

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.12.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

72 Inventeur(s) : CAMPAYO Lionel et PENELOPE
Raphaël.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

74 Mandataire(s) : BREVALEX.

54 MATÉRIAU INORGANIQUE, PARTICULAIRE ET POREUX, À BASE D'UN VANADATE, OU
PHOSPHOVANADATE DE PLOMB, UTILE POUR LA CAPTURE D'IODE GAZEUX, SON PROCÉDÉ DE
PRÉPARATION ET SES UTILISATIONS.

57 L'invention se rapporte à un matériau inorganique se
présentant sous la forme de particules poreuses, qui est
doté d'une grande capacité à capturer l'iode à l'état gazeux
lorsqu'il est mis en contact avec cet iode et qui, une fois
chargé en iode, peut être transformé, par un traitement ther-
mique, en une céramique de la famille des apatites dans la-
quelle l'iode est confiné.

Chacune des particules de ce matériau comprend : 1)
un vanadate ou phosphovanadate de plomb de formule
(1) : $Pb_{3-x}X_x(VO_4)_{2-2y}(PO_4)_2y$ (1) dans laquelle : $x =$
0 ou $x > 0$ mais $x \leq 0,33$; $y = 0$ ou $y > 0$ mais $y < 1$; $X = Ba^{2+}$,
 Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Cd^{2+} ; et 2) du plomb métal ou un sel de
plomb.

L'invention se rapporte également à un procédé de pré-
paration du matériau ainsi qu'aux utilisations dudit matériau.

Applications : conditionnement et stockage dans une
matrice de l'iode radioactif présent dans les effluents ga-
zeux produits au cours du traitement des combustibles nu-
cléaires usés et, en particulier, de l'iode-129.



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU INORGANIQUE, PARTICULAIRE ET POREUX, À BASE D'UN VANADATE OU PHOSPHOVANADATE DE PLOMB, UTILE POUR LA CAPTURE D'IODE GAZEUX, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SES UTILISATIONS

Domaine technique

- [0001] L'invention se rapporte au domaine du traitement des effluents gazeux comprenant de l'iode et, notamment, de l'iode radioactif.
- [0002] Plus spécifiquement, elle se rapporte à un matériau inorganique se présentant sous la forme de particules poreuses, qui est doté d'une grande capacité à chimisorber (c'est-à-dire à adsorber irréversiblement) l'iode à l'état gazeux lorsqu'il est mis en contact avec cet iode et qui, une fois chargé en iode, peut être transformé, par un traitement thermique, en une céramique de la famille des apatites dans laquelle l'iode est confiné.
- [0003] Elle se rapporte également à un procédé de préparation de ce matériau ainsi qu'à ses utilisations, en particulier pour le conditionnement de l'iode présent dans un effluent gazeux.
- [0004] L'invention trouve notamment application dans le domaine du traitement des combustibles nucléaires usés où elle est susceptible d'être utilisée pour conditionner et stocker dans une matrice l'iode radioactif présent dans les effluents gazeux produits au cours de ce traitement et, en particulier, de l'iode-129, par exemple dans le cas où la gestion de cet iode par dilution isotopique dans l'iode marin n'est pas possible.

État de la technique

- [0005] L'iode-129 est un produit de fission de moyenne activité à vie longue (demi-vie de 15,7 millions d'années) qui est généré lors des réactions de fission de l'uranium et du plutonium dans les centrales nucléaires et qui est donc présent dans les combustibles nucléaires usés.
- [0006] En France, la gestion de l'iode-129 repose essentiellement sur une dilution isotopique dans l'iode marin, c'est-à-dire par un rejet en mer.
- [0007] Dans la perspective d'un développement d'usines de traitement de combustibles nucléaires usés sans possibilité d'accès maritime ou d'une évolution de la réglementation qui interdirait la gestion de l'iode-129 par un rejet en mer, des recherches sont menées sur des modes de gestion alternatifs de l'iode-129 et, en particulier, sur son conditionnement dans une matrice durable, notamment parce qu'elle est dotée d'une ré-

sistance à la dissémination par des vecteurs tels que l'eau, en vue de son stockage en couche géologique profonde. Ces recherches s'inscrivent notamment dans le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs CIGÉO conduit par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ou ANDRA).

- [0008] Il est connu de piéger, ou capturer, l'iode présent dans un effluent gazeux au moyen d'adsorbants solides, ou filtres, qui sont généralement à base d'alumine, de silice ou d'aluminosilicates et qui sont typiquement imprégnés de nitrate d'argent. L'iode sous forme moléculaire, ou diiode I_2 , réagit avec le nitrate d'argent pour former de l'iodure d'argent, AgI, et est retenu sous cette forme dans l'adsorbant solide. Des adsorbants de ce type sont actuellement utilisés pour capturer l'iode présent dans les effluents gazeux produits par les usines de traitement de combustibles nucléaires usés.
- [0009] Toutefois, ces adsorbants, qui présentent par nature des surfaces d'échange élevées, sont inadaptés à un conditionnement de l'iode en vue d'un stockage en couche géologique profonde.
- [0010] Il est également connu, notamment par WO-A-96/18196 – ci-après référence [1] – et par WO-A-2009/047246 – ci-après référence [2] –, de conditionner l'iode dans des céramiques de la famille des apatites qui représente une famille minéralogique aux excellentes performances de durabilité chimique et physique. Pour réaliser ce type de conditionnement, l'iode est mélangé, sous la forme d'un composé iodé solide tel que l'iodure de plomb, PbI_2 , ou l'iodure d'argent, AgI, avec un vanadate ou phosphovanadate de plomb, puis le mélange est soumis à un frittage réactif, par exemple par la technique de frittage flash, pour conduire à une céramique dense, dénommée iodoapatite.
- [0011] Une telle iodoapatite ne peut être directement élaborée à partir d'un adsorbant solide chargé en iode. En effet, l'élaboration d'une iodoapatite à partir d'un tel adsorbant nécessite d'extraire l'iode de cet adsorbant et de le convertir en une forme chimique solide compatible avec son intégration dans la structure apatitique.
- [0012] Les Inventeurs ont donc décidé de repenser la nature des adsorbants solides dédiés à la capture de l'iode gazeux de sorte que ces adsorbants puissent, une fois chargés en iode, être directement consolidés en matrices de conditionnement à durabilité élevée.
- [0013] Ils ont de plus souhaité que ces adsorbants puissent être préparés par un procédé qui soit simple à mettre en œuvre et que leur consolidation en matrices de conditionnement puisse être réalisée à une température qui minimise les risques de volatilisation de l'iode, c'est-à-dire typiquement une température au plus égale à 650 °C.

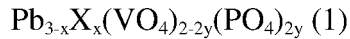
Exposé de l'invention

- [0014] L'invention vise justement à proposer un matériau inorganique qui est capable de chimisorber très efficacement l'iode sous forme gazeuse et qui, une fois chargé en

iode, peut être directement consolidé en une iodoapatite par un traitement thermique.

[0015] Ce matériau se présente sous la forme de particules à porosité ouverte, dont chacune des particules comprend :

1) un vanadate ou phosphovanadate de plomb de formule (1) ci-après :



dans laquelle :

x est égal à 0 ou x est supérieur à 0 mais au plus égal à 0,33 ;

y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1 ;

X est un cation divalent choisi parmi Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cd^{2+} ; et

2) du plomb métal ou un sel de plomb, ce plomb ou ce sel de plomb servant d'agent de capture de l'iode gazeux.

[0016] Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend :

* par *matériau inorganique*, un matériau qui ne comprend ni carbone ni hydrogène ;

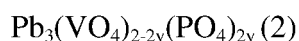
* par *porosité ouverte*, une porosité constituée de pores qui non seulement débouchent à la surface des particules – et qui communiquent donc avec l'extérieur de ces particules – mais communiquent également avec d'autres pores, eux-mêmes communiquant ou non avec l'extérieur des particules ; et

* par *plomb métal*, du plomb à l'état d'oxydation 0, noté Pb^0 .

[0017] Conformément à l'invention, l'agent de capture de l'iode gazeux peut, en premier lieu, être intimement mélangé au vanadate ou phosphovanadate de plomb, auquel cas cet agent peut être indifféremment du plomb métal ou un sel de plomb du type sulfure de plomb(II), sulfate de plomb(II), carbonate de plomb(II), bromure de plomb(II), chlorure de plomb(II), fluorure de plomb(II), hydroxyde de plomb(II), sélénure de plomb(II), ou encore tellure de plomb(II), préférence étant donnée au sulfure de plomb(II).

[0018] En variante, l'agent de capture de l'iode gazeux peut être présent dans les pores des particules, auquel cas cet agent peut notamment être un sel de plomb du type nitrate de plomb(II), chlorate de plomb(II) ou perchlorate de plomb(II) trihydraté, préférence étant donnée au nitrate de plomb(II).

[0019] Conformément à l'invention, le vanadate ou phosphovanadate de plomb répond, de préférence, à la formule (2) ci-après :



dans laquelle y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1.

[0020] Quand y est égal à 0, alors les particules comprennent un vanadate de plomb de formule $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

[0021] Quand y est supérieur à 0 mais inférieur à 1, alors y est, de préférence, compris entre 0,1 et 0,75 et, mieux encore, entre 0,1 et 0,3.

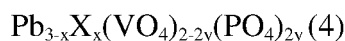
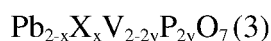
[0022] Ainsi, par exemple, les particules peuvent comprendre un phosphovanadate de plomb

de formule $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$.

[0023] De préférence, les particules ont des dimensions comprises entre 300 μm et 3 mm telles que déterminées, par exemple, par granulométrie laser.

[0024] Le matériau de l'invention peut notamment être préparé par un procédé qui comprend au moins les étapes de :

a) préparation d'un mélange M comprenant au moins un précurseur de formule (3) ou de formule (4) ci-après :



dans lesquelles :

x est égal à 0 ou x est supérieur à 0 mais au plus égal à 0,33 ;

y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1 ;

X est un cation divalent choisi parmi Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cd^{2+} ; et

un alginat d'un métal alcalin dans de l'eau ;

b) extrusion sous une forme divisée du mélange M dans une solution aqueuse A comprenant un sel de plomb et, éventuellement, un sel de baryum, un sel de calcium, un sel de strontium ou un sel de cadmium, moyennant quoi on obtient des billes formées d'un hydrogel ;

c) séchage des billes ; et

d) calcination des billes, moyennant quoi on obtient des particules à porosité ouverte ;

et qui comprend de plus :

- soit un ajout de plomb métal ou d'un sel de plomb insoluble ou peu soluble dans l'eau au précurseur de formule (3) ou (4) et à l'alginate de métal alcalin dans le mélange M ;

- soit un dépôt d'un sel de plomb dans les pores des particules obtenues à l'étape d).

[0025] Par sel de plomb insoluble ou peu soluble dans l'eau, on entend un sel de plomb qui présente une solubilité dans l'eau d'au plus 10 g/L à 20 °C et sous une pression d'une atmosphère.

[0026] Conformément à l'invention, le précurseur de formule (3) ou (4) représente, de préférence de 2,5 % à 5 % massiques et, mieux encore, 3 % massiques du mélange M tandis que l'alginate de métal alcalin représente, de préférence, de 0,5 % à 3 % massiques et, mieux encore, 2 % massiques du mélange M, tous ces pourcentages étant rapportés à la masse du mélange M (la différence à 100 % étant constituée par l'eau).

[0027] Si un sel de plomb insoluble ou peu soluble dans l'eau, tel que le sulfure de plomb(II), le sulfate de plomb(II), le carbonate de plomb(II), le bromure de plomb(II), le chlorure de plomb(II), le fluorure de plomb(II), l'hydroxyde de plomb(II), le sélénure de plomb(II) ou le tellure de plomb(II), est ajouté dans le mélange M, alors

ce sel représente, de préférence, de 0,2 % à 0,5 % massiques et, mieux encore, 0,3 % massiques de ce mélange.

[0028] L'alginate de métal alcalin est avantageusement un alginate de sodium ou de potassium, préférence étant donnée à un alginate de sodium.

[0029] Cet alginate de sodium est, par exemple, l'alginate ayant le numéro CAS 9005-38-3 et qui est disponible auprès de la société Sigma-Aldrich sous la dénomination « Alginic acid sodium salt ».

[0030] À l'étape b), la composition de la solution aqueuse A servant à l'extrusion est choisie en fonction du précurseur utilisé et de la composition que l'on souhaite conférer aux particules du matériau de l'invention et, par là même, de l'iodoapatite qui sera obtenue après consolidation de ce matériau.

[0031] Ainsi, si le précurseur de formule (3) ou (4) est exempt de tout cation X (i.e. $x = 0$ dans cette formule) et si l'on souhaite que les particules comprennent un vanadate ou phosphovanadate de plomb de formule (1) dans laquelle un cation X est présent (i.e. $x > 0$), alors la solution aqueuse A comprend, comme sels, à la fois un sel de plomb, par exemple du nitrate de plomb(II), et un sel de baryum, un sel de calcium, un sel de strontium ou un sel de cadmium, par exemple un nitrate.

[0032] Dans les autres cas, alors la solution aqueuse A peut ne comprendre, comme sel, qu'un sel de plomb, par exemple du nitrate de plomb(II).

[0033] Quoiqu'il en soit, la solution aqueuse A présente avantageusement une teneur molaire en sel(s) comprise entre 0,1 mol/L et 0,6 mol/L, étant entendu que :

- pour un précurseur de formule (3), cette teneur sera préférentiellement supérieure à 0,2 mol/L, tandis que
- pour un précurseur de formule (4), cette teneur sera préférentiellement au plus égale à 0,2 mol/L.

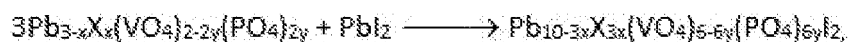
[0034] L'étape b) peut être réalisée par tout dispositif qui permet de délivrer le mélange M sous une forme divisée et, notamment sous la forme de gouttes, dans la solution aqueuse A tel qu'une seringue munie d'une aiguille ou un conduit qui comprend, à l'une de ses extrémités, une aiguille et dont l'autre extrémité est reliée à une pompe, par exemple péristaltique.

[0035] Conformément à l'invention, le procédé de préparation comprend avantageusement de plus, entre l'étape b) et l'étape c), un remplacement de tout ou partie de l'eau de l'hydrogel par un solvant organique ayant une température d'ébullition standard (c'est-à-dire une température d'ébullition à une pression de 1 atmosphère) inférieure à la température d'ébullition standard de l'eau ou, autrement dit, inférieure à 100 °C, en vue de faciliter le séchage des billes à l'étape c).

[0036] Le solvant organique est, par exemple, un alcool tel que le méthanol ou l'éthanol, préférence étant donnée à l'éthanol.

- [0037] Quant au remplacement de tout ou partie de l'eau de l'hydrogel par un solvant organique, il peut être réalisé en égouttant les billes obtenues à l'étape b), en les rinçant avec de l'eau puis en les immergeant dans une succession de bains comprenant soit uniquement le solvant organique soit un mélange eau/solvant organique de concentration volumique croissante en solvant organique.
- [0038] Le séchage des billes obtenues à l'étape b) ou après remplacement de tout ou partie de l'eau de l'hydrogel par un solvant organique est, par exemple, réalisé en plaçant ces billes dans une étuve réglée à la température de 60 °C, pendant plusieurs heures.
- [0039] Quant à la calcination des billes ainsi séchées, elle est avantageusement réalisée à une température allant de 200 °C à 600 °C et, mieux encore, de 350 °C à 550 °C, par exemple pendant de 1 à 24 heures, étant entendu que :
- pour un précurseur de formule (3), la température de calcination est, de préférence, supérieure à 400 °C, tandis que
 - pour un précurseur de formule (4), la température de calcination est, de préférence, au plus égale à 400 °C.
- [0040] Si un ajout d'un sel de plomb est réalisé dans les pores des particules obtenues à l'étape d), alors cet ajout est, de préférence, réalisé par immersion des particules dans une solution aqueuse comprenant ce sel de plomb, par exemple à hauteur de 0,005 mol/L à 1,6 mol/L, puis séchage des particules, par exemple dans une étuve réglée à une température comprise entre 60 °C et 110 °C, pendant plusieurs heures, par exemple 24 heures. Auquel cas, le sel de plomb est un sel soluble dans l'eau du type nitrate de plomb(II), chlorate de plomb(II) ou perchlorate de plomb(II) trihydraté.
- [0041] En variante toutefois, le dépôt d'un sel de plomb dans les pores des particules obtenues à l'étape d) peut également être réalisé par d'autres voies telles que, par exemple, un dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD de « Chemical Vapor Deposition ») d'un sel de plomb insoluble ou peu soluble dans l'eau du type sulfure de plomb(II), en suivant un protocole tel que celui décrit par R. Yousefi et *al.* dans *Current Applied Physics* 2014, 14(8), 1031-1035, ci-après référence [3].
- [0042] On obtient ainsi un matériau qui présente une capacité de capture de l'iode gazeux qui varie entre 40 mg et 200 mg par g de matériau, soit une capacité qui s'inscrit dans le haut de la gamme des capacités de capture présentées par les adsorbants solides qui sont actuellement utilisés pour capturer l'iode présent dans des effluents gazeux dans les usines de traitement de combustibles nucléaires usés.
- [0043] Aussi, l'invention a-t-elle aussi pour objet l'utilisation d'un matériau tel que précédemment défini pour capturer l'iode présent dans un effluent gazeux par mise en contact de ce matériau avec l'effluent gazeux.
- [0044] L'invention a encore pour objet un procédé de traitement d'un effluent gazeux comprenant de l'iode, qui comprend les étapes de :

- i) capture de l'iode par mise en contact de l'effluent gazeux avec un matériau tel que précédemment défini, moyennant quoi on obtient un matériau comprenant de l'iodure de plomb ; puis
- ii) traitement thermique (ou frittage réactif) du matériau comprenant l'iodure de plomb, moyennant quoi on transforme le matériau en une iodoapatite par une évolution chimique pouvant être décrite par la réaction ci-après :



X, x et y ayant les mêmes significations que précédemment.

- [0045] Conformément à l'invention, le traitement thermique comprend, de préférence, un chauffage du matériau à une température allant de 400 °C à 650 °C, par exemple pendant de 30 minutes à 2 heures. Ce chauffage peut être assisté ou non d'une pression externe.
- [0046] De préférence, ce traitement thermique est réalisé par frittage flash (ou SPS de « Spark Plasma Sintering »), par exemple à une température 400 °C pendant 30 minutes, avec une rampe de montée en température, par exemple, de 50 °C/min et sous une pression uniaxiale, par exemple, de 40 MPa.
- [0047] L'invention a enfin pour objet un procédé de conditionnement de l'iode présent dans un effluent gazeux, qui comprend la mise en œuvre du procédé de traitement d'un effluent gazeux comprenant de l'iode tel que précédemment défini.
- [0048] Conformément à l'invention, l'iode présent dans l'effluent gazeux est, de préférence, de l'iode radioactif et, notamment, de l'iode-129.
- [0049] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit et qui se réfère aux figures annexées.
- [0050] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

Brève description des figures

- [0051] [Fig.1] est une image prise par microscopie électronique à balayage (ou MEB), en mode électrons rétrodiffusés et à un grandissement de x70, d'une particule d'un matériau de l'invention avant remplissage des pores de cette particule par un sel de plomb.
- [0052] [Fig.2] est une image analogue à celle de la [Fig.1] mais prise à un grandissement de x1 100.
- [0053] [Fig.3] illustre la microstructure, telle qu'obtenue par MEB et à un grandissement de x1 000, d'une particule d'un matériau de l'invention après exposition de ce matériau à des vapeurs de diiode.
- [0054] [Fig.4] illustre la cartographie élémentaire de l'iode, telle qu'obtenue par spec-

troscopie de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS de « Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy ») et à un grandissement de x1 000, pour une particule d'un matériau de l'invention après exposition de ce matériau à des vapeurs de diiode.

Exemple d'un mode de réalisation de l'invention

I – Préparation d'un matériau de l'invention :

[0055] On prépare un matériau de l'invention constitué de particules poreuses de vanadate de plomb, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et dont les pores comprennent du nitrate de plomb(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, en suivant le protocole opératoire suivant :

1) on ajoute, sous agitation magnétique, une solution aqueuse d'alginate de sodium (Sigma-Aldrich) à une suspension aqueuse de pyrovanadate de plomb, $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, pour obtenir un mélange aqueux comprenant 2 % en masse d'alginate de sodium et 3 % en masse de $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (soit 2 g d'alginate de sodium et 3 g de $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pour 100 g d'eau) que l'on maintient sous faible agitation magnétique pendant 4 heures ;

2) on extrude sous la forme de gouttes le mélange obtenu à l'étape a) dans une solution aqueuse comprenant 0,27 mol/L de nitrate de plomb(II) ; cette extrusion consiste à faire circuler le mélange dans un conduit qui comprend, à l'une de ses extrémités, une aiguille et dont l'autre extrémité est reliée à une pompe péristaltique, et à faire tomber goutte à goutte, *via* l'ouverture de la pointe de l'aiguille, le mélange obtenu à l'étape a) dans la solution aqueuse de nitrate de plomb(II), moyennant quoi on obtient des billes gélatineuses, de dimensions typiquement comprises entre 0,5 mm et 10 mm ; ces billes sont formées d'un mélange de $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et d'alginate de plomb, les ions plomb divalents ayant, en effet, remplacé les ions sodium monovalents de l'alginate au cours de l'extrusion ;

3) on soumet les billes gélatineuses obtenues à l'issue de l'étape 2) à un échange eau/éthanol, ce qui permet à l'hydrogel qui les constitue d'être transformé en un alcoolgel ; pour ce faire, les billes sont égouttées, rincées avec de l'eau et placées en immersion dans un bain d'éthanol pendant 10 minutes ; cette immersion est répétée trois fois ;

4) on soumet les billes d'alcoolgel obtenues à l'étape 3) à un séchage à 60 °C pendant une nuit ;

5) on soumet les billes d'alcoolgel séchées à une calcination à 500 °C pendant 1 heure 30 sous air (avec une rampe de montée en température de 5 °C/min) ; puis

6) on immerge les particules obtenues à l'étape 5) dans une solution aqueuse comprenant 0,1 mol/L de nitrate de plomb(II) pendant une heure, puis on les sèche à 90°C pendant 24 heures.

[0056] Au cours de l'étape 5), l'alginate présent dans les billes d'alcoolgel est décomposé et ces billes se transforment en particules, de dimensions typiquement comprises entre 300 µm et 3 mm, et qui comprennent un squelette inorganique composé de vanadate de

plomb. La présence initiale de matière organique, représentée par l'alginate, dans les billes permet de générer une porosité. Parallèlement, $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ est converti en $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ du fait de sa réaction avec le plomb qui comprend l'alginate de plomb qui s'est formé à l'étape 2). Cette réaction peut s'écrire schématiquement comme suit :



[0057] Quant à l'étape 6), elle permet de remplir les pores des particules de nitrate de plomb(II) propre à former de l'iodure de plomb, PbI_2 , par réaction avec de l'iode gazeux.

[0058] Les figures 1 et 2 correspondent à des images prises au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, d'une particule du matériau tel qu'obtenu à l'étape 5 ci-avant. La [Fig.1] correspond à un grandissement de x70 tandis que la [Fig.2] correspond à un grandissement de x1 100.

[0059] La [Fig.1] montre une vue d'ensemble de la particule tandis que la [Fig.2] montre la nature poreuse de cette particule, la porosité correspondant aux petits points de couleur noire et de forme pseudo-sphérique.

[0060] **II – Exposition du matériau de l'invention à de l'iode gazeux :**

[0061] Le matériau, tel qu'obtenu au point I ci-avant, est exposé à des vapeurs de diiode, I_2 , à 60 °C pendant 16 heures.

[0062] Les figures 3 et 4 illustrent, pour la première, la microstructure d'une particule du matériau telle qu'observée à l'issue de cette exposition par MEB et, pour la seconde, la cartographie X de l'iode telle qu'observée pour cette particule par EDS. Les figures 3 et 4 correspondent à un grandissement de x1 000.

[0063] Sur les figures 3 et 4, les zones les plus sombres en niveau de gris dont l'une est matérialisée par la flèche numérotée 1 correspondent à des zones riches en iodure de plomb, PbI_2 , tandis que les zones les plus claires en niveau de gris dont l'une est matérialisée par la flèche numérotée 2 correspondent à des zones riches en vanadate de plomb, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

[0064] **III – Consolidation du matériau de l'invention en une iodoapatite :**

[0065] Le matériau chargé en iode, tel qu'obtenu au point II ci-avant, est soumis à un traitement thermique correspondant à un frittage réactif par SPS à 400 °C pendant 30 minutes, avec une rampe de montée en température de 50 °C/min et sous une pression uniaxiale de 40 MPa.

[0066] **Références citées**

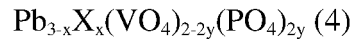
[1] WO-A-96/18196

[2] WO-A-2009/047246

[3] R. Yousefi et al., *Current Applied Physics* 2014, 14(8), 1031-1035

Revendications

- [Revendication 1] Matériau inorganique se présentant sous la forme de particules à porosité ouverte, caractérisé en ce que chacune des particules comprend :
- 1) un vanadate ou phosphovanadate de plomb de formule (1) :
- $$\text{Pb}_{3-x}\text{X}_x(\text{VO}_4)_{2-2y}(\text{PO}_4)_{2y} \quad (1)$$
- dans laquelle :
- x est égal à 0 ou x est supérieur à 0 mais au plus égal à 0,33 ;
- y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1 ;
- X est un cation divalent choisi parmi Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cd^{2+} ; et
- 2) du plomb métal ou un sel de plomb.
- [Revendication 2] Matériau selon la revendication 1, dans lequel le plomb métal ou le sel de plomb est intimement mélangé au vanadate ou phosphovanadate de plomb.
- [Revendication 3] Matériau selon la revendication 2, dans lequel le sel de plomb est du sulfure de plomb(II), du sulfate de plomb(II), du carbonate de plomb(II), du bromure de plomb(II), du chlorure de plomb(II), du fluorure de plomb(II), de l'hydroxyde de plomb(II), du sélénure de plomb(II), ou du tellure de plomb(II), de préférence du sulfure de plomb(II).
- [Revendication 4] Matériau selon la revendication 1, dans lequel le sel de plomb est présent dans les pores des particules.
- [Revendication 5] Matériau selon la revendication 4, dans lequel le sel de plomb est du nitrate de plomb(II), du chlorate de plomb(II) ou du perchlorate de plomb(II) trihydraté, de préférence du nitrate de plomb(II).
- [Revendication 6] Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le vanadate ou phosphovanadate de plomb est de formule (2) :
- $$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{2-2y}(\text{PO}_4)_{2y} \quad (2)$$
- dans laquelle y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1.
- [Revendication 7] Matériau selon la revendication 6, dans lequel les particules comprennent le vanadate de plomb de formule $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.
- [Revendication 8] Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dont les particules ont des dimensions comprises entre 300 μm et 3 mm.
- [Revendication 9] Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui comprend au moins les étapes de :
- a) préparation d'un mélange M comprenant au moins un précurseur de formule (3) ou de formule (4) ci-après :
- $$\text{Pb}_{2-x}\text{X}_x\text{V}_{2-2y}\text{P}_{2y}\text{O}_7 \quad (3)$$



dans lesquelles :

x est égal à 0 ou x est supérieur à 0 mais au plus égal à 0,33 ;

y est égal à 0 ou y est supérieur à 0 mais inférieur à 1 ;

X est un cation divalent choisi parmi Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cd^{2+} ; et

un alginat d'un métal alcalin dans de l'eau ;

b) extrusion sous une forme divisée du mélange M dans une solution aqueuse A comprenant un sel de plomb et, éventuellement, un sel de baryum, un sel de calcium, un sel de strontium ou un sel de cadmium, moyennant quoi on obtient des billes formées d'un hydrogel ;

c) séchage des billes ; et

d) calcination des billes, moyennant quoi on obtient des particules à porosité ouverte ;

et qui comprend de plus :

- soit un ajout de plomb métal ou d'un sel de plomb insoluble ou peu soluble dans l'eau au précurseur de formule (3) ou (4) et à l'alginate de métal alcalin dans le mélange M ;

- soit un dépôt d'un sel de plomb dans les pores des particules obtenues à l'étape d).

- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, qui comprend de plus, entre l'étape b) et l'étape c), un remplacement de tout ou partie de l'eau de l'hydrogel par un solvant organique ayant une température d'ébullition standard inférieure à 100 °C, de préférence par un alcool.
- [Revendication 11] Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour capturer l'iode présent dans un effluent gazeux par mise en contact du matériau avec l'effluent gazeux.
- [Revendication 12] Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle l'iode présent dans l'effluent gazeux est de l'iode radioactif, de préférence de l'iode-129.
- [Revendication 13] Procédé de traitement d'un effluent gazeux comprenant de l'iode, qui comprend les étapes de :
- i) capture de l'iode par mise en contact de l'effluent gazeux avec un matériau l'une quelconque des revendications 1 à 8, moyennant quoi on obtient un matériau comprenant de l'iodure de plomb ; puis
 - ii) traitement thermique du matériau obtenu à l'étape i), moyennant quoi on transforme le matériau en une iodoapatite.
- [Revendication 14] Procédé de traitement selon la revendication 13, dans lequel l'étape ii) comprend un chauffage du matériau à une température allant de 400 °C à 650 °C.

- [Revendication 15] Procédé de conditionnement de l'iode présent dans un effluent gazeux, qui comprend la mise en œuvre d'un procédé de traitement d'un effluent gazeux comprenant de l'iode selon la revendication 13 ou la revendication 14.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel l'iode présent dans l'effluent gazeux est de l'iode radioactif, de préférence de l'iode-129.

[Fig. 1]

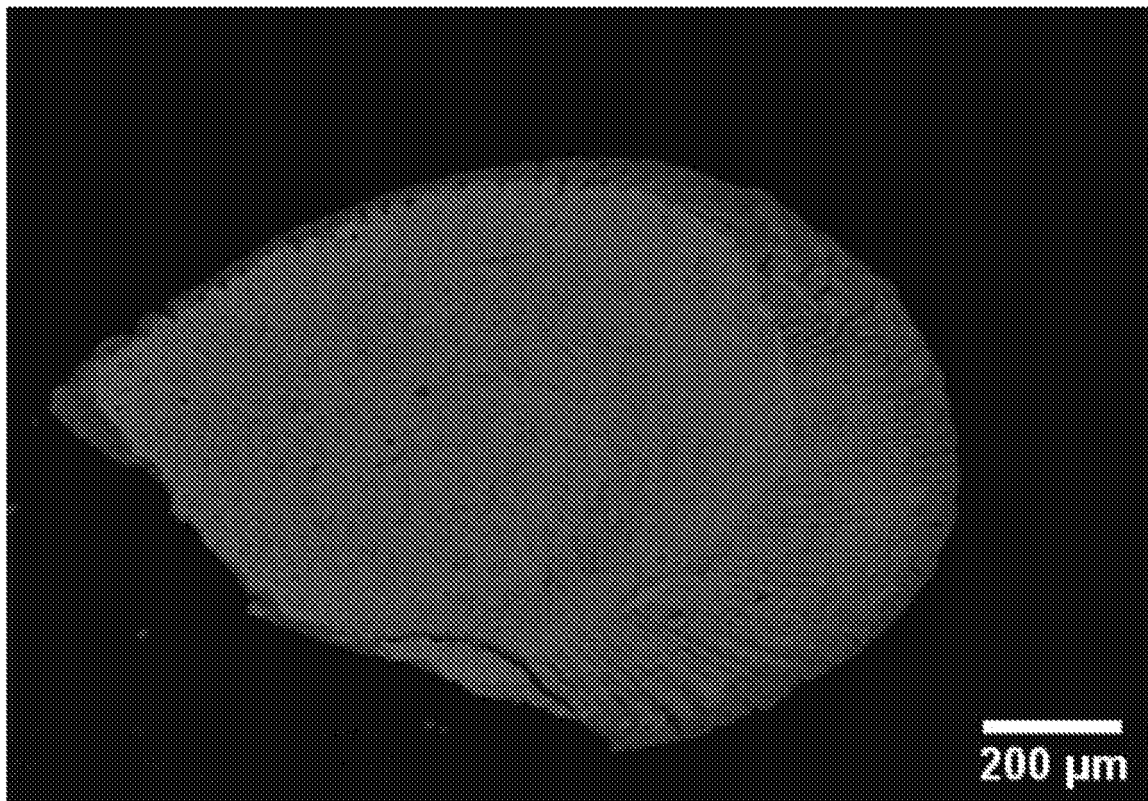


FIG. 1

[Fig. 2]

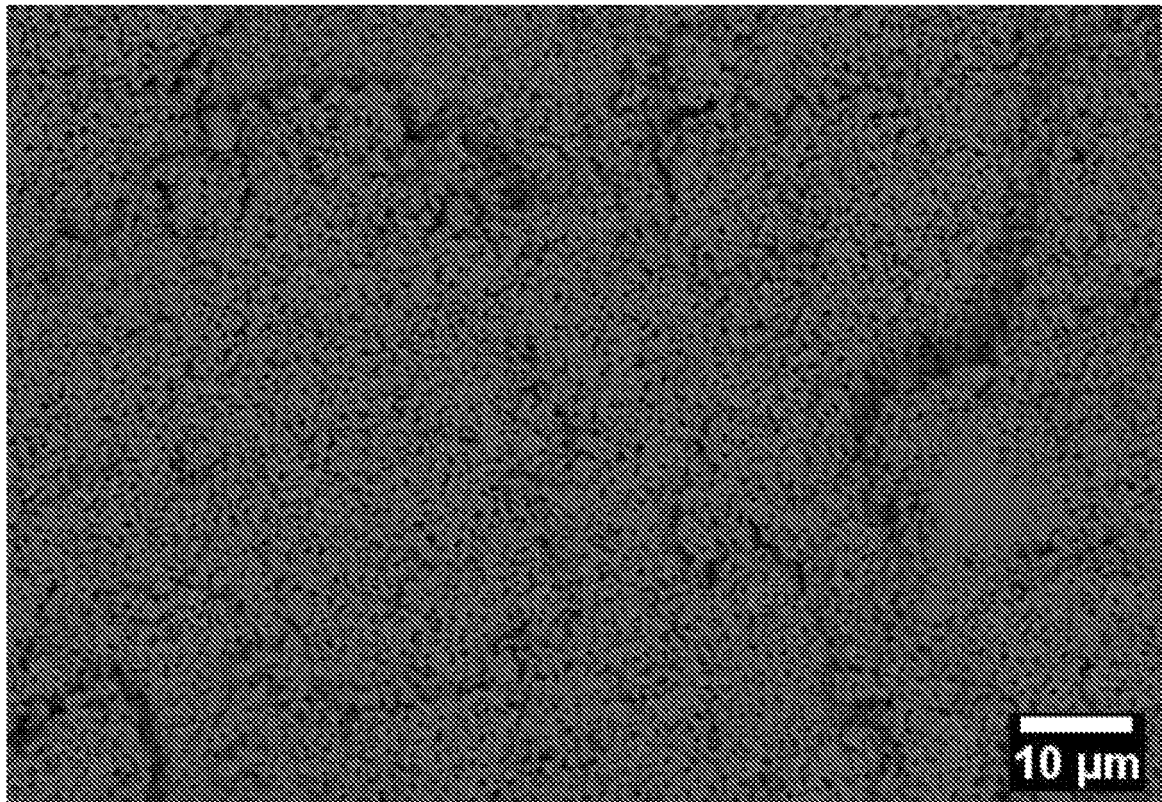


FIG. 2

[Fig. 3]

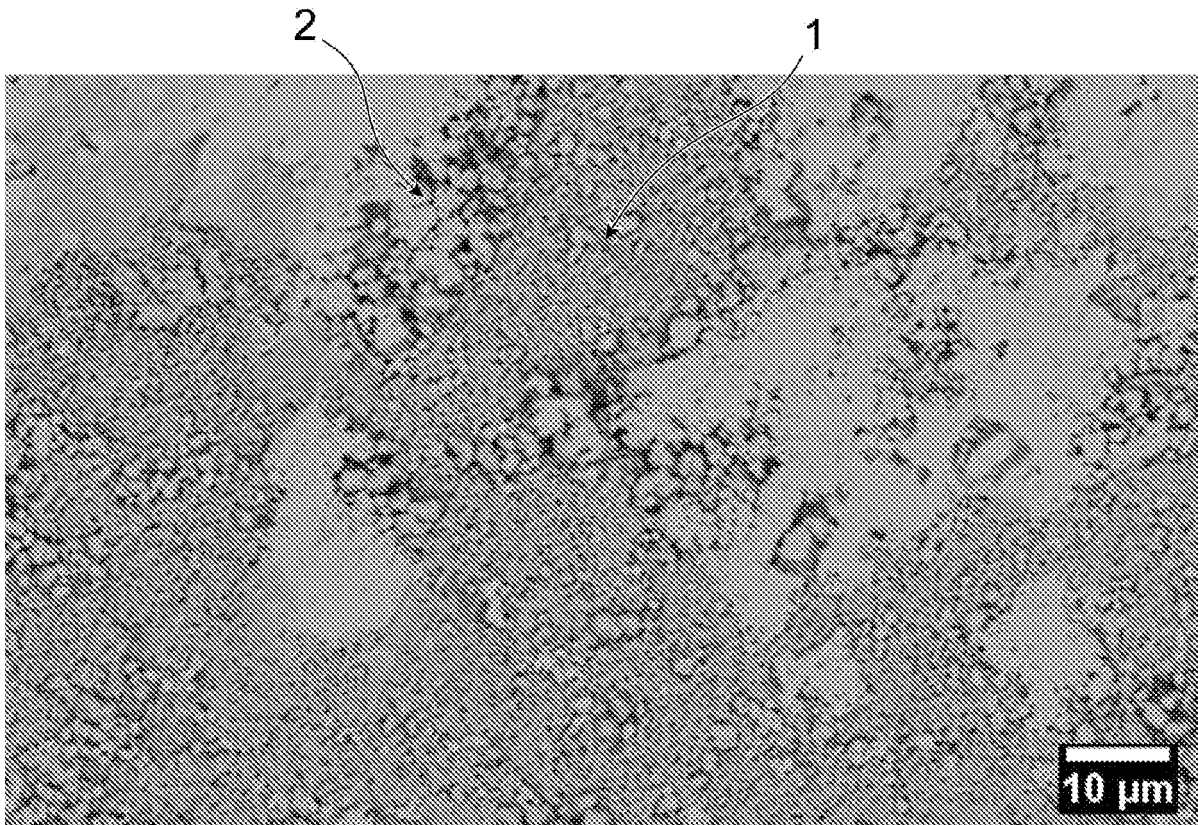


FIG. 3

[Fig. 4]

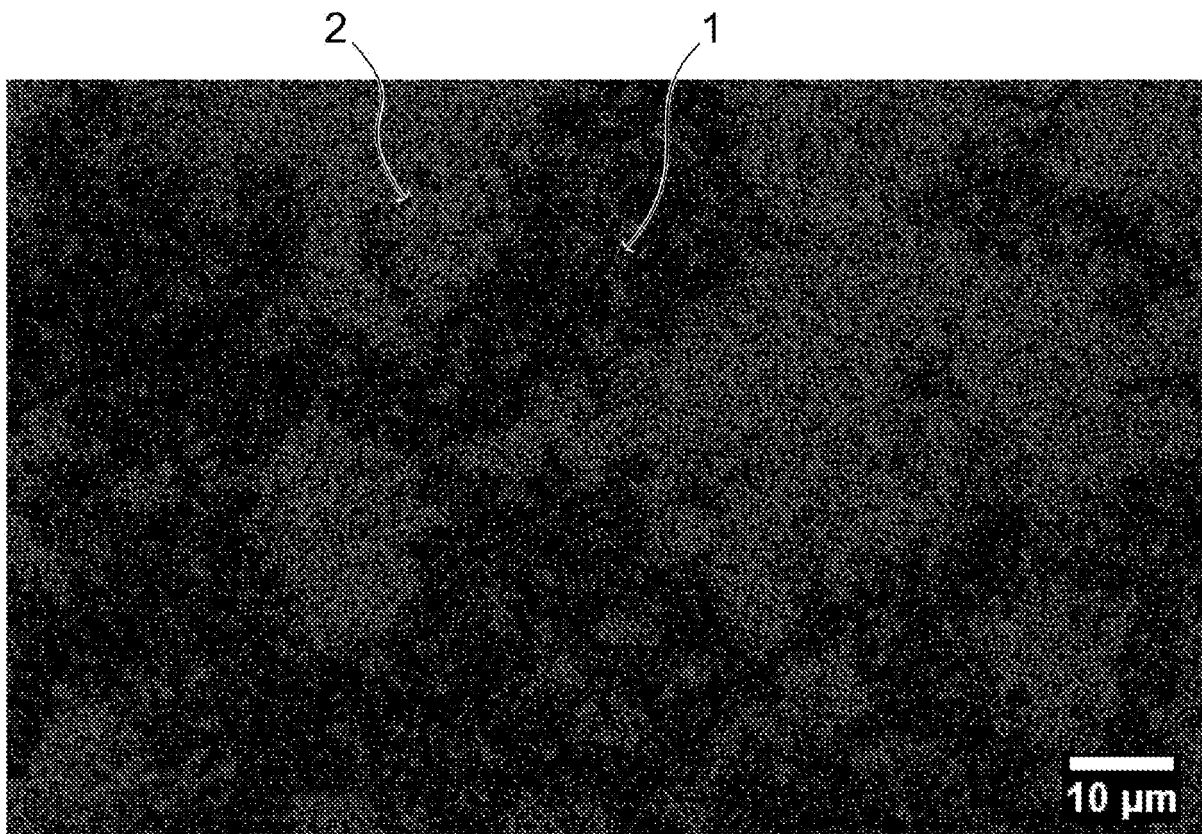


FIG. 4

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 902753
FR 2114366

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CAMPAYO L ET AL: "Spark plasma sintering of lead phosphovanadate Pb ³ (VO ⁴) ³ "1". "6 (PO ⁴) ³ "0". "4", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 29, no. 8, 1 mai 2009 (2009-05-01), pages 1477-1484, XP026071118, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.09.003 [extrait le 2008-10-26]	1-8, 11-16	C04B35/497 C04B38/00 G21F9/02 B01J20/06 G21F9/28
A	* page 1477 - page 1484; figures * -----	9,10	
X	YAO TIANKAI ET AL: "Bulk Iodoapatite Ceramic Densified by Spark Plasma Sintering with Exceptional Thermal Stability", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 97, no. 8, 1 août 2014 (2014-08-01), pages 2409-2412, XP055949723, US ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/jace.13101 Extrait de l'Internet: URL:https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1111%2Fjace.13101>	1-8, 11-16	
A	* page 2409 - page 2411; figures * -----	9,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01G G21F
X	SUETSUGU YASUSHI ED - MURTY KORUKONDA L ET AL: "Synthesis of lead vanadate iodoapatite utilizing dry mechanochemical process", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER B.V, NETHERLANDS, vol. 454, no. 1, 7 août 2014 (2014-08-07), pages 223-229, XP029075339, ISSN: 0022-3115, DOI: 10.1016/J.JNUCMAT.2014.07.073	1-8, 11-16	
A	* page 223 - page 228; figures * -----	9,10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 août 2022		Doslik, Natasa	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	