

Le choix s'est alors porté sur l'étude de deux types de matériaux prometteurs : les zéolithes d'une part, une famille de cristaux microporeux constitués d'aluminosilicates, et les MOF (Metal Organic Framework) d'autre part, des composés hybrides, à la fois minéraux et organiques.

Pourquoi ? Les zéolithes, d'abord : « Ces matériaux sont déjà utilisés pour épurer des gaz au niveau industriel, résistent assez bien aux conditions d'oxydation et d'irradiation et sont peu sensibles à la température », explique Laurent Cantrel. De plus des travaux pionniers menés aux États-Unis dans les années 1970 avaient montré que si on les enrichit en argent, ils peuvent piéger l'iode gazeux. Cette capacité d'adsorption tient à leur structure cristallographique : les zéolithes ont un squelette d'atomes de silicium et d'aluminium, que l'on peut enrichir en cations métalliques*. En effet, si l'on substitue un atome de silicium par un atome d'aluminium, on crée une charge négative que l'on peut compenser en ajoutant un cation, qui vient se fixer à ce squelette. De cette façon, en jouant sur le rapport silicium/aluminium, on dope le matériau en cations. Ce sont ces cations qui réagissent sélectivement avec l'iode gazeux. Dans le cas de l'argent, le cation (Ag^+) réagit avec l'iode de (I_2) ou de (CH_3I) pour former de l'iodure d'argent (AgI), qui restera fixé dans les pores de la structure.

TEST DANS LES CONDITIONS D'UN RÉACTEUR ACCIDENTÉ

Comment définir à la fois le type de zéolithe le plus adapté et le cation le plus performant dans les conditions de l'enceinte du réacteur accidenté ? Au début du projet en 2013, c'est donc à un ensemble de questions qu'il fallait répondre : l'argent est-il bien le meilleur cation ? Si oui quelle est la teneur en argent optimale pour un filtre efficace ? Le piégeage est-il pérenne ? Quelle est l'influence des autres gaz présents sur la capacité d'adsorption de ce matériau ?

Sous la direction de Laurent Cantrel et de Bruno Azambre de l'université de Lorraine, Mouheb Chebbi, aujourd'hui chercheur à

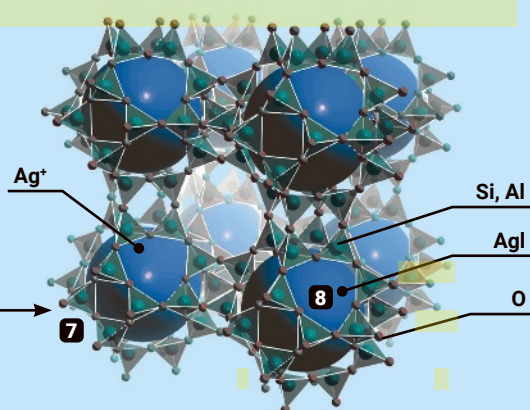
l'IRSN, démarrait alors sa thèse : « Nous avons commencé par explorer les performances de différents cations, comme le cuivre, l'argent, le plomb, etc. pour une structure de zéolithe donnée, en combinant des calculs de chimie théorique qui modélisent les interactions électroniques entre atomes et des analyses expérimentales. Les deux approches ont révélé parallèlement que l'argent (Ag^+) était bien le plus apte à capturer durablement l'iode des gaz I_2 et CH_3I , dans les conditions de température, d'humidité et d'irradiation d'un accident grave », explique-t-il.

Toujours dans le cadre du projet MIRE, les chercheurs ont ensuite testé expérimentalement et de manière systématique, pour une quinzaine de zéolithes différentes dopées à l'argent, les effets de structure, de texture et de la teneur en argent sur la capacité d'adsorption de l'iode ainsi que sur la stabilité des composés piégés. Résultat, la faujasite, une zéolithe à larges pores (voir infographie) s'est révélée le matériau le plus prometteur. Enrichie à hauteur de 20 % en argent, elle atteint les meilleures performances de rétention et de stabilité du stockage de l'ordre de plusieurs centaines de milligrammes d'iode capté par gramme d'adsorbant, dont 80 % sous forme de précipité AgI , très stable.

Puis, les équipes de Laurent Cantrel et de Céline Monsanglant-Louvet, de l'IRSN, ont confirmé les performances de ce matériau sur les bancs expérimentaux Safari et Persée de l'IRSN, dont les spécificités complémentaires permettent de couvrir les conditions particulières d'un accident (température, débit gazeux, humidité, nature du gaz, iode stable ou radioactif). Cette zéolithe est donc clairement un très bon candidat.

Quant aux MOF, la deuxième famille de matériaux investiguée, les recherches menées par l'équipe de Thierry Loiseau et Christophe Volkringer, de l'université de Lille, sont en cours. Cette piste reste à creuser.

D'ici à 2022, durant les deux dernières années du projet MIRE, des travaux complémentaires seront réalisés pour s'assurer que les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire sont toujours valides dans des conditions propres à une mise en œuvre possible dans les réacteurs français. ■



LA FAUJASITE, PIÈGE À IODE RADIOACTIF

La zéolithe de type faujasite est un minéral de synthèse. La structure cristallographique d'aluminosilicates – un arrangement régulier de tétraèdres de $[(\text{SiAl})\text{O}_4]^-$ – qui forme sa charpente crée de nombreux espaces vides. Ces cages, symbolisées ici par les sphères bleues, constituent un réseau très poreux, capable de fixer sur un site particulier des cations, comme l'ion Ag^+ . Ce sont ces cations d'argent qui réagissent avec l'iode gazeux pour former de l'iodure d'argent, AgI . Ce dernier s'accumule alors à l'intérieur des pores bleus 8 et y reste stocké de manière pérenne.

NOTES

- Les cations métalliques sont des ions à charge positive, formés à partir d'atomes d'éléments métalliques ayant perdu un ou plusieurs électrons.

RÉFÉRENCES

- <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Organisation/Programmes/projet-Mire/Pages/projet-Mire.aspx>
- BOSLAND L., COLOMBANI J., Study of the radiolytic decomposition of CsI and CdI_2 aerosols deposited on stainless steel, quartz and Epoxy painted surfaces, *Annals of Nuclear Energy*, 141, 107241 (2020).
- CHEBBI M., AZAMBRE B., CANTREL L., KOCH A., A Combined DRIFTS and DR-UV-Vis Spectroscopic in Situ Study on the Trapping of CH_3I by Silver-Exchanged Faujasite Zeolite, *Journal of Physical Chemistry C*, 120(33), 18694-18706 (2016).
- CHEBBI M., AZAMBRE B., Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote Stable CH_3I Storage as AgI Precipitates, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(30), 25194-25203 (2017).
- AZAMBRE B., CHEBBI M., LEROY O., CANTREL L., Effects of Zeolitic Parameters and Irradiation on the Retention Properties of Silver Zeolites Exposed to Molecular Iodine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 1468-1479 (2018).