
La radiolyse de l'eau adsorbée

Le terme d'eau « confinée » ne décrit pas simplement des phénomènes de gêne stérique ou de contraintes et interactions associées à la localisation de l'eau dans les cages α et β de dimensions réduites. Il traduit davantage un état physique, parfois même présenté comme un cinquième état de l'eau [37]. D'autres auteurs décrivent l'eau confinée comme étant extrêmement organisée, représentant alors un intermédiaire entre l'eau liquide et l'eau sous forme de glace.

Mizota et al. se sont intéressés à l'entropie de l'eau confinée [38]. Ils ont obtenu, à 298 K, une entropie molaire de l'eau confinée dans une zéolithe A saturée, de $3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est particulièrement révélatrice de l'organisation de l'eau à l'intérieur des volumes microporeux des zéolithes A, puisqu'elle est inférieure à $42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, entropie molaire de la glace à 273 K. Elle avoisine en revanche l'entropie molaire résiduelle de la glace au voisinage de 0 K, de $3,37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

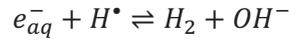
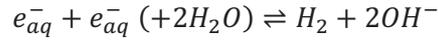
Deux principaux effets semblent donc susceptibles d'affecter la radiolyse de l'eau. Lorsqu'elle est confinée dans des cavités de dimension nanométrique, elle se trouve d'abord dans un état physique extrêmement figé. L'organisation des molécules d'eau peut affecter la cinétique des réactions définies pour la radiolyse de l'eau libre. Par ailleurs, les interactions de surface entre un matériau adsorbant et l'eau peuvent également modifier le comportement de celle-ci vis-à-vis des irradiations.

Si les références bibliographiques sont peu nombreuses concernant précisément la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A et en particulier dans les zéolithes 4A, l'élargissement des résultats aux solides microporeux permet d'enrichir la compréhension qualitative des phénomènes impliqués lors de la radiolyse de l'eau adsorbée et confinée.

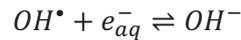
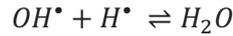
3.1. Influence des interactions de surface

L'eau adsorbée dans les zéolithes 4A solvate les cations compensateurs de charge et subit des interactions de surface avec les atomes de la charpente zéolithique. Les principales interactions avec la charpente sont des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la structure. Aussi, pour comprendre l'influence de ces interactions, nous discuterons d'abord les résultats disponibles sans effet de confinement. Nous nous sommes, en particulier, intéressés à des résultats obtenus au cours de la radiolyse de l'eau contenant une poudre d'alumine [39]. Des solutions, contenant 0,5 mg de poudre en suspension dans 2 mL d'eau pure, ont été irradiées avec une source de ^{60}Co , à l'origine d'un débit de dose dans les solutions compris entre 9 et 14 kGy.h^{-1} . Plusieurs poudres d'alumine, de surfaces spécifiques et de structures cristallines différentes ont été utilisées. Les résultats obtenus confirment une augmentation de la production de dihydrogène dans le cas de l'eau adsorbée, plusieurs fois mise en évidence [40], [41]. Un mécanisme est proposé pour expliquer ce phénomène. Ce mécanisme est basé sur la désignation récente de l'électron aqueux comme principal précurseur à la formation de

dihydrogène [42]. L'électron aqueux est à l'origine de la production de dihydrogène selon les deux réactions suivantes :

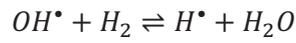


L'alumine favorise le dégagement de dihydrogène en adsorbant les radicaux hydroxyles, susceptibles de réagir avec les électrons aqueux, ou les radicaux hydrogène selon les réactions suivantes :



Les concentrations locales en électrons aqueux et radicaux hydrogène sont alors plus importantes et engendrent un dégagement de dihydrogène en excès lors de la radiolyse de l'eau adsorbée, par rapport à l'eau libre.

L'alumine, en adsorbant les radicaux hydroxyles, retarde également la recombinaison du dihydrogène avec ces derniers, favorisant la migration du dihydrogène, qui reste disponible en phase gazeuse :



Cette interprétation est appuyée par une production de dihydrogène d'autant plus importante que la surface spécifique de l'alumine est grande.

3.2. Influence du confinement

L'adsorption spontanée d'eau dans les zéolithes 4A est associée à des interactions fortes entre l'eau et la zéolithe, que ce soit avec les cations compensateurs de charge ou avec les atomes d'oxygène constituant sa charpente. La radiolyse de l'eau est affectée par ces interactions et la présence de sites potentiels d'adsorption ou sites réactionnels pour les espèces radiolytiques, au sein de la zéolithe. Un effet supplémentaire est attendu, du fait du confinement, c'est-à-dire de l'importante structuration et organisation de l'eau. Cet effet est dû non seulement aux interactions eau/zéolithe 4A, mais également à la dimension nanométrique des sites d'adsorption de l'eau, qu'il convient de prendre en compte.

Le suivi de la production des radicaux hydroxyles, intermédiaire susceptible d'engendrer la formation de produits stables tels que le dihydrogène, illustre très bien l'influence du confinement sur les phénomènes radiolytiques. Leur détection est néanmoins délicate en raison de leur forte réactivité et donc de leur durée de vie réduite (de l'ordre d'une nanoseconde en milieu aqueux [39]). Elle est encore plus complexe, dans le cas des solides microporeux, puisqu'ils doivent être détectés en milieu confiné. Les radicaux hydroxyles peuvent être quantifiés malgré ces contraintes, grâce à l'utilisation d'un

« scavenger³ » : la coumarine [44]. Il s'agit d'une espèce qui réagit spécifiquement avec les radicaux hydroxyles, pour produire la 7-hydroxycoumarine, espèce fluorescente relativement stable. L'intensité de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine renseigne sur la concentration en radicaux hydroxyles. L'utilisation de ce « scavenger » a permis de déterminer les rendements de radiolyse, dans des verres à porosité contrôlée (CPG, Controlled Pore Glasses), en fonction du diamètre des pores des verres irradiés (Figure III-1) [45]. Ceux-ci ont été saturés en eau puis exposés à une source gamma de ¹³⁷Cs (débit de dose de 2 Gy.min⁻¹).

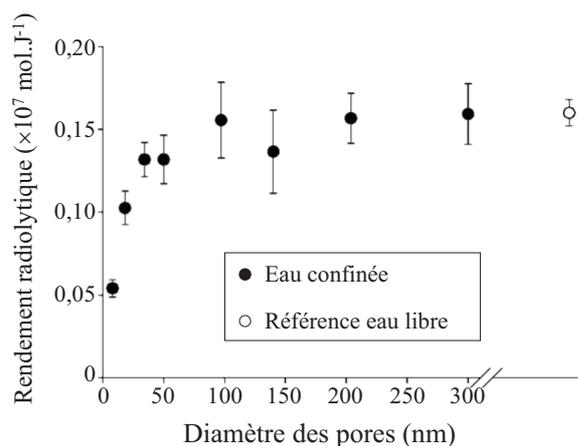


Figure III-1 : Rendements radiolytiques en radicaux hydroxyles, en fonction du diamètre des pores du verre irradié (CPG hydratés) [43]

Le diamètre minimum des pores des verres irradiés est de 8 nm. (Les diamètres internes des cages α et β de la zéolithe 4A, rappelés à titre de comparaison, sont respectivement de 1,14 nm et 0,66 nm.) La comparaison des rendements radiolytiques (Figure III-1) en radicaux hydroxyles, obtenus pour l'eau confinée (points noirs) et pour l'eau libre (point blanc), met en évidence une influence grandissante du confinement lorsque le diamètre des pores diminue, sur la production d'un produit de radiolyse intermédiaire, impliqué dans la formation des produits stables.

L'effet du confinement est attendu d'autant plus marqué dans les cas des zéolithes 4A, dont les diamètres sont près de 10 à 100 fois plus petits que ceux des verres à porosité contrôlée, qui engendrent des différences sur la radiolyse de l'eau par rapport à l'eau libre.

L'hypothèse d'une adsorption des radicaux hydroxyles à la surface interne des verres, proposée pour expliquer l'augmentation de la production de dihydrogène en présence de poudre d'alumine [39], n'explique pas l'influence des CPG (Controlled Pore Glasses = Verres à Porosité Contrôlée) sur la production des radicaux hydroxyles. Des résultats complémentaires, obtenus pour des verres partiellement hydratés, montrent une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles générés lorsque la quantité d'eau adsorbée diminue. Pourtant, l'accessibilité aux surfaces internes des verres, plus grande lorsque le taux de chargement diminue, devrait favoriser le piégeage des radicaux hydroxyles, dont le rendement radiolytique devrait diminuer [45].

³ Le terme « scavenger » vient de l'anglais et signifie « charognard ». Il est couramment utilisé en chimie pour décrire une espèce capable de réagir ou d'éliminer un intermédiaire réactionnel [43].

L'importante diminution du rendement radiolytique des radicaux hydroxyles, lorsque le diamètre de pore diminue, est interprétée en termes de transferts d'énergie. Plus le diamètre des pores est petit, plus la surface spécifique augmente, favorisant les transferts d'énergie du solide à l'eau et expliquant des effets de confinement davantage marqués. Au contraire, au fur et à mesure que le diamètre des pores augmente, les transferts d'énergie diminuent et le rendement radiolytique en radicaux hydroxyles tend vers le rendement obtenu dans l'eau libre (Figure III-1). Par ailleurs la réduction du diamètre des pores limite également la migration des produits de radiolyse et pourrait favoriser la recombinaison entre radicaux hydroxyles, au détriment de la formation de 7-hydroxycoumarine [45].

Ces résultats présentent globalement une diminution de la production de radicaux hydroxyles avec l'importance du confinement. Ceux-ci sont non seulement capables de recombinaison le dihydrogène, mais pourraient également réagir avec l'électron aqueux, précurseur à la formation de dihydrogène [42]. La diminution marquée du rendement radiolytique en radicaux hydroxyles, lorsque le diamètre des pores des CPG diminue, est en accord avec l'augmentation du dégagement de dihydrogène observée par ailleurs, en particulier lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes [46]–[48].

3.3. Radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A

Peu de références se focalisent à la fois sur la radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A et sur la spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Une étude datant de la fin des années 80 présente néanmoins ce double intérêt de s'intéresser à la radiolyse de l'eau adsorbée dans le cas des zéolithes 5A, tout en s'intéressant au cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée qui est comparée à la radiolyse externe [46]. Ces résultats sont complétés par une étude comparative incluant les zéolithes 3A, 4A et 5A, mais uniquement dans le cas d'irradiations externes, limitant l'extrapolation au cas spécifique des zéolithes 4A en situation d'entreposage [47]. Par ailleurs, ces deux études apportent des résultats limités à des conditions d'irradiations spécifiques et ne correspondent pas aux conditions d'entreposage. Elles seront alors nuancées, en termes de production de dihydrogène, par des résultats plus récents [49].

a. Influence du type de rayonnement sur la radiolyse de l'eau adsorbée (zéolithes 5A) [46]

Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 5A : Irradiations gamma

Quatre taux de chargement en masse différents sont étudiés : 4, 6, 9 et 17 %. L'eau adsorbée est une eau tritiée de très faible activité (35 mCi.L^{-1}). Ces systèmes sont ensuite exposés à une source de ^{60}Co , caractérisée par un débit de dose de $0,28 \text{ kGy.h}^{-1}$ ou de $2,8 \text{ kGy.h}^{-1}$, durant 1 à 100 heures. La quantité de dihydrogène dégagée, mesurée par chromatographie en phase gazeuse, est reportée en fonction de l'énergie déposée dans tout le système, allant jusqu'à 160 Joules (Figure III-2).

Pour le taux de chargement en eau maximal, de 17 %, le dégagement de dihydrogène augmente linéairement avec la quantité d'énergie déposée, témoignant d'un rendement radiolytique en dihydrogène constant sur la gamme d'énergie étudiée (Figure III-2). En revanche, pour les zéolithes irradiées à des taux de chargement en eau inférieurs, le dégagement de dihydrogène diminue avec la quantité d'énergie déposée.

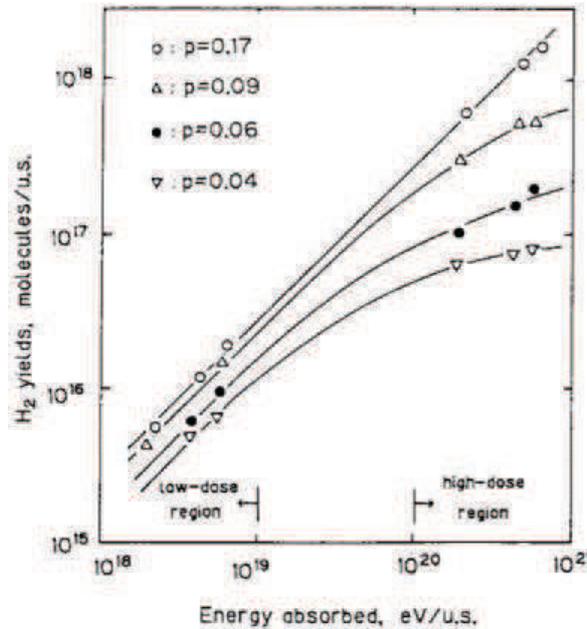


Figure III-2 : Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans l'échantillon (en eV déposés par g de zéolithe 5A sèche), pour différents taux de chargement « p », donnant le rapport entre masse d'eau et masse de zéolithe 5A sèche. (Taux de chargement en pourcentage massique : \circ = 17 %, \triangle = 9 %, \bullet = 6 %, ∇ = 4 %) [46]

La Figure III-3 présente les rendements radiolytiques du dihydrogène en considérant la quantité d'énergie déposée dans la totalité des systèmes zéolithes 5A/eau, caractérisés chacun par un taux de chargement en eau. Les auteurs calculent un rendement radiolytique apparent de dégagement de dihydrogène, pour chaque taux de chargement en eau. Il traduit le fait qu'une partie de l'énergie est initialement déposée dans la zéolithe et non dans l'eau qui est la principale - si ce n'est la seule - source de H_2 . Le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène connu dans l'eau libre (0,45 molécules/100eV [27], [28]) est multiplié par la proportion d'énergie déposée dans l'eau (identifiée au rapport de la masse d'eau et de la masse totale du système). Il en résulte le rendement $G_{H_2\text{apparent}}$ (équation 4).

$$G_{H_2\text{apparent}} = G_{H_2\text{eau libre}} \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{totale système}}} = 0,45 \text{ (molécules/100eV)} \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{totale système}}} \quad (4)$$

Le rendement radiolytique en dihydrogène, sensible à la quantité d'énergie déposée, diminue lorsque celle-ci augmente (Figure III-3). Il augmente en revanche avec le taux de chargement en eau,

jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 0,3 molécules/100eV lorsque les zéolithes sont saturées en eau.

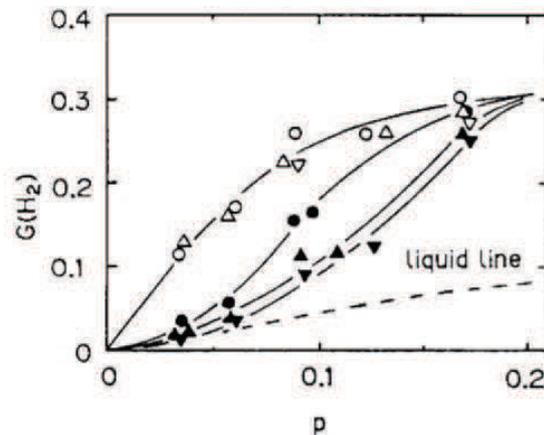


Figure III-3 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans tout le système), en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 5A (p : rapport de la masse d'eau et de la masse de zéolithe sèche), pour différentes charges totales déposées (∇ 8,26 C.kg⁻¹ ; \triangle 19,1 C.kg⁻¹ ; \circ 24,8 C.kg⁻¹ ; \bullet 826 C.kg⁻¹ ; \blacktriangle 1910 C.kg⁻¹ ; \blacktriangledown 2480 C.kg⁻¹; - - - référence de l'eau libre) [46]

Autoradiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A

Des systèmes similaires, contenant cette fois-ci de l'eau tritiée à plus forte activité (6,93 Ci.L⁻¹) ont été étudiés, lors de leur seule exposition à l'eau tritiée qu'elles contiennent. Les zéolithes sont chargées en eau à des taux allant de 4 à 22 % environ. La radiolyse est suivie par analyse de gaz après des temps d'exposition de 100, 204 et 287 jours. La quantité d'énergie déposée au maximum est alors environ de 1 Joule. Ces résultats peuvent donc être comparés aux résultats obtenus pour les systèmes soumis aux irradiations gamma à faible dose (Figure III-4).

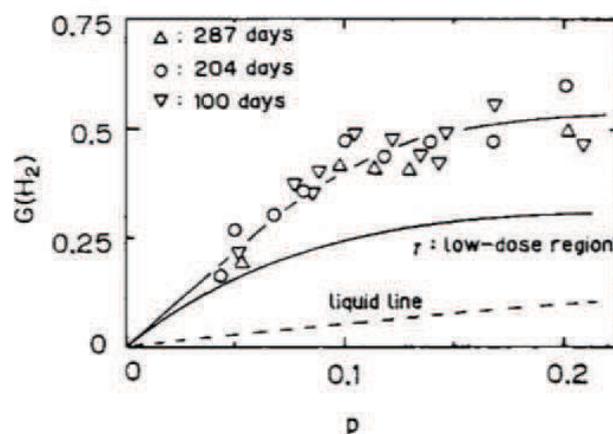


Figure III-4 : Comparaison des rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans chaque système) en fonction du taux de chargement en eau, lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A, exposées aux irradiations du tritium (durant : \triangle 287 jours, \circ 204 jours, ∇ 100 jours) ou à une source de ⁶⁰Co (ligne continue). (p : rapport entre masse d'eau adsorbée et masse de zéolithe 5A sèche). La ligne pointillée représente le rendement radiolytique apparent calculé à partir du rendement radiolytique caractéristique de la radiolyse de l'eau libre. [46]

Quelle que soit la source de rayonnements, la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A est bien supérieure à la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de l'eau libre. De plus, elle augmente avec le taux de chargement, jusqu'à environ 15 %, taux de chargement au-delà duquel le rendement radiolytique en dihydrogène se stabilise.

Dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 5A, le rendement radiolytique ne varie pas avec la quantité d'énergie déposée, dans les conditions de l'étude. L'évolution du rendement radiolytique avec le taux de chargement présente une allure similaire lors des irradiations externes comme lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Néanmoins, la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de la radiolyse induite par la désintégration spontanée du tritium est nettement supérieure à celle obtenue par exposition à la source de ^{60}Co . Cette différence est interprétée en termes d'efficacité du transfert d'énergie entre la zéolithe et l'eau adsorbée, qui serait plus importante dans le cas de l'eau tritiée. Le transfert d'énergie résulterait de la formation de paires électrons/trous, capables de migrer de l'adsorbant vers l'adsorbat. Un modèle permettant de décrire le rendement radiolytique en dihydrogène est proposé (5). Ce modèle, fondé sur une étude complémentaire de la radiolyse dans le cas de silicagels, inclut deux paramètres, h et ν , traduisant l'efficacité des transferts d'énergie entre un adsorbant et un adsorbat :

$$Y_{H_2} = R_{MS} \cdot p h e^{-\nu p} + \frac{G_{H_2}}{100} \cdot R_{H_2O} \quad (5)$$

Où Y_{H_2} est le rendement radiolytique expérimental en dihydrogène, G_{H_2} le rendement radiolytique en dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau libre (0,45 molécules/100eV), R_{MS} et R_{H_2O} les quantités d'énergie déposées respectivement dans la zéolithe et dans l'eau (en eV), p le rapport entre la masse d'eau et la masse de zéolithe sèche.

	h	ν
Irradiations γ (^{60}Co)	0,037	$5,4 \pm 0,5$
Irradiations β (HTO)	0,064	$4,7 \pm 0,5$

Tableau III-1 : Valeurs calculées pour les paramètres h et ν dans le cas d'une zéolithe 5A soumise à des irradiations gamma et des irradiations β

Les valeurs proposées de h et ν , données dans le Tableau III-1, permettent d'obtenir une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'irradiation d'une zéolithe 5A et l'expression théorique proposée pour le calcul des rendements radiolytiques en dihydrogène.

Le paramètre h traduit la proportion d'énergie transférée de l'adsorbant à l'adsorbat et dépend donc du rayonnement incident. Tandis que le paramètre ν traduit une efficacité de décomposition de la molécule adsorbée, indépendante du type de rayonnement. Les différences observées entre les deux valeurs de h , suivant le type de rayonnement et la proximité des valeurs obtenues pour le paramètre ν

semblent valider l'expression proposée pour le calcul du rendement radiolytique en dihydrogène et son interprétation.

b. Etude comparative de la radiolyse dans les zéolithes A [47]

Ces résultats sont complétés par une étude comparative du comportement des zéolithes 3A, 4A et 5A, à différents taux de chargement en eau, sous irradiations γ . Pour rappel, les zéolithes 3A, 4A et 5A présentent une structure similaire. La charge négative de la charpente zéolithique est toutefois compensée par des cations compensateurs de charge différents, affectant leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leurs propriétés d'adsorption (Tableau III-2).

Zéolithe :	3A	4A	5A
Cations compensateurs :	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Rayon ionique (nm) :	0,138	0,102	0,100

Tableau III-2 : Rayons ioniques des cations compensateurs de charges recensés dans les différents types de zéolithes A [50]

Pour les zéolithes 3A et 4A, comme pour les zéolithes 5A, la quantité de dihydrogène dégagée en fonction de l'énergie déposée dans les échantillons est plus importante que dans l'eau libre (zéolithes 5A : Figure III-3, zéolithes 3A et 4A : Figure III-5). Le rendement radiolytique apparent attendu pour de l'eau libre, irradiée dans les mêmes conditions que les systèmes contenant les zéolithes et calculé à partir de l'équation (4), est donné à titre de référence en pointillés sur la Figure III-5 comme sur la Figure III-3.

Quel que soit le type de zéolithes, lorsque les échantillons ne sont pas saturés en eau, la quantité de dihydrogène dégagée augmente linéairement avec la quantité d'énergie déposée, avant de connaître une stabilisation (exemple des zéolithes 5A, Figure III-2). Plus le taux de chargement en eau est faible, plus cette stabilisation intervient pour des énergies faibles. Une telle stabilisation n'est pas observée pour les zéolithes saturées en eau, sur la gamme d'énergie étudiée par Nakashima et al. [46].

Les auteurs expliquent cette stabilisation par un phénomène de recombinaison du dihydrogène à l'intérieur des cavités de la zéolithe. Celle-ci n'intervient pas dans le cas des zéolithes à un taux de chargement proche de la saturation, pour lequel, les cavités se trouvent occupées par les molécules d'eau. La recombinaison n'interviendrait pas non plus pour les doses les plus faibles, la pression partielle en dihydrogène étant insuffisante pour que la quantité de dihydrogène à l'intérieur des volumes microporeux soit significative par rapport aux molécules d'eau.

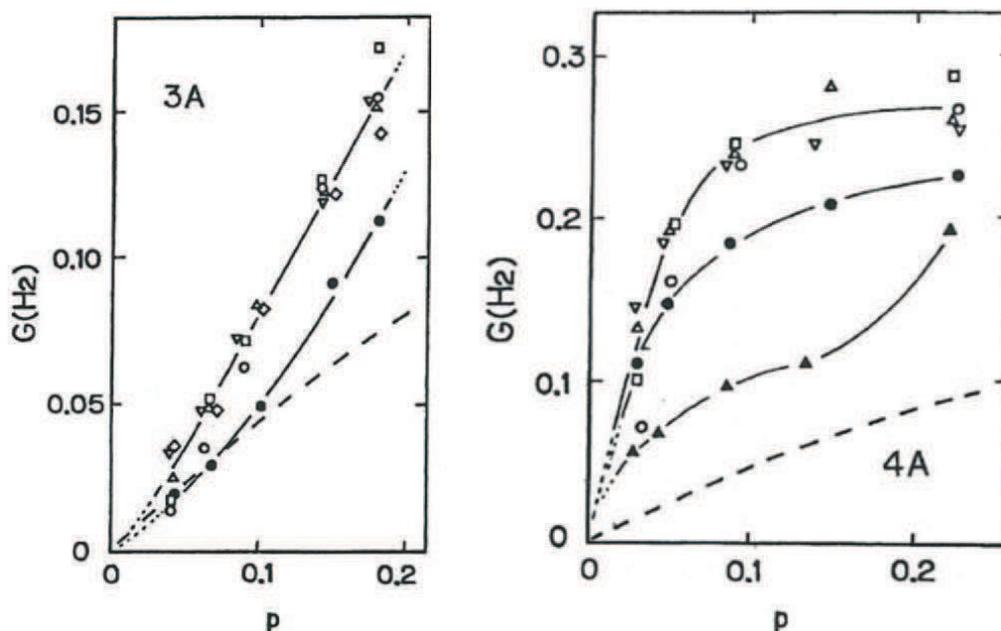


Figure III-5 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules/100eV) en fonction du taux de chargement en eau, mesurés lors d'irradiations gamma (doses totales appliquées avant chaque analyse de gaz : $\circ = 2,2$ kGy, $\square = 4,6$ kGy, $\triangle = 12,2$ kGy, $\nabla = 30,4$ kGy, $\bullet = 76,9$ kGy, $\blacktriangle = 240,3$ kGy)

Le comportement des zéolithes 4A lors de la radiolyse de l'eau adsorbée, d'après l'étude du dégagement de dihydrogène en fonction du taux de chargement en eau, est très similaire à celui des zéolithes 5A, étudiées dans les mêmes conditions. Ces similitudes laissent supposer que les zéolithes 4A ont un comportement proche de celui des zéolithes 5A lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée.

L'équation (5) proposée pour modéliser le dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse des zéolithes 5A est appliquée par Nakashima et al. aux zéolithes 4A. Les valeurs de h et v extraites des résultats expérimentaux sont respectivement de $0,042 \pm 0,004$ et de $6,1 \pm 0,7$. Elles sont proches des valeurs extraites pour les zéolithes 5A (Tableau III-1). Le comportement de la zéolithe 3A se distingue de celui des zéolithes 4A et 5A. Ce résultat est attribué à un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées et les atomes d'oxygène de la structure zéolithique, du fait de l'important diamètre des ions K^+ présents dans les zéolithes 3A, occupant en particulier les sites II localisés dans les cages α (Tableau III-2).

De nombreuses questions demeurent à l'issue de ces études. Le rapport mesuré H_2/O_2 est, dans le cas des zéolithes 4A comme dans celui des zéolithes 5A, pour les différentes sources de rayonnements utilisées et les différents taux de chargement étudiés, largement inférieur au rapport stœchiométrique de 2 [46], [47]. Aucune hypothèse n'est avancée à ce sujet. Par ailleurs, les résultats présentés, s'ils sont particulièrement intéressants puisqu'ils traitent de l'autoradiolyse de l'eau tritiée confinée dans les zéolithes A et soulèvent la question de l'influence du taux de chargement, sont obtenus dans des

conditions très éloignées des conditions d'entreposage de l'eau tritiée. Dans ce dernier cas, l'activité dépasse généralement plusieurs centaines de Ci.L⁻¹. Elle est au maximum de 6,93 Ci.L⁻¹ dans les références bibliographiques disponibles concernant l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes A. De plus, il existe des résultats contredisant la production significative de dihydrogène, dans le cas de zéolithes A soumises à des irradiations externes comme à l'autoradiolyse de l'eau tritiée [49].

3.4. Influence du ciel gazeux sur la production de dihydrogène

Différentes références laissent penser que, de manière générale et pour différentes sources de rayonnements, les zéolithes 4A sont susceptibles de favoriser la décomposition de l'eau lors de la radiolyse et en particulier la production de dihydrogène. Néanmoins il existe des nuances. En particulier, une étude récente [49] montre des rendements radiolytiques en dihydrogène largement inférieurs à ceux attendus, que ce soit lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur des zéolithes 4A ou que ce soit lors d'irradiations externes (source de ⁶⁰Co). A partir des résultats disponibles dans la bibliographie, en particulier ceux de Nakashima [47], la quantité de dihydrogène produite au cours de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée, dans différents réservoirs contenant des zéolithes A, a été estimée. L'augmentation expérimentale de la pression relevée s'est révélée bien inférieure à celle qui avait été calculée. Les analyses de gaz ont ensuite montré une production de dihydrogène largement surestimée par le calcul. Les résultats obtenus lors des analyses réalisées dans quatre réservoirs contenant des zéolithes 4A ainsi que de l'eau adsorbée, en présence de différentes quantités de dioxygène et soumis à des irradiations gamma, sont présentés dans le Tableau III-3.

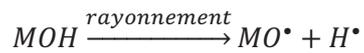
%volumique O ₂	G(H ₂) (mol/100eV)	G(H ₂) (μmol.J ⁻¹)
20	0,016	1,67.10 ⁻³
2	0,016	1,67.10 ⁻³
1,1	0,101	1,05.10 ⁻²
<0,05	0,295	3,06.10 ⁻²
Autoradiolyse de l'eau libre (rendement moyen) [19] :		3,3.10 ⁻²

Tableau III-3 : Rendement radiolytique en dihydrogène en fonction du pourcentage de dioxygène initialement présent dans le ciel gazeux de tamis moléculaire de zéolithes 4A chargés en eau, soumis à des irradiations γ (d'après [19], [49])

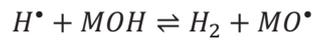
Les auteurs proposent un mécanisme de quenching⁴ de la production de dihydrogène par le dioxygène. Le dihydrogène serait d'abord produit par la radiolyse des sites hydroxyles de surfaces,

⁴ Le terme « quenching » vient de l'anglais et signifie « extinction/désactivation ». Il est couramment utilisé en chimie pour décrire la désexcitation ou la désactivation d'une espèce [43]. Il est en particulier utilisé ici pour décrire le fait que deux réactions impliquant le radical hydrogène sont rendues inefficaces par le dioxygène.

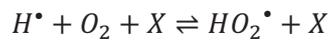
auxquels peuvent être assimilés des sites d'adsorption de l'eau (où M symbolise le tamis moléculaire) :



Les radicaux hydrogènes ainsi produits par la radiolyse, sont susceptibles de se recombiner, ou d'engendrer la formation de dihydrogène :



Le dioxygène jouerait un rôle sur la production de dihydrogène en réagissant avec les radicaux hydrogènes :



X est ici présenté comme une molécule de gaz environnant, indispensable à la dissipation de l'excès d'énergie associé à la recombinaison entre le radical hydrogène et le dioxygène. Le radical hydrogène est ici proposé comme principal précurseur à la production de dihydrogène H₂, plutôt que l'électron aqueux.

Conclusion

Les zéolithes 4A sont des aluminosilicates microporeux, capables d'adsorber de grandes quantités d'eau. Elles sont, à ce titre, utilisées pour certaines applications nucléaires, afin d'entreposer l'eau tritiée dans des conditions optimales de sûreté et de sécurité.

La bibliographie met en lumière la complexité de l'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A. Celle-ci, hétérogène, peut être divisée en plusieurs étapes jusqu'à saturation des échantillons. L'interaction entre la zéolithe et l'eau, qui varie avec le taux de chargement, est susceptible d'affecter les phénomènes radiolytiques. Le taux de chargement apparaît comme un paramètre primordial à prendre en compte lors de l'analyse et l'interprétation des phénomènes radiolytiques.

La compréhension des mécanismes intervenant en situation d'entreposage du tritium, sous forme d'eau adsorbée dans les zéolithes 4A, exige également de prendre en compte la spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Les mécanismes induits par les irradiations causées par la désintégration du tritium peuvent être différents de ceux induits par des irradiations réalisées avec une source externe de rayonnements.

Parmi les deux principaux produits issus de la radiolyse de l'eau, que sont le dioxygène et le dihydrogène, de nombreuses études sont focalisées sur ce dernier. Ses propriétés explosibles, même à faible concentration, en font une préoccupation prioritaire pour les applications nucléaires. Les questions liées au dégagement de dihydrogène sont d'autant plus importantes qu'il semble favorisé par la radiolyse de l'eau confinée, ou adsorbée, par rapport à l'eau libre. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette observation. En particulier, l'adsorption de surface, même transitoire, des radicaux hydroxyles, pourrait retarder la recombinaison du dihydrogène ou la consommation des précurseurs à sa formation (radical hydrogène, ou électron aqueux).

A la lumière des résultats disponibles dans la bibliographie, il n'est toutefois pas possible de proposer une seule hypothèse qui expliquerait la différence entre la radiolyse de l'eau libre et la radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A. De plus, aucune explication n'apparaît pour expliquer la formation de dioxygène et de dihydrogène dans des quantités parfois très éloignées des proportions stœchiométriques.

Références

- [1] Baerlocher, McCusker, and Olson, *Atlas of zeolites framework, Sixth Revised Edition*. Elsevier, 2007.
- [2] "Framework Type Codes," *IZA Structure Commission*, 04-Jul-2014.
- [3] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, "Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A," *Journal of the American chemical society*, vol. 78, no. 23, pp. 5963–5972, 1956.
- [4] P. Demontis, J. Gulín-González, H. Jobic, M. Masia, R. Sale, and G. B. Suffritti, "Dynamical Properties of Confined Water Nanoclusters: Simulation Study of Hydrated Zeolite NaA: Structural and Vibrational Properties," *ACS Nano*, vol. 2, no. 8, pp. 1603–1614, Aug. 2008.
- [5] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, and V. Venuti, "Dynamical properties of liquids in restricted geometries," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 117, no. 1–3, pp. 165–171, Mar. 2005.
- [6] G. Zhang, X. Liu, and J. K. Thomas, "Radiation induced physical and chemical processes in zeolite materials," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 51, no. 2, pp. 135–152, 1998.
- [7] J.-P. Bellat and G. Weber, "Etude de l'absorption de l'eau tritiée dans les zéolithes - A Etude bibliographique," Rapport d'activités de recherche 4600136262/P6D32, 2007.
- [8] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. R.E. Krieger, 1974.
- [9] J.-P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhy, and C. Paulin, "Etude de la radiolyse de l'eau tritiée dans les zéolithes - B Caractérisation physico-chimique des zéolithes 5A et 4A," Rapport d'activités de recherche 4600136262/P6D32, 2007.
- [10] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press, 1978.
- [11] A. Gorbach, M. Stegmaier, and G. Eigenberger, "Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A—Equilibria and kinetics," *Adsorption*, vol. 10, no. 1, pp. 29–46, 2004.
- [12] J. Cruchaudet, "Etude des propriétés d'adsorption des zéolithes synthétiques type 4A, 13X, et Phillipsite," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°1968DIJOS0019, 1968.
- [13] J. C. Moïse, J. P. Bellat, and A. Méthivier, "Adsorption of water on X and Y zeolites exchanged with barium," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 1, pp. 91–101, 2001.

- [14] A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*". Princeton: Van Nostrand Compagny, 1961.
- [15] W. G. Burns and H. E. Sims, "Effect of Radiation Type in Water Radiolysis," *Journal of the Chemical Society*, vol. 77, no. 11, 1981.
- [16] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, P. W. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 513–885, 1988.
- [17] B. G. Ershov and A. V. Gordeev, "A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 77, no. 8, pp. 928–935, Aug. 2008.
- [18] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, and K. Olsen, *XCOM: Photon Cross Sections Database*. National Institute of Standards and Technology.
- [19] T. Stolz, "Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Approche expérimentale et simulation," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°2003DIJOS058, Dijon, 2003.
- [20] D. Saffre, "Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température et de TEL. Capture de HO[•] par les ions Br⁻," Université Paris Sud, Paris 11, 2011.
- [21] J. C. Broudic, "Le radiolyse dans les études de sûreté," *Ecole thématique, Risques chimiques et radiolyse*, CEA Marcoule, 2009.
- [22] A. Mozumder and J. L. Magee, "Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms," *Radiat. Res.*, vol. 28, no. 2, pp. 203–217, Jun. 1966.
- [23] E. Collinson, J. Kroh, and F. S. Dainton, "The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. II. Radical and Molecular Yields for Tritium Beta-Particles," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical and Physical Sciences*, vol. 265, no. 1323, pp. 422–429, Feb. 1962.
- [24] R. Plantzman, "Subexcitation electrons," *Radiat. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 1955.
- [25] D. Swiatla-Wojcik and G. V. Buxton, "Modeling of Radiation Spur Processes in Water at Temperatures up to 300°C," *J. Phys. Chem.*, no. 99, pp. 11464–11471, 1995.
- [26] P. Cohen, *Water coolant technology of power reactors*. Gordon and Breach, 1969.

- [27] Sehested, Bjergbakke, and Fricke, "The Primary Species Yields in the ^{60}Co γ -Ray Radiolysis of Aqueous Solutions of H_2SO_2 between pH 7 and 4,6," *Radiation Research*, vol. 56, no. 385, 1973.
- [28] Sehested, Holcman, Bjergbakke, and Hart, "Ultraviolet Spectrum and Decay of the Ozonide Ion Radical O_3^- in Strong Alkaline Solution," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 86, no. 2066, 1982.
- [29] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2nd ed. Californie, 1964.
- [30] ASN, *Le livre blanc du tritium*. 2010.
- [31] H. A. Smith and K. R. Fitch, "Determination of the separation factor for the vaporization of mixtures of protium and tritium oxides," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 67, no. 4, pp. 920–921, 1963.
- [32] D. G. Jacobs, "Sources of tritium and its behaviour upon release to the environment," U.S. Atomic Energy Commission, Springfield, Virginia, TID-24635, 1968.
- [33] W. M. Jones, "Vapor Pressures of Tritium Oxide and Deuterium Oxide, Interpretation of the Isotope Effect," Los Alamos Scientific Laboratory, USAEC LADC-5905, 1963.
- [34] M. Goldblatt, "The density of liquid T_2O ," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 1, pp. 147–151, 1964.
- [35] P. Kirkegaard and E. Bjergbakke, "Chemsimul : a simulator for chemical kinetics," Danemark, RISO-R-1085, Avril 2001.
- [36] N. Billamboz, "Radiolyse du système eau/polyéthylène. Application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène," Thèse de l'Université de Franche-Comté, Besançon, 2007.
- [37] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, and U. Wanderlingh, "A FT-IR absorption analysis of vibrational properties of water encaged in NaA zeolites: evidence of a structure maker role of zeolitic surface," *The European Physical Journal E - Soft Matter*, vol. 12, no. 0, pp. 55–58, Nov. 2003.
- [38] T. Mizota, N. L. Petrova, and N. Nakayama, "Entropy of zeolitic water," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 64, no. 1, pp. 211–217, 2001.
- [39] R. Yamada and Y. Kumagai, "Effects of alumina powder characteristics on H_2 and H_2O_2 production yields in gamma radiolysis of water and 0.4M H_2SO_2 aqueous solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 37, pp. 3272–3277, 2012.

- [40] J. A. LaVerne, "H₂ Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia," *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, no. 109, pp. 5395–5397, 2005.
- [41] S. Le Caër, "Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation," *Water*, no. 3, pp. 235–253, 2011.
- [42] J. A. LaVerne and S. M. Pimblott, "New Mechanism for H₂ Formation in Water," *Journal of Physics and Chemistry A*, no. 104, pp. 9820–9822, 2000.
- [43] Journal Officiel, *Vocabulaire des termes généraux de la chimie*. 2001.
- [44] H. Czili and A. Harvath, "Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 81, pp. 295–302, 2008.
- [45] S. Foley, P. Rotureau, S. Pin, G. Baldacchino, J.-P. Renault, and J.-C. Mialocq, "Radiolysis of Confined Water: Production and Reactivity of Hydroxyl Radicals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 1, pp. 110–112, Jan. 2005.
- [46] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Radiolytic Gas Production from Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 41–46, Jan. 1987.
- [47] M. Nakashima and Y. Aratono, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 41, no. 3, pp. 461–465, Mar. 1993.
- [48] M. Nakashima and N. M. Masaki, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, no. 2, pp. 241–245, 1996.
- [49] K. S. R. T. Walters, "Tritiated Water on Molecular Sieve without Hydrogen Production," *Fusion Science and Technology*, vol. 41, pp. 685–689, May 2002.
- [50] S. Pereck, "Les éléments chimiques," www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayonnement. .

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation de la structure cristalline des zéolithes A [1].....	10
Figure I-2 : Localisation des sites cationiques dans les zéolithes LTA et comparaison de leur occupation pour une zéolithe 4A partiellement échangée avec des cations calcium [3], [7], [8].....	11
Figure I-3 : Adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe 4A, mise en évidence par les isothermes d'adsorption d'eau dans une zéolithe 4A commerciale, avec liant, obtenues expérimentalement à 0, 25, 61, 101 °C (d'après [11])	13
Figure I-4 : Mise en évidence de l'adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe échangée BaX (schéma de la structure en haut à droite), d'après la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau relevée en fonction du taux de chargement massique en eau. (L'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau dans des conditions similaires, voisine de 40 kJ.mol ⁻¹ , est rappelée par une ligne pointillée.) (d'après [13])	15
Figure I-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau à 25°C, dans le domaine des basses pressions, obtenues pour une zéolithe 4A avec liant. D'après la boucle d'hystérèse entre l'adsorption et la désorption, un mécanisme d'adsorption impliquant la migration des cations compensateurs de charge est proposé [9].	16
Figure I-6 : Suivi de la désorption d'eau pour une zéolithe 4A chauffée sous vide dynamique : a) m ^a taux de chargement atteint à l'équilibre en fonction de la température, b) t _{équilibre} temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de désorption en fonction de la température d'activation [9]	17
Figure II-1 : Section efficace d'interaction d'un rayonnement gamma traversant de l'eau, en fonction de son énergie pour les différents modes d'interaction rayonnement gamma/matière : $\sigma_{P.E.}$ interaction par effet photoélectrique, $\sigma_{Rayleigh}$ interaction par diffusion Rayleigh, $\sigma_{Compton}$ interaction par diffusion Compton, κ_{nuc} création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un noyau, κ_C création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un électron. (d'après [18]).....	19
Figure II-2 : Les différents types de rendements radiolytiques (rendement radiolytique initial, instantané ou moyen) [21].....	22
Figure II-3 : Représentation schématique de la géométrie des dépôts d'énergie et proportion de chaque type de géométrie en fonction de l'énergie de l'électron incident, avec (a) les grappes, (b) les gouttes, (c) les trajectoires courtes (Report en pointillé de l'énergie maximale atteinte par les particules produites par la désintégration du tritium [22]).....	23
Figure II-4 : Schéma de la radiolyse de l'eau, découpée en étapes distinctes (d'après [25]) ...	25
Figure II-5 : Suivi à long terme du dégagement de dihydrogène et de dioxygène, gaz issus de la radiolyse de l'eau et de leur proportion (H ₂ /O ₂ ■), dans un réservoir de 449 cm ³ , contenant 150 mL d'eau à 852 Ci.L ⁻¹ (d'après [19]).....	33
Figure III-1 : Rendements radiolytiques en radicaux hydroxyles, en fonction du diamètre des pores du verre irradié (CPG hydratés) [43].....	36

Figure III-2 : Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans l'échantillon (en eV déposés par g de zéolithe 5A sèche), pour différents taux de chargement « p », donnant le rapport entre masse d'eau et masse de zéolithe 5A sèche. (Taux de chargement en pourcentage massique : ○ = 17 %, △ = 9 %, ● = 6 %, ▽ = 4 %) [46] 38

Figure III-3 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans tout le système), en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 5A (p : rapport de la masse d'eau et de la masse de zéolithe sèche), pour différentes charges totales déposées (▽ 8,26 C.kg-1 ; △ 19,1 C.kg-1; ○ 24,8 C.kg-1 ; ● 826 C.kg-1 ; ▲ 1910 C.kg-1; ▼ 2480 C.kg-1; - - - référence de l'eau libre) [46]..... 39

Figure III-4 : Comparaison des rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans chaque système) en fonction du taux de chargement en eau, lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A, exposées aux irradiations du tritium (durant : △ 287 jours, ○ 204 jours, ▽ 100 jours) ou à une source de ⁶⁰Co (ligne continue). (p : rapport entre masse d'eau adsorbée et masse de zéolithe 5A sèche). La ligne pointillée représente le rendement radiolytique apparent calculé à partir du rendement radiolytique caractéristique de la radiolyse de l'eau libre. [46] 39

Figure III-5 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules/100eV) en fonction du taux de chargement en eau, mesurés lors d'irradiations gamma (doses totales appliquées avant chaque analyse de gaz : ○ = 2,2 kGy, □ = 4,6kGy, △ = 12,2 kGy, ▽ = 30,4 kGy, ● = 76,9 kGy, ▲ = 240,3 kGy)..... 42

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Diamètres d'ouverture, diamètres internes et volumes caractéristiques dans la zéolithe 4A [9], [10]	12
Tableau II-1 : Valeurs du TEL dans l'eau pour les trois sources de rayonnements utilisées, d'après [14], [19], [20], estimées d'après les énergies indiquées entre parenthèses (énergie des particules incidentes pour ^3H et β^- et énergie des électrons secondaires pour le ^{137}Cs).....	22
Tableau II-2 : Rendements radiolytiques primaires obtenus lors de la radiolyse de l'eau dans différentes conditions	26
Tableau II-3 : Comparaison de quelques propriétés physico chimiques de l'eau, en fonction de l'isotopie de l'hydrogène (d'après [31]–[34])	28
Tableau II-4 : Comparaison de trois systèmes d'équations et des constantes de vitesse associées, proposés pour décrire la radiolyse de l'eau liquide	30
Tableau II-5 : Système d'équations permettant de traduire les phénomènes de transferts entre les phases liquide et solide, ainsi que les phénomènes de radiolyse en phase gazeuse [19]	31
Tableau II-6 : Rendements radiolytiques de dégagement de dihydrogène et de dioxygène dans le cas de l'autoradiolyse de 150 mL d'eau tritiée à 852 Ci.L^{-1} après 260 jours de suivi, déterminés à partir de la Figure II-5.	33
Tableau III-1 : Valeurs calculées pour les paramètres h et v dans le cas d'une zéolithe 5A soumise à des irradiations gamma et des irradiations β	40
Tableau III-2 : Rayons ioniques des cations compensateurs de charges recensés dans les différents types de zéolithes A [50].....	41
Tableau III-3 : Rendement radiolytique en dihydrogène en fonction du pourcentage de dioxygène initialement présent dans le ciel gazeux de tamis moléculaire de zéolithes 4A chargés en eau, soumis à des irradiations γ (d'après [19], [49])	43

Chapitre 2

Suivi de la radiolyse par analyses de gaz

Chapitre 2 : Suivi de la radiolyse par analyses de gaz

Introduction.....	57
I. Radiolyse de systèmes zéolithes 4A / eau : irradiations externes	58
1.1. Intérêt des irradiations externes	58
a. Paramètres d'irradiations	58
b. Comparaison irradiations externes/entreposage de référence	59
1.2. Conditionnement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	60
1.3. Dosimétrie.....	62
a. Dosimétrie de Fricke.....	62
b. Optimisation de la géométrie pour la simulation Monte-Carlo.....	63
1.4. Protocoles d'irradiations et représentation des résultats	65
a. Protocole commun des irradiations : cumuls des doses	66
b. Représentation des quantités de dihydrogène dégagées.....	66
1.5. Dégagement de dihydrogène en fonction de E_{eau}	66
a. Irradiations gamma	67
b. Irradiations électroniques.....	69
c. Rendements radiolytiques.....	70
1.6. Dégagement de dihydrogène en fonction de $E_{\text{système}}$	72
a. Quantités de dihydrogène dégagées.....	72
b. Calcul du rendement radiolytique de dégagement de H_2 dans l'eau libre.....	73
c. Rendements radiolytiques.....	74
II. Autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes.....	76
2.1. Présentation du montage et du mode opératoire	76
a. Montage	76
b. Caractéristiques des réservoirs.....	78
c. Capteurs	79
d. Conditions expérimentales.....	80
2.2. Synthèse d'eau tritiée chimiquement pure	80

a.	Calcul de l'activité volumique atteinte dans chacun des réservoirs	81
b.	Caractérisation de l'eau synthétisée	83
2.3.	Chargement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	83
a.	Choix du mode de chargement.....	83
b.	Conditionnement des réservoirs et chargement des zéolithes en eau tritiée	84
c.	Remplissage en argon	86
2.4.	Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes	88
a.	Evolution de la quantité de matière totale dans les réservoirs	89
b.	Dégagement de ^3He et étanchéité des réservoirs.....	91
c.	Dégagement de dihydrogène et de dioxygène	94
	Conclusion	102
	Références.....	104
	Liste des figures	106
	Liste des tableaux.....	109