 ppb, T = 25°C).

II.3.3. Effet des inhibiteurs

a) H₂O

L'influence de la vapeur d'eau sur la rétention de CH₃I par la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) a été évaluée expérimentalement lors de la présente étude en étudiant soit : (i) l'adsorption d'un mélange eau + CH₃I ([CH₃I]/[H₂O]=1/8, T=100°C), (ii) soit l'adsorption de CH₃I seul après avoir saturé la zéolithe Ag/Y avec de la vapeur d'eau (3% vol, 100°C). Il convient cependant de signaler que pour des raisons pratiques (Cf. Chapitre II, section IV.2.1), le taux d'humidité est bien plus faible que celui typique des conditions accidentelles (Cf. Tableau 39).

Les courbes de percée de CH₃I et l'évolution de H₂O sont présentées en Figure 105. Comme les sous-produits oxygénés (MeOH, DME) sont formés en grande quantité quand de l'eau est présente dans le système [260], leur évolution pendant la percée est également reportée.

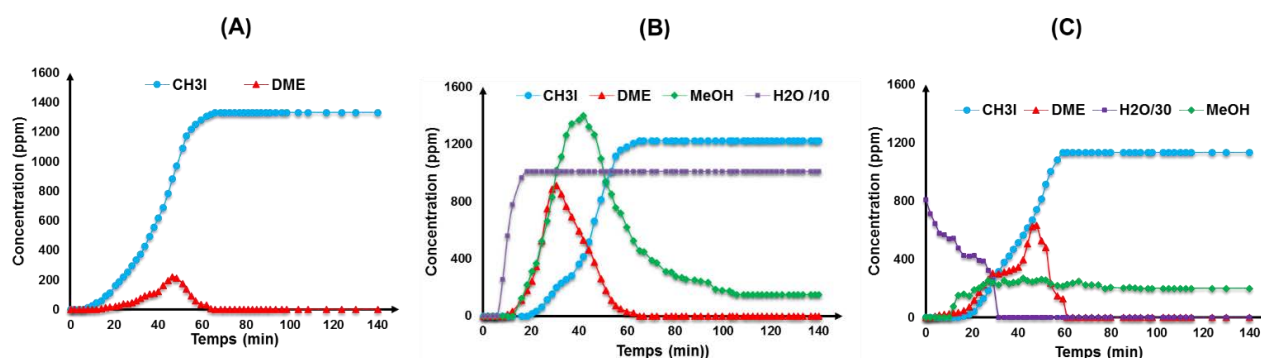


Figure 105 : Courbes de percée de CH₃I (T=100°C, [CH₃I₀=1333 ppm) et évolutions des sous-produits oxygénés : (A) 0% et (B) 1% d'eau dans le gaz porteur ; (C) après la saturation sous vapeur d'eau (T=100°C, 3%vol).

Pour le test sans eau (Cf. Figure 105 (A)), la formation de faibles quantités de DME ainsi que de traces de méthanol (non quantifiées) a été observée pour la zéolithe 22.8 Ag/Y (2.5) (cf. partie précédente sur l'effet de la température). La présence de ces produits oxygénés semble être liée à une présence d'humidité résiduelle, qui subsisterait au sein de ces matériaux hydrophiles (faible rapport Si/Al) après dégazage.

La courbe de percée de CH₃I en présence d'H₂O dans le gaz porteur (Cf. Figure 105 (B)) semble montrer une adsorption préférentielle de CH₃I sur les sites argent de la zéolithe au détriment de l'eau, avec un temps de percée de CH₃I de 18 min contre seulement 6 min pour H₂O. De plus, la présence de 1% de vapeur d'eau induit la formation de quantités importantes en méthanol et diméthyléther, en accord avec les données de la littérature [260,261]. Une percée simultanée de ces produits peut être observée. A saturation du matériau, du méthanol (environ 150 ppm) est présent en équilibre avec l'eau et le CH₃I. Cette transformation catalytique explique l'obtention d'une concentration légèrement inférieure à C₀ (1333 ppm) en iodométhane à la saturation (environ 1200 ppm).

Dans le cas de la zéolithe préalablement saturée en eau avant (Figure 105 (C)), une diminution progressive de la concentration en eau est observée, car la compétition d'adsorption à l'avantage de CH₃I provoque sa désorption. Une quantité catalytique de méthanol est également produite.

Quelle que soit l'expérience réalisée, la comparaison des courbes de percée de CH₃I (Figure 105) indique que l'aptitude de la zéolithe à retenir l'iode n'a quasiment pas été affectée par la vapeur d'eau. En effet, le Tableau 39 montre des performances similaires à la fois en termes de capacités à saturation et à percée. Dans la littérature, un effet plus important du degré d'hydratation a été reporté pour les zéolithes X [240] à basses températures. En effet, une diminution d'environ 56% de la capacité d'adsorption de CH₃I a été calculée pour la zéolithe Ag-X hydratée (%Ag=16%) à une température de 25 °C contre seulement 17% à 100 et 150°C. D'autre part, pour des zéolithes de type Ag⁰MOR ayant un rapport Si/Al de 10 (Cf. Chapitre I), il a été reporté par Jubin [296,297] que la présence d'une teneur modérée en eau ([H₂O] = 2 × 10⁻³ mol/l) serait indispensable afin d'avoir des capacités de piégeage élevées pour Ag⁰MOR. Dans notre cas et en dépit de changements significatifs dans la quantité de sous-produits oxygénés formés, on peut conclure que la vapeur d'eau dans les conditions étudiées influe peu sur les propriétés de rétention de CH₃I par la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5).

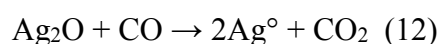
Inhibiteur potentiel	Rapport [CH ₃ I]/[inhibiteur]				
	(rapport en situation accidentelle)	t 5% (min)	Q percée (mg/g)	Q sat (mg/g)	L _T /L
Standard	CH ₃ I seul	21	90	209	0.68
H₂O	0.13 (< 25×10 ⁻⁸ [298])	25	110	220	0.61
	zéolithe saturée avant test	21	95	200	0.64
CO	4 (> 25×10 ⁻⁸ [298])	16	70	200	0.76
H₂	0.08 (5× 10 ⁻⁶ [298])	20	90	165	0.63
Cl₂	zéolithe exposée au Cl ₂ (0.1 [298])	< 0.17	< 1	4	N. D
HCl	zéolithe exposée à HCl (0.1 [298])	< 0.17	< 1	30	N. D

Tableau 39 : Récapitulatif des performances de piégeage de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) vis-à-vis de de CH₃I (T=100°C, [CH₃I]=1333 ppm en présence de différents inhibiteurs.

b) CO

L'effet du monoxyde de carbone a été évalué en étudiant l'adsorption de CH₃I (1333 ppm) en présence de ce gaz (333 ppm, [CH₃I]/[CO]=4) à 100°C. Lors cette étude, une quantité relativement faible en CO (par rapport à CH₃I) a été utilisée pour des raisons pratiques. Les courbes de percée obtenues pour CH₃I et CO sont présentées en Figure 106 ainsi que l'évolution du CO₂, principal sous-produit observé.

Durant les premiers stades de la rétention, CO₂ est le seul composé détecté. Sa présence est une indication directe de l'occurrence d'un processus d'oxydo-réduction selon l'équation suivante :



Une fois l'émission de CO₂ quasiment terminée, la percée du monoxyde de carbone est observée. Cette rétention de CO est expliquée par la formation de complexes carbonyles, notamment avec l'argent selon la réaction suivante :



Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par DRIFTS du CO adsorbé (Cf. Chapitre III, section I.1.1.4), lesquels avaient mis en évidence une adsorption à 35°C sur les sites argent en position d'échange.

La concentration de CO augmente ensuite jusqu'à atteindre une concentration légèrement supérieure à la concentration initiale (vers t = 15-20 min). Cette désorption du CO adsorbé est expliquée par des phénomènes compétitifs d'adsorption [331] en faveur des molécules de CH₃I (sa percée est observée simultanément à la désorption de CO).

L'exploitation des courbes de percée de CH₃I en présence et en absence de CO, indique une diminution négligeable de la capacité d'adsorption à saturation (de l'ordre de 4%) (Cf. Tableau 39).

En conclusion, un faible impact du CO est observé sur les performances d'adsorption de CH₃I par la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) dans les conditions testées. Néanmoins, d'autres conditions mériteraient d'être étudiées afin de mieux comprendre l'impact de la concentration de CO et de la température sur les propriétés de rétention.

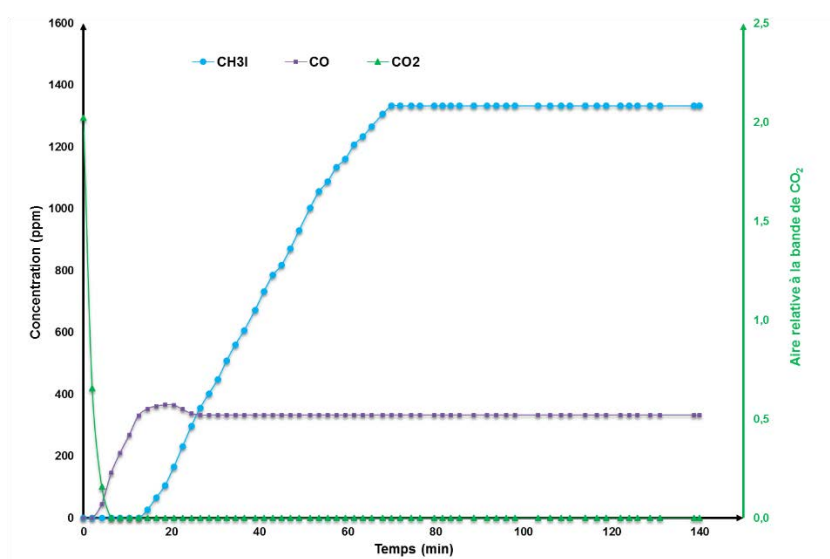


Figure 106 : Courbes de percée de CH₃I ainsi que l'évolution de CO et de CO₂ après adsorption de CH₃I à 100°C en présence de CO dans le gaz porteur ([CH₃I]/[CO]=4).

c) H₂

Ici, nous avons voulu tester l'influence de la présence de l'hydrogène dans le gaz porteur ([H₂]/[CH₃I] = 12,5) sur les propriétés d'adsorption de CH₃I (1333 ppm) à 100°C. Les résultats présentés en Figure 107 et Tableau 39 montrent un temps de percée équivalent à l'expérience avec CH₃I seul, mais une diminution de 21% de la capacité d'adsorption à saturation.

Un tel comportement pourrait être expliqué par une réduction partielle des espèces argent par l'hydrogène. En effet, nous avons mis en évidence dans le chapitre III (section I.1.1.4) la grande réductibilité des espèces Ag⁺ sous H₂ (5%/Ar), en utilisant cette zéolithe. Plus particulièrement, la formation de clusters chargés ($\lambda=238-285$ nm) et métalliques ($\lambda > 300$ nm) a été observée pour des températures entre 50 et 150°C. Il semblerait ainsi que la présence d'H₂ dans le gaz porteur ait pour effet de diminuer la quantité de sites d'argent sous forme Ag⁺, ce qui diminuerait en retour l'adsorption de CH₃I (Cf. section II.2.1). Une discussion sur l'effet de la spéciation sur la rétention a été effectuée dans une partie précédente dans le cas des zéolithes échangées et imprégnées.

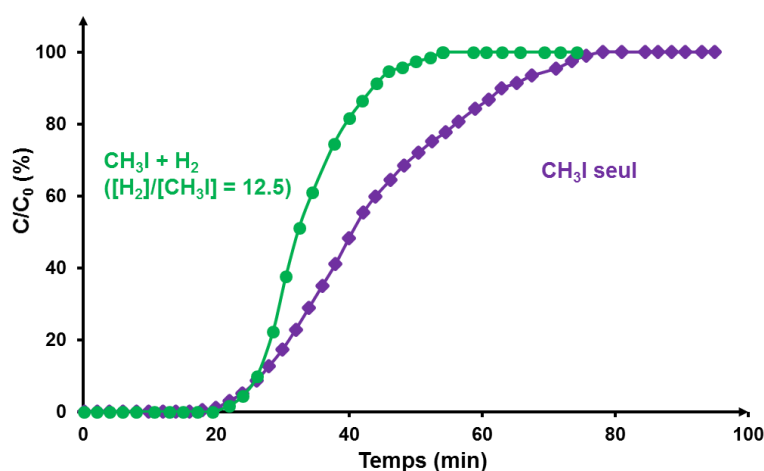


Figure 107 : Courbes de percée de CH₃I (1333 ppm/vol) obtenues à 100°C en présence d'H₂ ([H₂]/[CH₃I] = 12.5) dans le gaz porteur.

d) NO₂

Les propriétés de rétention de CH₃I en présence des NO_x ont été évaluées expérimentalement lors d'un test d'adsorption dynamique à 100°C en présence d'un mélange CH₃I + NO₂ ([CH₃I]/[NO₂]=2).

En raison du nombre de sous-produits générés et des mécanismes complexes associés, seule une description partielle des processus d'adsorption en présence de NO_x sera donnée ici. Le caractère oxydant très puissant de NO₂ entraîne en effet une oxydation partielle de CH₃I en I₂ en amont de la zéolithe [232]. Lors de cette étude, nous n'avons pas pu suivre l'évolution de tous les nombreux produits carbonés et azotés en fonction du temps à cause d'interférences spectrales (notamment pour NO₂) et de l'absence de spectres de référence pour certains composés (nitrite et nitrate de méthyle).

Néanmoins, les spectres infrarouges de la phase gazeuse enregistrés à différents temps pendant la percée sont donnés plus bas. L'évolution de quelques composés, dont la quantification était possible (NO, N₂O, CO et CH₃I) est présentée en Figure 108.

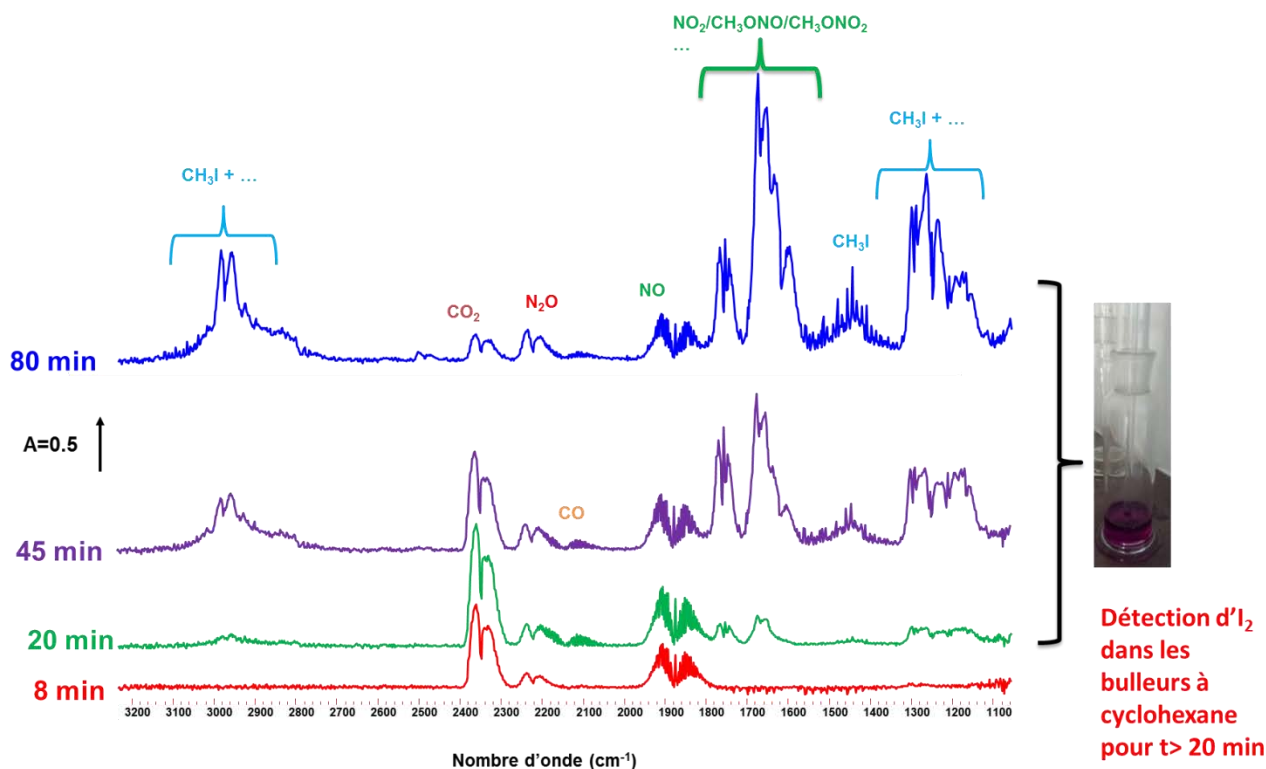


Figure 108 : Spectres FTIR en phase gaz enregistrés tout au long de l'adsorption de CH₃I (1333 ppm) en présence de NO₂ ([CH₃I]/[NO₂] = 2) à 100°C (22.8Ag/Y (2.5)).

Durant les premiers stades de l'adsorption, la formation de NO, N₂O et CO₂ est observée (Cf. Figure 108). Dans un deuxième temps, la formation de CO a lieu (à partir de t=20 min), et une détection d'I₂ dans les bulleurs à cyclohexane est observée. Le relargage d'I₂ en présence de NO_x a été également observée pour une zéolithe de type mordenite (Ag^oZ) et témoigne de réactions d'oxydation comme [299]:



Cette réaction globale est peu probable dans notre cas, en raison des importantes émissions de NO observées tout le long de l'expérience.

A partir de t = 20 min, l'apparition de CH₃I en phase gazeuse est accompagnée par la production d'un aldéhyde, de nitrite de méthyle CH₃ONO et de nitrate de méthyle CH₃NO₃.

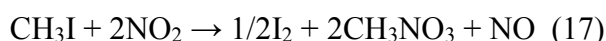
Lors de travaux précédents au laboratoire portant sur la SCR des NO_x par l'éthanol, nous avons pu montrer que les nitrites organiques pouvaient être produits à basse température en présence de NO₂ et d'un alcool, selon par exemple [300]:



Il est cependant difficile ici de savoir si le méthanol est nécessaire à sa formation ou si celle-ci a lieu à partir de CH₃I directement. Le nitrite de méthyle peut ensuite se décomposer spontanément à partir de 50°C pour former du formaldéhyde, du NO, du N₂O (observés dans les spectres IR) et redonner du méthanol selon l'équation suivante [300] :



La formation du nitrate de méthyle a été également observée dans les travaux de Sakurai *et al.* [301] portant sur les zéolithes de type 13X. Sa formation a été expliquée par la réaction suivante :



Par ailleurs, il a aussi été reporté [302] que l'oxydation de CH₃I peut avoir lieu en présence de HNO₃ pour donner lieu à la formation du nitrate de méthyle, ce qui semble plus réaliste (HNO₃ est un sous-produit issu de la production du nitrite) :



Lors de cette étude, nous avons pu mettre en évidence une diminution significative des performances de rétention de CH₃I en présence de NO₂ à cause du relargage d'I₂ pendant l'adsorption. Néanmoins, des études plus approfondies sont nécessaires afin de mieux cerner le mécanisme de piégeage de CH₃I en présence de NO₂.

e) Exposition aux composés chlorés

Protocole

Afin d'examiner la compétition d'adsorption entre CH₃I et des composés chlorés, nous avons choisi d'effectuer une exposition *ex situ* prolongée (24 heures) de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) en présence de vapeurs d'acide chlorhydrique ou de dichlore. L'exposition a été effectuée en conditions *ex situ* afin d'éviter l'endommagement des différents compartiments de notre montage, en particulier le système analytique utilisé (cellule gaz munie des fenêtres en CaF₂, Chapitre II, section IV.2.1)

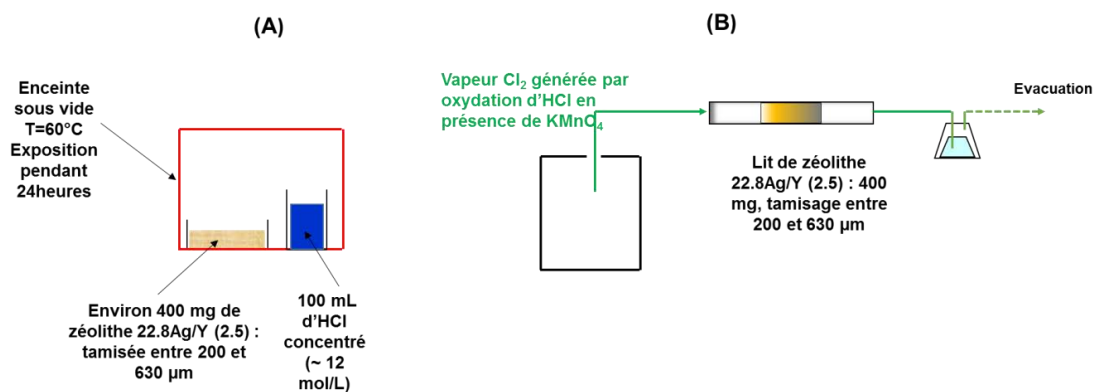
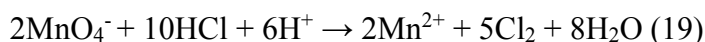


Figure 109 : Schéma des dispositifs expérimentaux utilisés lors des prétraitements *ex situ* de la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) sous HCl (A) e Cl₂ (B).

L'exposition à HCl a été réalisée par contact de la zéolithe (sous vide initialement) avec des vapeurs d'acide à une température de 60°C pendant 24 heures (Cf. Figure 109 (A)). D'autre part, la vapeur de Cl₂ a été générée suite à l'oxydation de l'acide chlorhydrique par KMnO₄ selon la réaction suivante :



Ensuite, la vapeur générée a été mise en contact avec le lit zéolithique pendant 24 heures (Cf. Figure 109 (B)).

Caractérisation après exposition aux composés chlorés. La caractérisation des adsorbants prétraités en présence de ces deux composés chlorés par DRX a montré dans les deux cas l'apparition de nouveaux pics caractéristiques d'une phase AgCl (Cf. Figure 110 (A)), formée par des mécanismes similaires à la formation d'AgI en présence d'iode. L'utilisation de l'équation de Debye et de Scherrer modifiée (voir chapitre II, section III.2.1) a permis de mesurer des tailles moyennes de cristallites d'AgCl de l'ordre de 54 et 57 nm pour les expériences avec HCl et Cl₂ respectivement. Comme pour la formation des phases précipitées AgI, cette taille étant largement supérieure à la taille des pores de la zéolithe Y, ceci montre l'existence d'un phénomène rapide de coalescence des entités AgCl et une migration des pores vers la surface externe.

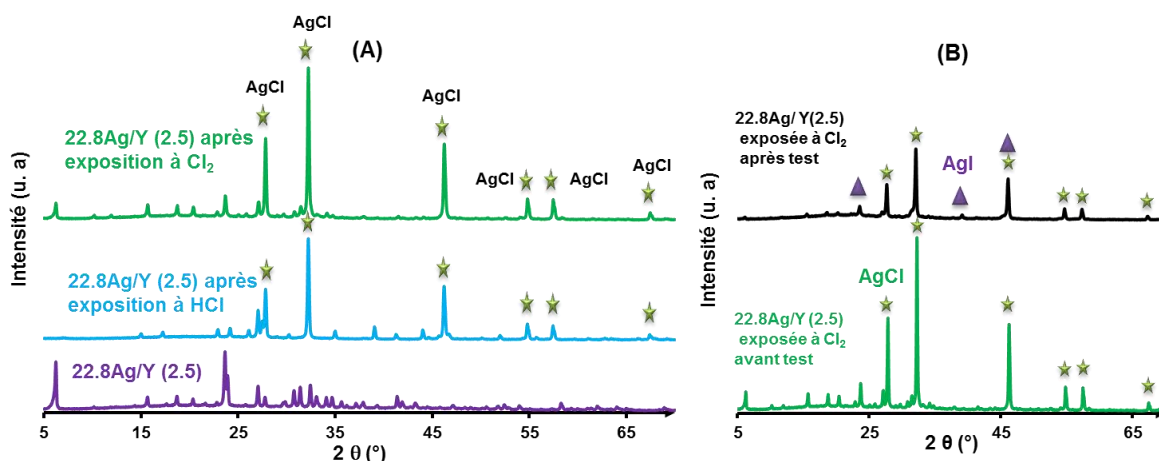
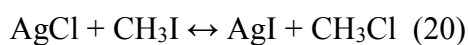


Figure 110 : (A) Diffractogrammes DRX des zéolithes 22.8Ag/Y (2.5) avant et après prétraitement par les composés chlorés (HCl, Cl₂) ; (B) Caractérisation DRX après le test d'adsorption pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) saturée avec du Cl₂. Les pics caractéristiques d'AgCl sont représentés par des étoiles, alors que ceux spécifiques à AgI sont représentés par des triangles.

De plus, les diffractogrammes (A) semblent indiquer un endommagement de la structure de la zéolithe lors de l'exposition à HCl, en raison probablement de son caractère d'acide fort.

Performances d'adsorption. Après avoir mis en évidence l'empoisonnement des sites d'argent, ces deux adsorbants ont été par la suite testés pour la rétention de CH₃I (1333 ppm) à 100°C. Les résultats ont montré dans les deux cas un effondrement de la capacité d'adsorption à saturation (-98% pour HCl et -86% pour Cl₂, Cf. Tableau 39 et Figure 111) en comparant par rapport la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) non empoisonnée. L'altération des performances d'adsorption encore plus significative dans le cas d'HCl peut être probablement attribuée à un endommagement plus prononcé de la structure en la présence de ce dernier (Cf. Figure 110 (A)).

Par ailleurs, la caractérisation par DRX de la zéolithe exposée à Cl₂ après le test d'adsorption (Cf. Figure 110 (B)), a montré la diminution de l'intensité des pics caractéristiques de la phase AgCl et la formation de nouveaux pics attribués à AgI. A cet égard, il convient de rappeler que la formation d'AgCl ($\Delta G^\circ_f = -109.7$ kJ/mol à 298K) est pourtant plus favorisée d'un point de vue thermodynamique que celle d'AgI ($\Delta G^\circ_f = -66.3$ kJ/mol à 298 K). Ces résultats montrent qu'un équilibre pourrait exister entre les deux formes en présence d'une quantité importante de CH₃I :



Il se pourrait que le confinement offert par la zéolithe étudiée, ainsi que les conditions opératoires utilisées (T, phase gaz, excès de CH₃I...) favorisent l'occurrence de cet équilibre.

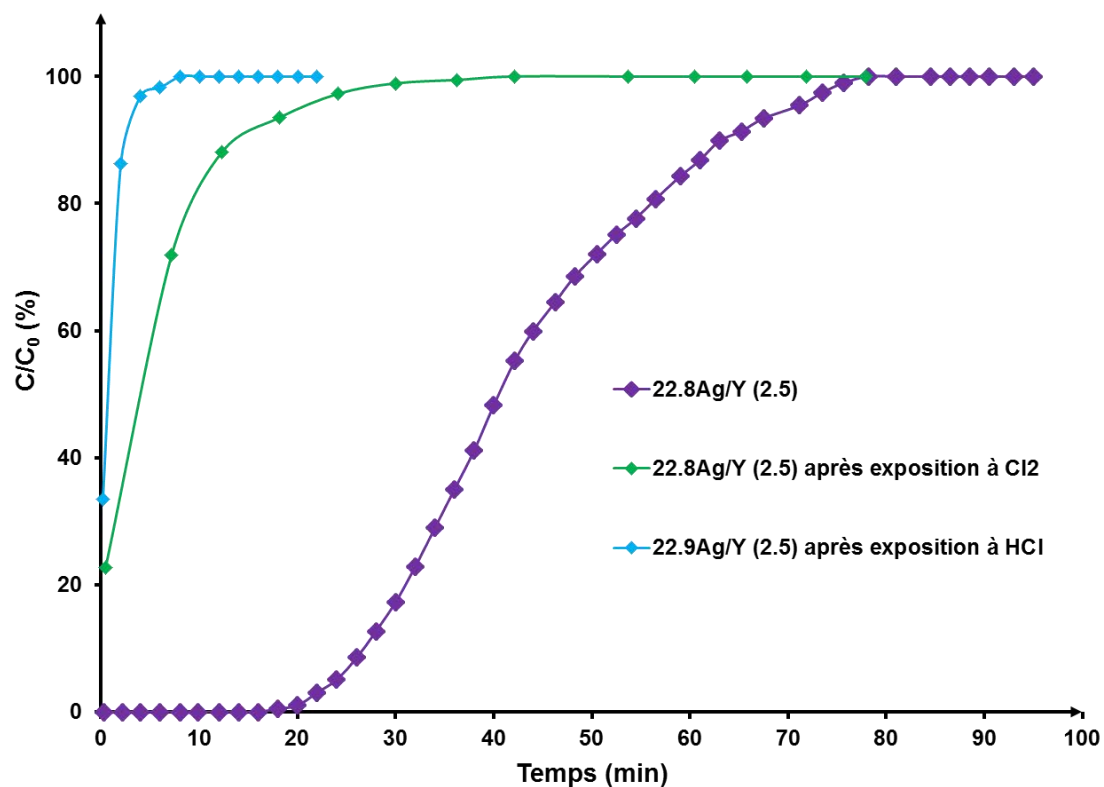


Figure 111 : Courbes de percée de CH_3I ($[CH_3I] = 1333$ ppm, $T = 100^\circ C$) pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) avant et suite à l'exposition aux composés chlorés (HCl, Cl₂).

Comme attendu, ces expériences montrent cependant que les composés chlorés constituent des inhibiteurs sérieux pour le piégeage de CH_3I par les zéolithes à l'argent. Néanmoins, il convient de souligner que les conditions utilisées lors de la présente étude étaient extrêmes et ne sont probablement pas représentatives des conditions réelles. Nous avons vu dans le chapitre I que ces aspects ont fait l'objet de quelques travaux dans la littérature. En particulier, Ackley and Combs [303] ont trouvé que la présence de Cl₂ réduisait les performances des zéolithes AgX en termes de DF pour I₂. A cet égard, un dimensionnement adéquat du lit contenant la zéolithe à l'argent (par utilisation d'un excès d'argent par rapport à la quantité attendue dans les conditions accidentelles en composés chlorés) semble être indispensable afin de prendre en compte la présence des composés chlorés dans le milieu.

Ainsi, une résistance médiocre a été montrée pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) vis-à-vis des composés chlorés, en raison de l'altération de la structure et de l'empoisonnement des sites argent sous forme AgCl.

II.4 Rétention de CH₃I par les MOFs

II.4.1. Comparaison des performances d'adsorption

Différentes formulations de MOFs ont été élaborées et caractérisées à L'UCCS de Lille (Christophe Volkringer, Thierry Loiseau). Les diffractogrammes de DRX et les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ à 77 K sont présentées en annexe IV.5 Le Tableau 40 résume les principales caractéristiques chimiques, structurales et texturales des MOFs utilisés pour l'adsorption de CH₃I. Une température d'adsorption de 35°C a été choisie pour cette étude car, comme nous le verrons ensuite, la plupart des interactions de CH₃I avec les MOF sont de type physisorption, et sont donc défavorisées par l'augmentation de la température.

Avant adsorption, un prétraitement *in situ* a été effectué selon un programme adapté à la nature de l'adsorbant afin d'éliminer la majorité d'eau et des résidus organiques. Les conditions utilisées ont déjà été reportées dans le chapitre II (section II.2). Les courbes de percée obtenues en conditions dynamiques (T=35°C, [CH₃I]₀=1333 ppm, masse = 200 mg, débit total argon = 150 mL/min) sont représentées en Figure 112. Les propriétés de rétention de CH₃I en termes de capacités d'adsorption (Q_{percée}, Q_{sat}) et de l'étendue de la zone de transfert de masse (L_T/L) sont résumées dans le Tableau 41. Le pourcentage de CH₃I physisorbé (évacué par dégazage sous argon à 35°C) a été également calculé selon la méthodologie décrite dans le chapitre II (section IV.2.2).

MOF	Cation	Ligand	S _{BET} (m ² /g)*	V micro (cm ³ /g)*	Ouverture des pores (Å)	Diamètres des cavités (Å)
ZIF-8 (Zn)	Zn ²⁺	2-méthylimidazolate	1326	0.54	3.4	11.6
MIL-53 (Al)	Al ³⁺	Téréphtalate : acide 1,4 benzène dicarboxylique	1254	0.5	8	N. D
MIL-100 (Al)	Al ³⁺	BTC : acide 1,3,5 benzène tricarboxylique	1810	0.37	5.4 × 8.8	25 et 29
MIL-120 (Al)	Al ³⁺	Acide pyromellitique (acide 1,2,4,5 benzène tétracarboxylique)	145	0.04	5.4 × 4.7	N. D
CAU-1 (Al)	Al ³⁺	H ₂ N-H ₂ BDC : 2- amino-acide 1,4 benzène dicarboxylique	N. D	N. D	N. D	5 et 10
HKUST-1 (Cu)	Cu ²⁺	BTC	1164	0.43	6.9 × 4.1	13 et 6.9
UiO-66 (Zr)	Zr ⁴⁺	Téréphtalate	1214	0.44	6	8 et 11

* les surfaces spécifiques et les volumes microporeux ont été déterminés par porosimétrie de N₂ à 77 K à l'UCCS.

Tableau 40 : Propriétés structurales et chimiques des formulations de MOF testés dans le cadre de la collaboration avec l'UCCS.

En ce qui concerne les capacités d'adsorption à saturation, les MOFs peuvent être classés en deux catégories. D'une part, une saturation très rapide (<20 min) est observée pour les adsorbants de type ZIF-8, UiO-66, CAU-1 and MIL-100, correspondant à de faibles capacités d'adsorption à saturation (<50 mg/g). Les performances de piégeage médiocres développées par l'adsorbant de type ZIF-8 ($Q_{\text{sat}} = 7$ mg/g) sont attribuées à une ouverture de pore très étroite (3.4 Å), qui est inférieure au diamètre cinétique de CH₃I (6 Å [232]). En dépit d'une ouverture de pore suffisamment large (5.4 × 8.8 Å), le matériau MIL-100 (Al) affiche encore une capacité à saturation très faible de l'ordre de 13 mg/g. Il semblerait ainsi que la taille des cavités de ce matériau ne permet pas l'immobilisation des molécules de CH₃I en raison d'un diamètre de cages très supérieur (entre 25 et 29 Å) à la taille de la molécule.

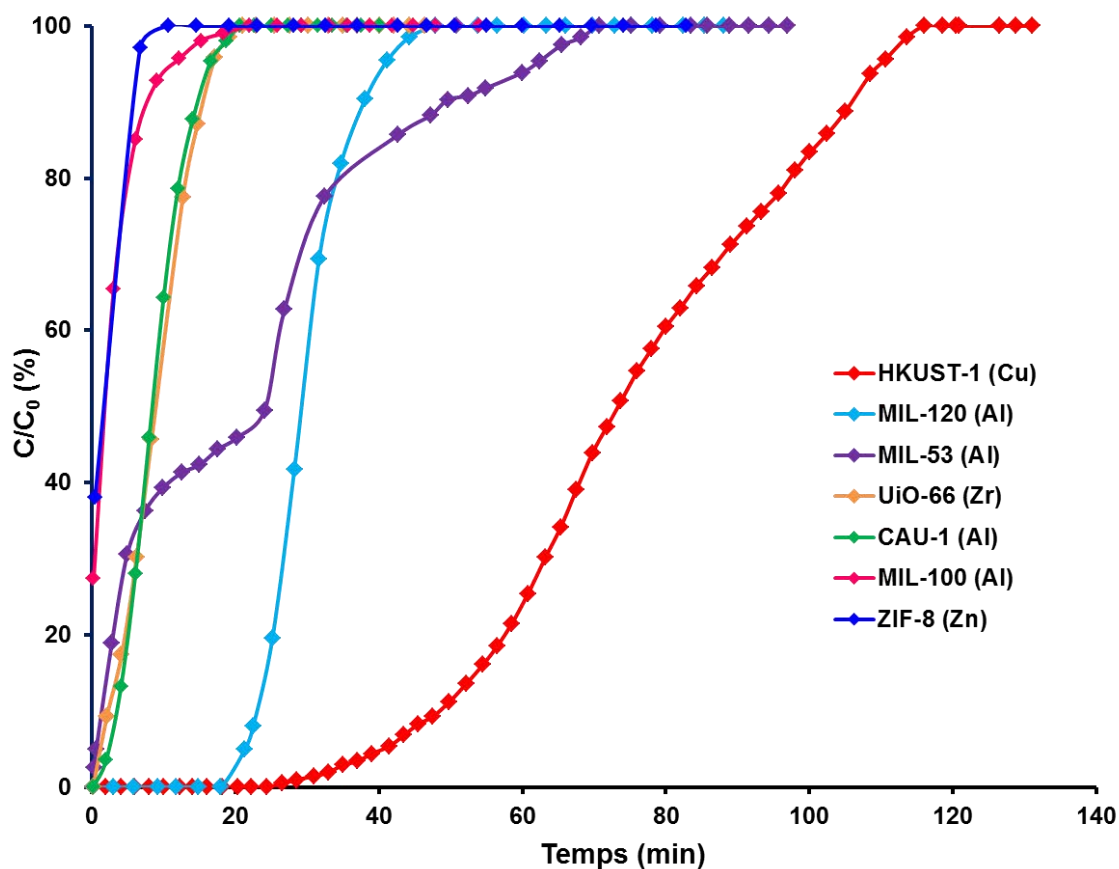


Figure 112 : Courbes de percée de CH_3I obtenues à 35°C pour les différents MOFs testés ($[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 1333$ ppm, débit = 150 mL/min, masse = 200 mg).

D'autre part, des capacités à saturation bien plus élevées (> 120 mg/g) ont été mesurées pour les MOFs de type MIL-53, MIL-120 et HKUST-1. Parmi tous les adsorbants testés, le HKUST-1 présente la quantité adsorbée de CH_3I à saturation la plus élevée avec une valeur Q_{sat} de l'ordre de 425 mg/g. Cette valeur est également bien supérieure à celle déterminée pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) à la même température (35°C, $Q_{\text{sat}}=250$ mg/g). Le comportement d'adsorption d'HKUST-1 peut être expliqué à la fois par la présence des cations de type Cu^{2+} , et surtout par une taille de pore (6.9 Å) du même ordre de grandeur que CH_3I , ce qui favorise le confinement de ces molécules. Néanmoins, l'absence de sites d'adsorption forts favorise plutôt des interactions de type physisorption, comme en témoigne très clairement le pourcentage élevé de CH_3I adsorbé réversiblement (de l'ordre de 95% contre 21% seulement pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) à la même température (Cf. Tableau 37).

Echantillon	Q _{sat} (mg/g)	Q _{percée} (mg/g)	t 5% (min)	L _T /L	% CH ₃ I physisorbé
ZIF-8 (Zn)	7	< 5	<0.5	>0.96	N. D
MIL-53 (Al)	127	< 5	0.5	0.99	100
MIL-100 (Al)	13	< 5	<0.3	> 0.99	/
MIL-120 (Al)	164	116	21	0.56	40
UiO-66 (Zr)	50	14	2	0.90	100
CAU-1 (Al)	50	14	3	0.85	100
HKUST-1 (Cu)	425	227	41	0.65	95

Tableau 41 : Récapitulatif des propriétés de rétention de CH₃I à 35°C pour les MOFs utilisés.

Cette adsorption réversible constitue un inconvénient majeur de cette formulation par rapport au contexte accident grave. La même tendance est observée quasiment pour toutes les autres formulations, avec une part très importante de physisorption (Cf. Tableau 41). Seul le MIL-120 présente une meilleure stabilité thermique de piégeage avec seulement 40% de CH₃I adsorbé sous forme réversible. Ceci montre la présence d'interactions plus fortes entre l'iodométhane et cet adsorbant.

En ce qui concerne les capacités à percée, les meilleures performances ont été observées pour MIL-120 et HKUST-1 avec des Q_{percée} égales à 116 et à 227 mg/g respectivement (Cf. Tableau 41). En dépit de ses bonnes performances en termes de capacités à saturation (127 mg/g), une percée quasi-immédiate (≈30 sec) en présence de MIL-53 est observée, ce qui n'est pas acceptable pour un filtre.

En conclusion, les meilleures performances de filtration des MOF ayant pu être testés sont obtenues pour le MIL-120 (Al) en raison de capacités (à percée et à saturation) correctes et d'une stabilité de piégeage supérieure (quoique très inférieure à celle des zéolithes).

II.4.2. Comportement du MIL-53 (Al) : phénomènes de respiration

Les MIL-53 présentent la particularité d'avoir des ouvertures de pores dont la taille change réversiblement au cours de l'adsorption [304]. Ceci phénomène appelé « respiration » est

souvent rencontré lors de l'interaction avec l'eau lors de différents cycles d'hydratation/déshydratation [305]. Lors de l'activation thermique (déshydratation), le MIL-53 (Al) subit en effet une transition de phase d'une forme initialement fermée « *Narrow Pore (NP)* » à une structure plutôt ouverte « *Large Pore (LP)* », comme c'est illustré en Figure 113. Cette flexibilité structurale permet ainsi d'expliquer la forme particulière obtenue pour la courbe de percée de CH₃I en présence de MIL-53 (Al) (Cf. Figure 112).

Après traitement thermique, le MIL-53(Al) a une structure plutôt ouverte. Lors de l'adsorption de CH₃I, une percée rapide a lieu durant les 10 premières minutes, suivie d'un ralentissement entre 10 et 20 min. Ceci correspond à une forme plutôt fermée (NP) adoptée par les pores lors de l'interaction avec les molécules de l'iodométhane lors des premiers stades de l'adsorption. Ensuite, une percée plus rapide est observée entre 20 et 30 min jusqu'à atteindre la saturation complète du matériau au bout d'environ une heure. Cette transition est caractéristique du passage NP => LP. Ce comportement est proche de celui reporté pour le MIL-53 (Cr) lors de l'adsorption d'H₂S [306]. Le matériau présent initialement sous la forme LP, se transforme en une structure fermée NP pour de faibles pressions en H₂S. Ensuite, une deuxième transition structurale s'est produite de la forme fermée à la forme LP pour des pressions plus élevées [306].

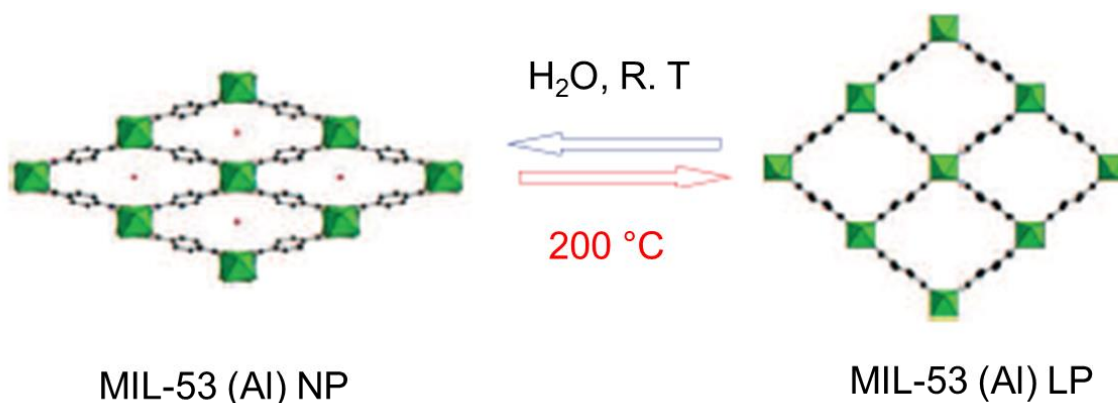


Figure 113 : Transition de phase LP/NP lors des cycles hydratation/déshydratation subis par le MIL-53 (Al) [305].

Dans la partie suivante, une attention particulière sera accordée à l'étude du mécanisme d'adsorption/désorption de CH₃I par le MIL-120 (Al) vu ses meilleures performances de piégeage. De plus, nous nous focaliserons aussi sur le comportement du MIL-53 (Al) afin d'essayer de suivre par DRIFTS ses transitions de phase (LP/NP).

II.4.3. Etude DRIFTS de l'adsorption de CH₃I par les MOFs

a) Comparaison des spectres IR des matériaux de départ

Les spectres IR des MOFs obtenus en mode ATR sont présentés en Figure 114. Le MIL-53 (Al) sous forme NP (hydratée) se caractérise par deux bandes d'élongation O-H : une première bande large située vers 3500 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de la molécule d'eau physisorbée [307]. La deuxième bande (vers 3700 cm⁻¹) est caractéristique du mode d'élongation des groupements Al-OH de la structure [307]. L'interprétation fine des différentes vibrations de réseau est reportée dans la référence [308]. Plus particulièrement, les bandes plus intenses situées vers 1500 et 1650 cm⁻¹ sont attribuées aux élongations C-C et C-O du ligand téréphtalate (Cf. Tableau 40). De plus, il a été reporté [306,308] que les bandes vers 1020 cm⁻¹ correspondant à l'élongation C-H, peuvent être utilisées pour suivre la fermeture et l'ouverture de la structure. En effet, un changement d'intensité relative des bandes à 1017 et 1021 cm⁻¹ a été observé lors de la transition de phase subie par le MIL-53 (Cr) en présence d'H₂S [306].

Le spectre IR du MIL-120 (Al) n'a pas été étudié à notre connaissance dans la littérature.

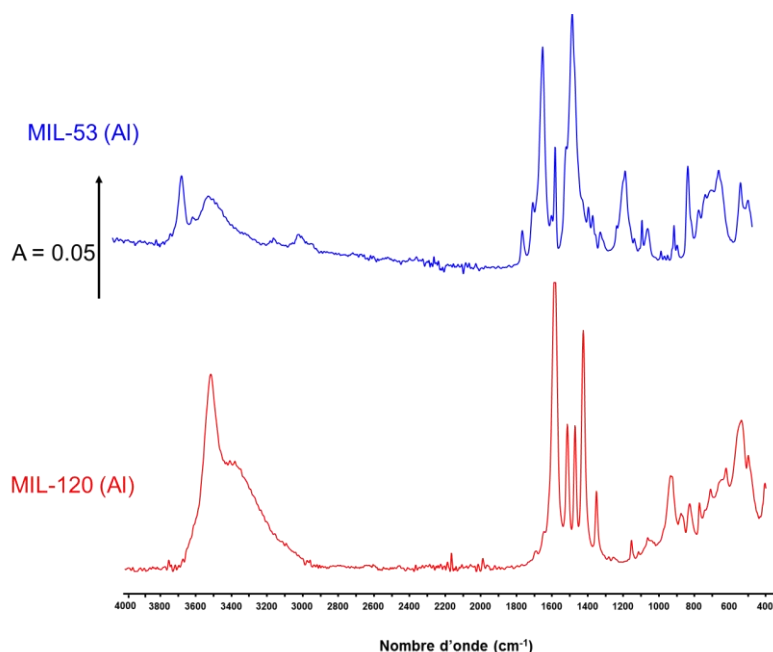


Figure 114 : Spectres ATR/IR des matériaux MIL-53 (Al) (configuration NP) et MIL-120 (Al).

a) DRIFTS *in situ* de l'adsorption/désorption de CH₃I

L'objectif de cette étude est d'étudier *in situ* l'évolution des espèces CH₃I adsorbées par les matériaux MIL-120 et MIL-53 à 35°C pour une concentration de CH₃I de l'ordre de 667 ppm. Les matériaux sont prétraités initialement *in situ* sous flux d'argon (palier de 2 heures à 200°C

pour le MIL-53 (Al) et à 150°C pour le MIL-120 (Al). Une fois que la saturation du matériau est atteinte (T=35°C), un dégazage a été effectué sous argon à la même température afin d'éliminer les espèces faiblement liées à la surface. Ensuite, une désorption en température programmée (TPD) a été réalisée dans le cas du MIL-120 (Al) pour des températures entre 35 et 150°C (rampe de 10°C/min, Cf. Chapitre II, section III.5.2).

Il est néanmoins important de signaler que les spectres DRIFTS de différence obtenus lors de l'adsorption de CH₃I, sont fortement affectés dans la région des fréquences inférieures à 1200 cm⁻¹ par certains phénomènes optiques indésirables, rendant impossible l'étude des phénomènes de respiration. Par la suite, les spectres seront présentés uniquement dans les zones correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles OH (3700-3500 cm⁻¹) et des groupements CH_x (3000-2800 cm⁻¹).

Les spectres DRIFTS de différence correspondant à l'interaction entre le MIL-53 et CH₃I sont présentés en Figure 115. L'interaction de CH₃I avec les groupements hydroxyles est visible par la formation progressive de bandes négatives à 3708 cm⁻¹ accompagnées par l'apparition de nouvelles bandes larges situées vers 3680 et 3627 cm⁻¹ (Cf. Figure 115 (B)). Ces observations correspondent à la formation de liaisons hydrogène entre CH₃I et certains sites Al-OH. En parallèle, l'apparition de nouvelles bandes centrées à 2958 et à 1244 cm⁻¹ (Cf. Figure 115 (A)) correspondant aux modes d'élongation et de déformation du groupe CH₃ indique l'adsorption de CH₃I sur ce matériau. Ces fréquences sont proches de celles de CH₃I sous forme gaz et liquide, ce qui est cohérent avec une interaction de type physisorption. L'évolution semi-quantitative de l'aire de ces bandes au cours du temps est présentée en Figure 116 (A).

Une fois la saturation atteinte, les spectres IR enregistrés lors du dégazage effectué à 35°C sous argon témoignent de la disparition immédiate et quasi-complète de ces composantes (Cf. Figure 115). Ceci est en accord avec les études en phase gazeuse montrant que la quasi-totalité de l'iodométhane piégée par le MIL-53 était sous forme physisorbée.

En revanche, l'adsorption de CH₃I sur le MIL-120 (Al) conduit au développement de bandes CH₃ (2956 et 1248 cm⁻¹) de plus fortes intensités (Cf. Figure 117 (A)). Parallèlement, la formation progressive des bandes négatives à 3690 cm⁻¹ témoigne de l'interaction de CH₃I avec les groupements hydroxyles. Ceci est également accompagné par l'apparition de nouvelles bandes positives situées à 3670 et 3609 cm⁻¹. L'évolution de bandes relatives aux modes de vibration des groupements CH₃ et OH est également présentée en Figure 116 (B).

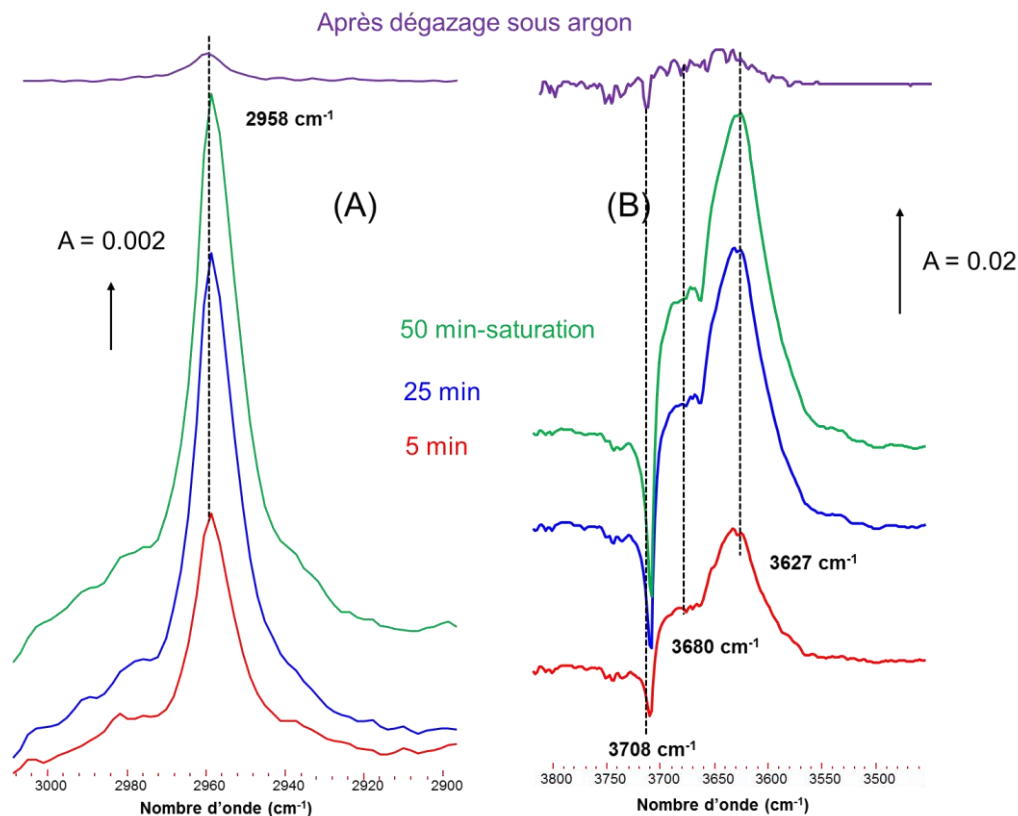


Figure 115 : Spectres de différence DRIFTS correspondant à l'interaction de CH_3I (667 ppm/Ar) à 35°C avec le MIL-53 (Al) : (A) zone d'élongation des groupements CH_x , (B) région des hydroxyles.

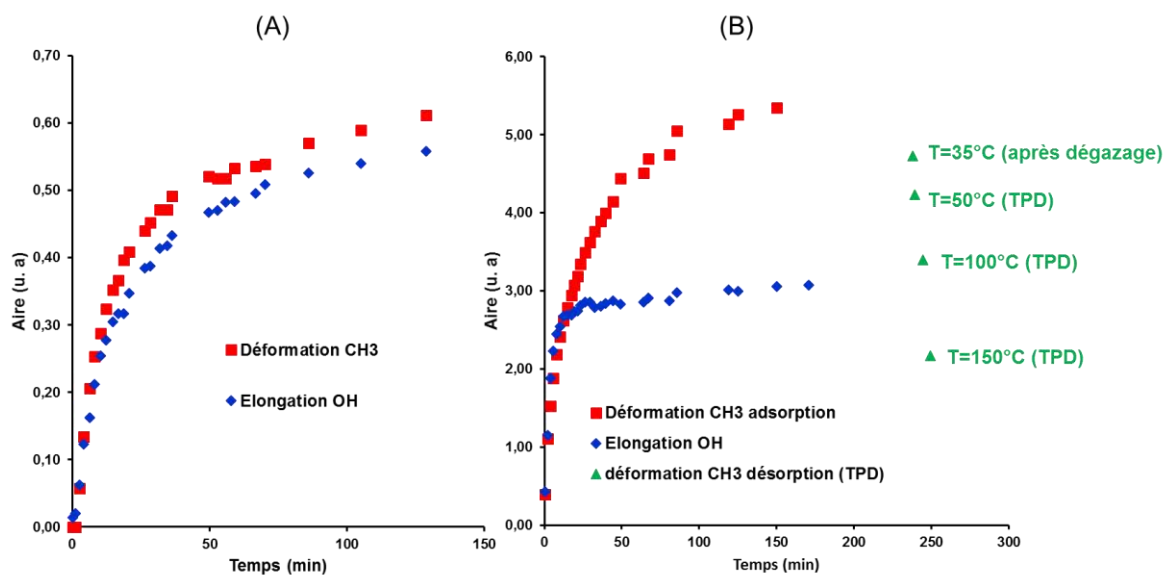


Figure 116 : Evolution des aires des bandes de déformation de CH_3 et d'élongation des groupements OH (valeur absolue) en fonction du temps : (A) MIL-53 (Al), (B) MIL-120 (Al).

Par opposition au MIL-53, les bandes relatives à CH₃I adsorbé sur le MIL-120 sont toujours visibles après le dégazage effectué sous argon à 35°C et ne diminuent significativement qu'à partir de 150°C. Ceci confirme les données précédentes indiquant l'existence d'une fraction de CH₃I (60% d'après le Tableau 41) retenue plus fortement. Les plus fortes interactions entre CH₃I et cet adsorbant demeurent cependant non expliquées pour l'instant.

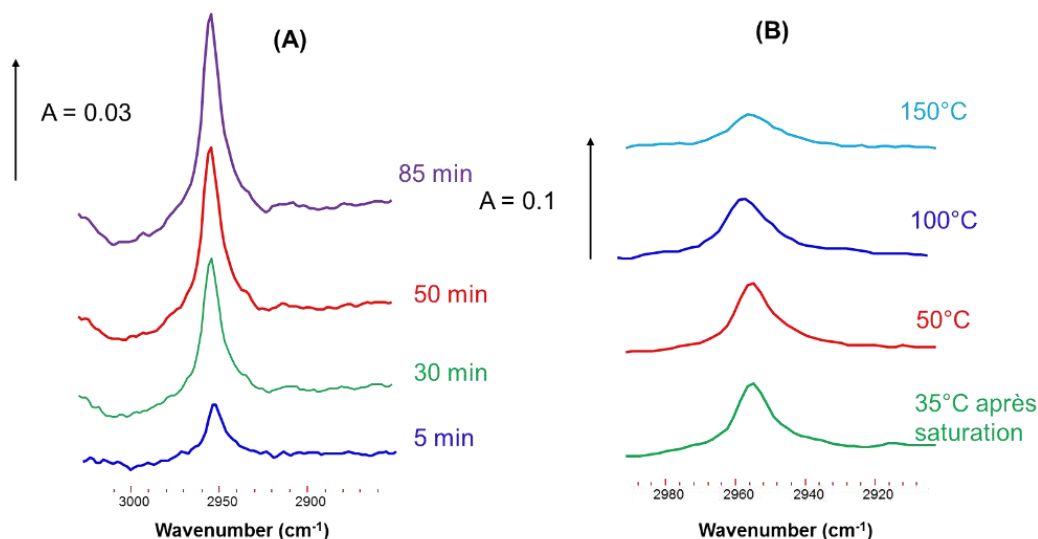


Figure 117 : (A) Evolution des bandes d'élongation de CH₃ lors de l'adsorption de CH₃I à 35°C en utilisant le MIL-120 (Al). (B) Spectres DRIFTS de différence lors de la TPD effectuée sur le MIL-120 (Al) saturé avec CH₃I à 35°C : zone d'élongation CH_x.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence la présence de différentes interactions entre CH₃I et les groupements OH caractérisant les MOFs utilisés. De plus, la présence d'une fraction retenue plus fortement dans le cas du MIL-120 (Al) a été montrée expérimentalement. Cependant, l'usage d'un tel matériau ne peut pas être envisagé dans des conditions représentatives d'un accident grave, à cause de sa faible stabilité thermique (T < 200°C).

Conclusions

L'essentiel de ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés de différents adsorbants (notamment les zéolithes, mais aussi les MOF) pour la rétention de CH₃I en phase gazeuse à l'aide d'une méthodologie originale combinant les courbes de percée à 100°C et des tests de stabilité thermique des espèces piégées. Des tentatives de corrélations entre les propriétés chimiques (rapport Si/Al, pourcentage et spéciation d'argent) et structurales (topologie, taille et connectivité des pores) d'une part, et les propriétés de filtration de ces espèces iodées (capacités d'adsorption à percée et saturation, propriétés diffusionnelles, quantités stockées sous forme d'AgI stable) d'autre part, ont été effectuées.

En raison de l'affinité particulière de l'argent pour l'iode, seules les zéolithes argentées présentent des caractéristiques de piégeage réellement intéressantes. Le paramètre le plus influent sur les capacités d'adsorption à saturation des zéolithes est la teneur en argent, notamment sous forme dispersée (cations Ag⁺ en positions d'échange, petits clusters). A cet égard, les propriétés intrinsèques à chaque structure jouent un rôle secondaire. La situation est différente en revanche en ce qui concerne la stabilité de piégeage. Les résultats montrent que l'aptitude à former des entités d'AgI très stables thermiquement est favorisée pour les zéolithes à moyen et larges pores (faujasites, mais également MFI et mordenite) par opposition aux zéolithes présentant des pores plus petits (ferrierite). Dans les conditions standard, nous avons montré que les zéolithes Ag/Y présentaient parmi tous les adsorbants testés les meilleures performances de rétention de CH₃I à la fois en termes de capacités d'adsorption (> 200 mg/g) et en terme d'irréversibilité de piégeage (> 75% d'AgI). Afin d'extrapoler le comportement de ces zéolithes aux situations accidentelles, ces tests ont été également complétés par des mesures des facteurs de décontamination dans le cadre d'une collaboration avec l'IRSN. Cette étude a montré d'excellentes performances de rétention pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) avec un facteur DF de 10⁵ pendant une durée de 9 jours.

L'étude du mécanisme de piégeage de CH₃I a été effectuée en combinant des techniques spectroscopiques *in situ* IR et UV-Vis et a permis d'établir des schémas réactionnels. A notre connaissance, il s'agit de la première étude permettant à la fois de suivre l'évolution des espèces métalliques et des espèces carbonées au cours de la rétention ou la désorption de CH₃I. En résumé, la formation des précipités AgI est initiée à 100°C par la dissociation de CH₃I (partielle à cette température) sur les sites argent et/ou les sites acides de Brønsted de la zéolithe. Des espèces moléculaires AgI puis des clusters (AgI)_n sont formés dans les supercages de la

structure faujasite. En présence d'humidité ou à des températures plus élevées, certains précipités AgI peuvent former des entités plus larges sur la surface externe (phase AgI détectée en DRX après test). D'autre part, la décomposition thermique et catalytique des espèces méthoxy (formées par la dissociation) entraîne la production de nombreux sous-produits carbonés (MeOH, MeOMe, alcanes, alcènes...).

Du point de vue de l'effet des conditions opératoires sur le piégeage, l'étude réalisée sur la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5) a montré que la vapeur d'eau ($[CH_3I]/[H_2O]=1/8$), le monoxyde de carbone ($[CH_3I]/[CO]=5$) et l'hydrogène ont une influence seulement légèrement négative voire négligeable sur la capacité d'adsorption en CH₃I. En revanche, la présence de NO₂ ($[CH_3I]/[NO_2] = 2$, T=100°C) semble plus problématique. En raison de son caractère très oxydant, une fraction de CH₃I est transformée en I₂. Cette réaction d'oxydation semble catalysée par les zéolithes à l'argent en général. Pour limiter les risques de dissémination de radionucléides, l'ajout d'un deuxième lit zéolithique (zéolithe échangée au Pb par exemple) dédié au piégeage d'I₂ peut être envisagé. Enfin, l'exposition prolongée aux composés chlorés induit également une altération significative des performances de piégeage en raison de l'empoisonnement des sites d'argent par le chlore (formation de précipités AgCl plus stables thermodynamiquement qu'AgI).

D'autre part, plusieurs formulations de MOFs ont été testées pour la première fois pour le piégeage de CH₃I dans des conditions dynamiques à 35°C. Il a été montré que les propriétés de rétention varient très fortement en fonction de la structure. Parmi tous les adsorbants utilisés, le MIL-120 (Al) a présenté les meilleures performances de filtration des molécules d'iodométhane en termes de stabilité de piégeage alors que le HKUST-1 possède les meilleures capacités d'adsorption. Du point de vue fondamental, la propriété de flexibilité structurale (phénomènes de respiration) caractérisant la famille MIL-53 a été également mise en évidence dans le cas d'adsorption de CH₃I par le MIL-53 (Al). Cependant, les interactions mises en jeu étaient de type physisorption, ce qui conduit à une très faible stabilité de piégeage.

Références bibliographiques

- [232] R.D. Scheele, L.L. Burger, C.L. Matsuzaki, "Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite." *Pacific Northwest Laboratory Operated for the U.S. Department of Energy by Battelle Memorial Institute*, PNL-4489, 1983.
- [233] J-R. Li, R.J. Kuppler, H-C. Zhou, *Chem. Soc.* 38 (2009) 1477-1504.
- [234] D.T. Pence, F.A. Duce, W.J. Maeck, "A Study of The Adsorption properties of metal zeolites for airborne iodine species", *Proceeding of the 11th DOE/NRC Nuclear Air cleaning and Treatment Conference*, Richland, Washington (USA), 31 August-3 September, 1970.
- [235] N. Mnasri, C. Charnay, L. Ménoval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 305-313.
- [236] T. Kodaira, T. Ikeda, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 3540-3547.
- [237] L.E. Herranz, T. Lind, K. Dieschbourg, E. Riera, S. Morandi, P. Rantanen, M. Chebbi, N. Losch, State Of "The Art Report : Technical Bases for Experimentation on Source Term Mitigation Systems.", *Passam-Theor-T04 [D2.1]*, 2013.
- [238] D. Jaumain, B-Li, Su, *Catal. Today* 73 (2002) 187-196.
- [239] B.S. Choi, G. I. Park, J. H. Kim, *Adsorption.* 7 (2007) 91-103.
- [240] A.D. Belapurkar, K.A. Rao, N.M. Gupta, R.M. Iyer, *Surf. Technol.* 21 (1984) 263-272.
- [241] J.Olmsted, G.M. Williams, *Chemistry: "The Molecular Science"*, second ed., Wm. C. Brown Publishers, Iowa, 1997.
- [242] J. Bushell, A.F. Carley, M. Coughlin, P.R. Davies, D. Edwards, D.J. Morgan, M. Parsons, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9556-9566.
- [243] B. Azambre, A. Westermann, G. Fingueneisel, F. Can, J.D. Comparot, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 315-331.
- [244] F. Luchez, "Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux-application à la formation de clusters d'argent intrazéolithique.", Thèse, Université des sciences et technologies de Lille, 2010.
- [245] J.M. Lopez, M.V. Navarro, T. Garcia, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandia, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, D. Cazorla-Amoros, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 239-247.
- [246] L. Ferriera, A.M. Fonseca, G. Botelho, C.A. Aguiar, I.C. Neves, *Microporous and Mesoporous Mater.* 160 (2012) 126-132.
- [247] M.S. Niasari, *Polyhedron* 28 (2009) 12321-2328.
- [248] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.* 94 (2004) 857-870.
- [249] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446-452.
- [250] J. M. Newam, M.M Treacy, W.T. Koetsier, C.B. Degruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 420 (1988) 375-405.
- [251] T. Kodaira, T. Ikeda, H. Takeo, *Eur. Phys. J. D.* 9 (1999) 601-604.
- [252] T. Kodaira, T. Ikeda, H. Takeo, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 499-503.
- [253] B. Azambre, A. Westermann, G. Fingueneisel, F. Can, J.D. Comparot, *J. Phys. Chem. C* 119 (1) (2015) 315-331.
- [254] T. Frising, P. Leflaive, *Microporous and Mesoporous Mater.* 114 (2008) 27-63.
- [255] J. Izumi, I. Yanagisawa, K. Katsurui, N. Oka, N. Tomonaga, H. Tsutaya, H. Kitao, A. Neyama, *Proceeding Waste management 2000 in Tucson (CD-ROM)*, 2000.

- [256] B.A. Staples, L.P. Murphy, T.R. Thomas, "Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolites", *Proceedings of the 14th ERDA Air Cleaning Conference 1*, 363-380, 1976.
- [257] L. Wu, J.A. Sawada, D.B. Kuznicki, T. Kuznicki, S.M. Kuznicki, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 302 (2014) 527-532.
- [258] L.L. Burger, R.D. Scheele, K.D. Wiemers, "Selection of a Form for Fixation of Iodine-129." *Pacific Northwest Laboratory*, PNL-4045, 1981.
- [259] H. Yu, L. Liu, X. Wang, P. Wang, J. Yu, Y. Wang, *Dalton Transactions* 41 (2014) 10405-10411.
- [260] T.M. Nenoff, M.A. Rodriguez, N.R. Soelberg, K.W. Chapman, *Microporous Mesoporous Mater.* 200 (2014) 297-303.
- [261] A.D. Belapurkar, K.A. Rao, N.M. Gupta, R.M. Iyer, *Surf. Technol.* 21 (1984) 263-272.
- [262] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, A. Koch, *J. Phys. Chem C*, 120(33) (2016) 18694-18706.
- [263] A.D. Belapurkar, K.A. Rao, N. M. Gupta, R. M. Iyer, *Surf. Technology* 21 (1984) 263-272.
- [264] Y. Wei, D. Zhang, Z. Liu, B.-L. Su, *J. Catal.* 238 (2006) 46-57.
- [265] I. E. Waachs, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 76 (1978) 531-558.
- [266] S.N. Khadzhiev, M.V. Magomedova, E.G. Peresyphkina, *Petroleum Chem.* 54 (2014) 243-269.
- [267] H. Schulz, *Catal. Today*, 154 (2010) 183-194.
- [268] M.D. Baker, G.A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 305.
- [269] D. Jaumain, B.-L. Su, *Catal. Today* 73 (2002) 187-196.
- [270] B.-L. Su, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 139 (1993) 81-92.
- [271] B.-L. Su, V. Norberg, *Zeolites* 19 (1997) 65-74.
- [272] B.-L. Su, J.M. Manoli, C. Potvin, D. Barthomeuf, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 857-862.
- [273] S.A. Zubkov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 897-900.
- [274] L. Kubelkova, J. Novakova, K. Nedomova, *J. Catal.* 124 (1990) 441-450.
- [275] H.G. Karge, *Microporous and Mesoporous Mater.* 22 (1998) 547-549.
- [276] D. Jaumain, B.-L. Su, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 197 (2003) 263-273.
- [277] D.K. Murray, J.-W. Chang, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4732-4741.
- [278] J. Bushell, A.F. Carley, M. Coughlin, P.R. Davies, D. Edwards, D.J. Morgan, M. Parsons, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9556-9566.
- [279] M.A. Natal-Santiago, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 175 (1998) 252-268.
- [280] C. Su, C-H. Liao, J-D. Wang, C-M. Chiu, B-J. Chen, *Catal. Today* 97 (2004) 71-79.
- [281] Z. Konya, I. Hannus, I. Kiricsi, *Appl. Catal. B : Environ.* 8 (1996) 391-404.
- [282] V. Huela, E. Hugué, C. Cammarano, A. Lacarriere, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, B. Coq, *Appl. Catal. B : Environ.* 144 (2014) 547-553.
- [283] H. Schulz, *Catal. Today*, 154 (2010) 183-194.
- [284] M. Guisnet, F. Ribeiro, "Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse.", *EDP Sciences*, 2006.
- [285] D. Stöber, B.O. Hildmann, H. Böttner, S. Schelb, K.-H. Bachem, M. Binnewies, *J. Cryst. Growth* 121 (1992) 654-664.
- [286] T. Kodaira, T. Ikeda, H. Takeo, *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 601-604.
- [287] T. Kodaira, T. Ikeda, H. Takeo, *Chem. Phys. Letters* 300 (1999) 499-503.
- [288] A.L. Efros, A.L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 772-775.

- [289] Y. Kayanuma, Phys. Rev. B 38 (1988) 9797-9805.
- [290] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 2090-2094.
- [291] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403-4409.
- [292] D.R. Haefner, T.J. Tranter, "Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey." Idaho National Laboratory Idaho Falls, *INL/EXT-07-12299*, 2007.
- [293] B.S. Choi, G.I. Park, "A Study on the Removal of Radioiodine on Silver-Exchanged Adsorbents." *Proceedings of the KNS Autumn Meeting*, 311-316, 1997.
- [294] J.T. Hughes, D.F. Sava, T.M. Nenoff, A. Navrotsky, J. Am. Chem. Soc., 135(44) (2013) 16256-16259.
- [295] Moulin, C. Gerente, M. Chebbi, B. Azambre, C. Volkringer, L. Cantrel, "*Rapport bibliographique sur le piégeage des iodes volatiles par des matériaux adsorbants dans le cadre du projet MIRE*", Rapport PSN-RES/SAG/2016-00028.
- [296] R.T. Jubin, "Organic Iodine Removal from Simulated Dissolver Off-Gas Streams Using Silver-Exchanged Mordenite", *Proceedings of the 16th Air Cleaning Conference*, San Diego, California (USA), October 20-23, 1980.
- [297] R.T. Jubin, "Organic Iodine Removal from Simulated Dissolver Off-Gas Systems Using Partially Exchanged Silver Mordenite", *Proceedings of the 17th Air Cleaning Conference*, Denver, Colorado (USA), August 2-5, 1982.
- [298] L.E. Herranz, T. Lind, K. Dieschbourg, E. Riera, S. Morandi, P. Rantanen, M. Chebbi, N. Losch, State Of "The Art Report : Technical Bases for Experimentation on Source Term Mitigation Systems.", *Passam-Theor-T04 [D2.1]*, 2013.
- [299] R.T. Jubin, S.H. Bruffey, "Complete Phase I Tests As Described in the Multi-lab Test Plan for the Evaluation of CH₃I Adsorption on AgZ." Oak Ridge National Laboratory, ORNL/LTR-2014/482, 2014.
- [300] A. Westermann, B. Azambre, *Catalysis today* 176 (2011) 441-448.
- [301] T. Sakurai, Y. Komaki, A. Takahashi, M. Izumo, "Reactions of CH₃I and C₂H₅I with NO₂ on Zeolite 13X." *Journal of Nuclear Science and Technology*, 21, 877-879, 1984.
- [302] D.R. Haefner, T.J. Tranter, "Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey." Idaho National Laboratory Idaho Falls, *INL/EXT-07-12299*, 2007.
- [303] R.D. Ackley, and Z. Combs, "Applicability of Inorganic Sorbents for Trapping Radioiodine from LMFBR Fuel Reprocessing Off-Gas." *Oak Ridge National Laboratory*, ORNL/TM-4227, 1973.
- [304] A. Ortiz, "Etude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux : propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques.", Thèse, Université de Pierre et Marie Curie, 2014.
- [305] M. Boulhout, "Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF).", Thèse, Université Aix-Marseille, 2012.
- [306] L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Oliviero, A. Travert, J-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Wiereld, A. Vimont, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 2047-2056.
- [307] C. Volkringer, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, A. Vimont, *Dalton Trans.* 2009 2241-2249.
- [308] J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, J. P. Bellat, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 124702-1 – 124702-11.

CHAPITRE V : ETUDE DES PERFORMANCES DE PIEGEAGE D'I₂

Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés de rétention d'I₂ par différents adsorbants poreux (zéolithes et silices mésoporeuses modifiées) seront étudiées. Dans un premier temps, les principales caractéristiques d'adsorption en phase liquide seront discutées, car ces tests présentent l'avantage d'une mise en œuvre simple et ainsi de pouvoir tester de nombreux adsorbants rapidement. Même si certaines différences existent avec les tests dynamiques en phase gazeuse, nous verrons que l'on retrouve à peu près les mêmes comportements avec l'un ou l'autre de ces tests. Dans une deuxième partie, les résultats des tests dynamiques en phase gazeuse en absence/présence d'irradiation seront ensuite présentés pour certains adsorbants. Les données de caractérisation avant et après test seront également discutées afin de donner un aperçu sur le mécanisme de piégeage d'I₂ par les différents adsorbants poreux testés.

I. Tests en phase liquide

Comme dans le chapitre précédent, des tests d'adsorption en phase liquide ont été réalisés dans un premier temps afin de comparer rapidement les performances des différents adsorbants testés (zéolithes et silices mésoporeuses), mais également pour aborder certains aspects non étudiés par la suite (cinétique et isotherme d'adsorption par exemple).

Pour l'ensemble de ces tests, le cyclohexane (solvant à caractère apolaire non-dissociant) a été utilisé pour solubiliser les cristaux d'I₂. La détermination des quantités adsorbées d'iode moléculaire est effectuée par spectroscopie UV-Visible ($\lambda = 523$ nm) par des mesures d'absorbance avant et après test (Cf. Chapitre II, section IV.1.1).

1.1 Tests réalisés sur les zéolithes

Dans un premier temps, des tests préliminaires ont été effectués exclusivement sur la zéolithe commerciale 35Ag/13X_{comm} (1.2) dans le but d'étudier la cinétique et l'isotherme d'adsorption d'I₂. Ensuite, les résultats d'une étude de criblage sur plusieurs formulations zéolithiques seront présentés afin d'étudier l'influence de divers paramètres sur les performances d'adsorption tels que la nature du cation échangé, le type structural, la teneur en argent, et la spéciation....

I.1.1. Comportement de l'adsorbant commercial 35Ag/13X_{comm} (1.2)

a) Cinétique d'adsorption d'I₂ en phase liquide

Dans un premier temps, la cinétique d'adsorption d'I₂ ([I₂]=800 ppm ; V=200 mL ; masse = 300 mg) a été étudiée à une température de 25°C afin d'estimer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Cf. Figure 118).

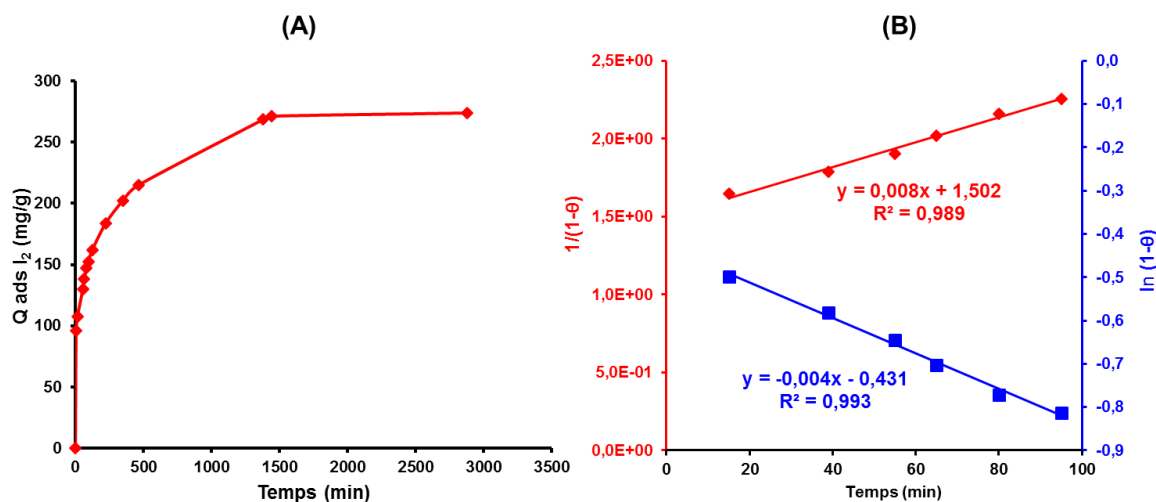


Figure 118 : (A) Cinétique d'adsorption d'I₂ (mg/g) en phase liquide sur la zéolithe commerciale Ag/X ([I₂] = 800 ppm, T= 25°C), (B) Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption avec un ordre 1 et 2.

Ces données montrent dans un premier temps que la durée nécessaire pour atteindre d'équilibre est d'environ 24-48 heures. Pour cet adsorbant, une capacité d'adsorption à saturation Q_{max} de l'ordre de 270 mg/g a été trouvée (Cf. Figure 118 (A)).

La formation d'un précipité AgI (polymorphe β) a été mise en évidence par la caractérisation DRX après test (Cf. Figure 119). Le calcul de la taille des cristallites d'AgI par l'équation de Debye et Scherrer (Chapitre II, section III.2.2) révèle une taille moyenne de 23.5 nm. Il est important ici de signaler qu'après le test d'adsorption, la couleur de l'échantillon est jaune pâle. Ceci montre que pour cette zéolithe riche en argent (35%), la majeure partie de l'iode est stockée sous forme d'AgI, et que la contribution de I₂ physisorbé (de couleur rose) est probablement très faible. En accord avec les résultats de DRX, une partie de l'AgI formé doit être localisée au niveau de la surface externe de la zéolithe, alors que l'autre partie doit probablement être présente sous forme d'entités plus petites (taille inférieure à 1.3 nm) confinées dans la porosité interne.

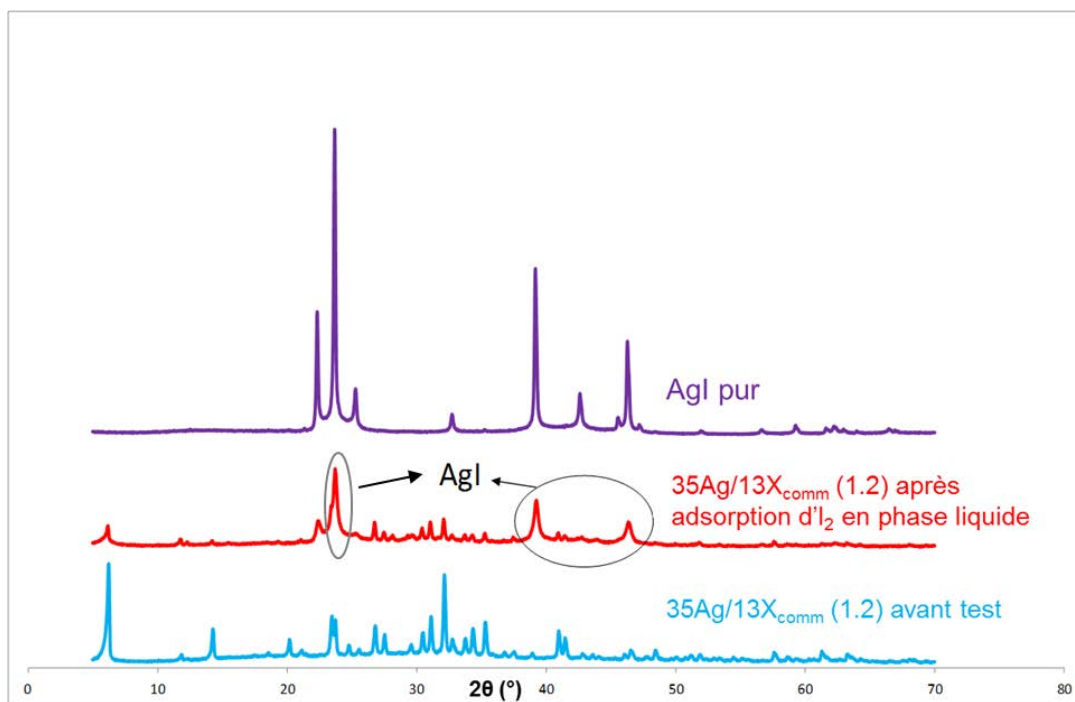
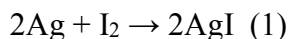


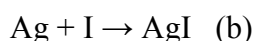
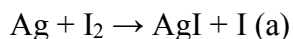
Figure 119 : Comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après le test d'adsorption d'I₂ en phase liquide pour la zéolithe 35Ag/13X_{comm} (1.2).

Comme pour CH₃I (Cf. Chapitre IV, section I.1.1.1), nous avons défini un taux de recouvrement θ afin de modéliser la cinétique d'adsorption d'I₂ sur les sites vacants de la zéolithe représentés par le terme $1 - \theta$ (Cf. Figure 118 (B)). Les résultats de modélisation n'ont pas permis de définir un ordre global de réaction avec suffisamment de confiance. En effet, un coefficient de corrélation similaire (~0.99) a été obtenu lors de la modélisation par une cinétique d'ordres 1 ou 2 (Cf. Figure 118 (B)).

La formation d'AgI peut être ainsi représentée schématiquement de la manière suivante :



Cette réaction peut être considérée comme étant la résultante des processus élémentaires suivants :



D'après les données de cinétique, il semblerait que plusieurs phénomènes interviennent pendant le processus de piégeage d'I₂ : (i) formation et croissance de clusters d'AgI selon l'équation (1) à l'intérieur puis à l'extérieur des pores ; (ii) chimisorption non dissociative et/ou physisorption

d'I₂. De plus, il est possible que la précipitation d'AgI dans les pores entraîne progressivement des problèmes de diffusion de l'iode vers les sites actifs, ce qui permettrait d'expliquer l'augmentation rapide de la quantité adsorbée durant les 10 premières minutes de l'adsorption, suivie par une évolution plus progressive jusqu'à l'atteinte du palier de saturation (48 heures, Cf. Figure 118 (A)). Ces considérations restent également valables pour l'adsorption de CH₃I, car la formation d'AgI a été également observée lors de l'adsorption de cette molécule (Cf. Chapitre IV).

b) Isotherme d'adsorption

La détermination de l'isotherme d'adsorption nous a permis de connaître la concentration d'iode nécessaire pour saturer les sites d'argent. Pour cela, différentes solutions d'I₂ (concentrations entre 200 et 2500 ppm ; 50 mL) ont été mises en contact avec la même quantité d'adsorbant (75 mg) à T=25°C.

Afin de s'assurer d'atteindre l'équilibre d'adsorption même pour les concentrations les plus élevées en iode, la durée de chaque test a été étendue à 48 heures (isotherme en bleu, Cf. Figure 120 (A)).

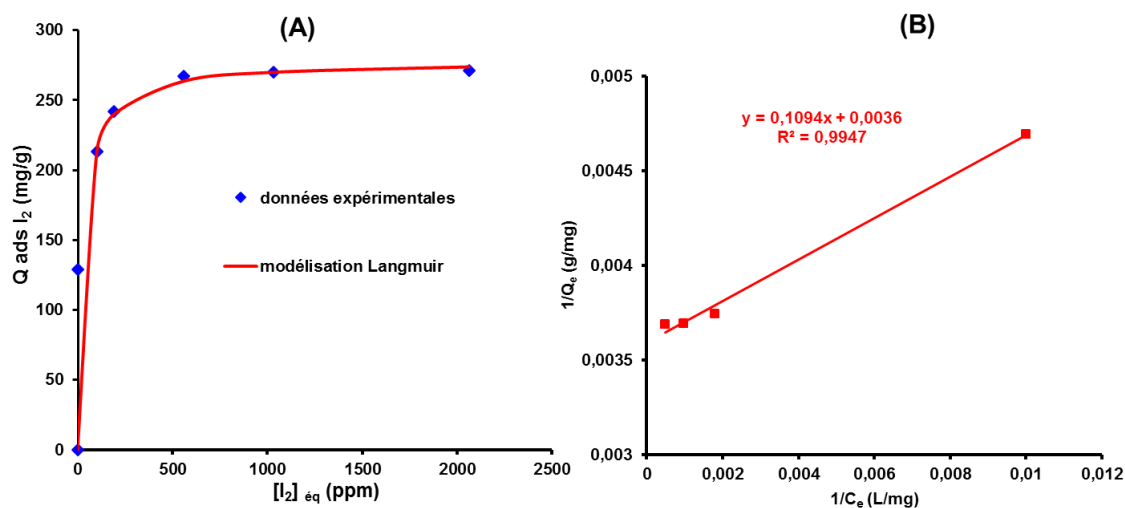


Figure 120 : (A) Isothermes d'adsorption d'I₂ (T=25°C) obtenues à 24 h et à 48 h en utilisant la zéolithe 35Ag/13X_{comm} (1.2) ; (B) modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La modélisation de l'isotherme obtenue montre que l'adsorption d'I₂ sur la zéolithe commerciale Ag/13X obéit à un modèle de Langmuir [309], représenté par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée (en mg/g) ;

Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (en mg/g) ;

C_e : concentration restante à l'équilibre en solution (mg/L) ;

b : constante de Langmuir (L/mg).

L'exploitation des données obtenues (représentation de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$; Cf. Figure 120 (B)) a permis de déterminer les paramètres Q_{\max} (280 mg/g) et b (0.033 L/mg). De plus, la courbe obtenue montre une rétention quasi-totale de l'iode pour des concentrations initiales en I₂ initiales inférieures à 400 ppm et un rapport I/Ag à saturation de 0.68.

Des résultats de modélisation satisfaisants ont été également obtenus en utilisant d'autres modèles tels que le modèle de Langmuir dissociatif [310] ou encore celui de Temkin [311] (Cf. annexe V.1)

1.1.2. Etudes sur les zéolithes Y

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier l'effet de quelques paramètres qui pourraient influencer les performances de piégeage d'I₂ en phase liquide tels que la nature du cation, la méthode de préparation et l'irradiation dans le cas des zéolithes Ag/Y.

a) Effet de la nature du cation échangé

Les zéolithes Y échangées avec différents cations (Cu²⁺, Pb²⁺ et Ag⁺) ont été testées pour l'adsorption d'I₂ en phase liquide dans les conditions suivantes : $[I_2]_0 = 400$ ppm, $m = 75$ mg, $V = 50$ mL, $T = 25^\circ\text{C}$, durée de 24 heures. Les capacités d'adsorption à l'équilibre ainsi que les principales caractéristiques de ces zéolithes sont rassemblées dans le Tableau 42.

Ces résultats montrent clairement de meilleures performances de rétention du cation Ag⁺ vis-à-vis d'I₂ par rapport aux autres cations Cu²⁺ et Pb²⁺ en accord avec les données de la littérature [312] (Cf. Chapitre I, page 30). En conclusion, ces résultats préliminaires permettent de confirmer l'affinité supérieure de l'argent vis-à-vis de l'iode moléculaire.

Echantillon	% M	S _{BET} (m ² /g)	Spéciation	Q I ₂ (mg/g)	I/M
H/Y (2.5)	-	845	H ⁺	10	-
5.1Cu/Y (2.5)	5.10	806	Cu ²⁺ /Cu ⁺	11	0
7Pb/Y (2.5)	7.00	736	Pb ²⁺	14	0
9.1Ag/Y (2.5)	9.1	744	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , un peu d'Ag ^o	123	1.15
16.8Ag/Y (2.5)	16.8	541	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , un peu d'Ag ^o	207	1.05
Ag-Y (23%)	22.8	704	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o ,	269	1.00
Ag-Y (23%)_irradié	23	682	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o ,	265	0.99
23Ag/NH ₄ -Y (2.5)_IWI	23	704	Ag ⁺ , Ag _n ^{δ+} , Ag _m ^o , Ag ^o	260	0.96
23Ag/H-Y (40)_IWI	23	493	Ag ^o (9.5 nm)	255	0.94
7.3Ag/13X (1.2)	7.3	578	Ag ⁺ , des clusters Ag _n ^{δ+} essentiellement	116	1.34
23.4Ag/13X (1.2)	23.4	472	Ag ⁺ , des clusters Ag _n ^{δ+} essentiellement	255	0.93
35Ag/13Xcomm (1.2)	35	369	Ag ⁺ , des clusters Ag _m ^o essentiellement	280*	0.68
5.9Ag/MOR (10)	5.9	521	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}	62	0.89
7.3Ag/MOR (10)	7.3	486	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}	77	0.91
3.4Ag/BETA (10.1)	3.4	487	Ag ⁺ essentiellement, Ag _n ^{δ+}	58	1.44
5Ag/MFI (11.5)	5.0	359	Ag ⁺ essentiellement, peu de clusters	63	1.09
H/FER (10.4)	0	383	H ⁺	9	-
4.2Ag/FER (10.4)	4.2	357	Ag ⁺ essentiellement, peu de clusters	64	1.28

* Il s'agit de la capacité à saturation d'I₂ trouvée par la modélisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle Langmuir.

Tableau 42 : Récapitulatif des tests d'adsorption d'I₂ en phase liquide ([I₂]₀=400 ppm, T=25°C) pour les différentes zéolithes testées.

b) Effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al

Différents adsorbants ayant une teneur identique en argent (23%) ont été préparés par échange ionique (Si/Al = 2.5) et par imprégnation à humidité naissante (Si/Al = 2.5 et 40) (cf. Chap. II et III) afin d'étudier l'influence de la spéciation d'argent sur les propriétés de rétention vis-à-vis d'I₂. Les propriétés physico-chimiques de ces adsorbants notamment en termes de spéciation d'argent, sont rappelées dans le Tableau 42.

Les données obtenues (Cf. Tableau 42) montrent des capacités d'adsorption similaires de l'ordre de 255-265 mg/g (I/Ag = 0.99) pour ces différentes zéolithes. La comparaison des

capacités d'adsorption est ici un peu délicate car la quasi-totalité d'iode est adsorbée (pour une concentration de 400 ppm) en présence de ces échantillons. Cependant, il convient de signaler que la spéciation de l'argent sous forme de nanoparticules métalliques (imprégnation avec Si/Al = 40) ou sous forme de cations ou petits clusters ne semble pas jouer un rôle lors des tests de rétention d'I₂, contrairement à ce qui avait été observé avec CH₃I (Chap. IV).

c) Effet de l'irradiation avant test

En accord avec les performances de piégeage obtenues vis-à-vis de CH₃I (Chapitre IV, section I.1.2.3), des capacités d'adsorptions identiques ont été obtenues après irradiation (source de ⁶⁰Co, dose totale de 1.14 MGy) de la zéolithe Ag-Y (23%) (Cf. Tableau 42). Ces résultats sont conformes aux données de caractérisation (Chapitre III, section I.1.3) montrant des propriétés physico-chimiques identiques pour la zéolithe Ag-Y (23%) avant et après irradiation. Ceci confirme la stabilité des zéolithes Ag/Y vis-à-vis de l'irradiation, ce qui constitue un intérêt majeur pour le contexte étudié.

I.1.3. Effets de la teneur en argent et de la structure zéolithique sur les performances de piégeage d'I₂ en phase liquide

Dans cette partie, l'objectif est d'évaluer l'influence des propriétés physico-chimiques des zéolithes et de la teneur en argent sur les performances de piégeage d'I₂ en phase liquide. Pour cela, les différentes zéolithes argentées (obtenues par échange ionique) caractérisées au Chapitre 3 et ayant fait l'objet de tests de rétention de CH₃I au Chap. 4 ont été cette fois-ci testées pour la rétention d'I₂ en phase liquide dans des conditions « standard » ([I₂]₀ = 400 ppm, T = 25°C). Les capacités d'adsorption obtenues pour l'ensemble des adsorbants testés sont répertoriées dans le Tableau 42.

Zéolithes de structure faujasite (type X et Y). La zéolithe parente H/Y présente une capacité d'adsorption très faible de l'ordre de 10 mg/g (Cf. Tableau 42). En revanche, une nette amélioration des performances de piégeage est observée après 1 ou 3 échanges avec AgNO₃ 0.01 M (correspondant à des teneurs d'argent entre 9.1 et 22.8% respectivement) avec des capacités entre 123 et 269 mg/g (Cf. Tableau 42). De plus, une relation quasi-linéaire (Cf. Figure 121) peut être mise en évidence entre Q₁₂ et la teneur en argent en considérant ce même type de zéolithe. Les zéolithes de type Ag/X présentent un comportement à peu près identique, hormis aux teneurs les plus fortes en argent (35 %), pour lesquelles une déviation par rapport à

la linéarité peut être observée. Cet écart semble être ici causé par deux facteurs : le premier est d'ordre méthodologique, car à une concentration de 400 ppm en I₂, la quasi-totalité de l'iode est adsorbée ; le deuxième pourrait être lié à une utilisation moins efficace de l'argent aux plus fortes teneurs, par exemple en rapport avec certains problèmes diffusionnels.

Les rapports I/Ag proches de 1 pour la plupart des adsorbants argentés de type faujasite X et Y correspondent bien à la formation d'AgI, laquelle a pu être confirmée systématiquement après test.

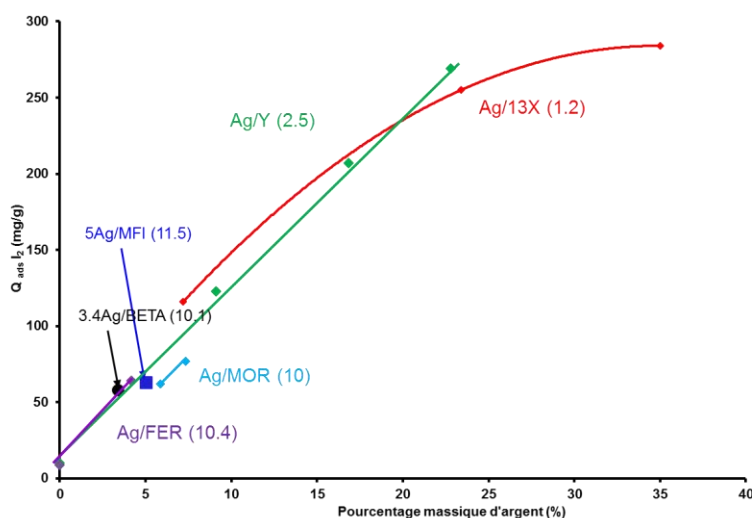


Figure 121 : Capacités d'adsorption pour I₂ ([I₂]₀=400 ppm, T=25°C) en fonction de la teneur d'argent pour l'ensemble des zéolithes à l'argent testées.

Autres structures.

Les tests réalisés sur d'autres zéolithes confirment les résultats obtenus avec les faujasites :

- les zéolithes parentes (sous forme protonnée) montrent une capacité d'adsorption négligeable (de l'ordre de 10 mg/g) ;
- les quantités adsorbées pour les zéolithes argentées semblent dépendre principalement de leurs teneurs en argent.

L'ensemble des échantillons après test prend une couleur jaunâtre, caractéristique de la formation de précipités AgI. Pour la plupart des adsorbants (hormis Ag/BETA et Ag/FER), les rapports I/Ag proches de 1 confirment la formation d'AgI et une bonne utilisation de l'argent.

En revanche, la zéolithe 4.2Ag/FER (10.4) prend une couleur rose après exposition à I₂ en phase liquide. Cette couleur est caractéristique de l'iode I₂ adsorbé sous forme moléculaire mise en évidence par DR-UV-Vis après test (Figure 122 (A)). Une autre partie de l'iode est stockée

toutefois sous forme AgI, comme en témoignent les diffractogrammes DRX et les spectres DR-UV-vis après test (Figure 122) et un rapport I/Ag supérieur à l'unité (comme pour Ag/BETA). Il est possible que cette différence de comportement par rapport aux autres zéolithes soit due à l'existence de pores de petites tailles (3.5 x 4.8 Å; 4.2 x 5.4 Å) pour la structure ferrierite. Ainsi, un même ordre de grandeur peut être constaté entre le diamètre cinétique d'I₂ (5 Å [313]) et la taille des pores de cette zéolithe, ce qui peut favoriser le confinement sous forme moléculaire.

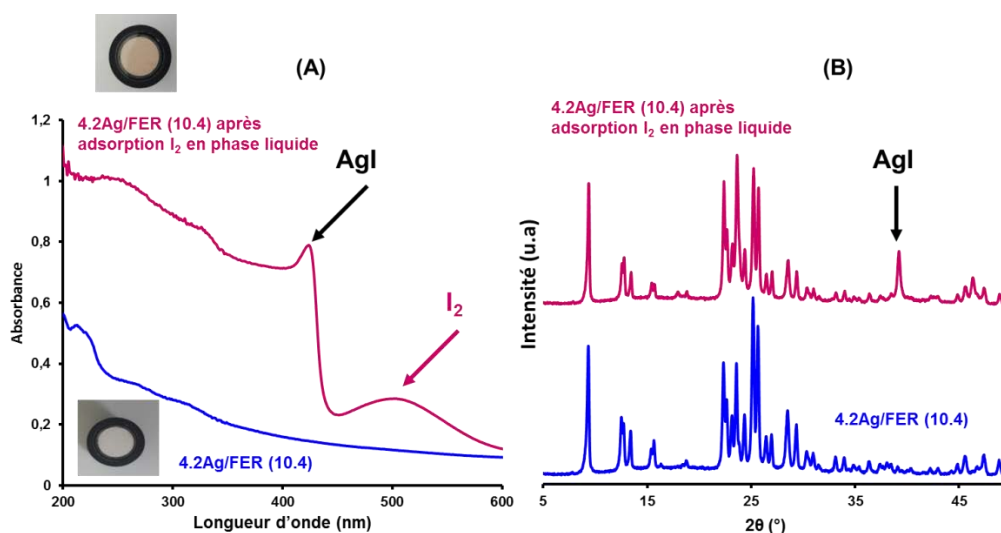


Figure 122 : spectres DR-UV-Vis (A) et diffractogrammes DRX (B) de la zéolithe 4.2Ag/FER (10.4) après adsorption d'I₂ en phase liquide ([I₂]₀=400 ppm, T=25°C).

Conclusions

En résumé, il semble que les capacités d'adsorption d'I₂ en phase liquide pour les zéolithes argentées échangées dépendent principalement de la capacité d'échange cationique (et donc du rapport Si/Al) et que les propriétés texturales aient comparativement peu d'influence. Des tendances similaires ont été observées dans le chapitre précédent en considérant les capacités d'adsorption à saturation de CH₃I obtenues dans des conditions dynamiques à 100°C (Chapitre IV, section II.2.1). Les zéolithes efficaces pour CH₃I sont donc également de bons adsorbants pour I₂. Par contre, des rapports I/Ag supérieurs sont obtenus pour I₂. De plus, les deux états d'oxydation de l'argent (+I et 0) semblent tous les deux efficaces pour le piégeage de l'iode moléculaire. En revanche, le degré d'oxydation +I est préféré pour CH₃I (Cf. Chapitre IV).

1.2 Tests réalisés sur les silices mésoporeuses

1.2.1. Effet de l'imprégnation à l'argent

Des tests d'adsorption d'I₂ en phase liquide ([I₂]₀ = 400 ppm, T=25°C) ont été également menées sur les silices mésoporeuses SBA-15 contenant 0, 10, 20 et 40% en masse d'argent. Pour mémoire (Cf. Chapitre III, section II.2), l'argent se trouve principalement sous forme de nanoparticules d'Ag⁰ dans les mésopores ou sur la surface externe (taille moyenne de cristallites en DRX de l'ordre de 20 nm). Les performances d'adsorption de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau 43 et représentées en Figure 123.

Pour la silice non imprégnée, une capacité quasi-nulle est obtenue. En revanche, une relation quasi-linéaire entre la quantité adsorbée et la teneur d'argent peut être mise en évidence jusqu'à 20% en argent (Cf. Figure 123), puis un effet de seuil est observé pour des teneurs plus élevées (40%). Comme pour les zéolithes Ag/X, cette utilisation apparemment moins efficace de l'argent des silices Ag/SBA-15 aux plus fortes teneurs (I/Ag = 0.90 et 0.59 pour 10% et 40% en argent, respectivement, cf. Tableau 43) est attribuée essentiellement à des problèmes d'accessibilité pour l'iode à %Ag > 25-30 %. La méthodologie de test a probablement également une influence (adsorption quasi-totale de l'iode présent pouvant légèrement diminuer la valeur réelle du paramètre Q_{I₂}).

Echantillon	% M	S _{BET} (m ² /g)	Spéciation	Q _{I₂} (mg/g)	I/M
SBA-15	0	735	-	0	-
Ag-SBA-15 (10%)	10	487	Ag ⁰ (18.1 nm)	106	0.90
Ag-SBA-15 (20%)	20	364	Ag ⁰ (21.4 nm)	179	0.76
Ag-SBA-15 (40%)	40	211	Ag ⁰ (26.5 nm)	277	0.59
SBA-15 (APTMS)	3.36*	190	NH ₂ à la surface de SBA-15	179	*****

* Il s'agit du pourcentage massique en azote.

Tableau 43 : Récapitulatif des tests d'adsorption d'I₂ en phase liquide ([I₂]₀=400 ppm, T=25°C) pour les silices SBA-15 modifiées.

Comme l'argent est présent sous forme réduite sur la silice et plutôt sous forme oxydée pour les zéolithes échangées, ceci semble confirmer que l'état d'oxydation initial n'est pas un

paramètre déterminant pour l'adsorption d'I₂. Ceci semble également en accord avec les résultats de la section précédente concernant l'effet de la méthode de préparation et du rapport Si/Al.

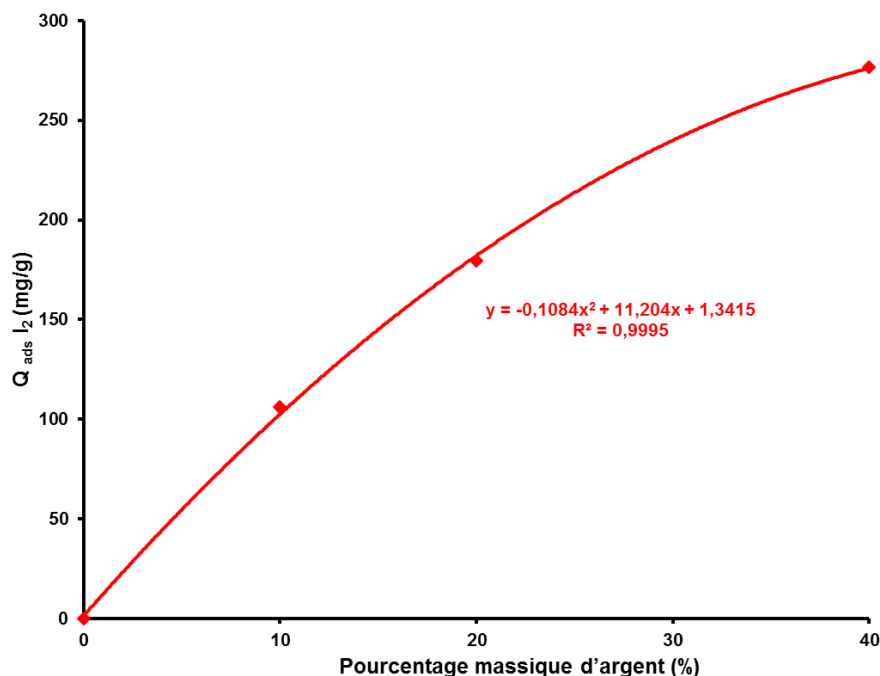


Figure 123 : Evolution de la capacité d'adsorption d'I₂ en fonction de la teneur en argent pour les silices mésoporeuses ([I₂]₀ = 400 ppm, T = 25°C).

1.2.2. Comportement de la Silice fonctionnalisée à l'APTMS

Le comportement de la silice fonctionnalisée avec l'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) a été tout d'abord testé vis-à-vis de l'adsorption d'I₂ dans des conditions standards ([I₂]₀ = 400 ppm, T = 25°C). Des performances de piégeage intéressantes ont été obtenues avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 179 mg/g (Cf. Tableau 43). L'origine de cette affinité entre I₂ et la silice fonctionnalisée à l'APTMS est attribuée à la formation d'un complexe de transfert de charge mis en évidence expérimentalement en phase liquide entre plusieurs molécules aminées et l'iode I₂ [314]. Dans notre cas, il semblerait que ce complexe (Cf. Figure 124) a été formé entre la molécule I₂ polarisée et les fonctions NH₂ présentes à la surface de la silice SBA-15.

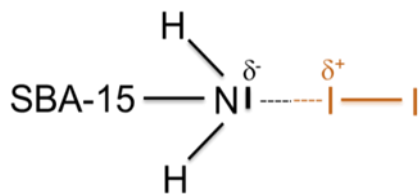


Figure 124 : Illustration du complexe de transfert de charge entre I₂ et la fonction amine [314].

L'isotherme d'adsorption d'I₂ en utilisant cet adsorbant a été par la suite étudiée afin de connaître la concentration d'iode nécessaire pour saturer les sites actifs aminés de la silice imprégnée avec l'APTMS. L'allure obtenue (Cf. Figure 125) diffère fortement de celle observée pour la zéolithe commerciale (Figure 120 (A)), avec une augmentation moins rapide de la capacité d'adsorption avec la concentration (pas d'adsorption totale en début d'isotherme). Ceci peut être expliqué par le fait que les interactions moléculaires de type transfert de charge (Figure 124) sont moins fortes que celles conduisant à la formation d'AgI au sein de la zéolithe commerciale à l'argent (Figure 119). Toutefois, une capacité d'adsorption à saturation nettement plus élevée est obtenue après fonctionnalisation (de l'ordre de 600 mg/g pour SBA-15 (APTMS) contre 270 mg/g pour la zéolithe commerciale). Les performances trouvées sont également meilleures que celles affichées par les MOF de type MIL-53 fonctionnalisées avec de l'amine NH₂ (capacité d'adsorption à saturation d'ordre de 390 mg/g vis-à-vis d'I₂ dans le cyclohexane et à 20°C) [315].

Nous avons testé plusieurs types de modèles (Langmuir, Langmuir dissociatif, Freundlich et Temkin) pour reproduire cette isotherme expérimentale mais aucun d'eux n'a donné des résultats satisfaisants.

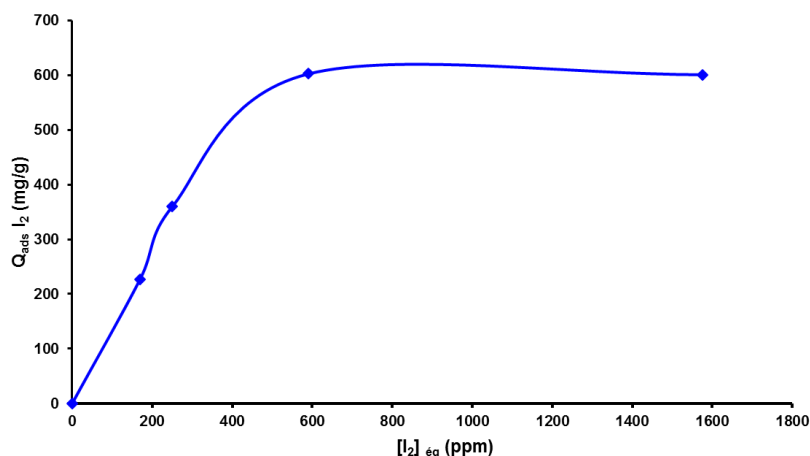


Figure 125 : Isotherme d'adsorption d'I₂ en phase liquide obtenue sur la silice mésoporeuse fonctionnalisée à l'APTMS (T=25°C).

II. Tests en phase gazeuse

La rétention d'I₂ en conditions dynamiques à 100 °C sera étudiée dans cette partie. Dans un premier temps, nous étudierons le comportement de quelques adsorbants argentés d'intérêt (sélection basée sur les tests en phase liquide) pour le piégeage d'I₂ en phase gazeuse. Les performances d'adsorption seront discutées à la fois en termes de capacités d'adsorption (Q_{sat}, Q_{percée}) et d'irréversibilité du piégeage (Cf. Chapitre II, section IV.3.3 pour la méthodologie).

Dans une deuxième partie, l'influence de l'irradiation sur les propriétés de rétention sera étudiée dans le but de se rapprocher des conditions représentatives d'un accident nucléaire grave avant de terminer par les performances de la silice mésoporeuse fonctionnalisée à l'APTMS.

II.1 Performances de piégeage d'I₂ par les adsorbants argentés

Pour des questions de temps, cette étude a été restreinte à quelques adsorbants (zéolites à l'argent de type faujasite (X et Y) et une silice mésoporeuse imprégnées à l'argent (20%). Les principales caractéristiques des différentes formulations testées ont été déjà données dans la section précédente.

II.1.1. Courbes de percée

Les conditions opératoires pour les tests dynamiques en phase gazeuse sont : T= 100°C, [I₂]₀ = 1250 ppm (masse I₂ = 4 g, débit argon = 100 mL/min), masse adsorbant = 200 mg. Les courbes de percée obtenues après le prétraitement *in situ* des différents adsorbants à 150°C sont

représentées en Figure 126. Comme pour CH₃I (Chap. IV), nous utiliserons ici certains paramètres comme le temps de percée ($t_{5\%}$ où $C/C_0 = 0.05$), les capacités d'adsorption à saturation et à percée (Q_{sat} et $Q_{\text{percée}}$) et la longueur de la zone de transfert de masse (L_T/L) pour évaluer les adsorbants (Cf. Tableau 44).

L'allure générale des courbes de percée est à peu près similaire pour l'ensemble des adsorbants testés. La forme en escalier indique l'absence de problèmes diffusionnels. Les capacités d'adsorption les plus élevées ($Q_{\text{sat}} = 380-400$ mg/g et $Q_{\text{percée}} = 325-330$ mg/g) sont obtenues pour les zéolithes de type Ag-Y (23%) et 35Ag-13X_{comm} (1.2). La zéolithe Ag/Y irradiée ne présente aucune détérioration de ses propriétés de rétention par rapport à la zéolithe Ag/Y de départ, ce qui est important pour une utilisation pratique. De plus, les valeurs faibles de L_T/L (de l'ordre de 0.2-0.3), confirment l'absence de problèmes de diffusion au sein de ces deux zéolithes à large pore. De plus, ces valeurs sont également plus faibles que celles mesurées pour CH₃I. Sans certitudes, les tendances observées pourraient être expliquées par l'absence de sous-produits dans le cas de l'adsorption d'I₂. En revanche, la présence de sous-produits-oxygénés confinés dans la porosité interne pendant l'adsorption de CH₃I pourrait induire des problèmes de diffusion de l'adsorbant vers les sites actifs.

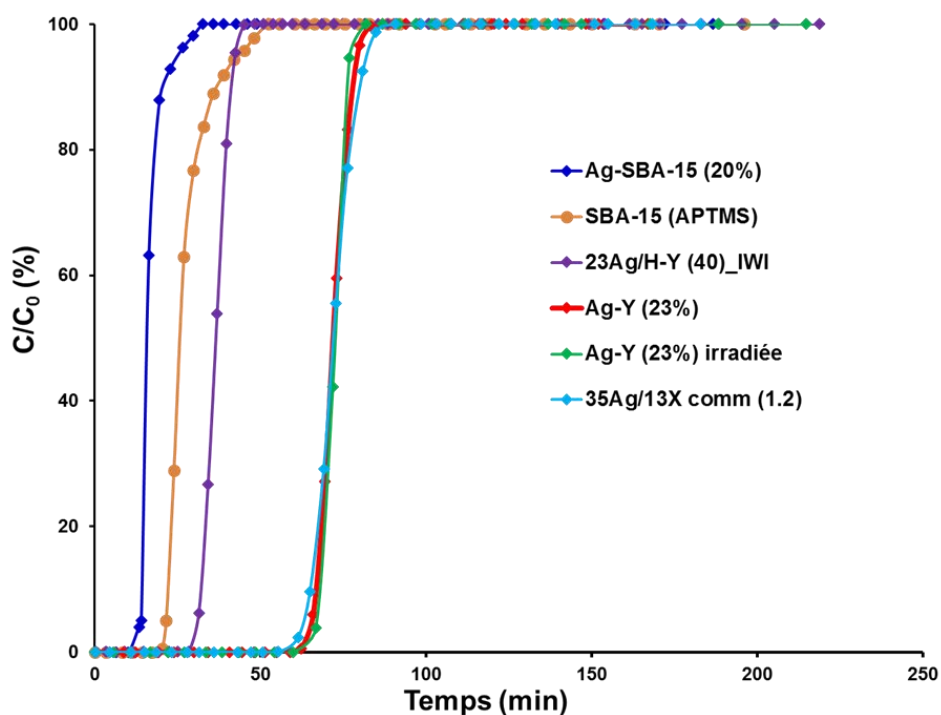


Figure 126 : Courbes de percée d'I₂ obtenues à 100°C pour les différents adsorbants testés.

D'autre part et en dépit de teneurs en argent différentes (23 et 35%), des capacités d'adsorption similaires sont mesurées pour les adsorbants Ag/Y et Ag/X. Ceci pourrait témoigner de l'existence d'un effet de seuil pouvant peut-être être expliqué par les données de caractérisation de ces deux matériaux. Celles-ci avaient montré une meilleure dispersion sous forme de cations Ag⁺ pour les zéolithes de type Y par rapport à celles de type X, alors que pour ces dernières les clusters d'argent sont étaient présents en plus grande proportion.

Par comparaison avec les zéolithes échangées, la deuxième catégorie d'adsorbants, constituée par la zéolithe imprégnée 23Ag/H-Y (40)_IWI et la silice mésoporeuse Ag-SBA-15 (20%), affiche des capacités d'adsorption plus faibles. Pour ces adsorbants où l'argent est présent essentiellement sous forme de nanoparticules métalliques, une diminution du paramètre Q_{sat} de 184 à 132 mg/g est observée pour un diamètre moyen de cristallites en DRX allant de 9.5 nm (23Ag/H-Y (40)_IWI) à 21.4 nm (Ag-SBA-15 (20%)). Une tendance similaire est également obtenue pour les capacités à percée.

A teneurs en argent sensiblement identiques, ces résultats semblent donc montrer de meilleures performances de piégeage quand l'argent est finement dispersé. Ceci met en évidence une différence de comportement entre les tests en phase gazeuse et en phase liquide (pas d'effet apparent de la spéciation de l'argent). En raison de la durée bien plus longue des tests en phase liquide, il est possible que la diffusion de l'iode de l'extérieur vers l'intérieur des nanoparticules d'argent soit favorisée pour ces derniers, ce qui pourrait expliquer les quantités adsorbées supérieures.

Echantillon	Q _{sat} (mg/g)	Q _{percée} (mg/g)	t _{5%} (min)	L _{T/L}	d AgI (nm)*
35Ag/13X _{comm} (1.2)	400	330	63	0.31	/
Ag-Y (23%)	380	325	65	0.25	46.2
Ag-Y (23%) irradiée	390	350	67	0.18	35.6
23Ag/Y (40)_IWI	184	137	30	0.37	22.4
Ag-SBA-15 (20%)	132	96	28	0.57	15.2
SBA-15 (APTMS)	268	184	42	0.59	/

Tableau 44 : Récapitulatif des performances d'adsorption des différents adsorbants testés avec I₂ en phase gazeuse.

II.1.2. Caractérisation après test

Au cours de l'adsorption d'I₂ en phase gazeuse, une coloration pourpre intense (Cf. Figure 127 (b)) est observée pour tous les adsorbants. Suite à une évacuation sous atmosphère inerte (argon, 200 mL/min), toujours à 100°C, la coloration jaune pâle caractéristique de l'iodure d'argent AgI est obtenue (Cf. Figure 127 (c)). Ceci indique que la coloration pourpre est due à de l'iode faiblement lié (physisorbé).

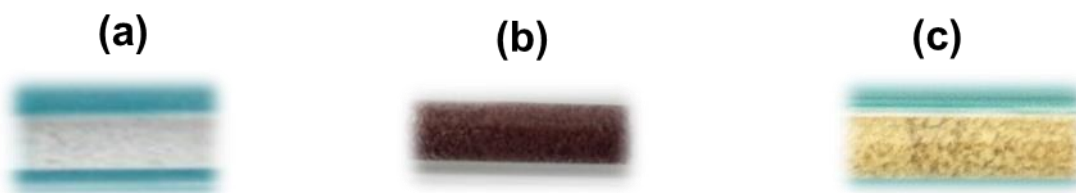


Figure 127 : Changements de couleurs observés pour la zéolithe Ag-Y (23%) avant test (a) durant la phase d'adsorption d'I₂ (b) et suite à l'évacuation d'I₂ physisorbée sous argon (c).

Pour les différents adsorbants argentés testés, l'apparition de nouveaux pics caractéristiques de la phase β d'AgI a été mise en évidence par DRX (Figure 128 (A)). Le calcul de la taille moyenne des cristallites d'AgI montre des valeurs allant de 15 nm pour la silice mésoporeuse jusqu'à 46 nm pour la zéolithe Ag-Y (23%) (Tableau 44). Le diamètre moyen de ces particules d'AgI semble suivre le même ordre que celui des capacités d'adsorption pour les trois adsorbants argentés considérés dans cette partie. Il semble donc que la croissance des entités AgI soit favorisée par l'état initial des espèces argent (cations ou clusters vs nanoparticules), lesquelles seraient alors plus « mobilisables » sous forme dispersée.

La porosimétrie par physisorption de N₂ à 77K (Cf. annexe V.2) a été également utilisée pour mesurer l'évolution des propriétés texturales de la zéolithe imprégnée 23Ag/H-Y (40)_IWI après test (contenant de l'argent plutôt sous forme nanoparticules). Les données obtenues montrent une diminution de 29 % de la surface spécifique et une diminution de 33 % du volume poreux total. Cette diminution modeste est en accord avec l'existence de réactions de précipitation principalement sur la surface externe de cette zéolithe, provoquant cependant l'occlusion de l'entrée de certains pores.

En accord avec la DRX, les spectres DR-UV-Vis (Figure 128 (A)) révèlent l'existence de nouvelles absorptions (λ entre 420 et 424 nm) suite à la rétention d'I₂. Ces bandes sont également attribuées à des particules d'AgI ayant une taille inférieure à celle caractéristique de l'AgI pur ($\lambda=432$ nm, diamètre = 67 nm, Cf. Chapitre IV, section II.2.2).

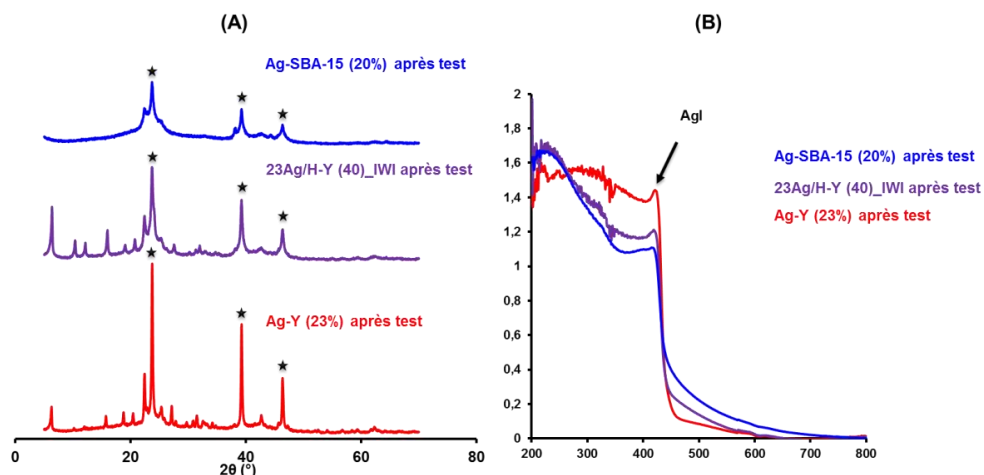


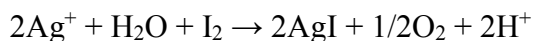
Figure 128 : Diffractogrammes DRX (A) et spectres DR-UV-Vis (B) des adsorbants Ag-Y (23%), 23Ag/H-Y (40) et Ag-SBA-15 (20%) après la rétention d'I₂.

Le processus conduisant à la formation d'AgI va dépendre de la nature du site actif présent dans les adsorbants étudiés. En présence d'argent métallique (Ag⁰), une réaction rédox semble avoir lieu aboutissant à la réduction d'I₂ en I⁻ et à l'oxydation d'Ag⁰ en Ag⁺. Ensuite, la recombinaison entre ions iodure et argent donne lieu à la formation du précipité AgI :



Bien que la réaction d'oxydo-réduction ne soit pas favorable thermodynamiquement en phase aqueuse ($E^0 (Ag^+/Ag^0) = 0.79 \text{ V}$ [316] ; $E^0 (I_2/I^-) = 0.54 \text{ V}$ [316]), il se peut que le confinement offert par les nano-pores présents dans les adsorbants étudiés et que les conditions opératoires employées (T, phase gazeuse...) favorisent l'occurrence d'un tel processus.

D'autre part, le schéma de la formation d'AgI en présence des espèces cationiques Ag⁺ peut être représenté sans certitude de la manière suivante :



Ce schéma met en jeu en particulier la participation de l'eau d'hydratation (subsistant dans la zéolithe même après dégazage, Cf. Chap. IV) pour reformer un site acide de Brønsted en compensation. Ce type de réactivité est similaire à celui proposée dans la littérature pour expliquer les phénomènes d'auto-réduction d'argent dans les zéolithes [317,318].

La formation d'AgI à partir d'Ag⁺ pourrait également impliquer des phénomènes réversibles de réduction en argent métallique, suivie par son oxydation en présence d'I₂. Ce processus pourrait être proposé étant donnée la grande réductibilité des ions Ag⁺ [319].

Ces schémas doivent être en revanche consolidés en utilisant des techniques spectroscopiques *in situ*. Faute de temps, nous n'avons pas pu approfondir l'étude de ce mécanisme.

Dans la littérature, une seule étude a porté à notre connaissance sur l'influence de l'état d'oxydation de l'argent sur le mécanisme de piégeage d'I₂ [320]. En particulier (Cf. Chapitre I, section II.2.7.1), il a été montré que la présence de nanoparticules d'argent dans une zéolithe de type Ag/MOR (%Ag = 9.5 %, Si/Al =10) donnerait lieu à la formation de deux phases différentes d'AgI (phase α confinée dans les pores et phase γ présente plutôt à la surface externe). En absence d'argent sous forme oxydée, seule la phase α était formée dans les pores de la zéolithe. Dans notre étude, il ne nous a pas été possible de discerner la formation de ces deux phases.

II.1.3. Irréversibilité du piégeage et utilisation de l'argent

Une fois l'adsorption à 100°C complétée, le flux d'I₂/Ar est remplacé par de l'argon pur (200 mL/min) afin d'éliminer les espèces faiblement adsorbées (responsables de la coloration pourpre, Figure 127). Comme pour le cas de CH₃I, la part irréversible du piégeage (subsistant même après le dégazage à 100°C) est représentée par la fraction adsorbée stable à 100°C (I₂ chimisorbée + précipités d'AgI). La détermination de la distribution des différentes formes piégées (I₂ physisorbée et I₂ irréversible) nous a permis d'évaluer l'aptitude de chaque adsorbant à piéger I₂ irréversiblement (Tableau 45).

Des performances élevées en termes de stabilité de piégeage, sont globalement obtenues pour les adsorbants argentés, avec une part d'I₂ irréversible de l'ordre de 75-85%. En revanche, 40% de l'iode est stockée réversiblement pour la zéolithe 35Ag/13Xcomm (1.2), Ceci pourrait être attribué à l'existence de sites secondaires pour l'adsorption, tels que les cations Na⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ et K⁺ pour les zéolithes faujasite de type X (Chapitre III, section I.1.1.2). Ceci semble concorder avec les travaux de Staples et *al.* [321] sur le piégeage d'I₂ à 150°C par les zéolithes 13X échangées avec différents cations (Cf. Chapitre I, section II.2.5.3). Il a été montré par exemple que seulement 8% d'iode est piégé d'une manière irréversible en présence de sodium, contre 61% en présence d'argent [256].

Echantillon	I ₂ physisorbée		I ₂ irréversible		I/Ag	
	(%):	Q _{réversible I} (mmol/g)	(%)	Q _{irréversible I} (mmol/g)	I/Ag global	I/Ag sans physisorption
35Ag/13X _{comm} (1.2)	40	1.261	60	1.891	0.97	0.58
Ag-Y (23%)	15	0.449	85	2.545	1.40	1.19
Ag-Y (23%) irradiée	17	0.522	83	2.551	1.44	1.20
23Ag/Y (40)_IWI	25	0.362	75	1.087	0.68	0.51
Ag-SBA-15 (20%)	16	0.166	84	0.874	0.56	0.47
SBA-15-(APTMS)	24	0.507	76	1.605	*****	*****

Tableau 45 : Quantification (en mmol/g d'iode total) et distribution relative (en %) des différentes formes piégées d'I₂ pour l'ensemble adsorbants testés et récapitulatif sur l'efficacité d'utilisation d'argent pour les adsorbants argentés.

En ce qui concerne les rapports atomiques I/Ag (Tableau 45), 2 rapports différents ont été calculés pour évaluer l'utilisation de l'argent:

- un premier rapport I/Ag dit global, qui tient compte des différentes formes piégées d'I₂ ;
- un deuxième rapport I/Ag éliminant la contribution de la physisorption : ici seule la fraction d'I₂ fixée d'une manière irréversible est prise en compte. Ce rapport sera principalement utilisé par la suite.

Un rapport I/Ag supérieur à l'unité (1.2) est observé pour la zéolithe Ag-Y (23%) (irradiée ou non) même après dégazage. Ceci pourrait indiquer la présence d'I₂ adsorbée d'une manière moléculaire à la surface de l'adsorbant. Cependant, des rapports atomiques inférieurs à 1 (après dégazage) sont observés pour les autres adsorbants (Tableau 45). Plusieurs explications peuvent être invoquées en fonction du type d'adsorbant. Pour la zéolithe Ag/X, la présence d'éléments étrangers résiduels (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ...) qui jouent le rôle de sites secondaires pour l'adsorption d'I₂, pourraient limiter l'accès des molécules d'I₂ vers les sites d'argent [322]. Dans le cas des autres adsorbants contenant de l'argent principalement sous forme métallique (23Ag/H-Y (40)_IWI et Ag-SBA-15 (20%)), la formation d'AgI à partir de nanoparticules présentant un rapport surface/cœur faible aura lieu préférentiellement sur les couches les plus externes laissant ainsi les atomes d'argent les plus « enfouis » non accessibles à I₂.

II.2 Performances de piégeage de la silice SBA-15 fonctionnalisée à l'APTMS

Nous avons vu dans la partie précédente que cet adsorbant était capable d'adsorber de grandes quantités d'iode à température ambiante en phase liquide (jusqu'à 600 mg/g). La courbe de percée obtenue lors de tests dynamiques en phase gazeuse à T = 100 °C (après prétraitement *in situ* de l'adsorbant à 150°C) est représentée en Figure 126.

L'exploitation de cette courbe de percée montre des performances de piégeage intéressantes en termes de capacités d'adsorption ($Q_{\text{sat}} = 268 \text{ mg/g}$ et $Q_{\text{percée}} = 184 \text{ mg/g}$). Ces capacités sont même plus élevées que celles des adsorbants 23Ag/H-Y (40)_IWI et Ag-SBA-15 (20%) contenant essentiellement de l'argent sous forme métallique. De plus, des performances intéressantes en termes de stabilité de piégeage peuvent être observées (% I₂ irréversible = 76%, Tableau 45).

Suite à l'adsorption d'I₂ en phase gazeuse et au dégazage sous argon à 100°C une couleur jaune intense est observée (Cf. Figure 129). Dans la littérature, il a été reporté qu'une interaction forte existe entre les composés aminés (donneurs d'électrons) et l'iode moléculaire I₂ (accepteur d'électrons). Ceci donne lieu à la formation d'un complexe de transfert de charge ($\text{R-NH}_2^{\delta-} \dots \text{I}^{\delta+} - \text{I}$) [314,323]. Cette interaction a été mise en évidence dans notre cas par spectroscopie DR-UV-Vis (Cf. Figure 129). Le spectre initial de la silice SBA-15 fonctionnalisée à l'APTMS montre une bande vers 260 nm, qui pourrait être associée à la fonction amine NH₂ de l'APTMS. Après exposition à I₂, l'échantillon prend une coloration jaune sombre (absorption dans les bleus vers 400-500 nm) et un nouveau spectre est obtenu. Par ailleurs il est connu que l'interaction donneur-accepteur mettant en jeu l'iode I₂ en général entraîne la formation de deux bandes distinctes : (i) une première bande située dans l'ultraviolet caractéristique d'un complexe de transfert de charge [314,324,325]. Dans notre cas, il est délicat d'identifier précisément cette absorption en raison des fortes absorptions à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm (2 bandes sont observées à 222 et 293 nm). (ii) une deuxième bande située à des longueurs d'onde plus élevées pouvant atteindre la zone visible en fonction du caractère donneur plus au moins fort du substrat en interaction avec I₂ [314,323]. Dans notre cas (substrat = SBA-15-NH₂), une longueur d'onde de l'ordre de 360 nm est observée.

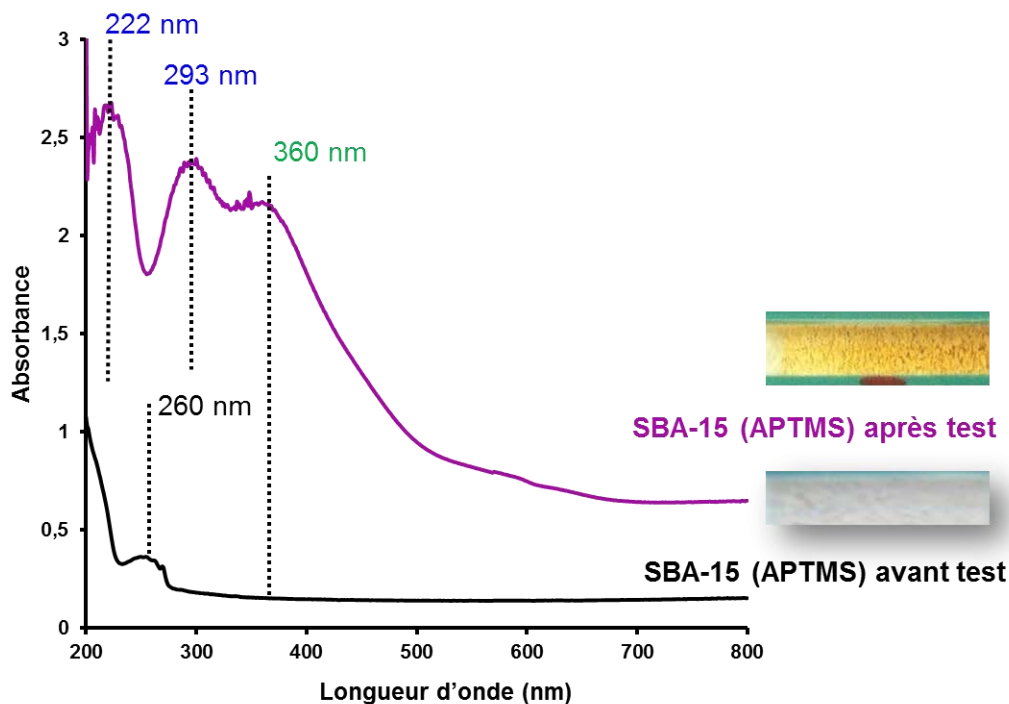


Figure 129 : Spectres DR-UV-Vis de la silice SBA-15 (APTMS) avant et après la rétention d'I₂.

En résumé, cette étude montre que la silice fonctionnalisée à l'APTMS constitue un matériau intéressant pour le piégeage d'I₂ au moins jusqu'à des températures de 100°C. Cependant, la présence de groupements fonctionnels organiques au sein de cet adsorbant pourrait induire une altération des performances de rétention dans des conditions plus sévères (présence d'inhibiteurs, rayonnements ionisants, haute température...).

II.3 Influence de l'irradiation sur les performances de piégeage d'I₂

Dans cette partie, nous nous focaliserons à l'étude de l'influence de l'irradiation sur les propriétés de rétention d'I₂ par des zéolithes de type faujasite (X et Y).

II.3.1. Effet de l'irradiation avant test

L'irradiation préalable de la zéolithe Ag-Y (23%) a été effectuée à l'IRSN de Saclay en utilisant une source de ⁶⁰Co avec une dose totale de 1.14 MGy (Cf. Chapitre II, section V.1). Comme nous l'avons vu précédemment, les données obtenues en phase gazeuse ou liquide (Cf. Tableau 44, Tableau 45) indiquent des performances de rétention quasi-similaires à l'adsorbant de départ, à la fois en termes de capacités d'adsorption et de stabilité de piégeage. Ceci confirme les résultats obtenus pour CH₃I (Chapitre IV, I.1.2.3) et permet de montrer l'absence d'impact

de l'irradiation sur les propriétés de rétention de la zéolithe Ag-Y (23%). Ceci en accord avec les données de caractérisation (Chapitre III, section I.1.3), où aucun changement de structure ni de spéciation des espèces d'argent après l'irradiation n'avait pu être révélé.

II.3.2. Etude de la stabilité du piégeage sous irradiation (EPICUR)

Ces tests ont été effectués à L'IRSN de Cadarache sur la zéolithe commerciale 35Ag/13X_{comm} (1.2). Cet échantillon commercialisé par Sigma-Aldrich (382280) se présente sous forme de grains de taille uniforme (841 μm). Dans un premier temps, un marquage isotopique a été effectué avec l'iode I-131 jouant le rôle de traceur (détection par spectrométrie γ). Ensuite, la cinétique de désorption d'I₂ a été suivie en ligne en utilisant l'installation EPICUR dont le principe de fonctionnement a été décrit dans la partie V.3.2 du chapitre II.

a) Essais de chargement d'I₂

Le chargement d'I₂ et le marquage isotopique avec l'iode 131, ont été effectués sur trois pots zéolithiques différents contenant chacun 8.7 g de zéolithe (Cf. Figure 130) selon les conditions opératoires suivantes : T = 50°C, atmosphère : air + H₂O (humidité relative de l'ordre de 40%), débit total du gaz porteur = 26 L/min, durée du chargement = 3 heures, [I₂] = 0.07 ppm (chapitre II, section V.3.1).

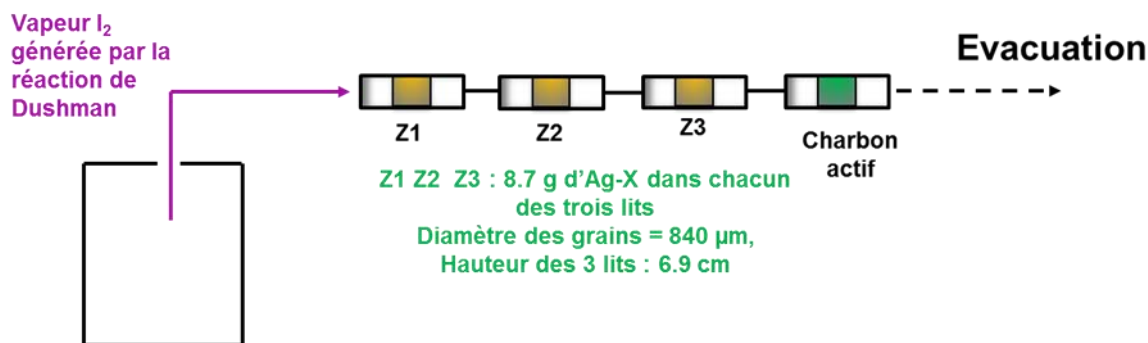


Figure 130 : Schéma du dispositif permettant le chargement d'I₂ sur la zéolithe et le marquage isotopique avec l'iode 131.

Le chargement en iode des pots de zéolithe était réparti comme suit (comptage de l'activité des filtres par spectroscopie gamma) :

- pot 1 : 71 mg d'I₂ soit 8 mg d'I₂ par g d'adsorbant ;
- pot 2 : 33 mg d'I₂ soit 4 mg/g ;
- pot 3 : 4 mg d'I₂ soit 0.5 mg/g.

b) Désorption d'I₂ sous rayonnement γ (irradiateur EPICUR)

Une fois chargés et marqués avec l'iode 131, les trois pots ont été placés dans le réservoir d'irradiation du dispositif EPICUR. Le programme de température et de débit utilisé lors des tests de désorption est présenté en Figure 131. En particulier, différentes phases sont distinguées :

- (1) Un balayage sous air humide pendant 1 h à 120°C : phase requise afin d'éliminer les espèces iodées faiblement liées à la surface des zéolithes ;
- (2) Une irradiation pendant 29 heures (T=120°C, humidité relative de 60%, débit de dose de 2.9 kGy/h) ;
- (3) Un balayage sous air humide pendant 4 heures ;
- (4) Un balayage sous air sec pendant 1 h.

Pour mémoire, la cinétique de désorption en ligne a été suivie en utilisant la spectrométrie γ , par détection de l'iode I-131 piégé au niveau du filtre *Maypack* (Chapitre II, section V.3.2).

Le test effectué avec les différents pots contenant la zéolithe commerciale, a montré l'absence de relâchement significatif (activité mesurée de 1000 Bq pour une limite de quantification de 3000 Bq) d'iode durant l'irradiation. Comme la phase de balayage (120°C, atmosphère humide) effectuée avant l'irradiation permet en principe d'évacuer les espèces iodées physisorbées, seul l'iode piégé sous forme de phases précipitées AgI a été exposé à l'irradiation. Ainsi, ces résultats indiquent que l'iode piégé sous forme AgI (espèce majoritaire pour les zéolithes argentées) n'est pas relargué dans des conditions ionisantes. Cette tendance est en accord avec les tests d'Evans et *al.* [326] qui ont montré que la quantité relâchée en iode après irradiation (104 heures, humidité relative entre 20 et 95% et T entre 35 et 80°C, débit de dose de 150 kGy/h) reste très faible (environ 2%) par rapport à la quantité stockée initialement sur la zéolithe Ag-X (de l'ordre de 10 mg/g d'I₂ [326]).

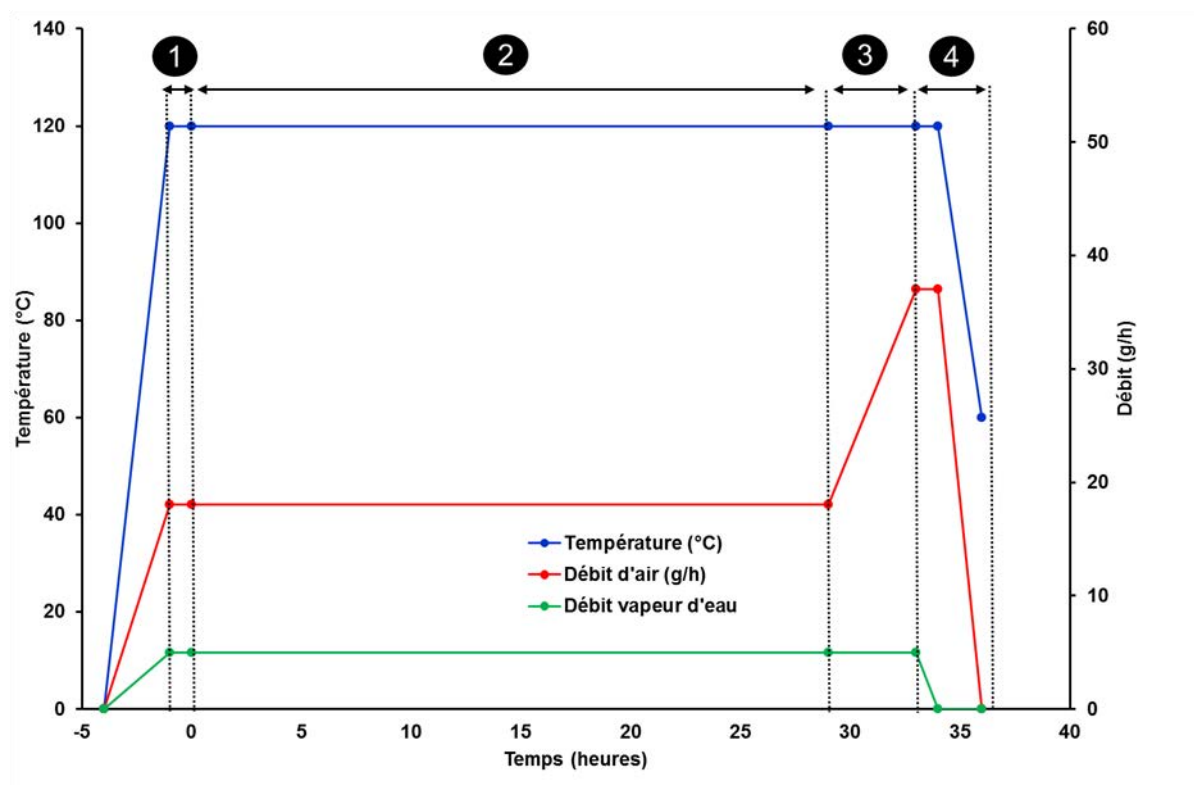


Figure 131 : Programme de température et du débit (air + H₂O) appliqué pour l'étude de la désorption d'I₂ sous rayonnement γ dans l'irradiateur EPICUR (IRSN).

Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude des performances de rétention d'I₂ par divers adsorbants poreux (zéolithes argentées et silices SBA-15 modifiées).

Les tests de rétention d'I₂ en phase liquide (cyclohexane à 25°C) ont permis de confirmer l'efficacité supérieure des zéolithes argentées par rapport à celles présentes sous forme protonnée ou contenant du cuivre ou du plomb. Pour les zéolithes argentées, l'équilibre d'adsorption est atteint en 24-48 h, et les cinétiques d'adsorption obéissent à une loi d'ordres 1 ou 2, probablement en raison d'un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes impliquant un piégeage sous forme d'entités précipitées AgI. Les capacités d'adsorption dépendent surtout de la teneur en argent (0-25%), et ni la nature de la structure zéolithique, ni la spéciation de l'argent

(sous forme d'Ag⁺, clusters Ag_n⁺ et Ag_m⁰ ou nanoparticules métalliques) ne semblent jouer un rôle déterminant pour la rétention d'I₂ en phase liquide. Ces conclusions ont été confirmées pour les silices mésoporeuses SBA-15 imprégnées à l'argent. Ces matériaux présentent des performances sensiblement équivalentes aux zéolithes microporeuses pour des charges égales en argent. D'autre part, les capacités d'adsorption les plus élevées ont été obtenues en utilisant une silice fonctionnalisée à l'APTMS (capacité à saturation de l'ordre de 600 mg/g) en raison de la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'iode et les fonctions NH₂ greffées en surface.

Ensuite, des tests d'adsorption d'I₂ à 100°C en conditions dynamiques ont été menés sur les adsorbants affichant les meilleures performances en phase liquide. Les propriétés de rétention des différents adsorbants testés ont été comparés à la fois en termes de capacités d'adsorption (Q_{sat} et Q_{percée}) et d'irréversibilité de piégeage. La part d'iode stockée sous forme irréversible (précipités AgI et I₂ non désorbé à 100°C) peut atteindre jusqu'à 85%, la fraction restante correspondant à des espèces I₂ physisorbées. Néanmoins, la spéciation initiale de l'argent semble jouer un rôle important pour les tests en phase gazeuse. Comme dans le cas de CH₃I, des performances de rétention supérieures (rapports I/Ag proches de 1) ont été obtenues pour les adsorbants présentant une dispersion élevée des espèces argentées (Ag⁺ et clusters) à la différence de ceux favorisant la formation de nanoparticules métalliques (silice mésoporeuse et zéolithes à rapports Si/Al élevés sans capacité d'échange cationique). Pour ces derniers, il est possible que la diffusion de l'iode de la surface vers le cœur des nanoparticules pour former AgI soit l'étape cinétiquement limitante, mais ceci reste à confirmer. Il a également été montré que la silice SBA-15 fonctionnalisée à l'APTMS, adsorbant non argenté étudié pour la première fois dans le cadre de l'application accident grave, présentait des propriétés de rétention prometteuses pour la rétention de I₂ (Q_{sat}= 268 mg/g, Q_{percée} = 184 mg/g et % I₂ irréversible = 76%).

En collaboration avec l'IRSN, il a également été montré que le comportement satisfaisant zéolithes argentées est extrapolable aux conditions accidentelles. D'une part, des performances quasi-similaires à la fois en termes de capacités d'adsorption et de stabilité de piégeage sont obtenues avant et après irradiation de la zéolithe Ag-Y (23%), en accord avec les tests d'adsorption en phase liquide et les données de caractérisation présentées dans le Chapitre III. D'autre part, les tests effectués à EPICUR (IRSN, Cadarache) sur la stabilité de piégeage d'I₂ par la zéolithe commerciale 35Ag/13X_{comm} (1.2) en présence de rayonnements ionisants (débit de dose de 2.9 kGy/h, T=120°C) ont montré l'absence de relâchement d'iode.

Références bibliographiques

- [309] I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221.
- [310] Masel, Richard (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Interscience. p. 244. [ISBN 0-471-30392-5](#).
- [311] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Acta physicochimica 12 (1940) 12.
- [312] D.T. Pence, F.A. Duce, W.J. Maeck, "A Study of The Adsorption properties of metal zeolites for airborne iodine species", *Proceeding of the 11th DOE/NRC Nuclear Air cleaning and Treatment Conference*, Richland, Washington (USA), 31 August-3 September, 1970.
- [313] R.D. Scheele, L.L. Burger, C.L. Matsuzaki, "Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite." *Pacific Northwest Laboratory Operated for the U.S. Department of Energy by Battelle Memorial Institute*, PNL-4489, 1983.
- [314] S. Kobinata, S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3905-3909.
- [315] C. Falaise, C.Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnot, T. Loiseau, Chem. Commun. 49 (2013) 10320-10322.
- [316] <http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/table-potentiel-standard.php>
- [317] M.D. Baker, G.A. Ozin, J. Godber, J. Phys. Chem. 89 (1985) 305.
- [318] L.R. Gellens, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, Zeolites 1 (1981) 85-90.
- [319] Y. Ono, T. Baba, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 15673-15654.
- [320] K.W. Chapman, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 8897-8899.
- [321] B.A. Staples, L.P. Murphy, T.R. Thomas, "Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolites", *Proceedings of the 14th ERDA Air Cleaning Conference 1*, 363-380, 1976.
- [322] J. Izumi, I. Yanagisawa, K. Katsurai, N. Oka, N. Tomonaga, H. Tsutaya, H. Kitao, A. Neyama, *Proceeding Waste management 2000 in Tucson (CD-ROM)*, 2000.
- [323] C. Falaise, C.Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnot, T. Loiseau, Chem. Commun. 49 (2013) 10320-10322.
- [324] S.Y. Choi, Y.S. Park, S.B. Hong, K.B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 118 (39) (1996) 9377-9386.
- [325] E. J. Duskocil, S.V. Bordawekar, B. G. Kaye, R. J. Davis, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 9377-9386.
- [326] A.G. Evans, "Radiation-induced iodine migration in silver zeolites beds", *Proceeding of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, Boston, Massachusetts (USA), August 7-10, 1978.

CHAPITRE VI : MODELISATION DE L'ADSORPTION DES COMPOSES IODES ET DES CONTAMINANTS DANS LA STRUCTURE FAUJASITE

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif d'évaluer l'influence de différents cations insérés dans une structure zéolithique de type faujasite sur le piégeage de produits iodés en présence des divers contaminants pouvant être présents dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement (Cf. Chapitre I, section II.2.6.1). Ces espèces gazeuses peuvent en effet perturber significativement l'adsorption des espèces iodées présentes souvent en concentration très faible. Lors de cette étude, les contaminants suivants ont été étudiés : H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂.

Etant donné que la nature du cation compensateur de charge joue un rôle très important sur les propriétés de rétention vis-à-vis d'I₂ et de CH₃I (chapitres 1, 4 et 5), une étude de criblage portant sur plusieurs cations constituera l'essentiel de ce chapitre.

Malgré l'existence de plusieurs études expérimentales (chapitre 1) dédiées à l'adsorption des espèces iodées par les matériaux type zéolithe, aucune étude expérimentale ou théorique systématique n'a été réalisée dans le but d'étudier l'effet de la nature du cation compensateur de charge pour le piégeage sélectif des molécules iodées volatiles en présence de contaminants rencontrés dans les situations accidentelles.

La présente étude vise donc à progresser sur cet aspect. Nous proposons une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin de mieux cerner l'influence de contaminants potentiels (H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂) sur les performances de piégeage des espèces iodées par des zéolithes faujasites échangées avec différents cations. Ces zéolithes ont suscité un intérêt particulier dans ce travail, car elles présentent la particularité de posséder des supercages suffisamment larges pour être accessibles à différents types d'adsorbats. De plus, les sites actifs de cette zéolithe sont bien définies grâce à son utilisation récurrente par les expérimentateurs pour traiter les phénomènes d'adsorption [327-334]. Enfin, nous avons

également démontré précédemment (chapitres 4 et 5) que les meilleures propriétés de filtration d'I₂ et de CH₃I sont trouvées pour les zéolithes de type Ag/Y.

Par ailleurs, la théorie DFT est largement utilisée pour comprendre à l'échelle moléculaire les phénomènes d'adsorption ayant lieu dans les matériaux zéolithiques [327,329-340]. En particulier, ces simulations sont dotées à l'heure actuelle d'une précision suffisamment élevée pour pouvoir prédire les enthalpies d'adsorption de diverses molécules dans les zéolithes. Par exemple, les enthalpies d'adsorption calculées pour les alcanes en utilisant différentes structures zéolithiques (faujasite, ZSM-5, mordenite et chabazite) concordent bien avec les données des expériences de calorimétrie [335-337]. De plus, des criblages de cations ont été effectués par calculs DFT sur des agrégats représentant le site II de la faujasite pour l'adsorption de H₂S dans le procédé de Claus [338,340], ou sur des modèles périodiques de faujasite pour le piégeage de CO₂ [327]. Un effet important de la nature du cation a été mis en évidence par ces différentes études.

Le cation Ag⁺ présente un intérêt particulier vu ses meilleures performances pour la rétention des molécules iodées (chapitres 1, 4 et 5). De plus, d'autres cations tels que H⁺, Cu⁺, ou de type alcalin peuvent également être incorporés dans la faujasite par des méthodes d'échange cationique. En résumé, les énergies d'adsorption d'I₂, CH₃I, H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂ ont été calculées dans le présent chapitre par DFT sur des faujasites échangées avec divers cations monovalents (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cu⁺ et Ag⁺). Tout d'abord, nous présenterons quelques rappels sur la théorie DFT appliquée aux systèmes périodiques, avant de détailler les différents outils utilisés dans nos calculs. Dans un second temps, les résultats de l'étude de criblage associée aux différents cations seront discutés en termes de considérations géométriques et d'énergies d'adsorption. Dans une dernière partie, nous présenterons les résultats d'une analyse thermodynamique qui a été réalisée dans le but de se rapprocher des conditions expérimentales.

I. Les méthodes de chimie théorique

Les molécules sont constituées de noyaux atomiques et d'électrons. La force des liaisons chimiques entre les atomes est assurée par les électrons qui assurent la cohésion de la molécule. Le traitement de la structure électronique au sein des molécules relève de l'équation de Schrödinger. Lorsqu'il s'agit d'un processus stationnaire (hypothèse dans laquelle nous travaillons), l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et prend la forme simplifiée suivante :

$$\hat{H}_T \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad \text{Equation 1}$$

Avec:

- \hat{H}_T représente l'opérateur Hamiltonien total du système ;
- $\varphi(\vec{r})$: fonction d'onde qui dépend des coordonnées spatiales nucléaires et électroniques ;
- E représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$.

Pour un système contenant N électrons et M noyaux atomiques, la solution $\varphi(\vec{r})$ s'écrit sous la forme :

$\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$, avec \vec{x}_i correspond aux coordonnées d'espace et de spin de l'électron i, alors que \vec{R}_j est relatif aux coordonnées spatiales du noyau j.

L'opérateur Hamiltonien qui est associé à ce système est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombienne \hat{V}_T de sorte qu'on a :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad \text{Equation 2}$$

L'opérateur totale énergie cinétique est la somme de l'opérateur énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e) et de celui des noyaux (\hat{T}_n) tandis que \hat{V}_T contient les interactions de répulsion électron-électron (\hat{V}_{e-e}), d'attraction noyau-électron \hat{V}_{n-e} et de répulsion noyau-noyau \hat{V}_{n-n} . L'Hamiltonien total peut alors s'exprimer comme suit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{Equation 3}$$

Où :

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla^2 \vec{x}_i}{m_e} && \text{Energie cinétique des N électrons de masse } m_e \text{ ;} \\ \hat{T}_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{\nabla^2 \vec{R}_A}{M_A} && \text{Energie cinétique des M noyaux de masse } M_A \text{ ;} \\ \hat{V}_{n-e} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{x}_i - \vec{R}_A|} && \text{Interaction coulombienne attractive électron (i)-noyau (A) ;} \\ \hat{V}_{e-e} &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} && \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron ;} \\ \hat{V}_{n-n} &= \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} && \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.} \end{aligned}$$

Pour réduire le nombre des variables (4N+3M) lesquelles dépend l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer est dans un premier temps utilisée. Dans ce formalisme,

les noyaux beaucoup plus lourds (la masse du proton est 1800 fois plus grande que celle de l'électron) que les électrons, sont supposés figés dans l'espace alors que les électrons se déplacent dans le champ de ces noyaux immobiles. Ceci permet donc de décomposer la fonction d'onde totale du système à N électrons et M noyaux, comme le produit d'une fonction d'onde purement électronique décrivant les mouvements des électrons et d'une autre nucléaire. De plus, le terme correspondant à l'énergie cinétique nucléaire s'annule du fait de l'immobilité des noyaux, et le potentiel d'interaction coulombienne noyau-noyau devient constant. L'Hamiltonien devient donc purement électronique :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{x}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{x}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad \text{Equation 4}$$

L'énergie totale du système est ainsi assimilée à la somme de l'énergie électronique du système (déterminée en utilisant l'Hamiltonien électronique) et d'un terme constant correspondant à l'interaction coulombienne noyau-noyau \hat{V}_{n-n} .

Malgré cette première approximation, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger reste difficile pour des systèmes possédant deux électrons ou plus. En effet, le terme de répulsion électron-électron \hat{V}_{e-e} n'a pas de solution analytique simple.

Différentes méthodes ont été ainsi développées dans le but de résoudre cette équation. On distingue deux grandes familles des méthodes : La première vise à obtenir une solution approchée de la fonction d'onde ϕ qui dépend des coordonnées de chaque électron. Dans cette classe, la méthode la plus couramment utilisée est « *la méthode Hartree Fock* » [341,342]. Cette méthode exprime la fonction d'onde comme un déterminant de Slater et la résolution de l'équation de Schrödinger se fait par un processus auto-cohérent visant à chercher la fonction d'onde conférant au système l'énergie la plus basse conformément au principe variationnel [343,344]. Cependant, seul l'échange est correctement décrit par cette méthode contrairement à la corrélation, ce qui explique la surestimation de l'énergie par cette méthode ($E_{\text{HF}} > E_{\text{exacte}}$). Des méthodes plus évoluées appelées « *post Hartree-Fock* » [345,346] ont été par la suite développées afin de combler ce déficit et prendre en compte des effets de corrélations. Ces méthodes sont précises (99% de l'énergie exacte) mais très coûteuses en temps de calcul. Elles sont donc limitées au traitement de systèmes de petite taille, ce qui les rend peu appropriées pour la modélisation de plus grands systèmes comme les zéolithes.

La deuxième approche est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT (pour « Density Functional Theory » en anglais). Cette théorie constitue une alternative intéressante pour aborder les grands systèmes avec une précision raisonnable, car elle repose sur la densité électronique dépendant seulement de trois variables au lieu de la fonction d'onde électronique qui elle dépend en l'occurrence de $4N$ variables. Ce formalisme sera discuté plus en détails dans le paragraphe suivant.

1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

1.1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans les années 60, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [347] ont prouvé que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique pouvait dépendre de sa seule densité. Dans leur premier théorème, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie de l'état fondamental E_0 peut être exprimée comme une fonctionnelle F_{HK} , qui dépend uniquement de la densité électronique de cet état ρ , à laquelle on ajoute simplement le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux $V_{ne}(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Equation 5}$$

Afin de connaître la vraie densité de l'état fondamental, Hohenberg et Kohn ont formulé un deuxième théorème en se basant sur le principe variationnel. Ce théorème spécifie que la densité électronique optimale minimisera l'énergie en se rapprochant de l'énergie du système réel sans jamais l'atteindre ($E_0 < E[\rho(\vec{r})]$). L'égalité entre E_0 et $E[\rho(\vec{r})]$ n'est obtenue que si $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exacte du système à l'état fondamental.

Jusqu'à ce stade, il est prouvé qu'une solution existe, mais on ne sait pas comment la calculer car la forme exacte de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn demeure inconnue. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui permettra de contourner ce problème.

1.1.2. La méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (introduite par l'équation 5) est égale à la somme des énergies cinétiques des électrons $T[\rho]$ et au potentiel d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho]$. Cette dernière partie se divise en une composante classique des interactions répulsives au sens du Coulomb $J[\rho]$, dont l'expression en fonction de la densité est bien connue, et une deuxième partie non classique $E_{nc}[\rho]$ intégrant les effets de corrélation et d'échange.

L'énergie totale sera ainsi donnée par la formule suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + \int V_{\text{ne}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Equation 6}$$

La première difficulté réside dans la détermination de l'énergie cinétique des électrons en fonction de la densité électronique. Bien que cette grandeur puisse s'exprimer d'une manière aisée pour les bosons (spin nul ou entier), le principe d'exclusion de Pauli rencontré pour les fermions (spin demi entier comme pour les électrons) rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états qui peuvent être occupés.

A cet égard, la méthode de Walter Kohn et Lu Jeu Sham [348] a permis d'introduire un système auxiliaire dont l'énergie cinétique permet de prendre en compte le principe de Pauli. Dans leur modèle, on a imaginé un système fictif de N électrons qui n'interagissent pas entre eux, et qui se déplacent dans un champ effectif de potentiel V_s . Ce potentiel doit être choisi de sorte que la densité calculée de ce système fictif soit égale à celle du système réel d'électrons en interaction. Ce système fictif est complètement décrit par un déterminant de Slater, dont les spin-orbitales φ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham peuvent être déterminées par analogie à la méthode de Hartree-Fock en utilisant un processus de convergence auto-cohérent à l'aide des équations :

$$h^{\text{KS}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{Equation 7}$$

Où h^{KS} correspond à l'opérateur Kohn-Sham monoélectronique:

$$h^{\text{KS}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad \text{Equation 8}$$

L'énergie cinétique de ce système fictif est différente de celle du système réel, mais présente l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir de ces orbitales de Kohn-Sham, que l'on peut relier directement à la densité :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad \text{Equation 9}$$

Ces orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique. Cependant, la somme de leurs carrés permet de remonter à la densité électronique:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad \text{Equation 10}$$

L'expression de l'énergie totale du système réel (en interaction) devient ainsi :

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad \text{Equation 11}$$

L'équation 10 fait intervenir un nouveau terme $E_{xc}[\rho]$ appelé énergie d'échange corrélation. Cette énergie contient non seulement les contributions quantiques $E_{ncl}[\rho]$ mais également la différence entre l'énergie cinétique du vrai système et celle du système fictif. Une telle différence va dépendre surtout des interactions électron-électron négligées dans le système fictif considéré.

La forme analytique de tous les termes de l'équation 10 est connue à l'exception de celle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Plusieurs approximations ont été ainsi utilisées afin de décrire au mieux ce terme, ce qui a donné naissance à plusieurs types de fonctionnelles.

1.1.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Ces fonctionnelles ont pour objectif de déterminer l'expression de l'énergie E_{xc} en fonction de la densité électronique.

On distingue tout d'abord l'approximation de la densité locale (LDA) [349,350]. Il s'agit de l'approximation la plus simple, où le système est modélisé par un gaz homogène d'électrons se caractérisant par une densité électronique locale de distribution spatiale uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{Equation 12}$$

L'intérêt de ce modèle réside dans le fait qu'on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation les termes d'échange et de corrélation respectivement.

Dans les systèmes réels, la densité n'est pas uniforme. Cette approximation sera donc valable localement et d'autant meilleure que la variation de la densité sera faible.

Pour les systèmes qui présentent de grandes fluctuations de la densité, la prise en compte du gradient de la densité permet de corriger l'approche locale. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé [351,352] (GGA). Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit comme suivant :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad \text{Equation 13}$$

Le plus dur reste toutefois la détermination des expressions analytiques de chacune des composantes d'échange et de corrélation. Les fonctionnelles les plus couramment utilisées sont

celles de Perdew-Wang (PW86 [353], PW91 [354]), Becke (B88) [355], Perdew (P86) [356] et Lee, Yang, Parr (LYP) [357]. L'approximation GGA présente des améliorations significatives par rapport à la LDA surtout dans l'estimation de l'énergie totale, des énergies d'atomisation, et des barrières énergétiques.

Lors de la présente étude, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) car elle est adaptée à notre type de système [350,358,359]. C'est également la fonctionnelle de référence à l'heure actuelle dans le code VASP (Cf. section II.2.1). De plus, de nombreuses fonctionnalités ont été spécialement développées pour PBE, comme les méthodes correctives de dispersion D2 et TS/Hi (Cf. section II.4.1).

De nouvelles fonctionnelles dépendantes de la densité, de son gradient et aussi du laplacien ont été également développées. Ce sont les fonctionnelles de type méta-GGA (M-GGA). On peut citer par exemple les fonctionnelles de type : B95 [360] et TPSS [361]. Ces fonctionnelles ont permis de prédire plus précisément que les méthodes précédentes quelques propriétés telles que l'énergie d'atomisation [362].

Plus récemment, de nouvelles fonctionnelles de type hybrides ont été utilisées dans le but de mieux décrire les contributions d'échange. Ce type de fonctionnelle est basé sur une combinaison empirique d'un certain pourcentage de l'échange exact offert par la méthode Hartree-Fock, avec les fonctionnelles d'échange-corrélation de type GGA. Cette variante a permis une meilleure description des structures électroniques des molécules. Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues, on cite surtout celles de Beck connues sous le nom de B3LYP [355,357,360], B3P86 [355,356,360] et B3W91 [355,360,363]. L'utilisation de fonctionnelles méta-GGA ou hybrides pour le traitement de systèmes périodiques présente pour le moment un coût trop élevé en temps de calcul.

Dans la partie suivante, une attention particulière sera accordée à la description détaillée de l'application de la théorie DFT pour les modèles périodiques de solide de type zéolithique.

1.2 Le cas des systèmes périodiques

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un cristal ou toute structure tridimensionnelle infinie suppose la description d'un nombre infini d'électrons, soit, dans la méthode de Kohn-Sham, la détermination d'une infinité de fonctions d'onde monoélectroniques. Il est bien évident qu'un tel calcul est impossible. Pour résoudre ce problème, il faut s'appuyer sur le théorème de Bloch [364]. Dans un cristal, les ions sont disposés de manière périodique dans un

réseau tridimensionnel. Le potentiel effectif appliqué aux électrons est donc périodique lui aussi et l'hamiltonien auquel sont soumis les électrons s'écrit :

$$H = T + U(r) \quad \text{Equation 14}$$

Où T est l'énergie cinétique et $U(r)$ est un potentiel effectif ayant la même périodicité que le réseau.

Dans un solide périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire chaque fonction d'onde électronique $\varphi_{i,k}(\vec{r})$ comme étant le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ de vecteur \vec{k} (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction périodique f ayant la même périodicité que le cristal. Cette fonction f se décompose dans le réseau réciproque par série de Fourier ce qui permet d'écrire :

$$\varphi_{i,k}(\vec{r}) = f \times e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k},\vec{G}} \times e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{Equation 15}$$

Où les vecteurs \vec{G} sont des vecteurs du réseau réciproque qui vérifient la relation : $\vec{G}\cdot\vec{r} = 2\pi m$ Avec \vec{r} un vecteur du réseau direct et m un entier quelconque.

Le problème, qui consistait à calculer un nombre infini de fonctions d'ondes monoélectroniques, revient par application du théorème de Bloch à calculer un nombre fini de fonctions d'onde pour un nombre infini de \vec{k} . Bloch a également prouvé que le calcul peut se limiter à un nombre fini de points \vec{k} représentés par la première zone de Brillouin. L'erreur due à la discrétisation peut être évaluée systématiquement en utilisant des grilles de points plus denses. En pratique, la convergence de l'énergie doit être vérifiée pour l'ensemble des points k choisis (partie II.3.1).

Selon ce formalisme, la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue dans l'espace réciproque (base de vecteurs \vec{G}). La matrice correspondante doit être diagonalisée à chaque point \vec{k} dans la base choisie. D'autre part, il s'avère que les coefficients $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$ associés aux ondes planes de grande énergie cinétique sont nettement plus faibles que ceux associés aux ondes planes de plus faible énergie cinétique. Ceci justifie l'introduction d'une coupure dans la base à utiliser à partir d'une certaine énergie appelée énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$. En pratique, il est également important de vérifier la convergence de l'énergie du système avec l'augmentation de l'énergie de coupure (partie II.3.1).

I.3 Pseudo-potentiels

Les propriétés des solides dépendent généralement beaucoup plus des électrons de valence que ceux du cœur. Il semble ainsi plus judicieux de représenter les électrons de cœur par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel [365], au lieu de tous les traiter explicitement. La notion de pseudo-potentiel permet de modifier le potentiel au voisinage des noyaux de manière à retirer du calcul les électrons de cœur tout en conservant leur influence (par effet d'écran) sur les électrons de valence.

Pour les calculs périodiques *ab initio*, deux pseudo-potentiels sont couramment utilisés. La méthode des pseudo-potentiels « ultrasous » (US-PP) [366] et l'approche PAW (Projected Augmented Wave) développée par Blöchl [367]. Tous les calculs de ce travail ont été effectués en utilisant la méthode PAW, qui consiste à relier par une transformation linéaire la fonction d'onde tous électrons (électrons de valence + cœur) à une pseudo-fonction de valence. Cette méthode a permis de donner des meilleurs résultats (précision, temps de calcul) pour divers systèmes tels que les métaux de transition, alcalino-terreux [350].

II. Méthodologie

II.1 Modèle structural de la faujasite

Comme nous avons vu dans le chapitre I, la zéolithe de type faujasite se caractérise par un réseau tridimensionnel appartenant à la famille des zéolithes à large pores. Les unités structurales de base de ce type de zéolithe sont les cages sodalites (ou cages β) présentant un diamètre de 6.6 Å qui sont connectées entre elles par un prisme hexagonale (D6R) dont l'ouverture est de 2.3 Å. L'agencement forme un système de canaux dont les ouvertures sont délimitées par un cycle à 12 tétraèdres de 7.4 Å. On cite également d'autres cages appelées supercages (ou cages α) qui sont plus larges avec un diamètre de 12.4 Å.

La structure silicique de la faujasite appartient au groupe d'espace Fd3m [368]. La maille cubique standard possède 576 atomes ($\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$) et se caractérise par les paramètres de maille suivants : $a=b=c=25.028$ Å [369,370]. Lors de la présente étude, nous avons plutôt utilisé une cellule primitive rhomboédrique (Cf. Figure 132) contenant seulement 144 atomes afin de réduire les efforts du calcul. Les paramètres de maille de la cellule après relaxation de la géométrie seront donnés dans la partie II.3.1. Dans la présente étude, nous nous sommes

intéressés à l'étude de l'adsorption de différentes molécules (I_2 , CH_3I , H_2O , NO , CO , CH_3Cl et Cl_2) en utilisant des zéolithes de type faujasite échangées avec différents cations monovalents.

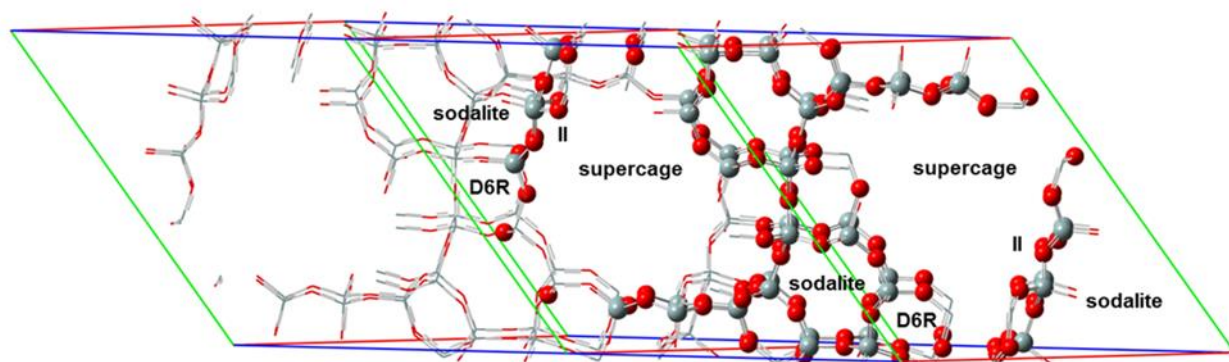


Figure 132 : Modèle périodique utilisé pour la faujasite. Deux cellules primitives (144 atomes chacune) sont représentées ici : La première est présentée en boules et bâtonnets, alors que la deuxième est présentée en fil de fer. Code couleur : les atomes d'oxygène sont en rouge ; les atomes de silicium sont en gris.

Plusieurs études cristallographiques ont montré que le site II présente le site cationique le plus occupé parmi tous les sites cationiques possibles [327,328]. Ce site est localisé dans la supercage, plus particulièrement au-dessus des fenêtres hexagonales reliant la cage sodalite à la supercage (Figure 132). De plus, ce site est suffisamment large pour être accessible aux adsorbats les plus couramment rencontrés dans la littérature [327,371,372]. Lors de la présente étude, nous avons considéré seulement le site II pour l'emplacement des différents cations monovalents étudiés, conformément à d'autres travaux similaires effectués précédemment [338-340, 371]. En effet, on peut considérer que pour un rapport Si/Al supérieur à 5, seuls les sites II seront occupés par des cations [328]. La substitution d'un atome de Si par un atome d'Al pour la prise en compte de l'insertion de ces cations monovalents, entraîne un rapport Si/Al de 47. La formule moléculaire des différents adsorbants étudiés est donc $MAISi_{47}O_{96}$, avec $M = H^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ ou Ag^+ .

La Figure 132 montre que la cellule primitive utilisée contient deux supercages et huit fenêtres hexagonales reliant la cage sodalite aux supercages. Afin de tenir en compte de la globalité de la structure, nous avons opté pour un calcul périodique permettant de répéter cette cellule dans les trois directions d'espace. Pour cela, un code de calcul périodique appelé VASP (Vienna Ab Initio Simulation) [350,373,374] est utilisé. La description du code utilisé ainsi que les paramètres de calcul choisis seront détaillés dans la partie suivante.

II.2 Code VASP et principaux paramètres de calcul

II.2.1. Code VASP

Les différents calculs périodiques présentés lors de cette étude ont été réalisés en utilisant le code VASP. Il s'agit d'un code périodique en ondes planes, qui permet une résolution extrêmement rapide et précise de l'équation de Schrödinger pour des systèmes présentant un grand nombre d'atomes, grâce à l'utilisation des pseudo-potentiels spécifiques tels que PAW [367,373]. Il a été trouvé que cette technique est adaptée pour modéliser convenablement les surfaces des catalyseurs en phase hétérogène, ainsi que pour l'étude de l'adsorption et de la réactivité des molécules dans des solides poreux comme les zéolithes [329].

II.2.2. Relaxation de géométrie

Comme nous avons vu lors des parties précédentes, l'approche DFT et son application à travers les équations de Kohn-Sham permettent d'évaluer l'énergie totale d'un système $E(R_1, \dots, R_n)$ pour des positions atomiques données (noyaux fixes selon l'approximation de Born-Oppenheimer). Dans nos calculs, une fonction de lissage gaussien ($\sigma = 0.1$ eV) a été appliquée afin d'assurer la continuité de la densité électronique en passant du dernier niveau occupé (BV) vers le premier niveau non occupé (BC). Les équations de Kohn-Sham ont été résolues selon un processus auto-cohérent (SCF pour *Self-Consistent Field*) à l'aide de l'algorithme de minimisation électronique RMM-DIIS (Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace) [375] jusqu'à ce que la différence des énergies entre chaque cycle SCF soit inférieure à 10^{-6} eV. Les forces agissant sur les différents atomes peuvent être calculées selon l'équation suivante :

$$F_i = - \frac{\partial E(R_1, \dots, R_n)}{\partial R_i} \quad \text{Equation 16}$$

Le théorème d'Hellman-Feynman [376,377] stipule que la densité électronique peut être maintenue constante quand on évalue les forces s'appliquant sur les différents noyaux. Cette propriété permet de calculer les forces agissant sur les ions. Une fois ces forces déterminées, les atomes sont alors relaxés pour obtenir une nouvelle géométrie et les équations de Kohn-Sham sont à nouveau résolues. Ce schéma est répété jusqu'à l'obtention de la géométrie correspondant à une énergie minimale. En pratique, les différentes configurations étudiées ont été optimisées jusqu'à ce que les forces exercées sur chaque atome soient inférieures à 0,03 eV/Å.

Les paramètres responsables à la convergence *ab initio* (maillage en points k et énergie de coupure) seront présentés dans la partie suivante.

II.3 Optimisation du modèle

II.3.1. Relaxation de géométrie de la cellule utilisée

La cellule primitive présentée en Figure 132 a été optimisée selon la procédure décrite en II.2.2. Les paramètres de maille rhomboédrique obtenus après relaxation des positions atomiques, du volume et de la forme de la cellule (ISIF=3) sont : $a=b=c= 17.3432 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 60^\circ$ et $V=3688.68 \text{ \AA}^3$.

II.3.2. Paramètres de convergence *ab initio*

a) Détermination du maillage en points k

Afin de déterminer le maillage optimal en points k, l'énergie de la zéolithe H-FAU ($\text{HAlSi}_{47}\text{O}_{96}$) a été évaluée en fonction du nombre de points K utilisés. Les résultats en termes d'énergie totale et du temps de calcul sont répertoriés dans le Tableau 46.

Maillage en points k	Energie totale (eV)	Temps de calcul (h)
1×1×1	-1139.5985	1.2
2×2×2	-1139.6362	17.9
3×3×3	-1139.6452	31.2
4×4×4	-1139.6465	80.7
5×5×5	-1139,6460	141.4
6×6×6	-1139.6471	256.8

Tableau 46 : Evolution de l'énergie totale du système (N atomes = 144) ainsi que du temps de calcul en fonction du maillage en points k utilisé. Tous les calculs ont été effectués avec un ISIF égal à 2 et une énergie de coupure de 450 eV.

Ces tests d'optimisation montrent que les énergies calculées restent sensiblement les mêmes avec un écart de l'ordre de 0,004 % par rapport à l'énergie déterminée en utilisant le maillage 1×1×1, qui permet de plus d'avoir un temps raisonnable de calcul. Les différents calculs abordés pour la suite seront donc réalisés en utilisant ce maillage 1×1×1.

b) Détermination de l'énergie de coupure $E_{cut-off}$

Si le maillage en points k dépend très fortement de la géométrie du système étudié, le choix de l'énergie de coupure ne dépend que de la nature des espèces chimiques utilisées dans le calcul pour un niveau donné de précision. Ce choix entraîne une erreur sur l'énergie calculée. En effet, il a été montré que l'erreur par atome diminue exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie de coupure pour divers semi-conducteurs [378]. Dans notre cas, l'étude de convergence en termes d'énergie de coupure a été effectuée sur la zéolithe H-FAU en utilisant le maillage $1 \times 1 \times 1$. Un tel choix nous a permis de représenter les autres zéolithes échangées en tenant compte de la présence d'Al. De plus l'introduction de cations autre que le proton ne va pas induire un changement significatif des valeurs de $E_{\text{cut-off}}$ requises pour la convergence. En effet, cette énergie est fixée surtout par les atomes O et C présentant des énergies de coupure recommandées (de l'ordre de 400 eV [379]) plus élevées que pour les autres éléments considérés.

L'évolution de l'énergie totale de la zéolithe H-FAU en fonction de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ est présentée en Figure 133.

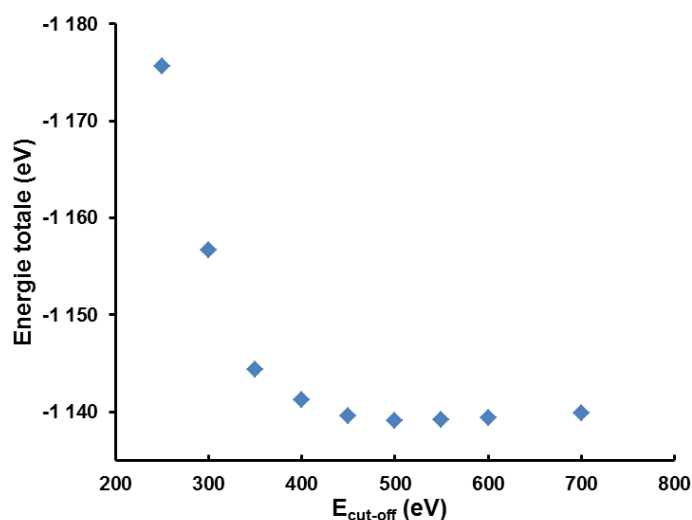


Figure 133 : Evolution de l'énergie totale de la structure purement silicique (N atomes = 144) en fonction de l'énergie de coupure. La relaxation des atomes (ISIF = 2) a été réalisée avec un maillage $1 \times 1 \times 1$ en points K.

Les résultats montrent qu'une convergence des énergies est obtenue à partir des énergies de coupure de l'ordre de 450 à 500 eV. Lors de la présente étude, nous avons fixé cette énergie à une valeur de 450 eV. Un tel choix constitue un bon compromis entre la puissance machine nécessaire et la précision des résultats. En effet, nous avons vu que l'augmentation de l'énergie de coupure induit une augmentation du nombre des ondes planes à tenir en compte dans la base, ce qui se traduit par une augmentation considérable du temps de calcul.

La méthodologie mise en place afin de déterminer les énergies d'adsorption tout en évaluant les contributions des forces de dispersion sera détaillée dans les sections suivantes.

II.4 Méthodologie d'exploitation des calculs

II.4.1. Prise en compte des forces de dispersion dans les calculs DFT

a) Généralités

Un des principaux défauts des fonctionnelle d'échange-corrélation standard développées en DFT est leur incapacité à décrire correctement les forces de dispersion (appelées également forces de London). Ces forces d'attraction universelle, créées par des dipôles induits et attribués à des corrélations électroniques dynamiques à longue portée, ne sont pas particulièrement intenses par rapport aux forces ioniques ou covalentes. Néanmoins, elles jouent un rôle fondamental dans la cohésion des espèces apolaires, des matériaux lamellaires, et dans ce qui nous intéresse plus particulièrement ici, à l'interaction entre des molécules et des zéolithes. Typiquement, le CO₂ présente une énergie d'adsorption d'environ 50 kJ/mol dans les zéolithes, dont 30 kJ/mol de contribution des forces de dispersion. Pour une molécule aromatique, 40% de l'énergie est due à ces forces, et cette contribution peut atteindre même 90% pour un alcane [335,336].

La dernière décennie a vu des efforts considérables dans le développement de diverses méthodes de correction pour tenir compte de ces forces de dispersion qui manquent dans les calculs Kohn-Sham DFT classiques. Ces méthodes concernent essentiellement les corrections additives dipôle-dipôle. Formellement il s'agit d'ajouter à l'énergie de Kohn Sham (KS) un terme correctif appelé énergie de dispersion :

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \sum_L' \frac{C_{6AB}}{r_{AB,L}^6} f_{\text{damp}}(R_{AB,L}^6) \quad \text{Equation 18}$$

Où les coefficients C_6 sont des coefficients de dispersion entre deux atomes A et B. Ces coefficients sont sommés sur un nombre total d'atomes N et sur toutes les translations de la cellule de calcul $L = (l_1, l_2, l_3)$, le prime indiquant que $A \neq B$ pour $L = 0$. Le terme f_{damp} correspond à une fonction d'amortissement qui permet de s'assurer que le terme $\frac{C_6}{r^6}$ ne contribue à E_{disp} que pour les distances supérieures aux longueurs typiques des liaisons chimiques.

b) Méthodes courantes de calcul des forces de dispersion

Les diverses méthodes d'évaluation de l'énergie de dispersion proposent des moyens plus ou moins sophistiqués de détermination des coefficients de dispersion C_6 et des fonctions d'amortissement. Par exemple, la méthode D2 de Grimme utilise des coefficients C_6 fixes paramétrés à partir de calculs de chimie quantique très précis réalisés sur des molécules modèles [380,381]. L'avantage de cette méthode est son coût de calcul très modeste (1% du temps total). Des améliorations sur la fonction d'amortissement ont été ensuite apportées dans les versions D3 et D3-BJ [382,383]. D'autre part, Tkatchenko et Scheffler ont proposé le calcul des coefficients C_6 à partir du volume réellement occupé par un atome dans un système chimique [384]. Ce volume est obtenu par les formules de partition de densité électronique. Cette partition utilise comme référence des atomes neutres [384,385], ce qui rend la méthode TS peu adaptée pour des systèmes ioniques. Récemment, la méthode TS a été modifiée pour prendre en compte l'ionicté du système via l'utilisation d'une procédure de partitionnement itératif dite de Hirshfeld [386,387]. Dans cette approche appelée TS/Hi, la partition de la densité électronique utilise différents états d'ionisation pour les atomes de référence [386,388]. Toutes ces méthodes [381,384,386] sont maintenant disponibles dans le Vienna ab initio Simulation Package (VASP).

II.4.2. Détermination des énergies d'adsorption

L'énergie d'adsorption à 0 K peut être déterminée à partir de trois calculs DFT distincts en utilisant la relation suivante :

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{FAU-X}} - E_{\text{FAU}} - E_{\text{X}} \quad \text{Equation 19}$$

Avec :

- E_{FAU} : l'énergie de la structure faujasite échangée avec un cation donné;
- E_{X} : l'énergie de la molécule isolée en phase gazeuse ;
- $E_{\text{FAU-X}}$: l'énergie de la faujasite échangée avec la molécule adsorbée.

Le calcul de la contribution des forces de dispersion ΔE_{disp} peut être effectué d'une manière analogue à la détermination de l'énergie d'adsorption :

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp FAU-X}} - E_{\text{disp FAU}} - E_{\text{disp X}} \quad \text{Equation 20}$$

II.4.3. Choix de la méthode de correction pour notre étude

Nous avons comparé deux méthodes (Grimme D2 et TS/Hi) pour la zéolithe Ag-FAU pour l'adsorption des molécules d'I₂, CH₃I, NO, CO et H₂O. Le choix d'une telle zéolithe est justifiée

par les meilleures performances d'adsorption trouvées pour les zéolithes de type Ag/Y pour l'adsorption d'I₂ et de CH₃I (chapitres 4 et 5). Les énergies d'adsorption calculées par les méthodes Grimme (PBE-D2) et de Tkatchenko-Scheffler itératif (PBE-TS/Hi) sont également comparées à celles déterminées sans correction dispersive (PBE). Les résultats sont présentés en Figure 134.

L'amplitude de la correction va dépendre surtout la polarisabilité des molécules étudiées [389]. En effet, pour des molécules présentant des polarisabilités très faibles telles que H₂O, CO et NO l'influence des forces de dispersion sera quasiment négligeable. Cependant, la prise en compte de ces forces est indispensable afin de mieux estimer les énergies d'adsorption des molécules plus polarisables telles qu'I₂ et CH₃I.

Les données présentées en Figure 134 montrent une variation très faible dans les énergies d'adsorption de CO pour les trois niveaux de théorie testés, ce qui est en accord avec son caractère polarisable très faible. D'une manière surprenante, une augmentation significative de l'énergie d'adsorption de NO (de l'ordre de 52%) a été observée pour la méthode Grimme (D2). En utilisant la méthode TS/Hi, cette augmentation est beaucoup moins forte (de l'ordre de 14%). Des résultats similaires ont été obtenus pour l'eau avec une amplitude réduite. Ceci met en évidence une surestimation de la correction par la méthode Grimme vis-à-vis de ces deux molécules, où une contribution très faible des forces de London était attendue.

Par ailleurs, les deux méthodes de corrections utilisées donnent des énergies d'adsorption d'I₂ très proches, ce qui est en accord avec son caractère non ionique.

En revanche, une augmentation plus prononcée de l'ordre de 37% dans l'énergie d'adsorption de CH₃I a été observée par la correction TS/Hi contre 27% par la méthode Grimme. Ceci montre que la méthode TS/Hi permet de mieux transcrire le caractère ionique caractérisant la molécule CH₃I.

Ces tests préliminaires soulignent l'importance de la prise en compte de ces forces de dispersion pour le système utilisé. La méthode TS/Hi semble la plus appropriée car elle prend en compte les charges partielles des atomes et a déjà montré de bonnes performances dans les travaux de la littérature en particulier pour l'estimation d'énergies d'adsorption des molécules CH₄, CO et N₂ dans des zéolithes de type chabazite protonées [386] et échangées au césium [387].

L'influence de ces forces sera discutée plus en détail pour toutes les configurations étudiées (cations/adsorbats) dans la partie III.2.1.

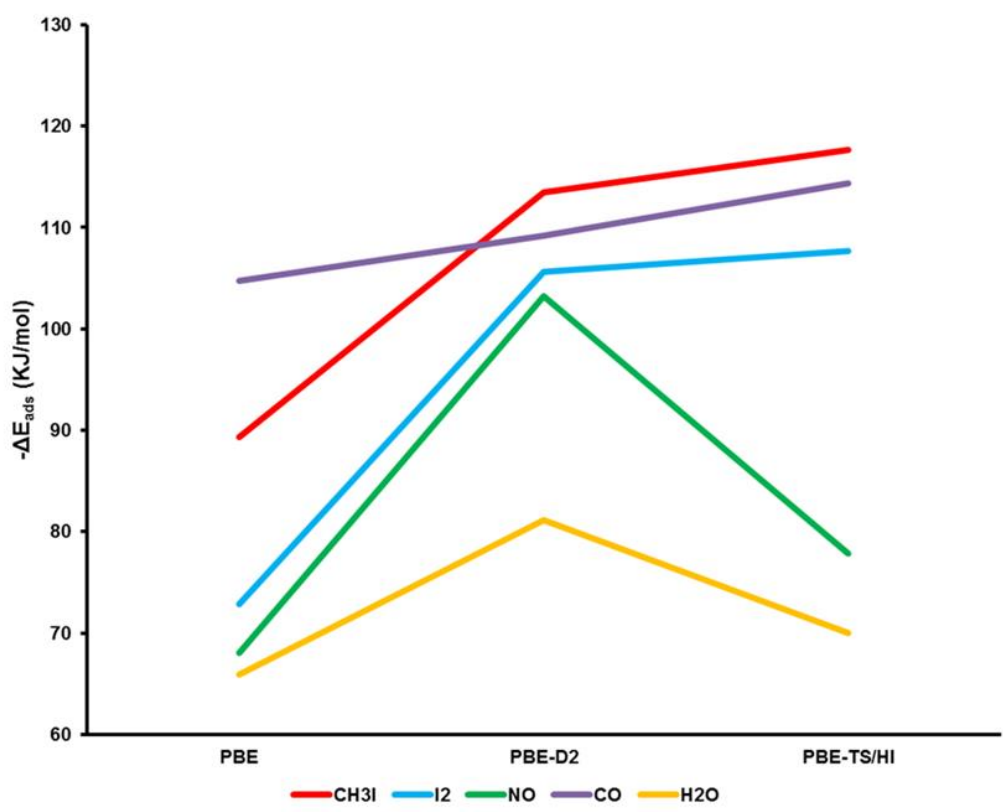


Figure 134 : Evolution des énergies d'adsorption d'I₂, CH₃I, NO, CO et H₂O en fonction de la correction utilisée (Ag-FAU).

Nous allons maintenant discuter les résultats de l'étude DFT de criblage cationique en termes de considérations géométriques puis d'énergies d'adsorption.

III. Modélisation DFT de l'adsorption dans les faujasites échangées

III.1. Détermination des propriétés géométriques

Nous avons calculé différents paramètres géométriques dans le but d'avoir des informations quantitatives sur la positions de l'ensemble des cations testés ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cu^+$ and Ag^+), avant et après adsorption des divers adsorbats étudiés ($I_2, CH_3I, H_2O, NO, CO, CH_3Cl$ and Cl_2). La position des cations a été caractérisée à la fois par les distances M-O, les angles O-M-O et par l'angle dièdre entre le cation M et le plan de la fenêtre 6MR (Figure 135). La distance M-O a été définie par la suite comme étant la moyenne des distances entre le cation M et les trois oxygènes de charpente les plus proches (Figure 135). Les distances M-O et les angles O-M-O sont répertoriés respectivement dans le Tableau 47 et le Tableau 48. L'évolution de ces paramètres en fonction de la nature du cation est également présentée en Figure 138 et en Figure 139.

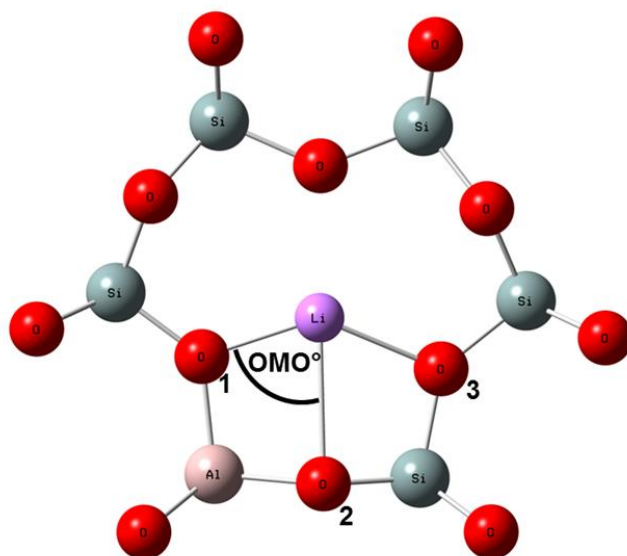


Figure 135 : Représentation graphique des paramètres géométriques considérés lors de cette étude (exemple zéolithe Li-FAU). La distance M-O a été définie comme étant la moyenne des distances entre le cation M et les trois oxygènes de charpente les plus proches (O₁, O₂, O₃). L'angle O-M-O correspond dans cet exemple à l'angle O₁-Li-O₂.

III.1.1. Zéolithes protonées et échangées aux alcalins

a) Propriétés géométriques des cations seuls

Considérons tout d'abord les cations seuls. Les distances M-O augmentent de $\sim 0.98 \text{ \AA}$ à $\sim 3.15 \text{ \AA}$ en passant du proton H^+ au Cs^+ . Cette tendance semble être en bon accord avec les résultats obtenus par Benco et Tunega [390] pour d'autres supports échangées aux alcalins tels que la mordenite et la smectite.

D'une manière analogue, les angles dièdres calculés entre le cation et la fenêtre 6MR présentent des valeurs allant de 8° jusqu'à 43.5° en passant du proton au césium (Figure 136 (A)). Ceci indique clairement que les cations les plus petits sont localisés au sein du plan de la fenêtre 6MR alors que les cations les plus volumineux vont se trouver plutôt éloignés de ce plan. Par ailleurs, d'autres travaux menés récemment ont montré que les valeurs des angles O-M-O sont d'autant plus faibles que les cations sont plus éloignés du plan de la fenêtre zéolithique [390]. Dans la présente étude, on peut constater que l'éloignement du centre de la fenêtre devient plus significatif pour des rayons ioniques élevés. En effet, une diminution des angles O-M-O de 87° à 53° peut être observée en passant du proton au césium (Cf. Tableau 48).

	Seul	CH ₃ I	I ₂	H ₂ O	CO	NO	CH ₃ Cl	Cl ₂
H ⁺	0.98	1.01	0.99	1.09	1.00	0.99	1.00	0.99
Li ⁺	2.15	2.10	2.07	2.31	2.06	2.05	2.07	2.07
Na ⁺	2.40	2.45	2.43	2.45	2.44	2.41	2.44	2.42
K ⁺	2.80	2.85	2.85	2.89	2.82	2.83	2.85	2.82
Rb ⁺	2.97	2.99	3.08	3.02	2.96	2.96	2.99	3.03
Cs ⁺	3.15	3.19	3.31	3.21	3.16	3.17	3.18	3.24

Tableau 47 : Les distances M-O calculées (Å) dans les zéolithes protonées et échangées aux alcalins avant et après adsorption de CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂.

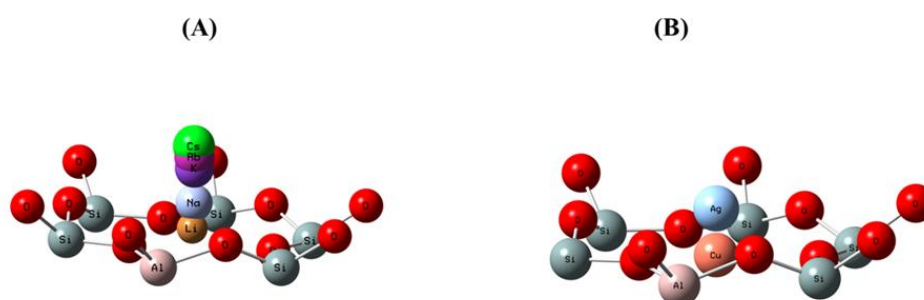


Figure 136 : Illustration de l'influence de la taille du cation sur sa position initiale par rapport au plan de la fenêtre 6MR : (A) Famille des alcalins ; (B) Série des métaux de transition.

Ainsi, l'analyse de ces deux paramètres géométriques semble montrer que la position relative du cation M par rapport au plan de la fenêtre 6MR, dépend fortement de son rayon ionique. Ces différences observées dans les positions initiales de chacun des cations étudiés pourraient engendrer des comportements variés après adsorption

Seul	CH ₃ I	I ₂	H ₂ O	CO	NO	CH ₃ Cl	Cl ₂
------	-------------------	----------------	------------------	----	----	--------------------	-----------------

H ⁺	86.8	85.6	89.9	86.9	88.5	88.3	86.1	89.8
Li ⁺	73.6	77.9	79.3	69.0	80.4	80.7	79.8	79.2
Na ⁺	67.7	66.7	67.3	66.9	66.6	67.4	66.8	67.1
K ⁺	59.2	58.4	58.3	57.6	58.5	58.5	65.4	58.7
Rb ⁺	56.3	56.0	53.7	55.3	56.2	56.5	56.1	55.2
Cs ⁺	53.1	52.4	49.7	51.8	52.7	52.5	52.2	51.4

Tableau 48 : Les angles O-M-O calculés (°) dans les zéolithes protonées et échangées aux alcalins avant et après adsorption de CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂.

b) Propriétés géométriques après adsorption

Après interaction avec les différents adsorbats étudiés, un déplacement plus ou moins significatif du cation peut être observé. Ce déplacement dépend à la fois de la taille du cation et de la nature des adsorbats.

Pour les zéolithes protonées, le cation aura tendance à rester solidaire de la charpente du fait de la forte liaison covalente caractérisant la distance O-H entre le proton et les oxygènes les plus proches de la charpente (distance de ~0.98 Å). Ceci peut expliquer l'absence de changement significatif dans la position du proton après adsorption des différentes molécules sauf dans le cas d'eau. Cependant, une valeur de 1.09 Å (Cf. Tableau 47) a été atteinte par la distance O-H après adsorption de H₂O. Ceci peut être lié à l'aptitude des molécules de H₂O à former des liaisons hydrogènes avec le proton [390] comme illustré dans la Figure 137 :

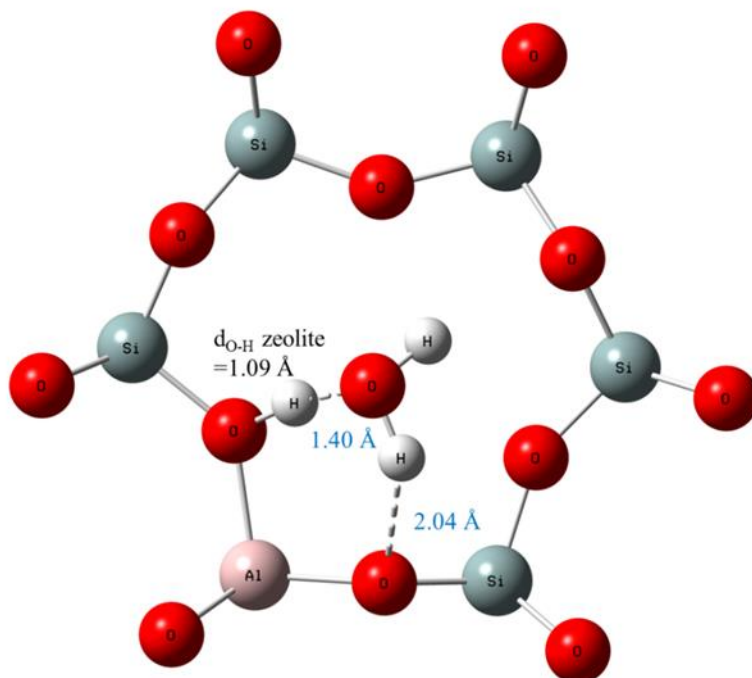


Figure 137 : Configuration géométrique la plus stable de l'eau adsorbée sur H-FAU : mise en évidence de différentes liaisons hydrogène.

Parmi tous les alcalins testés, il a été trouvé que la position du cation Li^+ était la plus sensible à l'adsorption (Cf. Figure 138). Avant adsorption, la zéolithe échangée Li-FAU est caractérisée par une distance M-O de l'ordre de 2.15 Å et un angle O-M-O de 74° (Figure 135). Après adsorption d'eau, une augmentation drastique de la distance M-O à 2.31 Å est observée (Cf. Tableau 47) alors que l'angle O-M-O diminue légèrement pour atteindre une valeur de 69° (Cf. Tableau 48). Ceci met en évidence un éloignement significatif du cation de sa position initiale (presque au milieu de la charpente) suite à l'interaction avec une molécule d'eau. Par ailleurs, une diminution des distances M-O accompagnée par une augmentation des angles O-M-O, a eu lieu suite à l'interaction avec les autres molécules. Dans ce cas, on peut remarquer que le cation Li^+ interagit préférentiellement avec la charpente zéolithique au détriment des gaz étudiés CO, NO, I_2 , CH_3Cl et Cl_2 .

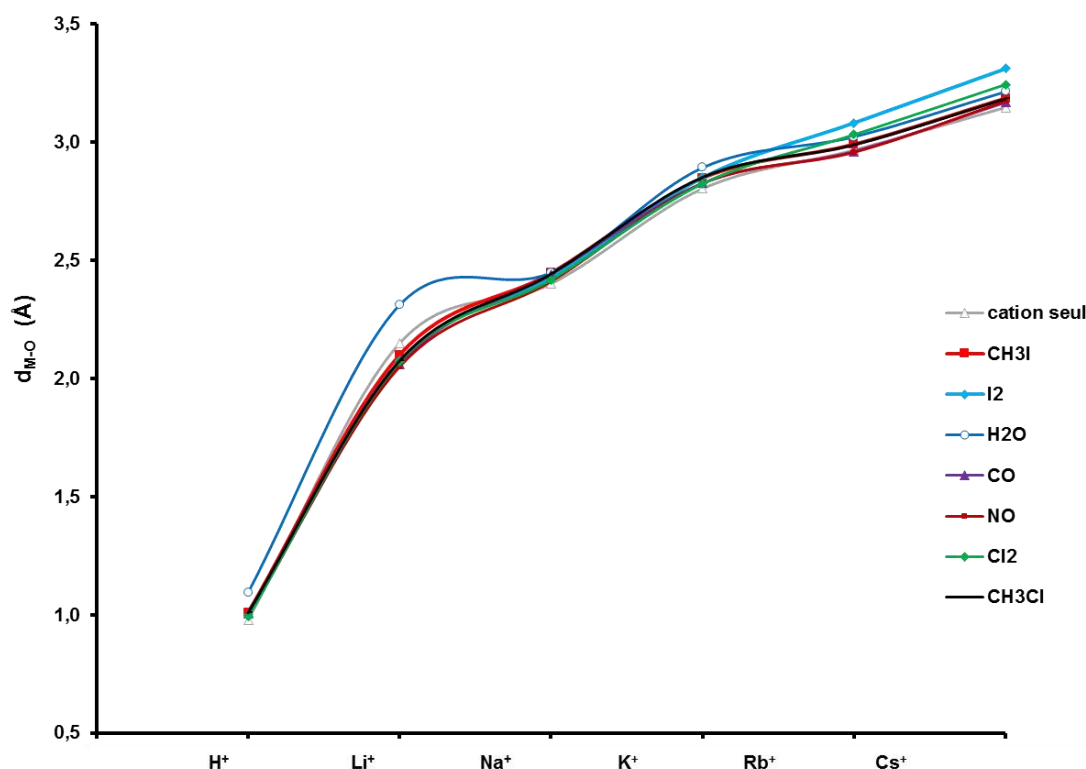


Figure 138 : Evolution des distances M-O (Å) dans les zéolithes protonées et échangées aux alcalins avant et après adsorption des différentes espèces étudiées.

Cette mobilité des cations induite par l'adsorption est peu prononcée en considérant les cations les plus volumineux de la série Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ (Figure 138, Figure 139). Ceci est en accord avec travaux de Benco et Tunega [390] qui montraient l'absence de mouvement significatif de cette série des cations après adsorption de NH₃, H₂O and C₆H₆ par la zéolithe de type mordénite. Ces résultats peuvent être justifiés en examinant leurs positions initiales. En effet, nous avons pu montrer que ces cations volumineux étaient déjà éloignés de la fenêtre hexagonale 6MR (Figure 136 (A)). Cependant, des variations importantes peuvent être constatées (dans les distances M-O et les angles O-M-O) après adsorption de l'iode moléculaire I₂ sur les zéolithes Rb et Cs-FAU (Figure 138 et Figure 139). Les résultats obtenus dans notre étude sont en accord avec les travaux expérimentaux menés [391,392] sur une série de faujasite échangées aux alcalins, qui ont montré une diminution progressive de la longueur d'onde d'absorption d'I₂ (déterminée par spectroscopie UV-Vis) en passant du Li⁺ au Cs⁺. Ces mêmes effets ont été également observés pour Cl₂ mais dans une moindre mesure qu'I₂ à cause du caractère moins polarisable de l'atome de chlore.

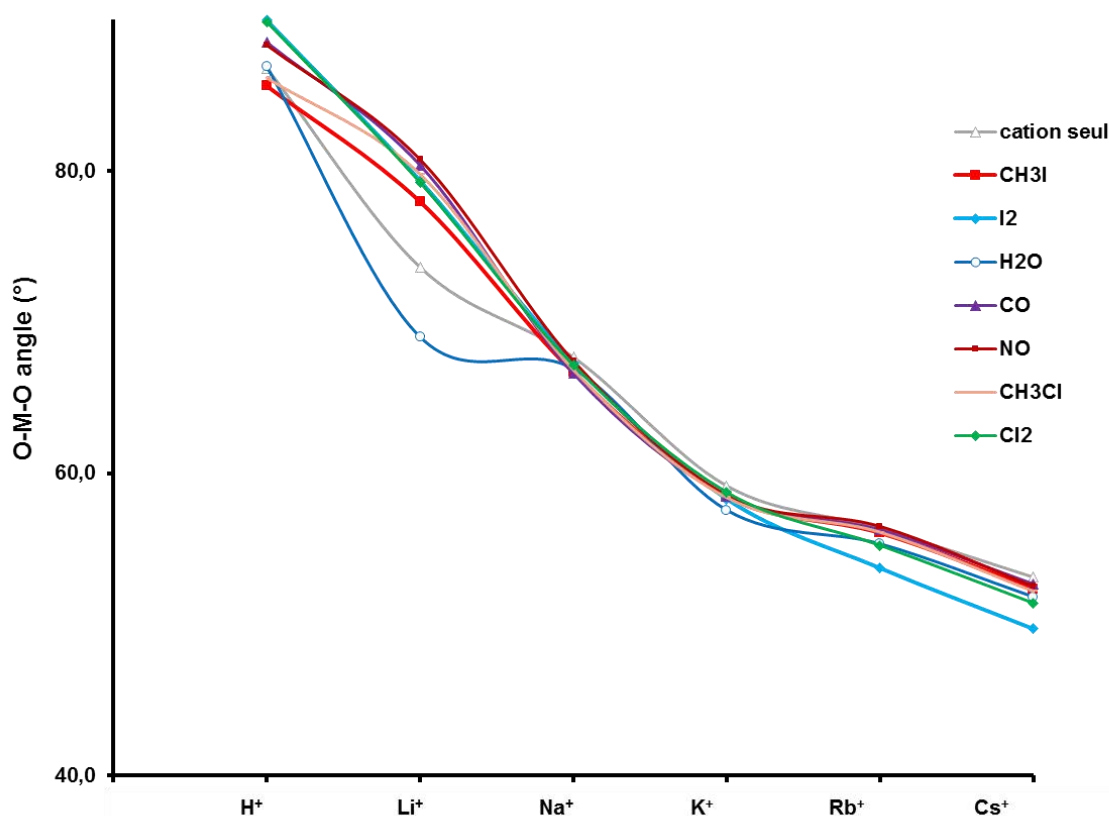


Figure 139 : Evolution des angles O-M-O (°) après adsorption des différentes espèces étudiées sur les faujasites protonées et échangées aux alcalins.

III.1.2. Zéolithes échangées aux métaux de transition

Les positions relatives des cations métalliques (Cu^+ et Ag^+) par rapport à la charpente zéolithique ont été également caractérisées en utilisant les distances M-O et les angles O-M-O. Les résultats correspondants sont répertoriés dans le Tableau 49 et le Tableau 50. Une représentation schématique des positions initiales des cations argent et cuivre par rapport au plan de la fenêtre 6MR est également montrée en Figure 136 (B).

Ces données montrent clairement que le Cu^+ a une affinité plus forte avec les oxygènes de la charpente que Ag^+ (Figure 136 (B) et Tableau 49). Les distances relatives des cations Cu^+ et Ag^+ par rapport au plan de la fenêtre 6MR évoluent dans le même sens que leurs rayons ioniques : Cu^+ (0.77 Å) < Ag^+ (1.34 Å) [393]. Ceci est également en accord avec des énergies plus élevées (en valeur absolue) d'interaction avec la charpente pour le cuivre (-179.2 kcal/mol contre -147.9 kcal/mol pour l'argent [394]). Ces mêmes tendances ont été également confirmées pour d'autres structures zéolithiques telles que la ZSM-5 [395].

Des augmentations significatives des distances Cu-O (Tableau 49) et des angles O-Cu-O (Tableau 50) peuvent être remarquées après adsorption des différentes espèces étudiées. Des évolutions semblables ont été observées pour l'argent mais dans une moindre mesure. Ainsi, l'écart le plus important dans les distances après adsorption, était de l'ordre de 0.5 Å pour le cuivre contre 0.1 Å pour l'argent après adsorption d'I₂.

Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la distance M-O est accompagnée par une augmentation des angles O-M-O pour Cu⁺ et Ag⁺ alors qu'elle était liée à une diminution des angles O-M-O pour la série des alcalins. Le changement du comportement observé pour les métaux de transition après adsorption peut être expliqué en comparant les configurations géométriques obtenues après adsorption dans les deux cas. D'une part, un cation alcalin tel que le lithium subsiste dans le plan 6MR (Figure 140 (A)) malgré son déplacement significatif par rapport aux autres cations de la série des alcalins. D'autre part, les cations Cu⁺/Ag⁺ se déplacent du centre de la fenêtre 6MR vers le côté de cette fenêtre (au voisinage de l'atome d'aluminium), après adsorption (Figure 140 (B)). Une telle situation montre alors que l'éloignement des métaux de transition du plan de la fenêtre 6MR correspond à l'augmentation à la fois des distances M-O et des angles M-O-M.

	Seul	CH ₃ I	I ₂	H ₂ O	CO	NO	CH ₃ Cl	Cl ₂
Cu ⁺	2.24	2.42	2.72	2.50	2.34	2.31	2.43	2.70
Ag ⁺	2.46	2.59	2.55	2.57	2.52	2.50	2.57	2.50

Tableau 49 : Les distances M-O calculées (Å) dans les zéolithes protonées et échangées aux métaux de transition avant et après adsorption de CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂.

	Seul	CH ₃ I	I ₂	H ₂ O	CO	NO	CH ₃ Cl	Cl ₂
Cu ⁺	68.9	77.5	78.8	72.9	78.5	79.4	77.1	79.7
Ag ⁺	66.9	68.5	69.4	67.7	70.0	70.4	68.5	70.3

Tableau 50 : Les angles O-M-O calculés (°) dans les zéolithes protonées et échangées aux alcalins avant et après adsorption de CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂.

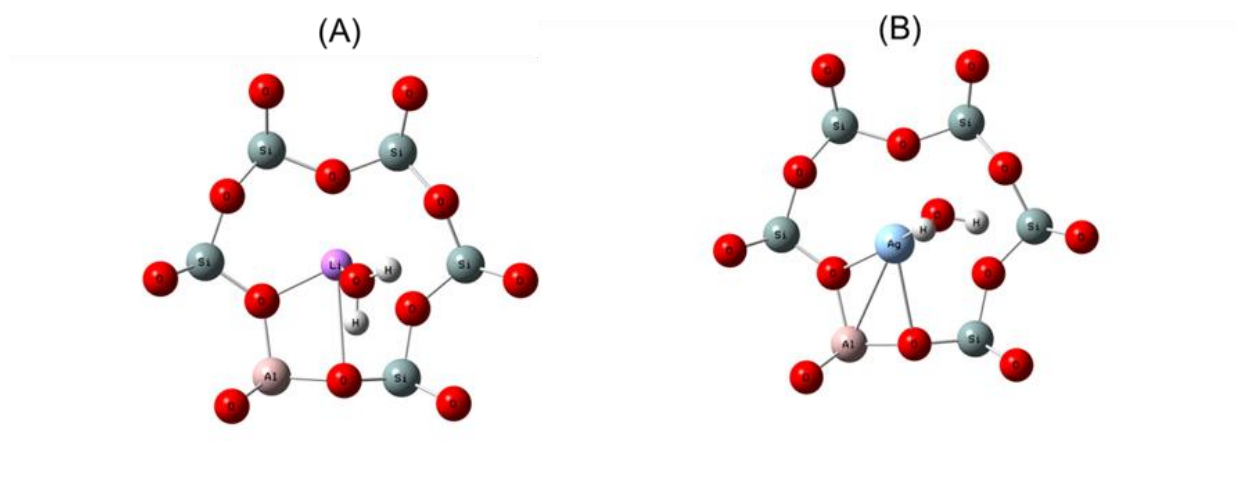


Figure 140 : Comparaison du déplacement du cation après l'adsorption de H₂O sur la zéolithe échangée au lithium (A) et à l'argent (B).

A partir de ces considérations géométriques, des comportements très variés peuvent être attendus en termes d'énergies d'adsorption entre les zéolithes échangées aux métaux de transitions et celles échangée aux alcalins.

III.2. Calculs des énergies d'adsorption

III.2.1. Influence des forces de dispersion

En tenant compte des forces dispersives calculées selon le schéma correctif TS/HI (partie II.4.2), l'énergie d'adsorption peut être décomposée en deux termes comme montré par l'équation suivante :

$$\Delta E_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{DFT}} \quad \text{Equation 21}$$

Avec : ΔE_{disp} et ΔE_{DFT} représentant respectivement les interactions à longue portée (vdW) et à courte portée décrites par la théorie DFT.

Les données présentées dans le Tableau 51 montrent que les forces de dispersion contribuent fortement à l'énergie d'adsorption totale des molécules CH₃I, I₂, CH₃Cl et Cl₂. En effet, une valeur de -40 kJ/mol est trouvée pour ΔE_{disp} lors de l'étude d'adsorption de CH₃I sur la zéolithe Cs-FAU. Ceci correspond à une fraction de 70% de l'énergie d'adsorption totale. Un tel résultat met en exergue l'importance capitale des forces de dispersion dans les phénomènes d'adsorption pour ces systèmes. Ainsi, la prise en compte des forces de dispersion permet une

détermination précise des énergies d'adsorption et une meilleure évaluation des effets inhibiteurs (Tableau 51).

L'influence des forces de dispersion devient peu prononcée en revanche pour les métaux de transitions étudiés (Cu^+ et Ag^+). En effet, les énergies d'adsorption ΔE_{ads} des molécules CH_3I , I_2 , CH_3Cl et Cl_2 varient entre -60 kJ/mol et -115 kJ/mol, alors que les ΔE_{disp} restent inférieures à 30 kJ/mol en valeur absolue pour ces deux cations testés. Les interactions de longue portée contribuent au maximum à 31% dans l'énergie d'adsorption totale dans le cas de l'adsorption d' I_2 par Ag-FAU.

Par ailleurs, les autres adsorbats de l'étude (H_2O , CO et NO) présentent des polarisabilités très faibles [389]. Par conséquent, les termes dispersifs associés à l'adsorption de ces molécules sont presque négligeables (environ de -10 kJ/mol) pour tous les cations envisagés.

D'un point de vue fondamental, l'évolution des énergies d'interaction calculées de CH_3I avec les cations de type alcalin montre une tendance intéressante. En effet, la Figure 141 montre qu'une valeur sensiblement constante a été observée pour l'énergie d'adsorption de CH_3I sur les différents alcalins étudiés. Un tel comportement peut être lié à la présence simultanée de deux phénomènes opposés. D'une part, nous avons pu montrer dans la partie dédiée à l'étude des propriétés géométriques (partie IV.1) que la distance entre le cation et CH_3I est d'autant plus élevée que la taille du cation est importante (augmentation en passant du Li^+ au Cs^+). Ceci donne lieu à une diminution progressive des interactions de courte portée qui sont quantifiées par ΔE_{DFT} . Réciproquement, le passage du Li^+ au Cs^+ s'accompagne d'une augmentation progressive du terme dispersif ΔE_{disp} . Cette augmentation est liée à une polarisabilité croissante quand on avance dans la série des alcalins (du Li^+ au Cs^+). Ainsi, les deux contributions ΔE_{DFT} et ΔE_{disp} se compensent, donnant lieu à une énergie totale qui reste à peu près constante tout au long de la série des alcalins.

	CH_3I	I_2	H_2O	CO	NO	CH_3Cl	Cl_2
H^+	-49.6 (-27.3) 55%	-46.3 (-32.4) 70%	-75.6 (-11.3) 15%	-29.6 (-12.4) 42%	-25.1 (-12.3) 49%	-45.7 (-21.3) 47%	-31.0 (-21.1) 68%
Li^+	-47.4 (-17.5) 37%	-40.4 (-23.6) 58%	-65.6 (-1.8) 3%	-27.4 (-1.7) 6%	-23.3 (-5.1) 22%	-46.4 (-10.9) 23%	-25.9 (-11.3) 44%
Na^+	-56.0 (-27.9) 50%	-50.8 (-33.4) 66%	-62.0 (-8.5) 14%	-31.1 (-10.2) 33%	-27.1 (-12.1) 45%	-53.3 (-21.6) 40%	-36.0 (-23.7) 66%

Chapitre VI : Modélisation de l'adsorption des composés iodés et des contaminants dans la structure faujasite

K ⁺	-50.1 (-23.7) 47%	-47.4 (-31.1) 66%	-58.3 (-9.2) 16%	-24.7 (-6.9) 28%	-19.9 (-7.9) 40%	-52.2 (-21.6) 41%	-31.5 (-19.9) 63%
Rb ⁺	-53.9 (-34.0) 63%	-67.5 (-41.7) 62%	-47.4 (-7.9) 17%	-22.5 (-10.1) 45%	-17.9 (-9.0) 50%	-49.3 (-27.2) 55%	-50.9 (-28.7) 56%
Cs ⁺	-45.5 (-3.9) 70%	-59.8 (-38.1) 64%	-41.4 (-7.1) 17%	-16.8 (-7.1) 42%	-13.5 (-6.9) 51%	-36.6 (-20.8) 57%	-44.9 (-25.3) 56%
Cu ⁺	-109.4 (-24.6) 22%	-114.1 (-29.7) 26%	-69.1 (-4.6) 7%	-156.1 (-5.9) 4%	-126.7 (-6.2) 5%	-79.5 (-18.1) 23%	-85.2 (-15.8) 18%
Ag ⁺	-117.7 (-26.9) 23%	-107.7 (-32.9) 31%	-70.0 (-7.7) 11%	-114.4 (-9.1) 8%	-77.8 (-8.8) 11%	-82.7 (-21.7) 26%	-59.6 (-19.6) 33%

Tableau 51 : Energies d'adsorption calculées au niveau de théorie PBE/TS/HI ΔE_{ads} (kJ/mol) des molécules CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂ par les faujasites échangées (M-FAU). Les contributions des interactions dispersives sont exprimées en valeur absolue ΔE_{disp} (kJ/mol) entre parenthèses et en pourcentage de l'énergie totale de l'adsorption en italique.

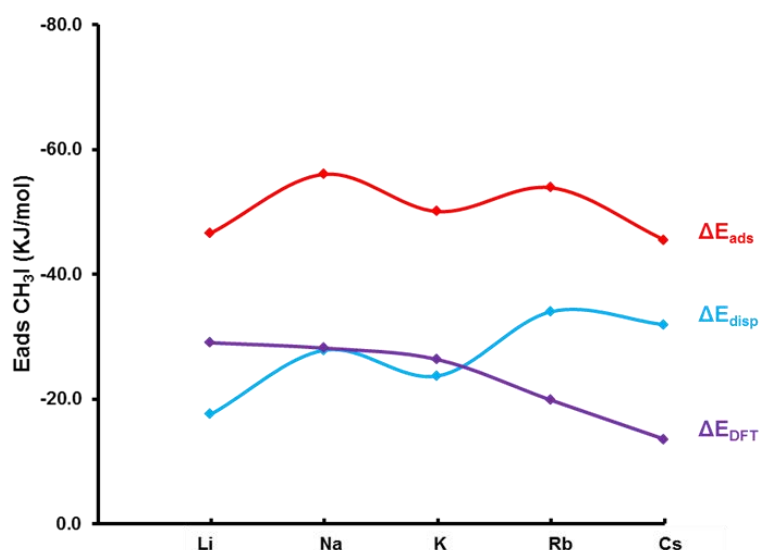


Figure 141 : Evolution des différentes contributions des énergies calculées (totale, dispersive et DFT) après adsorption de CH₃I en fonction de la nature du cation alcalin échangé.

Dans cette partie, il a été montré que la prise en compte des interactions dispersives est primordiale afin d'évaluer avec grande précision les énergies d'adsorption pour les différents systèmes étudiés. Dans les prochaines parties, on se propose d'étudier l'influence de la nature du cation échangé sur l'adsorption des composés iodés en présence de contaminants typiquement rencontrés lors d'un accident nucléaire grave. Les différentes énergies

d'adsorption déterminées selon la méthodologie précédemment mentionnée (II.4.1) sont données en Tableau 51 et présentées dans la Figure 142.

III.2.2. Adsorption des composés iodés en présence des contaminants pour l'ensemble des cations étudiés

a) Performances des cations H^+ , Li^+ , Na^+ and K^+

Commençons par l'étude des propriétés d'adsorption des cations H^+ , Li^+ , Na^+ et K^+ . Les données répertoriées dans le Tableau 51, montrent dans un premier temps, que les molécules CO , NO et Cl_2 présentent une énergie d'adsorption similaire de l'ordre de -20 kJ/mol. Les énergies d'adsorption obtenues pour CO concordent bien avec les travaux expérimentaux de Cicmanec et al. [396] (-27.5 kJ/mol pour Li-FAU). De plus, Nour et al. [397] ont calculé une énergie d'adsorption de -29 kJ/mol pour la zéolithe Na-FAU, en utilisant des calculs DFT sur un modèle d'agrégat, proche de notre valeur obtenue (-31.1 kJ/mol, Cf. Tableau 51). D'autre part, les énergies d'adsorption calculées des molécules I_2 , CH_3I et CH_3Cl sont de l'ordre de -50 à -40 kJ/mol, ce qui est supérieur en valeur absolue aux énergies d'adsorption trouvées pour CO , NO et Cl_2 . Ainsi, l'adsorption des espèces iodées en utilisant cette première série des cations est favorisée au détriment des autres adsorbats (CO , NO et Cl_2). En revanche, l'interaction avec les espèces iodées se trouve en forte compétition avec les molécules de CH_3Cl en raison du même ordre de grandeur observé dans leurs énergies d'adsorption (Tableau 51). Pour cette série des cations, la présence d'eau semble la plus problématique en vue du piégeage des molécules iodées. En effet, H_2O présente l'énergie d'adsorption la plus élevée (excédant 60 kJ/mol en valeur absolue) pour les cations H^+ , Li^+ , Na^+ et K^+ . Ce phénomène peut être expliqué par les concepts théoriques introduits en chapitre I basés sur la théorie HSAB (Hard Soft Bases and Acids) [398-400]. Selon cette théorie, les cations étudiés dans cette partie sont considérés comme des acides durs, qui préfèrent réagir avec des bases dures telles que H_2O . Cependant, leurs interactions avec des bases molles telles que I_2 et CH_3I seront limitées. Ces considérations permettent d'expliquer la réduction d'écart dans les énergies d'adsorption entre l'eau et les composés iodés de 20 kJ/mol à 5 kJ/mol en passant du H^+ au K^+ , en accord avec une dureté décroissante tout au long de cette première série (Cf. Tableau 52).

Ces résultats nous permettent ainsi de conclure que cette première série (H/Li/Na/K-FAU) ne peut être adéquate pour l'application envisagée à cause d'une adsorption favorable de l'eau au détriment des espèces iodées (I_2 et CH_3I).

b) Performances des cations Rb⁺ et Cs⁺

Pour les cations les plus volumineux de la série des alcalins à savoir Rb⁺ et Cs⁺, les espèces iodées (I₂ et CH₃I) sont plus fortement adsorbées que l'eau. Cette inversion d'ordre dans les énergies d'adsorption par rapport aux autres cations de la série (H⁺, Li⁺, Na⁺ et K⁺) peut être expliquée par une diminution progressive de la dureté des cations en passant du H⁺ à Cs⁺. En effet, l'énergie d'adsorption de l'eau diminue progressivement en valeur absolue de -76 kJ/mol à -41 kJ/mol en passant de H⁺ à Cs⁺. Cette évolution est accompagnée par une diminution de la dureté chimique et de l'électronégativité des cations (Tableau 52). Cette même tendance a été rencontrée sur la structure mordénite dans les travaux de Benco et Tunega [390].

Cation	χ	η	$\Delta E_{\text{ads H}_2\text{O}}$ (kJ/mol)
Li ⁺	40.52	35.12	-65.6
Na ⁺	26.21	21.08	-62.0
K ⁺	17.99	13.64	-58.3
Rb ⁺	15.77	11.55	-47.4
Cs ⁺	14.5	10.6	-41.4

Tableau 52 : Comparaison de l'évolution de l'énergie d'adsorption d'eau ΔE_{ads} (kJ/mol) en présence des cations alcalins à celle trouvée pour les électronégativités et la dureté chimique des cations de la même série [399].

Par opposition à l'eau, des énergies d'adsorption bien plus élevées en valeur absolue ont été déterminées pour ces cations vis-à-vis des espèces iodées ($\Delta E_{\text{ads}} \approx -60$ kJ/mol pour I₂ / $\Delta E_{\text{ads}} \approx -50$ kJ/mol pour CH₃I) grâce au caractère mou de l'iode [398,400]. Des résultats similaires ont été observés pour les espèces chlorées. Néanmoins, les composés iodés (I₂ & CH₃I) sont plus fortement retenus que les composés chlorés (Cl₂ & CH₃Cl), ce qui est conforme au classement affiché d'I₂ et de Cl₂ dans la théorie HSAB ($\eta = 3.4$ et 4.6 pour I₂ et Cl₂ respectivement [399]). Quant aux molécules CO et NO, leurs énergies d'adsorption étaient les plus faibles tout au long de la série des alcalins y compris avec les protons. La Figure 142 montre que les énergies d'adsorption de ces deux molécules diminuent progressivement en passant du cation Na⁺ au Cs⁺. Ces résultats semblent être en accord avec les études expérimentales basées sur la DRIFTS de ces molécules adsorbées sur les zéolithes échangées aux cations alcalins. En effet, de telles études spectroscopiques montrent une diminution de

l'écart des fréquences de CO et NO, $\Delta\nu_{C-O}$, $\Delta\nu_{N-O}$ (par rapport à leurs fréquence en phase gaz) tout au long de la série des alcalins [401]. De plus, il a été montré dans de cette même revue [401] qu'une corrélation simple existe entre cet écart dans les nombres d'onde et l'enthalpie d'adsorption des molécules considérées.

Ainsi, les cations Rb^+ and Cs^+ pourraient être intéressants car ils présentent des énergies d'adsorption similaires pour les espèces iodées et l'eau. Ces deux cations présentent surtout les plus faibles énergies d'adsorption pour CO et NO parmi tous les cations envisagés lors de la présente étude. Leurs fortes affinités pour Cl_2 constituent cependant un inconvénient majeur. De plus, les énergies d'adsorption des composés iodés obtenues pour ces cations sont assez faibles (de l'ordre de -50 kJ/mol), ce qui semble être en dessous des performances requises pour assurer un piégeage durable et stable par rapport à l'application envisagée.

a) Propriétés des métaux de transition (Cu^+ et Ag^+)

Suite à l'interaction avec les cations métalliques Cu^+ et Ag^+ , les espèces iodées (présentant un comportement similaire) sont plus fortement adsorbées que l'eau avec un écart significatif de 40 à 50 kJ/mol. Cette meilleure sélectivité vis-à-vis des molécules iodées peut être expliquée par le caractère fortement mou caractérisant les cations argent et cuivre [398]. Concernant le comportement des espèces chlorées, les tendances observées sont similaires à celles pour la série des alcalins. En effet, il a été montré (Tableau 51) que les espèces chlorées sont également moins adsorbées que les molécules iodées pour Cu-FAU ($|\Delta E_{ads} I_2 - \Delta E_{ads} Cl_2| = 25$ kJ/mol; $|\Delta E_{ads} CH_3I - \Delta E_{ads} CH_3Cl| = 30$ kJ/mol) et Ag-FAU ($|\Delta E_{ads} I_2 - \Delta E_{ads} Cl_2| = 50$ kJ/mol ; $|\Delta E_{ads} CH_3I - \Delta E_{ads} CH_3Cl| = 35$ kJ/mol). Ceci s'explique également par la différence des polarisabilités des éléments iode et chlore.

Ces premiers résultats permettent de souligner les bonnes performances des cations Cu^+ et Ag^+ en terme de sélectivité de piégeage des espèces iodées en présence de H_2O , CH_3Cl et Cl_2 . En revanche, les molécules CO et NO sont fortement adsorbées sur ces deux cations métalliques, ce qui n'était pas le cas pour les alcalins (parties a et b).

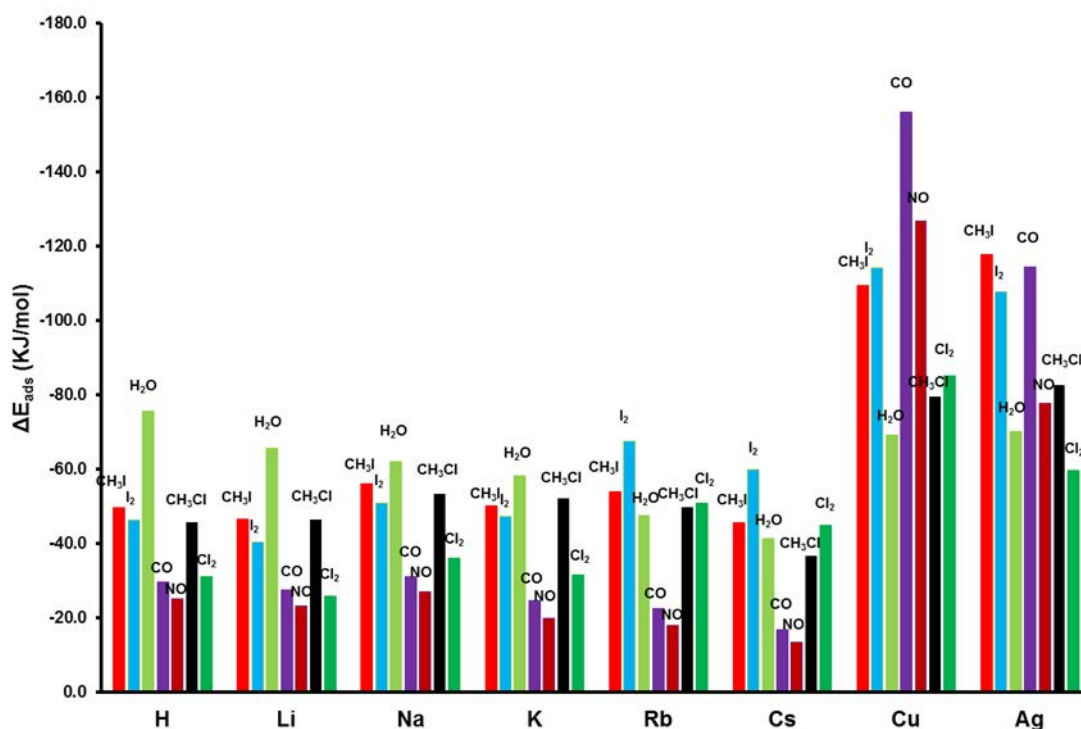


Figure 142 : Energies d'adsorption calculées pour les molécules CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂ après interaction avec la faujasite échangée aux divers cations étudiés (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cu⁺ et Ag⁺).

Ainsi, les énergies d'adsorption des composés iodés, de CO et de NO sont du même ordre de grandeur dans la zéolithe Ag-FAU (Tableau 51 et Figure 142). En revanche dans le cas de Cu-FAU, les interactions de CO et NO avec la zéolithe sont encore plus importantes, ce qui conduit à des énergies d'adsorption de CO et NO supérieures à celles des composés iodés (Tableau 51 et Figure 142).

Cette tendance peut être expliquée par la formation favorable des complexes (par le biais d'une liaison covalente) avec les cations Ag⁺ ou Cu⁺ [401,402]. Concernant CO, le complexe formé avec les cations Cu⁺ résulte à la fois d'un recouvrement σ et d'une contribution par rétro-donation π . L'effet de synergie entre ces deux contributions permet de justifier l'affinité bien plus forte des espèces carbonyles envers ces métaux de transition. Il a été montré dans la littérature [402] que cet effet de synergie était moins prononcé pour Ag⁺. Ceci permet d'expliquer l'énergie d'adsorption plus faible rencontrée pour l'argent par rapport au cuivre (Tableau 51; Figure 142). Ceci est en accord avec un écart de l'ordre de 20 kJ/mol entre les enthalpies d'adsorption de CO déterminées sur Ag- et Cu-ZSM-5 respectivement, lors des travaux de la littérature [401].

Cet ordre a été également observé pour NO qui présente une adsorption significativement plus forte sur la faujasite échangée au cuivre comparée à celle échangée à l'argent (écart de l'ordre de 50 kJ/mol ; Cf. Tableau 51). Ces résultats confirment les études expérimentales focalisées sur la compréhension des interactions mises en jeu entre NO et les zéolithes ZSM-5 dopées avec du cuivre et d'argent [401]. Il a été montré plus particulièrement que la contribution de la rétro-donation π était moins importante dans le cas de l'argent. Selon cette revue [401], ceci donne lieu à des interactions plutôt faibles voire réversibles entre les molécules NO et les sites Ag^+ présents au sein de la zéolithe ZSM-5. En revanche, la rétro-donation π était très favorable dans le cas du cuivre, ce qui explique sa meilleure affinité pour les molécules NO [401]. Ainsi, la zéolithe échangée au cuivre Cu-FAU ne semble pas être adaptée pour piéger les composés iodés en présence d'une teneur élevée en CO ou NO. D'autre part, l'étude des propriétés d'adsorption à 0 K semble montrer que l'argent apparaît comme le cation le plus adéquat afin d'assurer un piégeage sélectif des composés iodés (I_2 et CH_3I) en présence de la plupart des contaminants considérés dans notre étude (écart supérieur à 40 kJ/mol), sauf pour CO (Tableau 51).

Dans la section suivante, l'influence de la température sur le comportement d'adsorption de la zéolithe Ag-FAU sera examinée, et ceci dans le but de se rapprocher des conditions représentatives d'une situation accidentelle.

IV. Analyse thermodynamique de l'adsorption

IV.1.3. Principe et méthodologie de calcul

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales d'un accident grave, nous avons calculé les enthalpies d'adsorption qui sont égales par définition à :

$$\Delta_r H_{\text{ads}} = H_{\text{FAU-X}} - H_{\text{FAU}} - H_X \quad \text{Equation 22}$$

Avec :

- H_{FAU} : l'enthalpie de la structure faujasite échangée avec l'argent (Ag-FAU) ;
- H_X : l'enthalpie de la molécule isolée en phase gazeuse ;
- $H_{\text{FAU-X}}$: l'enthalpie de la zéolithe Ag-FAU avec la molécule adsorbée.

Chaque terme H_i de l'équation 22 est exprimé comme étant la somme de l'énergie électronique, de l'énergie du point zéro (ZPVE) et des contributions dues aux fonctions de partitions

vibrationnelles (H_{vib}), rotationnelles (H_{rot}) et celles de translation (H_{trans}), comme exprimé ci-dessous [346,403] :

$$H_i = E_i + \text{ZPVE} + H_{\text{vib}} + H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} \quad \text{Equation 23}$$

L'énergie du point zéro est définie par [346]:

$$\text{ZPVE} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2k} \quad \text{Equation 24}$$

Le terme d'enthalpie de vibration dans le cadre de l'approximation harmonique est exprimé ainsi :

$$H_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{k} \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad \text{Equation 25}$$

Les termes d'enthalpie de translation et de rotation sont déterminés dans l'hypothèse d'un gaz parfait. Le terme de translation est égal à :

$$H_{\text{trans}} = \frac{5}{2} RT \quad \text{Equation 26}$$

Enfin, le terme de rotation dépend de la géométrie des molécules étudiées. Pour les molécules non linéaires (CH_3I , CH_3Cl et H_2O), il est donné par la relation suivante :

$$H_{\text{rot}} = \frac{3}{2} RT \quad \text{Equation 27}$$

En revanche, ce terme devient pour les molécules linéaires (I_2 , Cl_2 , CO et NO) :

$$H_{\text{rot}} = RT \quad \text{Equation 28}$$

Avec : R la constant des gaz parfaits, h la constant de Planck, k est la constant de Boltzmann, ν_i est la fréquence de vibration calculée en utilisant l'approximation harmonique [346] et T est la température choisie en K.

Ainsi, l'enthalpie d'adsorption à une température donnée peut être donnée par l'expression suivante :

$$\Delta_r H_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{ads}} + \Delta \text{ZPVE} + \Delta H_{\text{vib}} + \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}} \quad \text{Equation 29}$$

IV.1.4. Résultats

Les énergies d'adsorption calculées à 0 K (partie III.2) ainsi que les enthalpies d'adsorption $\Delta_r H_{\text{ads}}$ des différentes espèces étudiées calculées pour des températures comprises entre 298 et 523 K en utilisant la zéolithe Ag-FAU, sont présentées en Figure 143.

Les enthalpies calculées en utilisant la méthodologie précédemment détaillée sont en général supérieures aux énergies d'adsorption avec un écart allant de 4 à 10 kJ/mol en fonction de la nature de l'adsorbant et de la température considérée (Tableau de l'annexe VI.1 et Figure 143). On peut remarquer que la différence entre $\Delta_r H_{\text{ads}}$ et ΔE_{ads} (désignée par H_{corr} dans le tableau de l'annexe VI.1) reste faible pour les différentes températures et molécules étudiées. Ceci est attribué à des phénomènes de compensation entre les contributions de translation et de rotation d'une part et celles de vibration d'autre part. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature dans le cas de l'adsorption des alcanes par différentes structures zéolithiques [335]. De plus, une légère augmentation (inférieure à 4kJ/mol) de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la température peut être également observée quel que soit la molécule étudiée.

Pour la gamme de températures considérée lors de la présente étude (T entre 298 et 523 K), les données obtenues (Figure 143) montrent que CH_3I est l'espèce la plus adsorbée suivie par la molécule CO . Ensuite, I_2 est légèrement moins adsorbée que CO avec un écart de l'ordre de 10 kJ/mol. En revanche, des écarts plus importants dans les enthalpies d'adsorption sont trouvés pour les autres molécules avec l'ordre suivant : $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}_2$. Cet ordre reste le même en fonction de la température comme le montre la Figure 143. En particulier, l'eau, qui est considérée comme l'inhibiteur le plus abondant en situation accidentelle, reste moins adsorbée qu' I_2 (40 kJ/mol) et que CH_3I (50 kJ/mol).

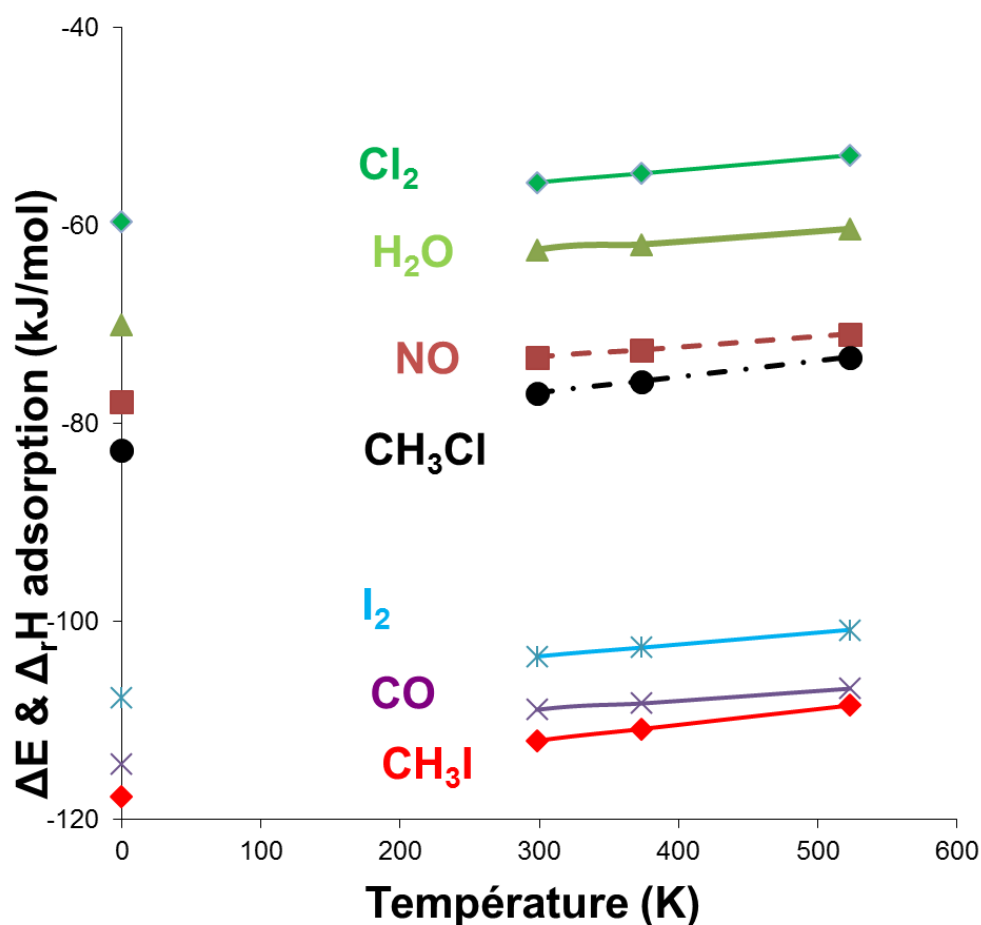


Figure 143 : Représentation des énergies d'adsorption calculées à 0 K et des enthalpies d'adsorption (kJ/mol) déterminées pour $T = 298, 373$ et 523 K pour les différentes espèces étudiées (CH_3I , I_2 , H_2O , CO , NO , CH_3Cl et Cl_2) en utilisant la zéolithe Ag-FAU.

A 0 K, nous avons vu dans les parties précédentes que l'eau est moins adsorbée que les composés iodés avec un écart de l'ordre de 40 kJ/mol. Cet écart est resté sensiblement le même en considérant les enthalpies d'adsorption (Tableau 53). Quant à CO, un effet inhibiteur peut être souligné à cause des énergies similaires entre I_2 , CH_3I et CO à 0 K. En particulier, CO est plus adsorbé qu' I_2 avec un écart $\Delta E_{\text{ads}}(0\text{K})$ ($\text{I}_2 - \text{CO}$) de 6.7 kJ/mol. D'autre part, CH_3I est légèrement plus adsorbé que CO avec un écart $\Delta E_{\text{ads}}(0\text{K})$ ($\text{CH}_3\text{I} - \text{CO}$) égal à 3.3 kJ/mol en valeur absolue. Cette tendance reste valable en considérant les enthalpies d'adsorption et aucun effet particulier de la température n'a été révélé (Tableau 53).

	CH ₃ I - H ₂ O	I ₂ - H ₂ O	CH ₃ I - CO	I ₂ - CO
$\Delta E_{\text{ads}} (0\text{K})$	-47.7	-37.7	-3.3	6.7
$\Delta_r H_{\text{ads}} (298\text{K})$	-49.6	-41.1	-3.1	5.4
$\Delta_r H_{\text{ads}} (373\text{K})$	-48.9	-40.7	-2.6	5.6
$\Delta_r H_{\text{ads}} (523\text{K})$	-48.1	-40.5	-1.7	5.9

Tableau 53 : Différence des énergies et des enthalpies d'adsorption (kJ/mol) entre {CH₃I, I₂} et {H₂O, CO} en utilisant la zéolithe Ag-FAU. Une différence négative correspond à une meilleure affinité pour les espèces iodées. Une valeur positive correspond en revanche à une adsorption plus forte du contaminant (H₂O ou CO).

La présente analyse thermodynamique a ainsi révélé un effet inhibiteur potentiel du CO vis-à-vis des composés iodés surtout pour I₂ en utilisant la zéolithe Ag-FAU. Dans la gamme de températures considérée, les composés H₂O, NO, CH₃Cl et Cl₂ restent moins adsorbés que les espèces iodées. De plus, l'ordre d'affinité était le même en considérant à la fois les énergies et les enthalpies d'adsorption. Ainsi, la détermination des énergies d'adsorption semble être suffisante afin d'évaluer les effets inhibiteurs à l'adsorption des composés iodés.

IV.1.5. Comparaison avec les données expérimentales

Les enthalpies d'adsorption considérées dans la partie précédente, peuvent être également déterminées expérimentalement en utilisant diverses techniques basées sur la calorimétrie [396,404] ou les méthodes IR avec température programmée (VTIR pour « Various InfraRed Temperature ») [405,406]. En dépit de l'absence de données expérimentales sur les molécules considérées lors de notre étude (notamment les composés iodés et chlorés), quelques valeurs d'enthalpies d'adsorption de CO ou de H₂O sur les zéolithes Li-FAU et Na-FAU ont été trouvées et reportées dans le Tableau 54. Les énergies et les enthalpies d'adsorption calculées lors de la présente étude concordent bien avec les données expérimentales trouvées dans la littérature (Tableau 54) alors même que le rapport Si/Al expérimental (2.5) est très faible par rapport à celui considéré lors de notre étude théorique (Si/Al = 47). Ceci peut être expliqué par le fait que l'interaction de ces molécules met en jeu l'interaction avec un seul site cationique pour le rapport de 2.5. Ce mode d'interaction a été en particulier proposé par Nachtigall et *al.* [405] et Nour et *al.* [407] pour l'adsorption de CO. Par rapport à notre modèle (partie II.1), un rapport Si/Al de 5 peut être obtenu si tous les sites II sont occupés (8 sites II, Figure 132). Les adsorptions bimodales ne peuvent avoir lieu dans le cas des molécules de petite taille car elles

seraient suffisamment éloignées pour pouvoir donner lieu à des interactions adsorbat-adsorbat non négligeables. Nous avons vérifié cette hypothèse en relaxant I₂ qui est la molécule la plus grande de notre étude (distance I-I de 2.68 Å [408]) dans des modèles de Ag-FAU correspondant à des rapports Si/Al de 23 (cas de deux sites cationiques proches) et de 5 (Cf Figure 144).

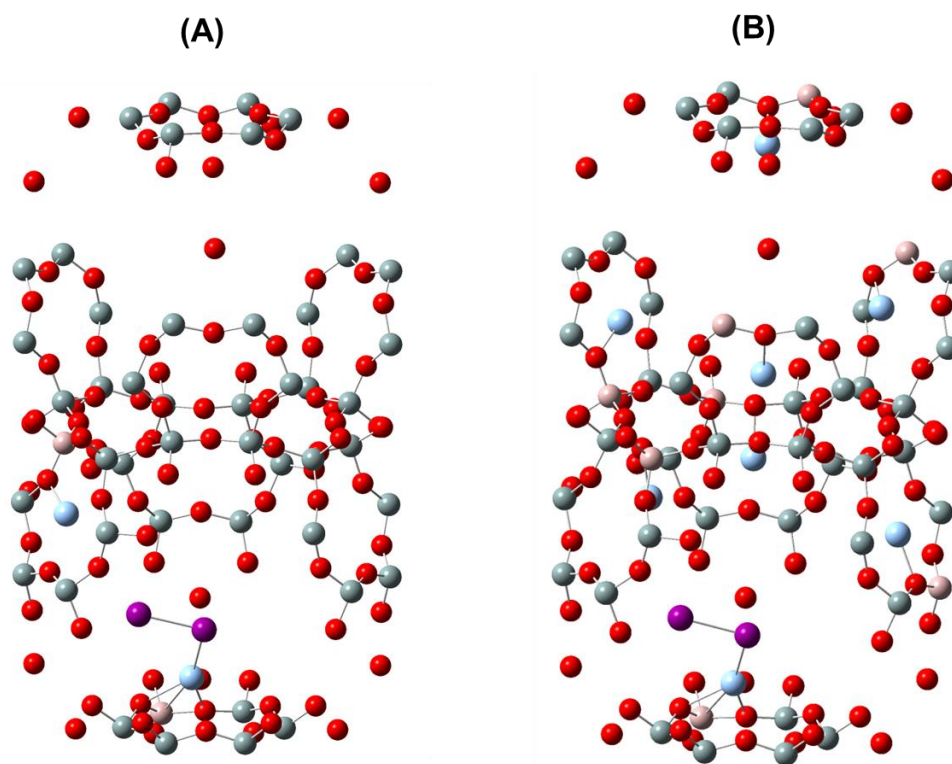


Figure 144 : Configuration géométrique la plus stable de l'iode adsorbée sur Ag-FAU : (A) Si/Al =23 correspondant à 2 Al et 2 Ag par cellule ; (B) Si/Al =5 correspondant à 8 Al et 8 Ag par cellule.

Nous avons observé que la configuration géométrique de l'iode adsorbé reste quasiment la même pour les rapports Si/Al 47, 23 et 5 (correspondant à des ΔE_{ads} de -107.7, -107.1 et -102.7 respectivement), confirmant l'absence de mode d'adsorption bidenté pour un faible rapport Si/Al. Ce type de mode correspondrait à une augmentation significative des énergies d'adsorption. En effet, ce phénomène a été mis en évidence théoriquement lors de l'adsorption des composés iodés (I₂ et CH₃I) sur une zéolithe de type Ag/MOR [409]. Par exemple, une augmentation d'environ 55% de l'énergie d'adsorption d'I₂ a été reportée en passant d'un rapport Si/Al de 47 à 5. La forte densité du réseau zéolithique de la mordénite (17 T/nm³ avec T = Si ou Al) comparée à celle de la faujasite (13.3 T/nm³) explique les différences de comportements observés [335].

Ainsi, les résultats des calculs utilisant un rapport Si/Al relativement élevé pourraient être extrapolés dans le cas d'une faujasite, à ceux pouvant être obtenus pour de faibles rapports dans le cas des molécules de petite taille.

Cation/Molécule	ΔE à 0K (kJ/mol)	$\Delta_r H_{\text{ads}}$ littérature (kJ/mol)	Méthode et conditions opératoires	Référence
Li/CO	-27.4	-27.5	Calorimétrie T = 173 K, Si/Al = 2.6	[396]
Na/CO	-31.1	-27	Calorimétrie, température ambiante, Si/Al = 2.5	[406]
Na/CO	-31.1	-27	VTIR, T = 207-264 K, Si/Al = 2.4	[405]
Na/H ₂ O	-62.0	-67	calorimétrie, T = 293 K Si/Al = 2.5	[404]

Tableau 54 : Quelques enthalpies d'adsorption expérimentales trouvées dans la littérature.

Conclusions

Lors de la présente étude, l'effet de quelques contaminants potentiels (H₂O, NO, CO, CH₃Cl et Cl₂) sur le piégeage des molécules iodées (I₂, CH₃I) a été étudié dans des conditions représentatives d'un accident nucléaire majeur, en utilisant une approche DFT périodique. La zéolithe faujasite échangée avec différents cations (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cu⁺ et Ag⁺) a été testée afin d'identifier l'adsorbant le plus sélectif pour la rétention des espèces iodées volatiles.

Dans un premier temps, les localisations des cations (distances M-O, angles O-M-O et dièdres) avant et après interaction avec les gaz considérés ont été étudiées. Concernant la famille des cations alcalins, un déplacement significatif de la position initiale a pu être mis en évidence pour les petits cations (Li⁺) surtout suite à l'adsorption de l'eau. Cependant, le mouvement des autres cations de la série qui sont plus volumineux n'était pas aussi significatif. Ces résultats étaient en accord avec la théorie HSAB permettant de prédire que des cations durs tels que Li⁺ sera en interaction favorable avec des bases dures telles que H₂O. Malgré ce déplacement observé surtout dans le cas du lithium, il est important de noter que les cations alcalins subsistent dans le plan de la fenêtre 6MR après adsorption. Par opposition, il a été montré que les cations

appartenant à la famille des métaux de transitions (Cu^+/Ag^+) se déplacent totalement après adsorption du milieu de la fenêtre 6MR pour être situés plutôt au côté de la fenêtre au voisinage de l'aluminium.

Ensuite, nous nous sommes focalisés sur l'étude des performances des zéolithes faujasites échangées pour le piégeage d' I_2 et de CH_3I en présence de certains contaminants. Il a été montré que la contribution des interactions de van der Waals à l'adsorption est très significative dans le cas des cations alcalins. Ceci souligne l'importance majeure de la prise en compte des forces de dispersion quand on veut prédire avec une grande précision les énergies d'adsorption. Différentes tendances ont été remarquées en fonction du type d'adsorbat et de la nature du cation envisagée.

Nous avons pu également constater que les différents résultats observés étaient compatibles avec le concept HSAB pour la plupart des adsorbats sauf CO et NO. Pour ces deux molécules, des considérations basées sur la nature de recouvrement mis en jeu (interactions électrostatiques pour les alcalins, donation σ ou rétro-donation π pour Cu^+/Ag^+), ont été plutôt déployées dans le but d'expliquer les tendances rencontrées pour Co et NO. De plus, nos calculs se sont montrés conformes aux résultats expérimentaux concernant les études DRIFTS menées avec ces deux molécules sondes couramment utilisées en spectroscopie IR.

A partir des énergies d'adsorption calculées à 0 K, il a été trouvé que seul l'argent permettait les meilleures performances d'adsorption pour les composés iodés par rapport aux autres contaminants (sauf pour CO). Une attention particulière a été ainsi accordée à l'étude du comportement de la zéolithe Ag-FAU afin d'étudier l'influence de la température. Grâce à une analyse thermodynamique, les enthalpies d'adsorption ont été déterminées pour une gamme de températures situées entre 298 K et 523 K. L'ordre d'affinité suivant a été obtenu : $\text{CH}_3\text{I} > \text{CO} > \text{I}_2 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}_2$. Ainsi, la présence de molécules de CO dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement semble affecter l'adsorption des espèces iodées même à des faibles concentrations. L'eau étant présente en large quantité dans les situations accidentelles (40-100% en humidité relative), elle peut également avoir un effet inhibiteur important. Les trois autres contaminants potentiels, NO, CH_3Cl et Cl_2 ne sont pas supposés affecter l'adsorption des espèces iodées à cause de leurs faibles enthalpies d'adsorption et de leurs faibles concentrations.

Il est important de rappeler que dans le présent chapitre, seule la première étape du processus de piégeage a été étudiée en considérant seulement des molécules isolées sur les sites d'adsorption. Aussi, il a été établi précédemment (Chapitres IV et V), que l'adsorption des

composés iodés est régie principalement par la formation d'AgI. Ceci pourrait expliquer l'absence d'effet inhibiteur du CO observé dans les conditions expérimentales de la présente thèse. Par ailleurs, les composés chlorés peuvent avoir un effet néfaste sur le piégeage des composés iodés, ce que ne montre pas la présente étude car étant limitée à l'étape d'adsorption.

Néanmoins, ce travail a montré que l'argent était le meilleur cation à incorporer dans les zéolithes pour faciliter cette première étape du piégeage des composés iodés. Ceci constitue également un premier socle de connaissance concernant les interactions entre les composés étudiés et les zéolithes échangées aux différents cations à l'échelle moléculaire. Nous proposons de considérer dans la suite de ce travail les phénomènes de co-adsorption et d'explorer les mécanismes de formation des phases AgI et AgCl à partir de la dissociation des molécules halogénées, à partir de techniques avancées de modélisation comme la dynamique moléculaire *ab initio*.

Références bibliographiques

- [327] G.D. Pringruber, P. Raybaud, Y. Belmabkhout, J. Cejka, A. Zokal, Phys. Chem. Chem. Phys, 12 (2010) 13534-13536
- [328] T. Frising, P. Leflaive, Microporous Mesoporous Mater. 114 (1-3) (2008) 27-63.
- [329] V. Van. Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C. Richard, A. Catlow, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7015-7430.
- [330] T. Sun, K. Seff, Chem. Rev. 94 (2004) 857-870.
- [331] L.R. Gellens, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, Zeolites 1 (1981) 11-18.
- [332] B. Azambre, A. Westermann, G. Finqueneisel, F. Can, J.D. Comparot, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 315-331.
- [333] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, A. Koch, J. Phys. Chem C, 120(33) (2016) 18694-18706.
- [334] A. Westermann, B. Azambre, M. Chebbi, A. Koch, Microporous and Mesoporous Mater. 230 (2016) 76-88.
- [335] B.A. De Moor, M.F. Reyniers, O.C. Gobin, J.A. Lercher, G.B. Marin, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 1204-1219.
- [336] F. Göttl, A. Grüneis, T. Bucko, J. Hafner, J. Chem. Phys. 137 (2012) 114111.
- [337] G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, Y. Zhi, Y. Liu, R. Kolvenbach, A. Jentys, J.A. Lercher, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 6128-6137.
- [338] P. Kumar, C.Y. Sung, O. Muraza, M. Cococcioni, S.A. Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, Microporous Mesoporous Mater. 146 (2011) 127-133.
- [339] C.Y. Sung, S.A. Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, M. Cococcioni, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 3561-3575.
- [340] C.Y. Sung, S.A. Hashimi, A. McCormick, M. Cococcioni, M. Tsapatsis, Microporous Mesoporous Mater. 172 (2013) 7-12.
- [341] J.C. Slater, Phys. Rev. 35 (1930) 210-211.
- [342] D.R. Hartree, W. Hartree, Proc. Roy. Soc. A150 (1935) 9-33.
- [343] S.T. Epstein 1974 "*The Variation Method in Quantum Chemistry*". (New York: Academic)
- [344] R K Nesbet 2003 "*Variational Principles and Methods In Theoretical Physics and Chemistry*". (New York: Cambridge U.P.)
- [345] Cramer, Christopher J. (2002). *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons. [ISBN 0-470-09182-7](#).
- [346] Jensen, Frank (2007). *Introduction to Computational Chemistry 2nd edition*. John Wiley & Sons. [ISBN 0-470-01187-4](#).
- [347] P. Hohenberg, W. Kohn, 1964. Phys. Rev. 136 (1964) B864-B871.
- [348] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) A1133-A1138.
- [349] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048-5079.
- [350] J. Hafner, J. Comput. Chem. 29 (2008) 2044-2078.
- [351] H. Chermette, L'Act. Chim. 7, 1996, 1.
- [352] B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5612-5626.
- [353] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 33 8800-8802.
- [354] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (23) (1996) 16533-16539.

- [355] A.D. Becke, Phys. Review A 38 (6) (1988) 3098-3100.
- [356] J.P. Perdew, J. Phys. Rev. B 33 (1986), 8822-8824.
- [357] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev B 37 (2) (1988) 785-789
- [358] M. Korth, S. Grimme, J. Chem. Theory Comput. 5 (2009) 993–1003.
- [359] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 1 (2005) 415–432.
- [360] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (3) (1996) 1040-1046.
- [361] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91 (14) (2003) 146401(1)-146401(4).
- [362] S. F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, J. Phys. Chem. A 111 (42) (2007) 10439-10452.
- [363] J.P. Perdew., Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation. In *Electronic Structure of Solids*, Ziesche, P.; Eschig, H., Eds. Berlin, Germany, 1991; pp 11-20.
- [364] Kittel, C. Physique de l'état solide ; Dunod 1998.
- [365] J. Grotendorst, *Effective core potentials by M. Dolg in Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Vol.1; John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC series, 2000.
- [366] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892-7895.
- [367] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979
- [368] W.H. Baur, Am. Mineral. 49 (1964) 697-704.
- [369] E. Dempsey, G.H. Kühl, D.H. Olson, J. Phys. Chem. 73-2 (1969) 387-390.
- [370] F. Porcher, M. Souhassou, Y. Dusausoy, C. Lecomte, Eur. J. Mineral. 11 (1999) 333-343.
- [371] Z. Nour, D. Berthomieu, Q. Yang, G. Maurin, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 24512–24521.
- [372] H. Viet Thang, L. Grajciar, P. Nachtigall, O. Bludsky, C. Otero Areán, Eva Frydová, R. Bulanek, Catal. Today 227 (2014) 50–56.
- [373] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [374] G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758-1775.
- [375] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [376] H. Hellmann, (1937), Einführung in die Quantenchemie, Leipzig, Franz Deuticke, p. 285.
- [377] R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (4) (1939) 340.
- [378] D. Caliste, " Simulation multi-échelle de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe.", Thèse, Université Joseph Fourier, 2005.
- [379] http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Recommended_PAW_potentials_DFT_calculations_using_vasp_5_2.html
- [380] S. Grimme, J. Comput. Chem. 25 (2004) 1463-1473.
- [381] S. Grimme, J. Comp. Chem. 27 (2006) 1787-1799.
- [382] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, J. Chem. Phys. 132 (2010) 1541040
- [383] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerig, J. Comp. Chem. 32 (2011) 1456.
- [384] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 073005.
- [385] F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 27 (1971) 769-781.

- [386] T. Bucko, S. Lebegue, J. Hafner, J.G. Angyan, J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 4293-4299.
- [387] T. Bucko, S. Lebegue, J.G. Angyan, J. Hafner, J. Chem. Phys. 141 (2014) 034114.
- [388] A. Tkatchenko, R. A. Di Stasio, R. Car, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 236402.
- [389] T. Gould, T. Bucko, J. Chem. Theory Comput. 12 (2016) 3603-3613.
- [390] L. Benco, D. Tunega, Phys. Chem. Minerals 36 (2009) 281-290.
- [391] S.Y. Choi, Y.S. Park, S.B. Hong, K.B. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 9377-9386.
- [392] E.J. Duskocil, S.V. Bordawekar, B.G. Kaye, and R.J. Davis, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 6277-6282.
- [393] R.D. Shannon, Acta crystallogr. A32 (1976) 751-767.
- [394] S. Wannakao, P. Khongpracha, J. Limtrakul, J. Phys. Chem. A. 115 (2011) 12486-12492.
- [395] P. Kozyra, J. Załucka, M. Mitoraj, E. Broclawik, J. Datka, Catal. Lett. 126 (2008) 241-246.
- [396] P. Cicmanec, R. Bulanek, E. Frydova, Adsorption 19 (2013) 381-389.
- [397] Z. Nour, D. Berthomieu, Molecular Simulation 40 (2014) 33-44.
- [398] R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7512-7516.
- [399] R.G. Pearson, Inorg. Chem. 27 (1988) 734-740.
- [400] R.G. Pearson, Coord. Chem. Rev. 100 (1990) 403-425.
- [401] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 4951-5001.
- [402] K.I. Hadjivanov, G.N. Vayssilov, Adv. Catal. 47 (2002) 307-511.
- [403] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th ed., Oxford University Press: London, 1990.
- [404] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, A. Auroux, Solar Energy Materials and Solar Cells 112 (2013) 112-119.
- [405] P. Nachtigall, M.R. Delgado, D. Nachtigallova, C.O. Arean, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 1552-1569.
- [406] T. A. Egerton and F. S. Stone, Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 2364.
- [407] Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 17802-17811.
- [408] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bucko, M. Badawi, J. Chem. Phys. 144 (2016) 244705-01 – 244705-10.
- [409] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, Phys. Chem. Chem. Phys. DOI : 10.1039/c6cp05015h (2016).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail de thèse consistait en l'étude des performances de rétention des espèces iodées volatiles (I_2 , CH_3I) par des adsorbants poreux, incluant une extrapolation dans des conditions plus au moins représentatives de celles d'un accident nucléaire grave. Les adsorbants utilisés étaient essentiellement des zéolithes argentées, en raison de leur très forte affinité pour l'iode, mais également d'autres matériaux plus innovants, tels que les silices mésoporeuses SBA-15 imprégnées ou fonctionnalisées et les MOF. Des méthodologies particulières ont été développées au sein de notre laboratoire dans le but d'effectuer des tests dynamiques d'adsorption (courbes de percée) pour I_2 et CH_3I en absence/présence d'inhibiteurs, et afin d'étudier la stabilité des espèces piégées et les mécanismes de piégeage.

Travaux effectués sur les zéolithes

Au cours de cette étude, 18 adsorbants zéolithiques (notamment à l'argent, mais également au cuivre et au plomb) ont été préparés à partir de zéolithes parentes commerciales de différents types structuraux (FAU, MOR, MFI, BEA, FER...), soit par échange ionique, soit par imprégnation. Les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux avant/après test par différentes techniques (DRX, spectroscopies IR/DRIFTS et DR-UV-Vis, porosimétrie de N_2 à 77K, microscopies électroniques) nous ont permis de disposer d'un large éventail de données pour mieux appréhender les paramètres influençant la rétention de l'iode par les zéolithes.

Nous avons cherché notamment à mettre systématiquement en relation certaines caractéristiques des adsorbants (nature du cation, teneur en argent, spéciation/dispersion, structure/porosité) avec leurs propriétés de rétention (capacités d'adsorption, facteurs de décontamination, distribution des fractions piégées...) afin de définir les meilleures formulations pour l'application accident grave. Les résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 55. Comme attendu, les zéolithes argentées sont les adsorbants les plus efficaces pour l'application accident grave. Le paramètre intrinsèque aux adsorbants le plus influent est une teneur élevée en argent ($> 20\%$) sous forme dispersée (cations Ag^+ et clusters Ag_n^+ / Ag_m^0 dans la structure interne). Parmi les adsorbants étudiés (Figure 145 (A) et (B)), la zéolithe Ag/Y de structure faujasite contenant 23% en masse d'argent possède d'excellentes propriétés de rétention en iode (209 mg/g pour CH_3I et 380 mg/g pour I_2 , $DF = 10^5$ pendant 9 jours avec $CH_3I = 1$ ppm, 70-80% de stockage sous forme AgI très stable).

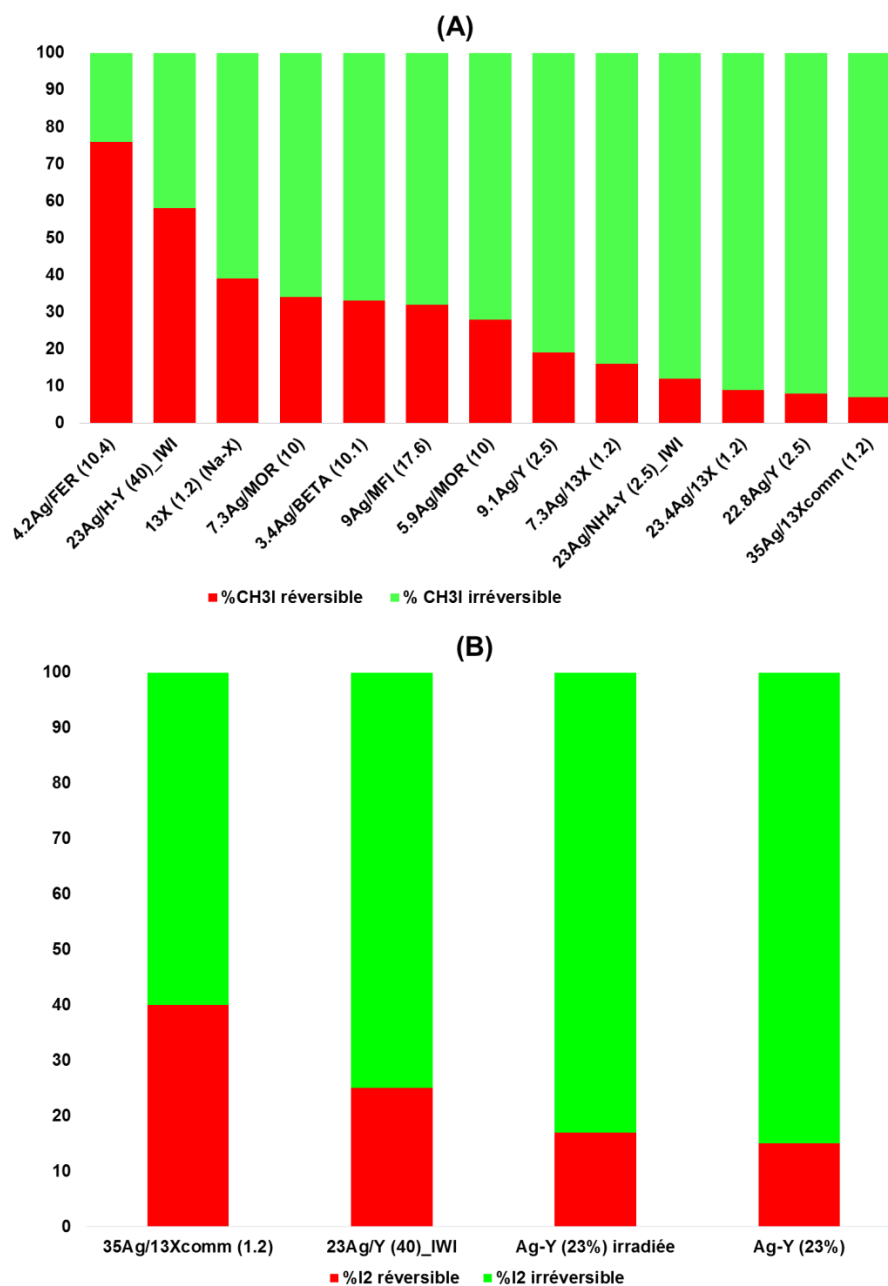


Figure 145 : Distribution relative (%) des différentes formes stockées en CH₃I (A) et I₂ (B) : part réversible en rouge/part irréversible en vert.

L'extrapolation aux conditions accidentelles a permis de montrer en outre qu'elle était résistante sous irradiation, avec des performances correctes jusqu'à 250°C au moins et qu'elle conservait ses propriétés en présence de petites quantités d'humidité, de CO et d'H₂. Par contre, la résistance au NO₂ et notamment aux gaz chlorés semble plus problématique et mériterait des études supplémentaires afin de clarifier l'effet des conditions opératoires et les mécanismes impliqués avant d'envisager une application industrielle.

	Paramètres	Effet	Remarques
Caractéristiques des zéolithes (Tests dynamiques à 100°C)	Nature du cation (H ⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Na ⁺)	Ag ⁺ (+++) Cu ²⁺ (+/-) Pb ²⁺ (+/0) H ⁺ (0) Na ⁺ (+)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ meilleure affinité avec l'iode (I₂, CH₃I) : forme AgI ➤ retient CH₃I mais relargue I₂ : seul l'état (+I) intéressant (CuI) mais instable ➤ forme PbI₂ avec CH₃I ➤ pas d'adsorption ➤ adsorbe CH₃I mais stabilité de piégeage < Ag⁺
	Teneur en argent	(+++)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ relation quasi-linéaire entre ce paramètre et les capacités d'adsorption pour I₂ et CH₃I ➤ favorise la stabilité du piégeage
	Spéciation/méthode de préparation (échange ou imprégnation)	(+/0) pour I ₂ (+/+) pour CH ₃ I	<ul style="list-style-type: none"> ➤ la dispersion d'argent sous forme Ag⁺ et de petits clusters par échange ionique favorise la rétention de CH₃I ➤ diffusion de l'iode difficile au sein des nanoparticules métalliques obtenues par imprégnation
	Structure/porosité	(+/0) (++)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ peu d'effet sur les capacités d'adsorption à percée et à saturation (influence les caractéristiques diffusionnelles avec CH₃I) ➤ influence la stabilité de piégeage (meilleure pour les zéolithes à moyens et larges pores)
Conditions opératoires ([CH ₃ I] ₀ =1333pppm/Ar, 100°C)	Température	(-/0)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ peu d'effet sur les capacités à saturation entre 35 et 250°C ➤ influence un peu la stabilité du piégeage et la formation des co-produits
	Vapeur d'eau (1% vol)	(+/0)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ pas d'effet sur les capacités d'adsorption mais formation d'une grande quantité de produits oxygénés ➤ joue un rôle sur la croissance des précipités AgI ?
	CO (333 ppm)	(+/0)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ diminue légèrement la capacité d'adsorption : compétition pour la formation du complexe [Ag-CO]⁺
	NO ₂ (667 ppm)	(--)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Entraîne des réactions parasites : oxydation de CH₃I en I₂ et formation de nombreux sous-produits carbonés et azotés même à basse température
	H ₂ (1.67 % vol)	(-) ?	<ul style="list-style-type: none"> ➤ affecte la spéciation de l'argent (réduction en clusters/Ag⁰ suivant conditions (T°, temps, [H₂]))
	Chlorés (HCl, Cl ₂)	HCl (---) Cl ₂ (--)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ compétition (formation d'AgCl) et endommagement de la structure ➤ compétition (formation d'AgCl)
	irradiation	(0)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ conservation des propriétés physico-chimiques de la zéolithe et des propriétés de rétention (I₂, CH₃I) ➤ pas de relargage d'I₂ en présence d'irradiation sous atmosphère humide

Tableau 55 : Récapitulatif des effets observés des différents paramètres testés (caractéristiques des zéolithes et conditions opératoires) sur les performances de rétention des zéolithes vis-à-vis d'I₂ et de CH₃I : (0) pas d'effet, (-) effet légèrement négatif, (--) effet moyennement négatif, (---) effet très négatif, (+) effet légèrement positif, (++) effet moyennement positif, (+++) effet très positif.

Conclusions et perspectives

L'étude des mécanismes de piégeage a été effectuée grâce à des caractérisations après test et/ou des méthodes spectroscopiques *in situ* (DRIFTS/DR-UV-Vis). Pour CH₃I, nous avons ainsi pu décrire les étapes réactionnelles impliquées dans la formation d'AgI au sein des supercages de la structure faujasite, mais également les mécanismes d'évolution des sous-produits carbonés en phase gazeuse et adsorbée, dont la distribution relative semble affectée par la structure de la zéolithe. L'état d'oxydation préférentiel de l'argent pour la rétention des iodés (CH₃I notamment) est le degré +I mais des résultats contrastés pour I₂ ont été obtenus en phase gazeuse (+I préféré) et liquide (pas de préférence entre +I et 0).

Travaux effectués sur des adsorbants innovants (MOF et silices mésoporeuses modifiées)

En collaboration avec l'UCCS, plusieurs formulations de MOF ont été testées pour le piégeage de CH₃I dans des conditions dynamiques à 35°C. Le matériau HKUST-1 (Cu) présente la capacité à saturation la plus élevée (425mg/g) mais, comme pour la plupart des autres MOF (hormis le MIL-120) les interactions impliquées sont majoritairement de type physisorption.

D'autre part, les silices mésoporeuses (de type SBA-15) imprégnées à l'argent ont affiché des performances correctes pour le piégeage d'I₂ (Q_{ads} de l'ordre de 130 mg/g à 100°C et % I₂ irréversible > 80%) et de CH₃I (Q_{ads} allant jusqu'à 118 mg/g). Néanmoins, leurs performances restent en dessous de celles des zéolithes échangées à teneurs en argent similaires en raison de la présence d'argent principalement sous forme de nanoparticules métalliques (taille de l'ordre de 20 nm). Enfin, une silice SBA-15 fonctionnalisée à l'APTMS a été étudiée pour la première fois dans un contexte d'accident nucléaire grave. Des performances prometteuses ont été mesurées pour le piégeage d'I₂ (capacité à saturation de l'ordre de 600 mg/g en phase liquide, QI₂ = 268 mg/g à 100°C et %I₂ irréversible = 76%).

Perspectives

En perspective à ce travail, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- Il serait utile d'effectuer plus systématiquement des caractérisations après test par des techniques d'imagerie (microscopie électronique, tomographie à rayons X) et/ou de porosimétrie ou de spectroscopie (IR du CO adsorbé, XANES, EXAFS, XPS). Ceci pourrait permettre de mieux appréhender la localisation des particules d'AgI dans les différentes structures, mais également de mieux cerner l'influence de la topologie et connectivité des pores sur les performances de rétention vis-à-vis des espèces iodées.
- Le mécanisme d'adsorption d'I₂ sur les zéolithes argentées est encore mal compris, notamment du point de vue de l'état d'oxydation et de la dispersion de l'argent car le

Conclusions et perspectives

piégeage est observé. Ce mécanisme pourrait être étudié en utilisant des techniques *in situ* appropriées (DR-UV-Vis, spectroscopie Raman, DRX...)

- Il serait aussi intéressant de coupler les systèmes de détection en phase gaz (IR et UV-Vis) afin par exemple de quantifier l'iode gazeux relâché à haute température (TPD), lors de la décomposition d'AgI, ou encore pendant l'adsorption de CH₃I en présence de NO₂, ce qui pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes associés.
- D'un point de vue matériaux, il serait intéressant d'envisager l'étude de l'influence de la taille des cristallites de zéolithes, notamment du point de vue des caractéristiques diffusionnelles.

Compte tenu des résultats préliminaires obtenus sur les MOF et les silices mésoporeuses, il apparaît important de poursuivre des recherches sur les adsorbants innovants. A cet égard, certaines voies de recherche peuvent être proposées :

- Etude plus approfondie du comportement des silices mésoporeuses fonctionnalisées.

Le choix des greffons pourrait être réalisé de manière à :

- améliorer directement l'affinité du matériau vis-à-vis les composés iodés ;
 - permettre la complexation ultérieure de l'argent par introduction de ligands spécifiques, afin d'assurer une meilleure dispersion sous forme cationique et ainsi une meilleure efficacité dans l'utilisation de l'argent.
-
- Explorer les performances d'autres adsorbants : matériaux carbonés mésoporeux de type CMK, polymères nanoporeux, résines macro-réticulaires, autres formulation de MOFs...

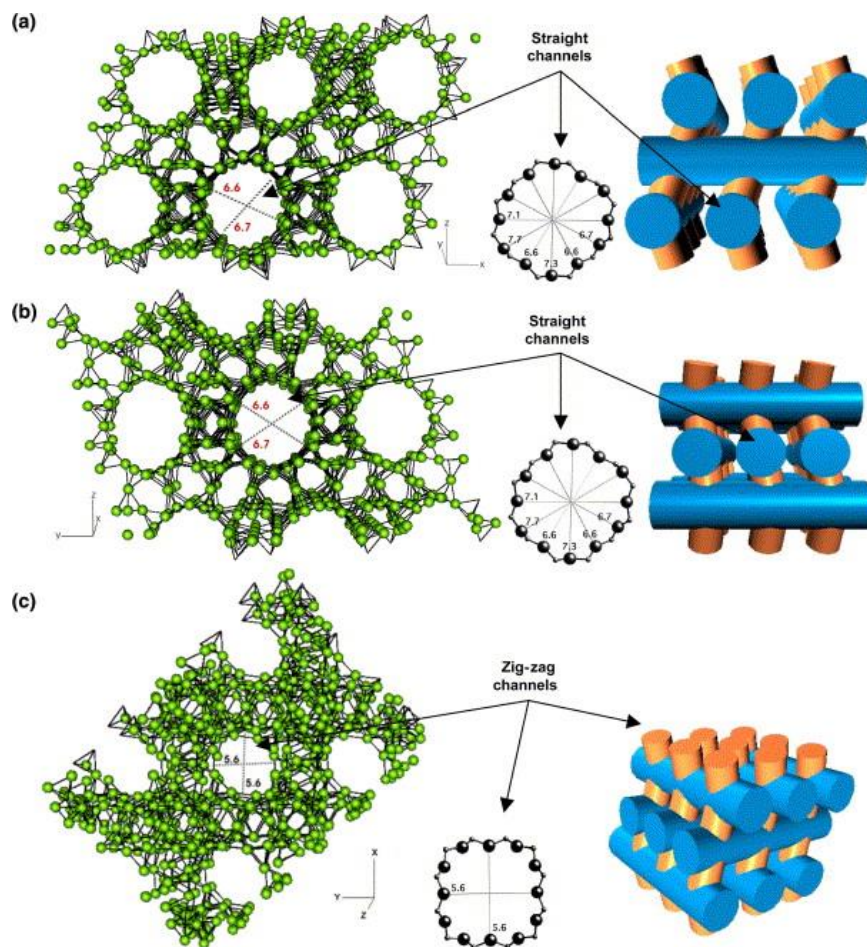
ANNEXES

Annexe II.1 : Description des zéolithes de type *BEA et FER

(i) Structure *BEA (ou BETA)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{64-x}O_{128}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n.

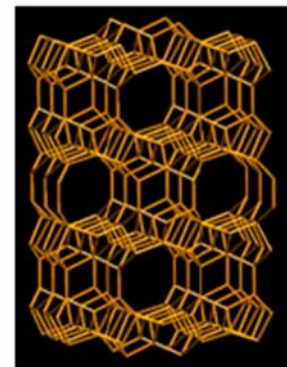
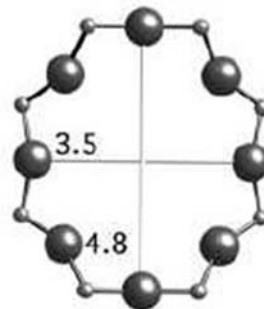
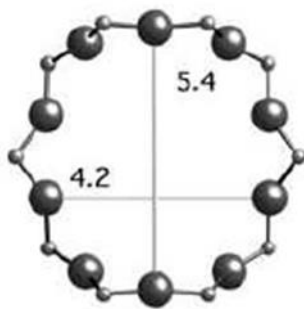
La zéolithe β est une zéolithe tridimensionnelle dont les pores d'une taille de $6.6 \times 7.7 \text{ \AA}$ et $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ sont constitués de 12 tétraèdres. Ils forment ainsi un système de pores droits selon l'axe x et y, interconnectés selon l'axe z. Ainsi, l'intégralité du réseau poreux est accessible à l'ensemble des hydrocarbures.



Représentation de la structure *BEA.

(ii) Structure FER

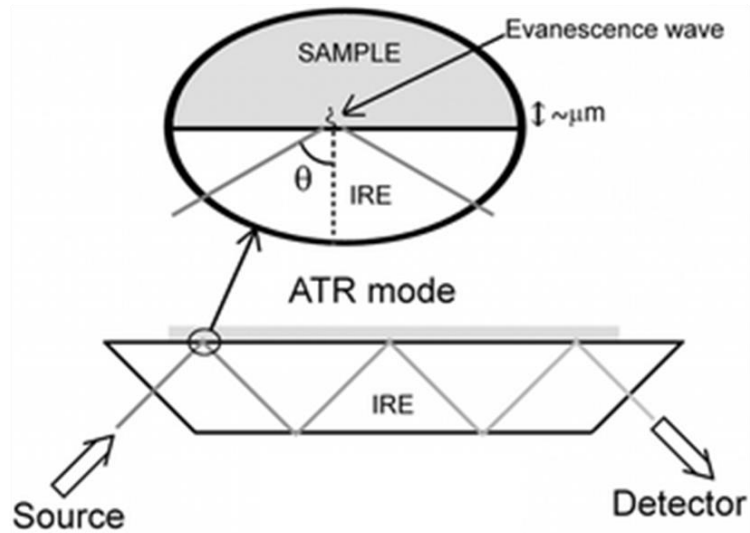
Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{36-x}O_{72}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n. Elles possèdent deux systèmes de canaux interconnectés dont les uns présentent un enchaînement de 10 tétraèdres avec un diamètre de $4.5 \times 5.4 \text{ \AA}$ et les autres présentent un enchaînement de 8 tétraèdres et un diamètre de $4.8 \times 3.5 \text{ \AA}$. Il a été remarqué dans la littérature que les pores à 8 tétraèdres sont trop étroits par rapport aux alcanes comme le n-butane (diamètre cinétique 4.3 \AA) pour qu'ils puissent y entrer. Le réseau poreux accessible se résume ainsi à un système unidimensionnel composé uniquement des pores à 10 tétraèdres.



Représentation schématique des ouvertures 10 T et 8 T (gauche) et de la structure FER selon l'axe [001] (droite).

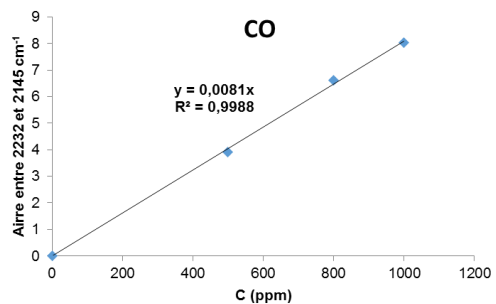
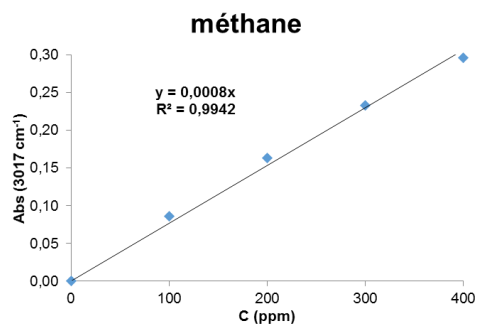
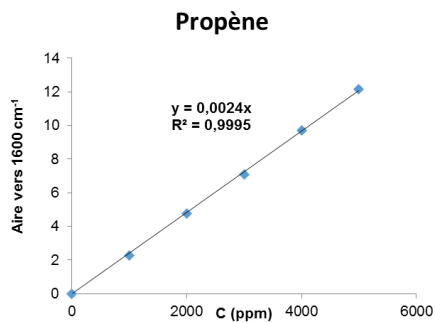
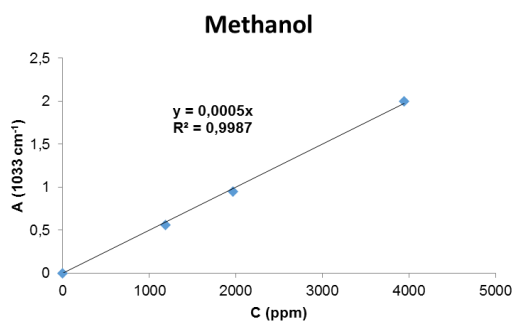
Annexe II.2 : Principe théorique de la spectroscopie FT-IR en mode ATR

La spectroscopie FT-IR en mode ATR est une technique d'analyse de surface. Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau infrarouge une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, relativement transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, diamant...) supérieur à celui de l'échantillon (n_1). Il existe une onde progressive appelée onde évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct (par pression appliquée) avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. Le spectre obtenu est proche du spectre obtenu classiquement en transmission en dépit de certaines variations observées au niveau de la fréquence et de l'intensité relative de certaines bandes. Ces variations peuvent être minimisées en utilisant une correction logicielle prenant en compte l'angle de réflexion et l'indice de réfraction du matériau analysé.



Chemin optique suivi par le faisceau infrarouge lors d'une analyse en mode ATR.

Annexe II.3 : Etalonnage des différents sous-produits détecté par FTIR gaz



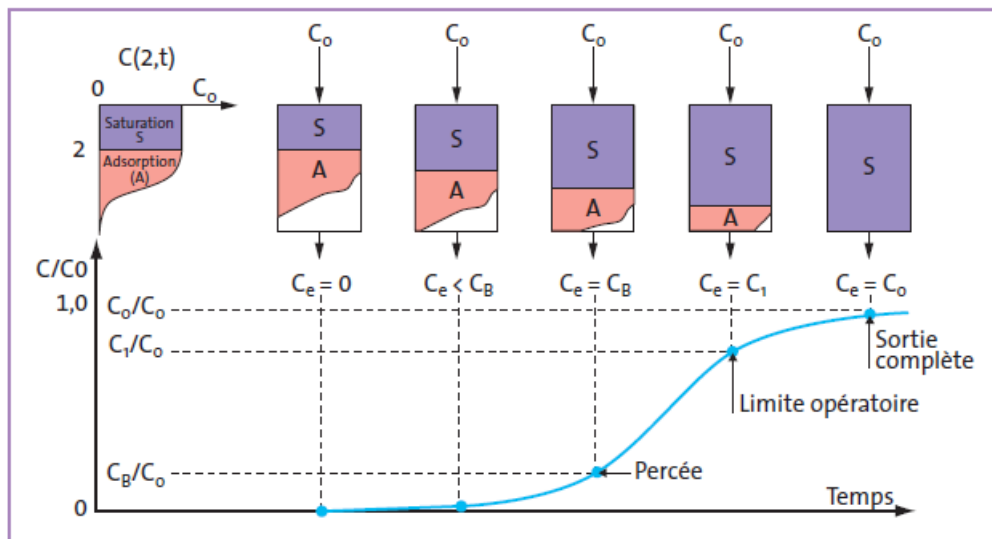
- DME : étalonnage à 1 point ($y = \frac{850 \times Abs(1178)}{0,298}$)
- Propane : étalonnage à 1 point ($y = \frac{2000 \times Abs(2967)}{1,3009}$)

Annexe II.4 : Principe des courbes de percée

Le suivi de l'adsorption en utilisant les courbes de percée est une méthode complémentaire aux isothermes d'adsorption classiquement rencontrés dans la littérature (voir figure).

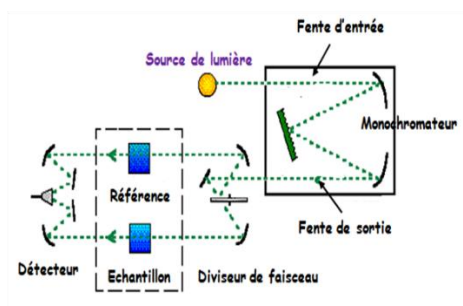
Un flux gazeux de concentration connue C_0 est envoyé en continu sur l'adsorbant. Au début, toutes les molécules gazeuses sont totalement retenues par l'adsorbant. Il s'agit de la phase d'adsorption. A la sortie du système, une concentration $C/C_0 = 0$ est mesurée au niveau du détecteur.

A partir du point de percée (premier point où $[CH_3I]_{\text{sortie}} \neq 0$), les premières molécules ont pu traverser le lit et sont détectées. A partir de cette extrémité, le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation des sites actifs de l'adsorbant. Il s'agit de la zone de transfert. Cette zone va être fonction des interactions (plus particulièrement les contraintes de diffusion) entre adsorbant et adsorbant. Une fois l'adsorbant saturé, une phase d'équilibre est atteinte et on se retrouve dans un cas où la concentration à la sortie du système est égale à la concentration envoyée initialement ($C=C_0$). La courbe de percée est ainsi terminée.

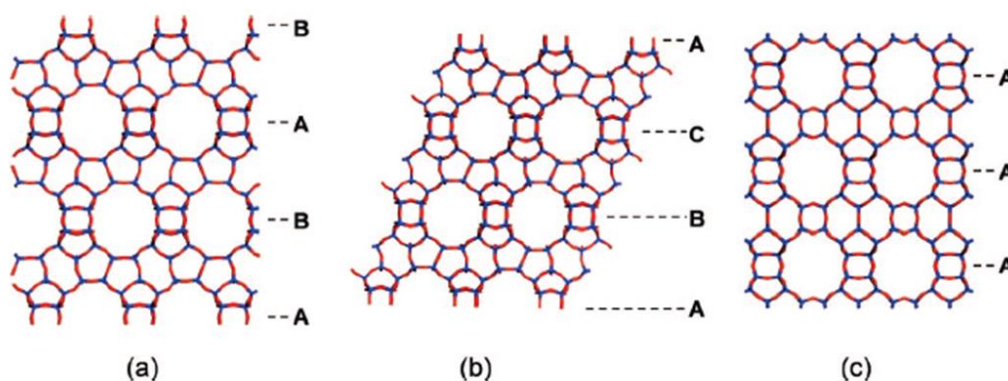


Principe d'une courbe de percée.

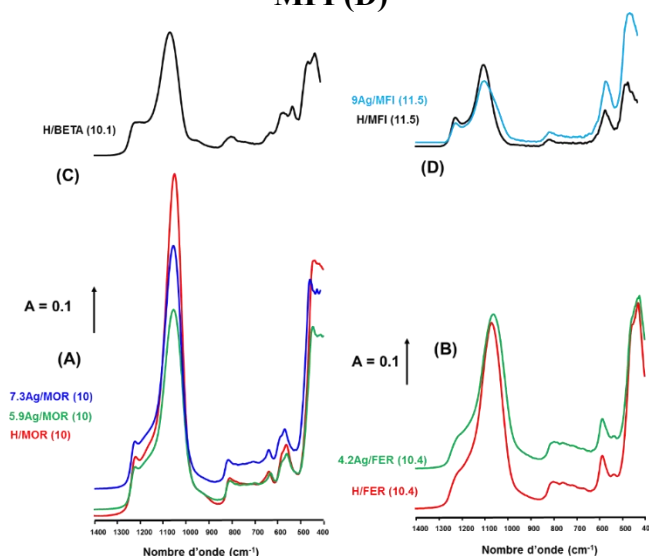
Annexe II.5 : Schéma du spectrophotomètre pour les analyses en phase gazeuse



Annexe III.1 : Schémas des structures des différents polymorphes de la zéolithe BETA ((a) polymorphe A ($P4_122$, $a=12.632 \text{ \AA}$ et $c=16.186 \text{ \AA}$) ; (b) polymorphe B ($C2/c$, $a=17.896 \text{ \AA}$, $b=17.920 \text{ \AA}$, $c=14.328 \text{ \AA}$ et $\beta=114.8$) et (c) polymorphe C ($P4_2/mmc$, $a=12.769 \text{ \AA}$ et $c=12.977 \text{ \AA}$).

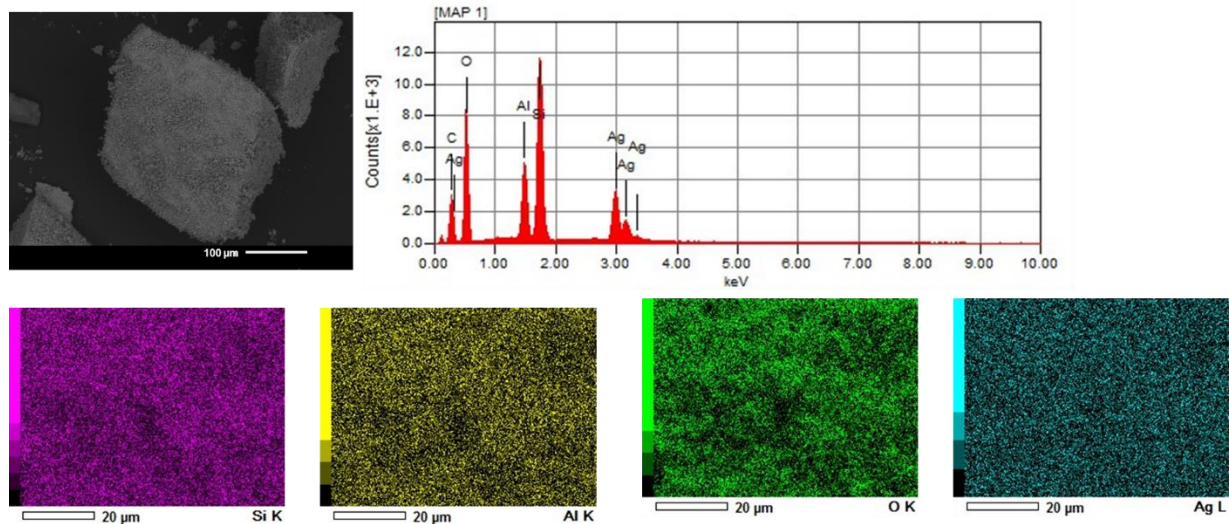


Annexe III.2: Spectres ATR/IR des zéolithes de type MOR (A), FER (B), BETA (C) et MFI (D)

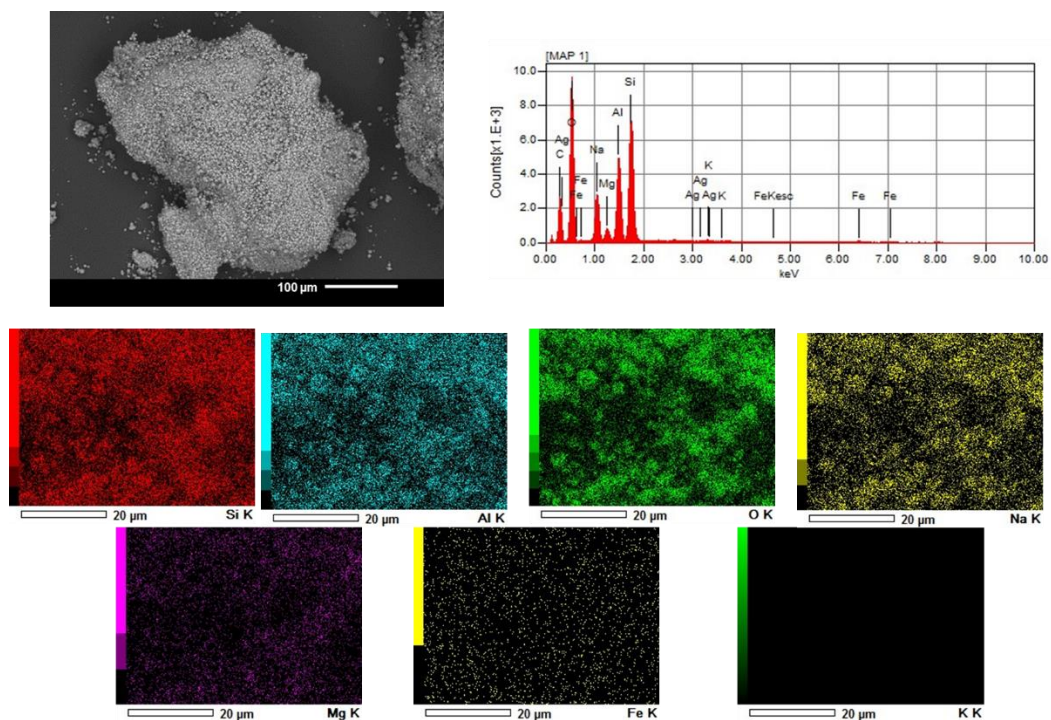


Annexe III.3: Spectres EDS des zéolithes de type Faujasite

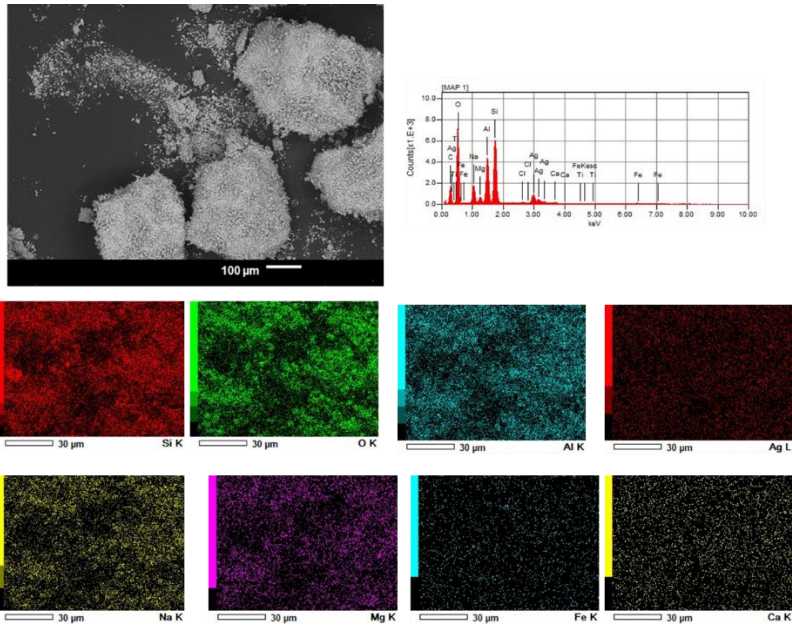
(A) 22.8Ag/Y (2.5) :



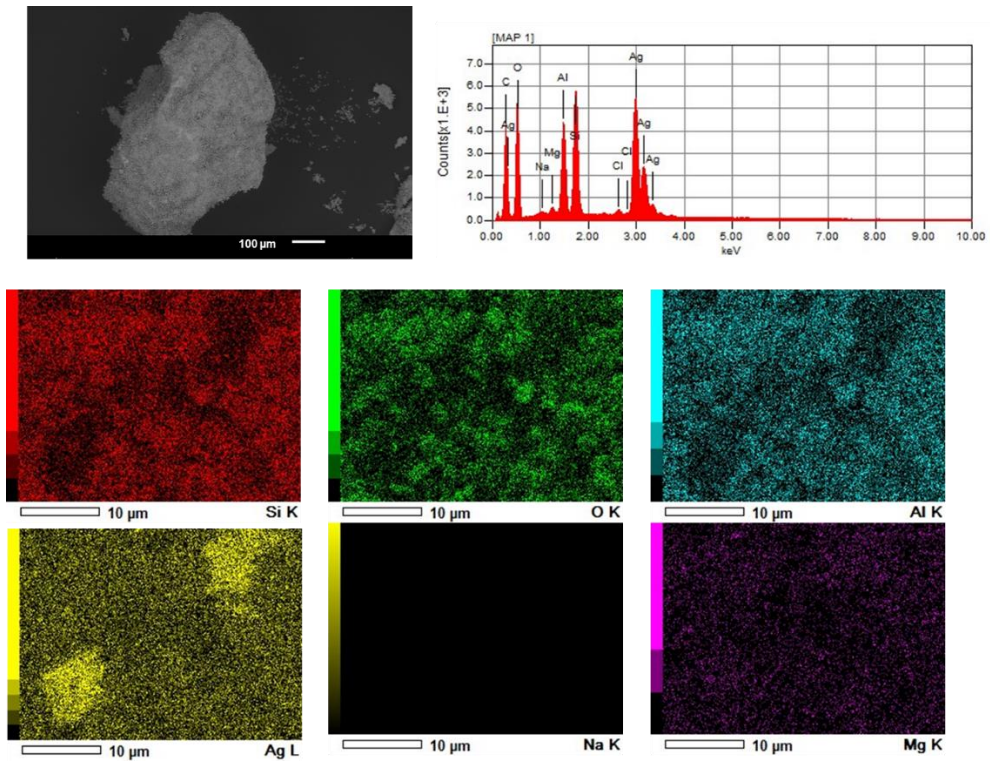
(B) 13X (1.2)



(C) 7.3Ag/13X (1.2)

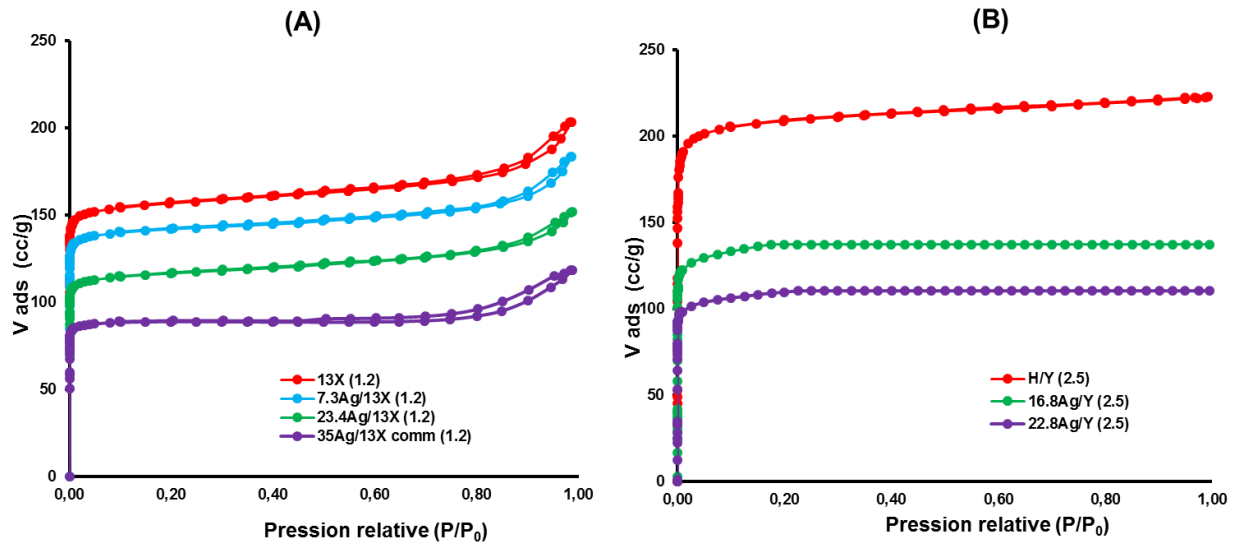


(D) 35Ag/13X_{comm} (1.2)

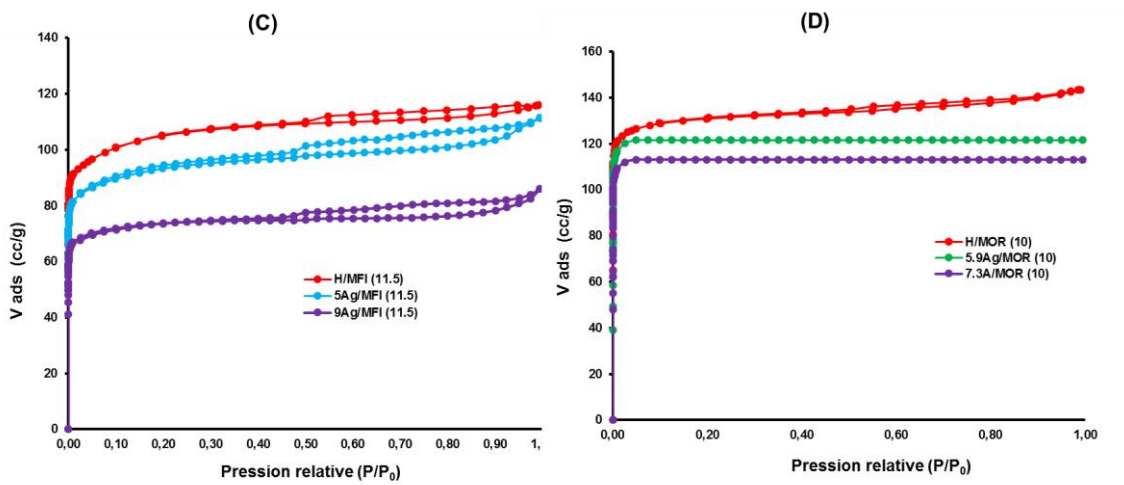


Annexe III.4: Isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K

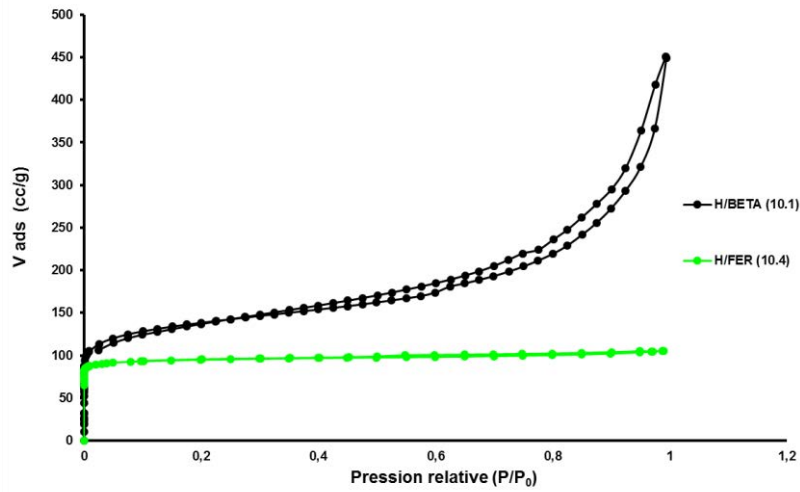
(A) Zéolithes Ag/13X (1.2) ; (B) Zéolithes Ag/Y (2.5)



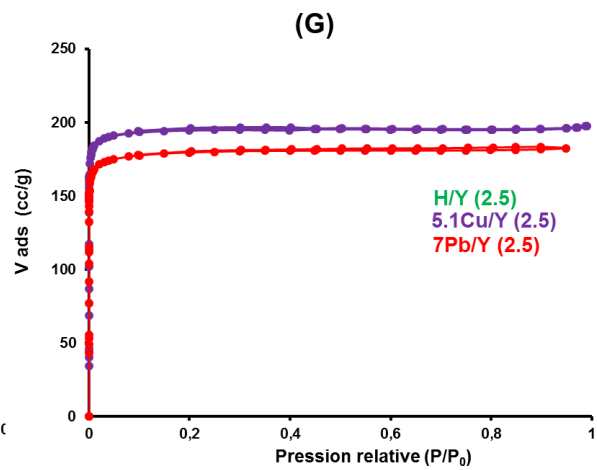
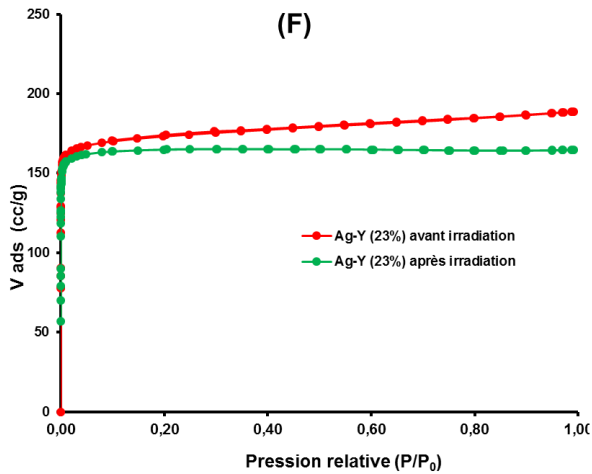
(C) Zéolithes Ag/MFI (11.5) ; (D) Zéolithes Ag/MOR (10)



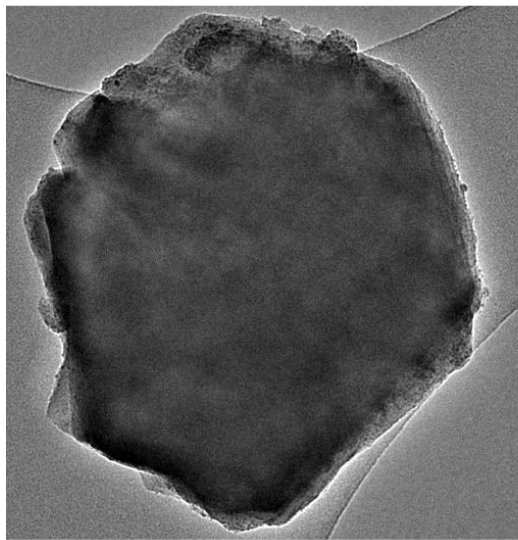
(E) Zéolithes mères de type H/BETA (10.1) et H/FER (10.4)



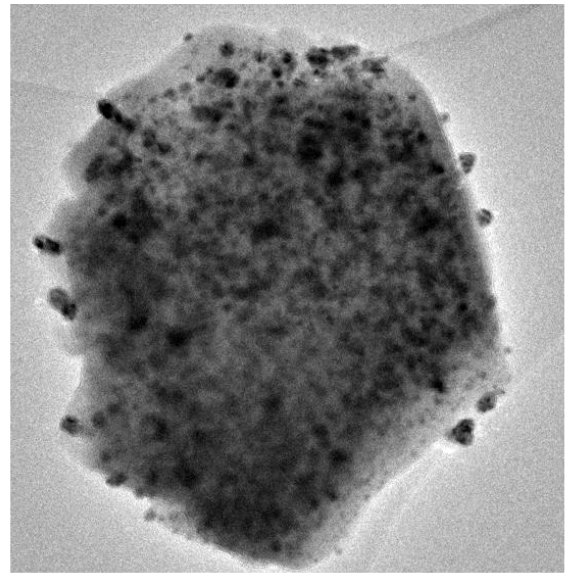
(F) Zéolithe Ag-Y (23%) avant et après irradiation ; (G) Zéolithes échangées aux cations cuivre et plomb



Annexe III.5: Phénomènes de coalescence lors de l'enregistrement des micrographes pour la zéolithe 22.8Ag/Y (2.5)

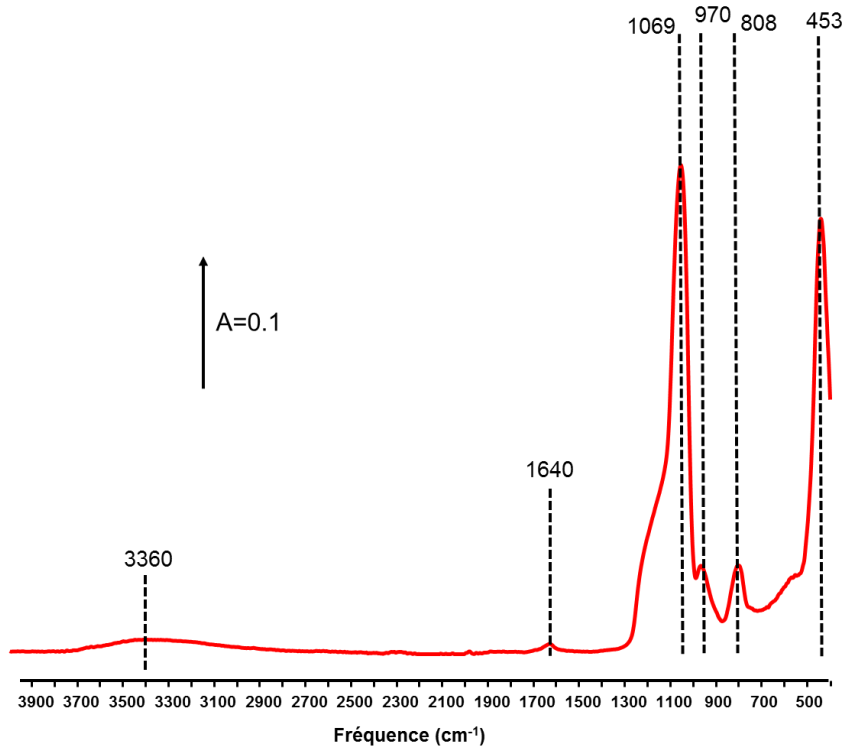


t=0



Après quelques secondes sous le faisceau

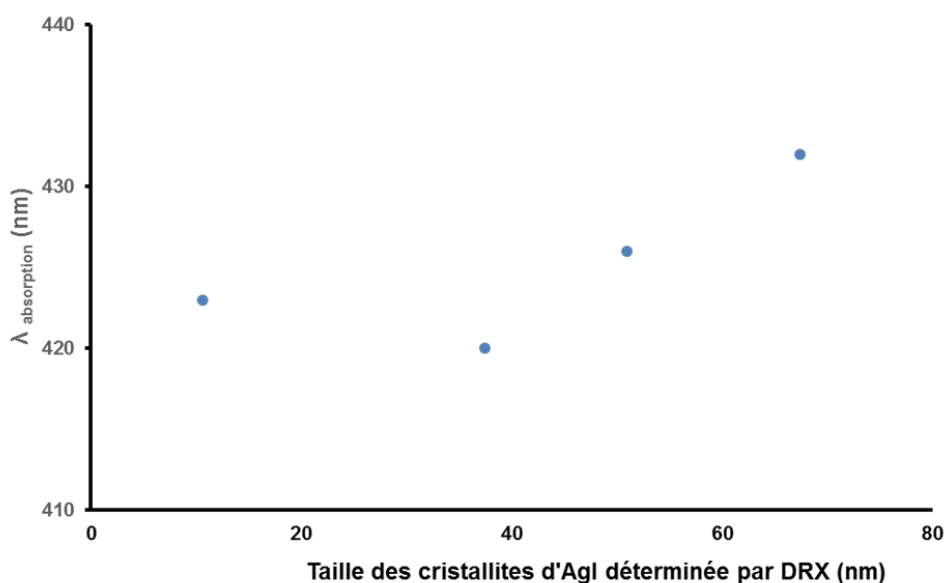
Annexe III.6 : Description du spectre ATR de la silice SBA-15 parente



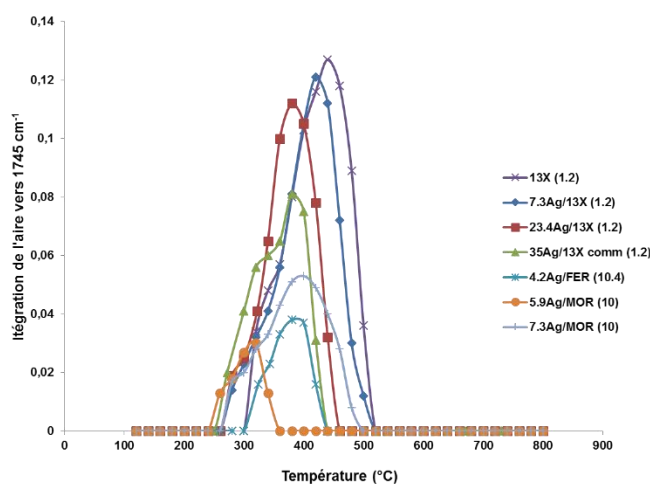
La silice parente se caractérise par une bande d'absorption étroite à environ 970 cm^{-1} caractéristique du mode de déformation des groupes silanols isolés (la bande d'élongation vers

3740 cm^{-1} est difficilement observable en ATR). D'autre part, les vibrations d'élongation (asymétrique/symétrique) des groupes Si-O-Si sont observées à 1069 cm^{-1} et 808 cm^{-1} respectivement. La bande d'absorption observée à 453 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation Si-O-Si. Enfin, les absorptions larges situées à 3700-3000 et 1640 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des molécules d'eau physisorbées.

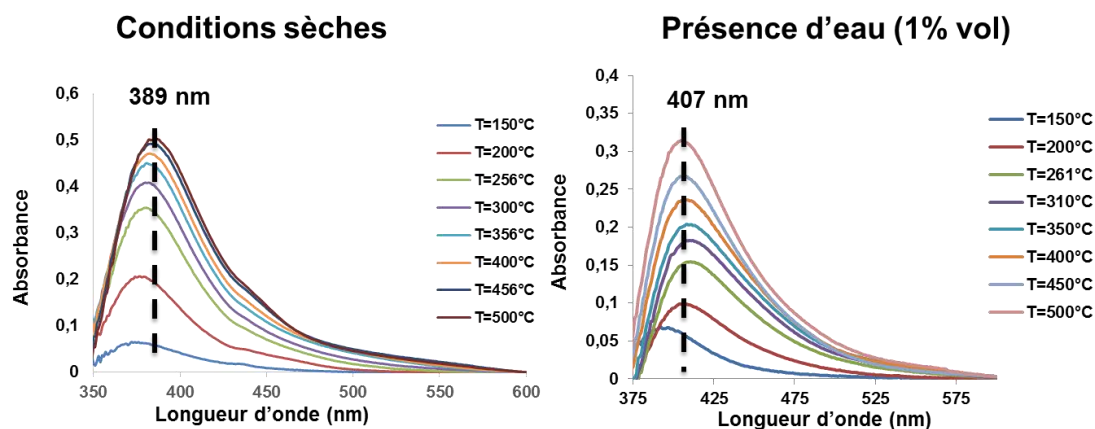
Annexe IV.1 : Evolution de la longueur d'onde d'absorption des entités AgI en fonction de la taille des cristallites déterminée par DRX



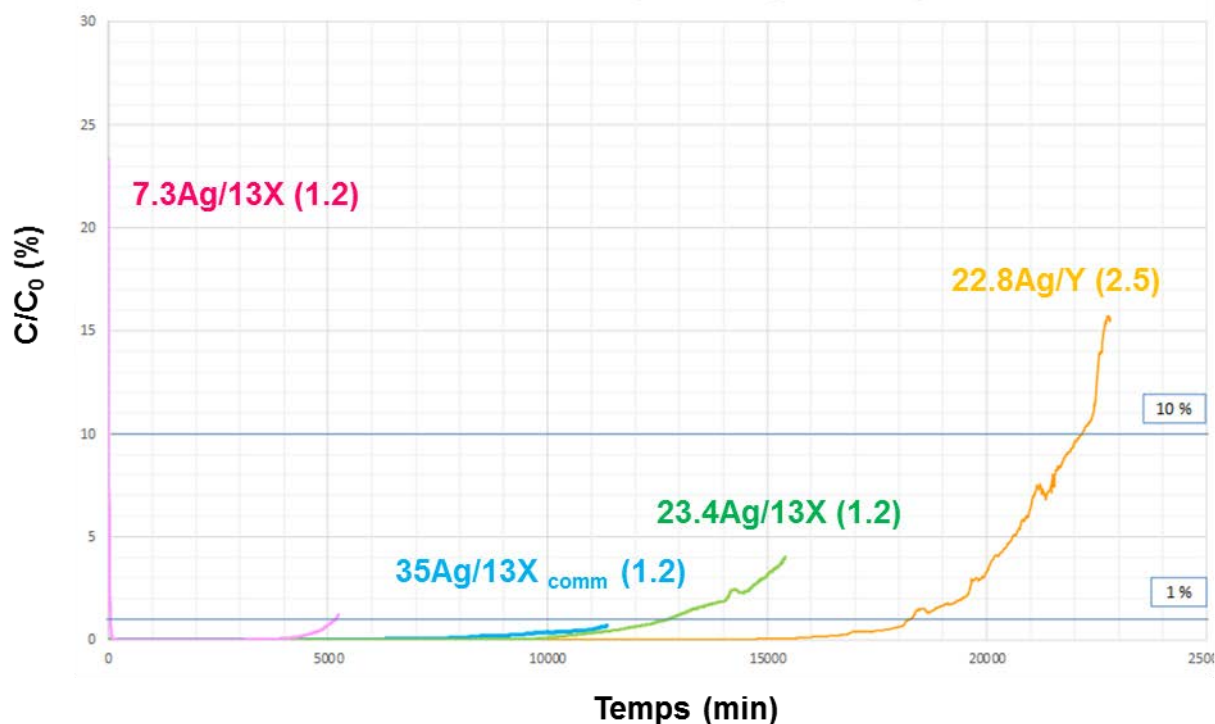
Annexe IV.2 : Evolution d'acétaldéhyde en fonction de la température (TPD sur les zéolithes Ag/X, Ag/MOR et Ag/FER)



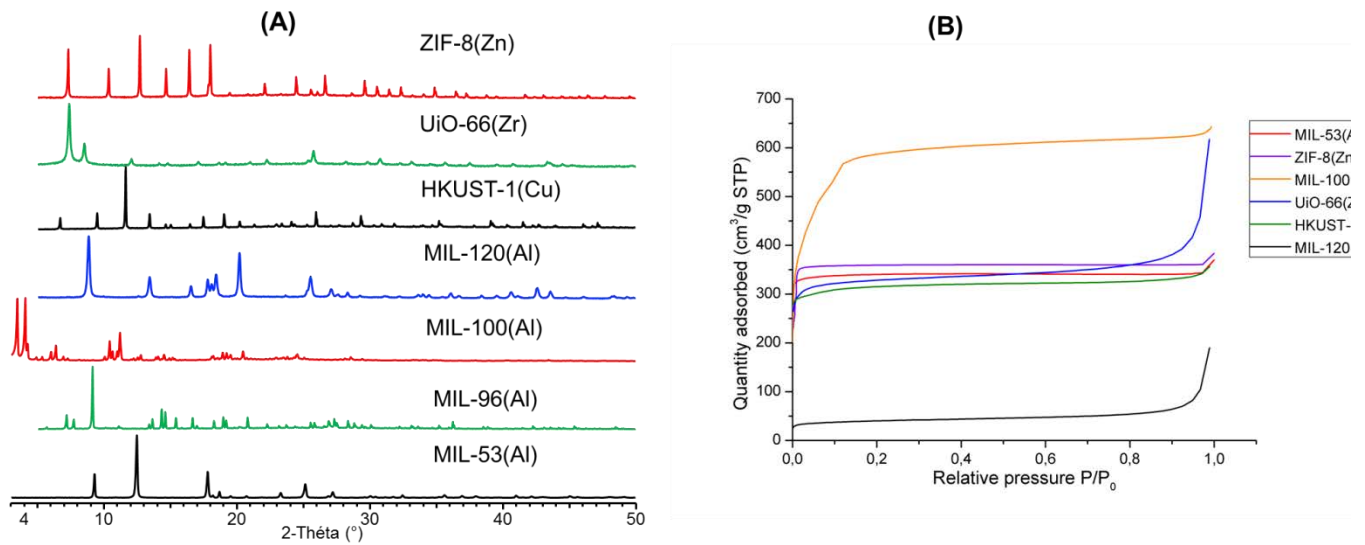
Annexe IV.3 : Effet de la vapeur d'eau sur les positions des bandes DR-UV-Vis (spectres de différence) lors de la TPD (100°C->500°C, 22.8Ag/Y (2.5))



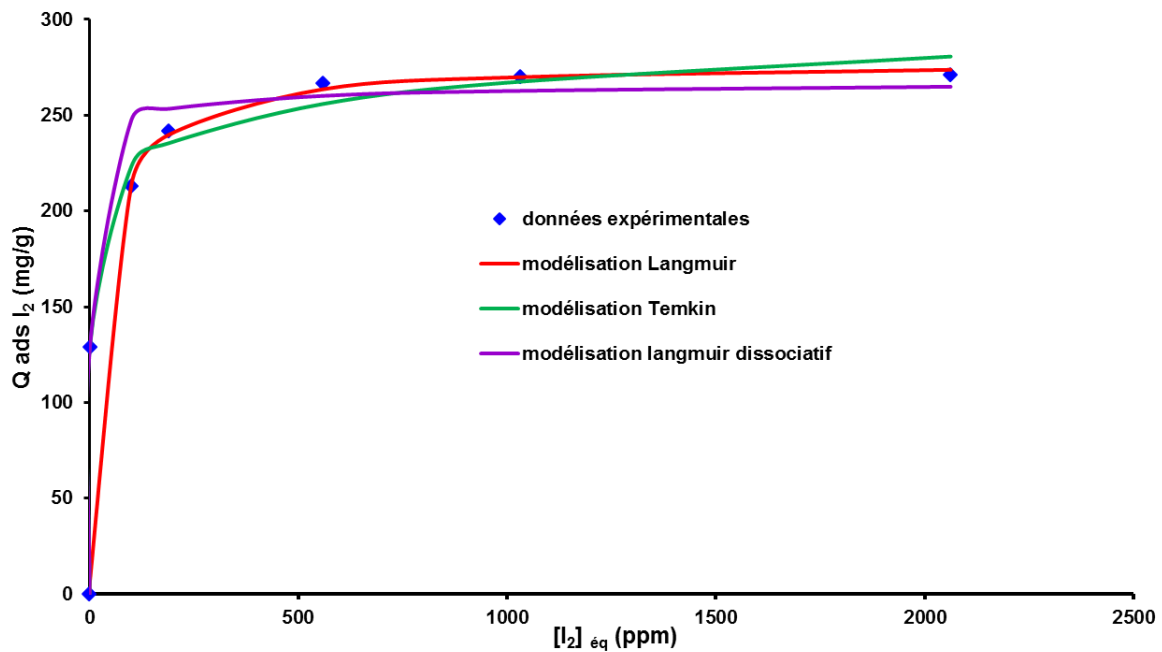
Annexe IV.4 : Courbes de percée de CH₃I obtenus lors de tests menés à BRIOCH pour I (IRSN/Saclay) : [CH₃I]₀ = 1 ppm, T= 25°C



Annexe IV.5 : (A) Diffractogrammes DRX et (B) isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K pour les MOFs utilisés (caractérisation à l'UCCS-Lille)



Annexe V.1 Résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption d'I₂ (35Ag/13X_{comm} (1.2), T=25°C) par différents modèles



- **Modèle de Langmuir dissociatif :**

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{\sqrt{b \times C_e}}{1 + \sqrt{b \times C_e}}$$

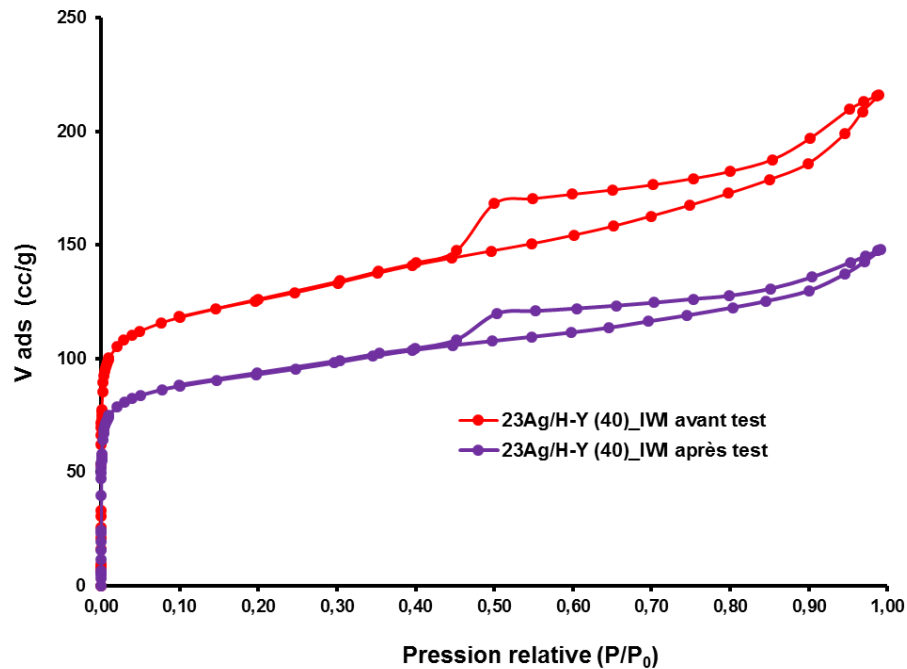
- **Modèle de Temkin :**

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_0 C_e)$$

Avec :

- ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption et K_0 : constante d'adsorption.

Annexe V.2 Isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K de la zéolithe 23Ag/H-Y (40) IWI avant et après adsorption d'I₂ en phase gazeuse (T=100°C)



Annexe VI.1 Récapitulatif sur les calculs thermodynamiques effectués sur la zéolithe Ag-FAU

$H_{\text{corr}} = \Delta H - \Delta E$ est la différence entre l'enthalpie d'adsorption calculé pour une température donnée et l'énergie d'adsorption calculée à 0 K 0K.

$$H_{\text{corr}} = \Delta ZPVE + \Delta H_{\text{vib}} + \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}}$$

	ΔE (kJ/mol)	T	$\Delta ZPVE$ (kJ/mol)	ΔH_{vib} (kJ/mol)	ΔH_{trans} (kJ/mol)	ΔH_{rot} (kJ/mol)	H corr	ΔH (kJ/mol)
Ag-CH ₃ I	-117.7	298.15	2.7	12.9	-6.2	-3.7	5.7	-112.0
		373	2.7	16.5	-7.8	-4.7	6.9	-110.8
		523	2.7	23.9	-10.9	-6.5	9.3	-108.4
Ag-I ₂	-107.7	298.15	1.55	11.3	-6.2	-2.5	4.2	-103.5
		373	1.55	14.4	-7.8	-3.1	5.1	-102.6
		523	1.55	20.6	-10.9	-4.3	6.9	-100.8
Ag-H ₂ O	-70.0	298.15	10.4	7.1	-6.2	-3.7	7.6	-62.4
		373	10.4	10.1	-7.8	-4.7	8.1	-61.9
		523	10.4	16.6	-10.9	-6.5	9.7	-60.3
Ag-CO	-114.4	298.15	6.53	7.7	-6.2	-2.5	5.5	-108.9
		373	6.53	10.5	-7.8	-3.1	6.1	-108.3
		523	6.53	16.3	-10.9	-4.3	7.6	-106.8
Ag-NO	-77.8	298.15	4.81	8.4	-6.2	-2.5	4.5	-73.3
		373	4.81	11.3	-7.8	-3.1	5.3	-72.5
		523	4.81	17.3	-10.9	-4.3	6.9	-70.9
Ag-CH ₃ Cl	-82.7	298.15	3.40	12.3	-6.2	-3.7	5.8	-76.9
		373	3.40	16.0	-7.8	-4.7	7.0	-75.7
		523	3.40	23.4	-10.9	-6.5	9.4	-73.3
Ag-Cl ₂	-59.6	298.15	2.16	10.5	-6.2	-2.5	4.0	-55.6
		373	2.16	13.6	-7.8	-3.1	4.9	-54.7
		523	2.16	19.8	-10.9	-4.3	6.7	-52.9