

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 11

Sommaire

- [11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique](#) (n=141)
- [Index des auteurs](#)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

AF-11-2

Photodégradation des colorants industriels de textile à base de Diatomite modifiée par Ferrihydrite avec le procédé UV /H₂O₂

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-2

W. Rezig, M. Hadjel.

Doctorant en 5 ième année en Génie des procédés option Génie de l'Environnement à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB Algérie / Faculté de chimie / département de chimie organique industrielle / laboratoire des sciences ,technologie et génie des procédés - Oran (Algérie).

Résumé

Notre travail c'est l'étude la photodégradation (dégradation photocatalytique) de colorant vert au cuve et rejet des colorants de textile ont été conduit par une lampe UV de translluminator, en utilisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme catalyseur avec un co-adsorbant, qui est une roche formée essentiellement par l'accumulation de frustules de diatomées appelée « Diatomite ou Kieselguhrs » dans le gisement de Sig présentant l'avantage d'être localement disponible et moins couteux .

La diatomite à une forte teneur en silice (de 80 % à 90 %) c'est une roche légère avec une densité variable de 1 à 1.2 pour la roche fraîche et de 0.5 pour la roche sèche.L'importance de connaître sa composition structurale nous avons amené à faire une étude pour la caractérisation physico-chimique et texturale de la

diatomite par des méthodes d'analyses tel que Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge (IR), Microscope Electronique à Balayage (MEB), Fluorescence des rayons X (FRX). Spectrophotométrie UV-Visible.

La diatomite qui va être modifiée par le Fer « le dépôt de Ferrihydrite sur diatomite brute » par FeCl_2 , NaOH pour augmenter la surface spécifique de ce matériau [1]. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que la photocatalyse homogène sur le mélange H_2O_2 –Dépôt de Ferrihydrite sur diatomite brute en présence et donc efficace pour éliminer les colorants de l'industrie de textile et leurs rejets.

Références

[1] W.Xiong, J. Peng*, Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, water Res. 42,4869-4872 (2008).

AF-11-4

Etude des propriétés adsorptives de zéolithes X échangées par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+}

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-4

H. Hammoudi ¹, S. Bendenia ¹, I. Batonneau-Gener ², A. Khelifa ³.

¹Université Mostaganem - Mostaganem (Algérie), ²Université de Poitiers - Poitiers (France), ³Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

En raison de leur structure cristalline stable, leur grand volume de pores ainsi que leur teneur élevée en cations, les zéolithes X sont largement utilisées dans les processus d'adsorption, de séparation et catalyse.

L'étude présentée dans ce manuscrit est consacrée à la modification chimique d'une zéolithe X par échange cationique. L'échange ionique de la zéolithe NaX par les cations Zn^{2+} et/ou Cu^{2+} est progressivement mené en suivant l'évolution de certaines de ses caractéristiques: cristallinité par DRX, volume microporeux par adsorption d'azote... Une fois caractérisés, les différents échantillons vont servir à l'adsorption de propane et de propylène.

Une attention particulière est portée, par la suite, sur la modélisation des isothermes d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbat, sont utilisées pour décrire les isothermes expérimentales. Nous avons aussi eu recours à l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. La dernière partie est dédiée à l'étude des propriétés acides de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, grâce à l'adsorption-désorption de pyridine suivie par IR.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Zn^{2+} ou/et Cu^{2+} , dans la zéolithe, par échange cationique, modifie le comportement adsorptif et catalytique de ces solides.

L'effet du remplacement à différents taux des ions Na^+ par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés texturales a été traité. Quelques résultats sur la morphologie des cristallites ainsi que sur les effets thermiques lors d'une élévation de température, obtenus par microscopie électronique à balayage sont également reportés. L'acidité de nos différents échantillons a été aussi étudiée. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Une étude sur l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX , $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$ a été abordée .

AF-11-6

Development and characterisation of a polymer inclusion cellulose acetate membrane containing calix[4]resorcinarenes as a carrier for metal ion transport

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-6

B. Boutemour, N. Benosmane.

Université(USTHB) - Alger (Algérie).

Development and characterisation of a polymer inclusion cellulose acetate membrane containing calix[4]resorcinarenes as a carrier for metal ion transport

N. BENOSMANE^{a,b}, B. BOUTEMEUR^{b,*}, M. HAMDJ^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Boumerdès, 35000 Boumerdès, Algérie.

^bLaboratoire de Chimie Organique Appliquée. Faculté de Chimie USTHB BP 32 El-Alia, Alger, Algérie. E-mail address: bayakheddis@hotmail.com

Lead, copper and zinc are heavy metals of concern for their role in environmental pollution. The presence of these metals in the human body may induce elevated blood pressure, gastrointestinal and cardiovascular [1]. Currently, due to anthropogenic activities where lead is the raw material, its removal from wastewater is a problem of great significance [2]. This work is a continuation of a previous study [3,4], where the preparation and characterisation of unplasticised cellulose acetate membranes was studied. In order to use CA-calix[4]resorcinarene membranes for the removal of lead waste, a special process should be followed to protect man and the environment. In this study, the transport of Pb(II), Zn(II), and Cu(II) ions through a PIM containing NPOE, and NPOT was first used as plasticiser in acidic aqueous solution. The effects of HCl, PIM thickness, amount of plasticiser, carrier structure

and concentration on transport were investigated. The calix[4]resorcinarene concentration varied from 0.01 mg to 0.13 mg, and it was determined that the transport of metal ions increased with a carrier concentration up to 0.9 mg. It was also observed that the transport of metal ions through the PIM tended to increase with the HCl concentration. Facilitated transport of Pb(II) across the membrane against its concentration gradient was demonstrated with lead fluxes as high as $8.882 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. The PIM was characterised by SEM, FTIR, DRX, TGA and water content measurements. The stability of the PIM was also investigated.

Reference:

- [1] C. Sgarlata, G. Arena, E. Longo, D. Zhang, Y. Yang, R.A. Bartsch, *Journal of Membrane Science*. 323 (2008) 444-451.
- [2] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. Gyves, *Journal of Membrane Science*. 250 (2005) 247-257.
- [3] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Separation and Purification Technology*. 65 (2009) 211-219.
- [4] N. Benosmane, B. Guedioura, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Mat. Sci; Eng C*. 30(2010)860-867.

AF-11-36

Développement d'aérogels hybrides et inorganiques dans une large gamme de densités

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-36

E. Landais, L. Kocon, Y. Carré.

CEA, DAM, Le Ripault - Monts (France).

Les aérogels sont des matériaux utilisés comme cible pour des expériences laser. Ces matériaux présentent une grande surface spécifique et une faible densité. Pour synthétiser des matériaux (valence > 2), la méthode principalement utilisée est la méthode dite sol-gel par voie alcoxyde. Mais cette méthode n'est pas toujours appropriée pour préparer des aérogels dont les métaux présentent une valence plus faible tel que le cuivre (+2). Néanmoins, grâce à un agent de complexation tel qu'un acide polymérique, une structure tridimensionnelle peut être obtenue et une gélification apparaît [1-2]. Après un séchage supercritique au CO₂, l'aérogel est obtenu. Le séchage, dans des conditions supercritiques, permet de remplacer le solvant localisé dans les pores par de l'air tout en maintenant la structure initiale du matériau. Le protocole de synthèse a été optimisé selon les rapports molaires (H₂O/précurseur; époxyde/précurseur; agent de gélification/précurseur), le type d'époxyde ou le type d'alcoxyde, le type de solvant, le temps d'hydrolyse et le temps de prise de gel. Ces différents paramètres sont optimisés pour obtenir une large gamme de densités.

En parallèle de cette étude concernant les aérogels hybrides, la synthèse d'aérogels de terre rare sera développée uniquement par la voie époxyde avec les mêmes paramètres que l'étude précédente [3].

L'ensemble de ces aérogels est caractérisé par différentes techniques telles que l'analyse élémentaire, l'analyse d'adsorption/désorption à l'azote, la microscopie électronique à balayage. Sur les aérogels hybrides, des analyses par spectroscopie infrarouge et par RMN seront réalisées.

Références :

[1] Y. Bi, R. Ren, B. Chen, Y. Mei, L. Zhang, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 63 (2012) 140-145

[2] Y. Bi, R. Ren, L. Zhang, *Adv. Mat. Res.* 217 (2011) 1165-1169

[3] B.J. Clapsaddle, B. neumann, A. Wittstock, D.W. Sprehn, A.E. Gash, J.H. Satcher Jr., R.L. Simpson, M. Bäumer, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 64 (2012) 381-389

AF-11-46

Etude de L'Elimination du Zinc par Les Feuilles de Lierre (Hedera Helix L)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-46

S. Menia, A. Abbaci, N. Azzouz.

université de Jijel - Jijel (Algérie).

Les métaux lourds sont des éléments ayant des poids atomiques entre 63,546 g et 200,590 g, et une densité supérieure à 4. Les êtres vivants ont besoin de traces de quelques métaux lourds, en particulier le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène, le vanadium, le strontium et le zinc. Des niveaux excessifs des métaux essentiels peuvent, cependant, être nuisibles à l'organisme. Les métaux lourds non essentiels sont le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb, l'arsenic et l'antimoine.

La concentration typique de zinc est comprise entre 5 et 45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau fluviale. Les cours d'eau affectés par le drainage des mines contiennent généralement 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou plus.

Au-dessus de 5 mg.L^{-1} , les humains peuvent commencer à détecter le zinc par le goût. Bien que le zinc à ce niveau ne représente aucun danger pour les humains, la vie aquatique a une tolérance très inférieure à ce niveau de concentration de zinc.

Trop de zinc peut mener à l'incapacité respiratoire, en augmentant l'activité respiratoire. Le zinc cause des dégâts en augmentant la production/accumulation d'acide lactique comme la température et le temps d'exposition sont augmentés.

Dans notre étude, nous avons procédé à l'adsorption du zinc par les feuilles de lierre. Pour cela nous avons pris des solutions synthétiques de zinc à différentes concentrations ; puis nous avons testé plusieurs paramètres : temps de contact, pH, masse de l'adsorbant et température ; afin d'optimiser notre méthode d'élimination des métaux lourds.

Nous avons trouvé que le temps de contact est égal à 30 minutes, la cinétique d'adsorption est de pseudo ordre 2, le pH optimal est égal à 5 et que les isothermes sont de type 1 et suivent le modèle de FREUNDLICH.

Références

Mazzi.E, 2002. Effectiveness of some low-cost sorbents for treating mixtures of heavy metals in runoff from the first major storm event after the extended dry period. *Aquatic design and rehabilitation* 465, 75 p.

CM-11-50

Synthèse de zéolites à partir de phyllosilicate naturels

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-50

O. Ouled Ltaif.

ENIS - Sfax (Tunisie).

Synthèse de zéolites à partir de phyllosilicate naturels

Olfa OULEDLTAIEF^{1,2*}, Stéphane SIFERT³, Sophie FOURMENTIN³, Mourad BENZINA^{1,2}

¹Université de Sfax, 3029 Sfax, Tunisie.

²Laboratoire « Eau, Energie et Environnement », Code AD 10-02 ENIS, B.P. 3038, Sfax, Tunisie

³Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), ULCO, 59140 Dunkerque, France

*Corresponding author email: olfa.ol@live.fr

Tel: +216 28 70 14 97

Résumé

Les sorbants poreux commerciaux tels que les zéolithes, les silices poreuses, les charbons actifs, ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification et de la catalyse.

Les zéolites, parmi tous les types de matériaux poreux, elles possèdent, le meilleur impact technologique grâce à leur variété, leur stabilité, leur activité catalytique et

leur comportement comme adsorbants sélectifs et échangeurs d'ions. Ce très vaste champ d'application présenté par les zéolites explique l'intérêt scientifique qui leur est sans cesse porté. Cependant les gisements naturels sont pauvres en variétés de zéolites d'où leurs synthèse est indispensable et en grande quantité. Afin de répondre à cette attente et par souci économique, on essaye de remplacer les hydrogels préparés à partir des produits purs commerciaux, par des silicates naturels tels que les argiles.

Nous nous sommes donc proposés d'apporter une contribution dans ce domaine précis en recherchant une méthode de traitement du matériau naturel (argile) afin de le rendre le plus réactif possible pour la production de zéolites relativement pures.

L'argile utilisée, provenant de la zone d'El Hamma du Sud Tunisien a été caractérisée par différentes techniques. La synthèse des zéolites était basée sur la méthode de fusion alcaline de l'argile. (*)

Les résultats d'analyse par les différentes techniques courantes (DRX, IR, BET, MEB ...) confirment bien qu'on a pu synthétiser les zéolites faujasite de façon optimale à partir d'un mélange argile/NaOH avec un rapport massique 1/1.2, calciné à 500°C pendant 2 heures et en utilisant le TEA comme template organique au cours de la synthèse.

Mots clés: zéolite, argile, matériaux poreux, fusion alcaline.

*Yunan Ma, Chunjie Yan, Aref Alshameri, Xiumei Qiu, Chunyu Zhou, Dan li, Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin, Advanced Powder Technology (2013).

CM-11-53

Numerical modeling of alkali silica gel in mesoscopic scale

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-53

M. Tabet ¹, A.E.H. Guettala ².

¹Doctorant - Biskra (Algérie), ²Professeur - Biskra (Algérie).

In pathological field of structures, many problems find the solution in numerical models, among theme we

Find models that allow the estimation of an expansion generated from the alkali silica reaction.

Comsol Multiphysics have been used in this article for a better understanding of the phenomena of alkali silica gel expansion (ASG). The modeling of ASG has been represented in a relative element of volume (REV) in mesoscopic scale.

The method used to estimate the formation of ASG is in the process of the kinematic of the alkali silica reaction where it generates in the end an expansion, thus modeling give us a bigger range of understanding of the rheology behavior of a concrete with ASR.

The complication of alkali silica reaction has been simplified to simplify the control of the numerical model adopted to validate the effect of the expansion of alkali silica gel in terms of strain/stress.

The simulation of the REV gives a more explanation of the phenomena and sustainable results that concord with the rheological models available in the literature.

CM-11-58

Simulations numériques de céramiques poreuses: du frittage de la poudre à la rupture du poreux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-58

D. Jauffrès, D. Roussel, C. Martin.

SIMaP CNRS - St Martin D'hères (France).

Les céramiques poreuses avec des taux de porosités de l'ordre de 20 à 50% sont présentes dans de nombreuses applications. La porosité résiduelle est obtenue soit par frittage partiel, soit en introduisant des porogènes. Ces porosités fragilisent le matériau. Il existe donc une contradiction entre la nécessité d'une porosité fonctionnelle et le besoin d'une ténacité minimum. Les simulations peuvent aider à résoudre cette contradiction.

Parce que les céramiques poreuses sont obtenues à partir de poudres, les particules initiales sont encore observables dans la microstructure partiellement frittée. Nous prenons avantage de cette nature discrète du matériau pour le modéliser comme un assemblage tridimensionnel de particules. Une fois la microstructure numérique générée par frittage numérique, la rupture de la céramique poreuse est simulée en enrichissant la loi de contact élastique d'un critère de rupture.

Une fissure est introduite et la ténacité est calculée pour différentes fractions de porosité. Plusieurs résultats importants ressortent de ces simulations. Nous retrouvons une relation linéaire entre ténacité et module d'Young, en accord avec les données expérimentales. Nous affinons cette relation en introduisant deux paramètres microstructuraux: le nombre moyen de contact par particule et leur taille moyenne. Les simulations permettent par ailleurs de proposer des voies d'optimisation pour augmenter la ténacité.

Finalement, nous montrons que les simulations discrètes de la rupture à partir d'images de tomographie à rayons X peuvent être réalisées. Dans ce cas, une microstructure poreuse obtenue par freeze-casting est simulée (figure). Des essais

de compression simple sont effectués et comparés avec les données expérimentales.

Figure : Microstructure numérique générée à partir d'une image de tomographie X d'une céramique poreuse.

CM-11-61

Apatite-based materials for water treatment

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-61

H. Yang ¹, S. Masse ², I. El Hanbali ³, A. Laghzizil ³, L. Laifeng ¹, T. Coradin ².

¹Chinese Academy of Science - Beijing (Chine), ²CNRS - Paris (France), ³Université Mohammed V- Agdal - Rabat (Maroc).

Depollution of wastewater involves a series of processes among which contaminant sorption on high surface area powders is particularly costly and time-consuming.

The first limitation can be addressed using raw materials with high immobilization capacities. Among these, hydroxyapatite is particularly well-suited for the immobilization of metallic cations. However, natural calcium phosphates usually exhibit low specific surface area. We have recently described a new process to convert natural phosphates into mesoporous hydroxyapatite.¹ These materials exhibit interesting sorption capacities towards heavy metals. These properties can be enhanced either by grafting metal complexing ligands² or by preparing composite materials.³ However, they suffer from low affinity for organic pollutants.

In terms of time efficiency, one critical step is the separation of the sorbent from the treated waters. The possibility to use the so called superconducting magnetic separation process where magnetic sorbents are used and recovered by application of a strong magnetic field. In this context, we have developed hydroxyapatite-iron oxide powders at the nano- and microscale that show good sorption properties towards metallic and rare-earth ions.⁴ In a step further, in order to provide some organic sorption capability to these materials, we designed hydroxyapatite-iron oxide-carbon microstructured powders and showed that it was possible to combine the properties of the three phases within single well-identified hierarchically organized objects.

Altogether we show that hydroxyapatite can be associated in a large number of ways with organic and inorganic counterparts to obtain multi-functional sorbents. In

particular, perspectives towards the design of materials combining sorption and degradation properties will be presented.

This work was performed in the frame of the PICS APATENV project. H. Yang and L. Li acknowledge funding support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51107139).

¹S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, *Colloids Surf. A*, 362, 33-38 (2010)

²S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, J.L. Ackerman, T. Coradin, *Chem. Engin. J.*, 211-212, 233-239 (2012)

³K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, C. Roux, A. Laghzizil, A. Saoiabi, T. Coradin, *Langmuir* 27, 15176-15184 (2011)

⁴H. Yang, S. Masse, H. Zhang, C. Hélyary, T. Coradin, *J. Colloid Interface Sci.*, 417, 1-8 (2014)

KN-11-73

Matériaux à grande aire spécifique obtenus par Chimie Intégrative : Synthèses rationnelles et applications avancées.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-73

R. Backov.

CNRS-Université de Bordeaux - Bordeaux (France).

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à un certain nombre de problématiques vitales déclinées autour de demandes énergétique et alimentaire croissantes (corrélées à une pression démographique) et d'un tarissement des énergies fossiles. Cette divergence entre « nécessité vitale » et « possibilité de ressources » semble incontournable et des solutions devront être trouvées et mises en place rapidement. Au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue vers des modes opératoires à vocation de plus en plus inter- et transdisciplinaires, démarche constituant l'essence de la *Chimie Intégrative*. En ce sens, notre science chimique réalise au quotidien sa « révolution permanente ». [1]

S'agissant de matériaux à grande air spécifique, plusieurs aspects pourront être traités dans le domaine de l'environnement et de la conversion d'énergie, montrant ainsi leurs caractères incontournables dans les réponses qu'ils proposent aux attentes et besoins sociétaux signifiés en amont. Ainsi, Nous montrerons comment des silices à porosités hiérarchisées peuvent être utilisées envers une biocatalyse efficace -en batch ou en continu- dédiée à la formation de biodiésel. [2] En outre, en se servant de silices monolithiques à porosité hiérarchisée comme empreintes dures, nous montrerons comment générer des édifices de carbone à porosités multi-échelles. Dès lors, ces édifices conducteurs électroniques et thermiques assoient de nouvelles applications dans le domaine de la conversion d'énergie. Ainsi, nous montrerons des applications novatrices dédiées à l'électrocatalyse enzymatique, [3] aux batteries Li-ion et Li-Soufre [4] mais également au stockage réversible de l'hydrogène. [5]

- [1] Quiret M., La révolution permanente de la chimie, Les Échos, 30 novembre 2007.
- [2] a) Brun N. et al Chem. Mater.,2010, 22, p.4555.(couverture); b) Brun N et al. Energy & Environmental Science, 2011, 4, p.2840.
- [3] a) Flexer V et al. Energy & Environmental Science, 2010, 3, p.1302. (couverture); b) Flexer V. et al, Energy & Environmental Science, 2011, 4, p.2097. (couverture)
- [4] Brun N et al, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3, p.136.; b) Brun N. et, J. Chem. Phys. C, 2012, 116, p.1408,c) Depardieu M et al. Energy & Environmental Science, 2014, (soumis).
- [5] a) Brun, N et al., Energy & Environmental Science, 2010, 3, p.824.; b) M. Depardieu et al. J. Mat. Chem. A, 2014, (sous presse DOI:10.1039/C4TA00736K) .(couverture)

CM-11-85

Préparation de membranes fonctionnelles chargées positivement à taille de pore contrôlée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-85

S. Gassara ¹, D. Quémener ¹, R. Ben Amar ², A. Deratani ¹.

¹Institut Européen des Membranes - Montpellier (France), ²Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie).

Les membranes de filtration à propriétés de surface données disponibles dans une large gamme de seuil de coupure sont rares. Dans ce travail, on va démontrer la possibilité d'ajuster la taille des pores et la chimie de surface des membranes polymères par un traitement chimique en utilisant une solution aqueuse d'oligomères aminés.

Pour ce faire, des gammes de membranes en poly(étherimide) (PEI) fonctionnalisées avec des tailles de pores contrôlées ont été préparées en deux étapes successives : élaboration des membranes UF de seuil de coupure (MWCO) de 120 ± 10 kDa par la technique inversion de phase induite par la coagulation dans l'eau suivie d'un traitement de surface par une solution aqueuse contenant du poly(éthylèneimine) (Pei). La réaction entre les fonctions amines du Pei et les groupements imides de PEI permet d'obtenir des membranes chargées positivement en rétrécissant la taille des pores pour atteindre une gamme de membranes d'UF serrée et de NF (MWCO de 10 à 0,3 kDa) 1.

A partir d'une étude des propriétés physico-chimiques, morphologiques et mécaniques des matériaux membranaires préparés, un mécanisme de modification chimique a été proposé. Il a été démontré que la réaction commence par une fonctionnalisation de la surface des membranes PEI par un greffage covalent du Pei. Vue son importante ramification riche en groupements amines, le Pei empêche l'hydrolyse et la solubilisation des chaînes de PEI fonctionnalisées grâce à une réticulation. Cette dernière provoque une densification progressive dans le temps de traitement de la couche supérieure de la membrane. Il a été montré aussi que la taille des pores des membranes cationiques diminue avec la prolongation de la

durée du traitement jusqu'à parvenir à un plateau pour lequel la taille des pores devient constante. Ce phénomène peut s'interpréter par un réarrangement local par transamidation permettant la progression en profondeur de la réticulation au sein du réseau gonflé.

1. Sana Gassara, Watchanida Chinpa, Damien Quémener, Raja Ben Amar, André Deratani J. Membr. Sci. 436, 36 (2013).

AF-11-111

Aérogels d'oxyde de tantale basse densité

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-111

S. Holland-Lassiaz ¹, A. Zentz ¹, Y. Carré ², L. Kocon ², J. André ¹, A. Pinay ¹, F. Durut ¹, C. Chicanne ¹, O. Vincent-Viry ¹.

¹CEA Valduc - Is Sur Tille (France), ²CEA Le Ripault - Monts (France).

Les différentes propriétés de l'oxyde de tantale en font un matériau étudié et utilisé dans de nombreux domaines : en tant que revêtement anti-corrosion pour les implants et les instruments chirurgicaux[1],[2], en tant que catalyseur pour la photolyse de l'eau dans la production d'hydrogène[3], pour ne citer que deux exemples majeurs.

Sous forme d'aérogel, la porosité, l'état amorphe et la masse volumique apparente ajustable en font un bon matériau pour certaines expériences de physique des plasmas[4].

Dans le cadre du programme Simulation[5], la montée en puissance du Laser MegaJoule implique la fabrication de cibles mettant en œuvre des matériaux de basse densité. Les cahiers des charges de ces matériaux spécifient des masses volumiques apparentes et écartent la présence de défauts tels que fissure ou gradient de masse volumique. Les matériaux utilisés dans les cibles doivent non seulement répondre à ces contraintes mais aussi être utilisables en tant qu'éléments de cibles, c'est-à-dire qu'ils doivent pouvoir être mis en forme (moulage ou usinage) et manipulables pour être assemblés dans une cible multimatériaux.

L'objectif du travail présenté est la synthèse et la mise en forme par usinage d'éléments de cible en aérogel d'oxyde de tantale de masse volumique apparente de 275 et 500 mg/cm³.

Est présentée tout d'abord la voie de synthèse du matériau brut : synthèse sol-gel à partir d'un précurseur alcoxyde avec complexation et double catalyse, phase de vieillissement suivie d'un séchage à l'éthanol en conditions super critiques et enfin traitement thermique de l'aérogel hybride.

La présentation détaille ensuite les influences du pH de gélification, de la température et de la durée du palier de frittage sur la masse volumique apparente et sur l'usinabilité du matériau (usinage sous forme de membranes de quelques centaines de microns d'épaisseur).

[1] D.M. Findlay, K. Welldon, G.J. Atkins, D.W. Howie, A.C.W. Zannettino, D. Boby, *Biomaterials* 25 (2004) 2215.

[2] F. Macionczyk, B. Gerold, R. Thull, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 1084.

[3] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 1.

[4] C.A. Frederick, A. C. Forsman, J.F. Hund, S. A. Eddinger, *Fusion Sci. Tech.*, 55 (2009), 499.

[5] www-lmj.cea.fr

CM-11-128

Membranes céramiques non-oxides a-SiC_xN_y:H permsélectives à l'hydrogène

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-128

M. Haacké ¹, R. Coustel ², V. Rouessac ¹, S. Roualdès ¹, C. Charmette ¹, J. Durand ¹, A. Julbe ¹.

¹IEM (ENSCM, CNRS, UM2) - Montpellier (France), ²LCPME (UL, CNRS) - Nancy (France).

Dans la perspective d'une utilisation toujours croissante de l'hydrogène comme 'énergie verte', les divers aspects de la production de ce gaz se doivent d'être optimisés. L'une des voies prometteuse pour la purification en continu de l'hydrogène dans les systèmes de production à haute température, correspond à l'extraction in-situ de H₂ par des membranes tamis moléculaires permsélectives. Dans cette optique, notre équipe développe des membranes de carbonitride de silicium amorphe (a-SiC_xN_y:H) par PECVD [1]. Le choix du matériau est dicté par sa stabilité thermochimique et la méthode de dépôt par PECVD, largement employée en microélectronique ou dans le traitement de surfaces, est bien adaptée à une industrialisation.

Les membranes a-SiC_xN_y:H ont été déposées à partir des deux précurseurs : HMDSN et NH₃. Les conditions de dépôts (pressions partielles des précurseurs, puissance électrique du plasma et température du support) ont été ajustées afin d'optimiser les propriétés de transport de gaz des membranes. Dans les conditions optimales de synthèse, la perméance pour l'hélium (espèce modèle de faible diamètre cinétique) et la sélectivité idéale a*(He/N₂) dépassent respectivement 10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ et 100 à 400 °C.

Par ailleurs, les relations structure-propriétés pour les matériaux considérés ont été explorées. XPS, FTIR et réflectométrie des rayons X ont été utilisées afin de déterminer la composition élémentaire des films PECVD. Ces données expérimentales couplées aux outils de la simulation numérique ont permis de modéliser les matériaux par des 'réseaux continus aléatoires' (CRN, Continuous Random Network) et ainsi de proposer une description 3D de leurs structures

moléculaires. La microporosité ainsi décrite rend compte des propriétés de transport de gaz (He, N₂) à travers les membranes [2].

Ce travail a été partiellement financé dans la cadre du projet FUI-MISHY coordonné par Air Liquide et financé pour l'IEM par Oséo Innovation et la région Languedoc-Roussillon.

Les auteurs remercient également D. Cot et A. Van der Lee pour les analyses MEB et RRX.

[1] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, J. Membr. Sci. 329 (2009) 130-137.

[2] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, J. Durand, M. Drobek, A. Julbe, Microporous Mesoporous Mat. 191 (2014) 97-102.

AF-11-136

Quantitative XRD investigation of the hydration properties of a dioctahedral smectite Ba²⁺ and Mg²⁺ exchanged: Effect of ionic radius and relative humidity

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-136

M. Ammar, W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, A. Ben Haj Amara.

UR05/13-0;1PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

Clays and clay minerals are the most sensitive minerals in the soil (Tessier & Isambert 1978; Ben Rhaïem et al. 1987). These minerals are generally made up of layers with important lateral extension stacked along the normal to their plane to constitute particles which size is of the order of 2µm. Smectite is a crucial component used for elaboration of natural barriers in industrial wastes and wastewater treatment. This work focuses on examining effect of a continuous in-situ variation of the relative humidity rate (%RH) on the hydration properties of the Wyoming montmorillonite (SWy-2) which is a dioctahedral smectite. The study is carried out on samples which CEC (Cation Exchange Capacity) was saturated with Ba²⁺ and Mg²⁺ cations. These two cations are characterised by different ionic radius. The structural evolution during a drying-rewetting cycle was performed by means of XRD analysis. The variation of the %RH affects the water content within the interlamellar space and thus the structural parameters along the perpendicular to the layer plane. Thus this study was achieved on 00l reflections in order to understand the hydration state of samples when varying %RH. Quantitative XRD analysis was carried out using an indirect method based on the comparison of experimental to calculated 00l XRD patterns. The samples were labelled WWY-2-Ba and SWy-2-Mg respectively for samples Ba and mg exchanged. A qualitative examination of XRD profiles suggests an heterogeneity of the hydration state all over the cycle and for both cations. This was confirmed by quantitative interpretation. Indeed, the modelling of 00l XRD reflexions involved several mixed-layered phases of dehydrated (0W), one-water (1W), two-water (2W) and three-water (3W) layers.

On the other hand, the interlamellar space of SWy-2-Mg complexes exhibits more fluctuations and is characterized with an hysteresis behaviour during the drying-rewetting cycle.

Tessier D. & Isambert (1978). Proc. Cong. Clay Minerals and soil fertility improvement, Prague, 122-132.

Ben Rhaiem H.; Pons C. H. & Tessier D. (1987) Proc. Intern. Clay Conf. Denver, 1985, L. G. Schultz, H. Van olphen and F. A. Mumpton eds., The clay Mineral society, Bloomington, Indiana, 292-297.

AF-11-150

Effet combiné du ciment et d'addition minérale sur les propriétés des bétons autoplaçants

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-150

M. Meziani, N. Chelouah.

Laboratoire de Génie de la Construction et d'Architecture, Département génie civil, Université A. Mira - Bejaia (Algérie).

Le présent document envisage une étude de l'effet du type de ciment et de l'addition minérale sur les propriétés fraîches et durcies des bétons autoplaçants. A cet effet, trois bétons ont été formulés en utilisant comme additions minérales un filler calcaire et une microsilice et deux ciments, un CEMI/42.5 et un CEMII A/42.5 tout en conservant le squelette granulaire et le dosage en eau et en superplastifiant. Les propriétés examinées incluent l'ouvrabilité, la stabilité statique et dynamique, la teneur en air, la résistance mécanique en compression, le retrait libre de dessiccation et la variation de masse. Les résultats des essais menés dans les domaines physico-mécaniques ont montré une large différence des comportements des bétons contenant différentes additions minérales, mais une différence quasi-nulle entre ceux avec différents type de ciment.

AF-11-163

Synthèse des matériaux mésoporeux à partir des sources naturelle

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-163

A. Argoub, F. Sahel, B. Bouhadjar, R. Hamacha, A. Bengueddach.

Laboratoire de chimie des matériaux (L.C.M.), Univ-Oran1 - Oran (Algérie).

Le coût élevé des agents structurants et des sources de silice des matériaux mésoporeux a poussé les chercheurs à étudier la possibilité d'utiliser les sources naturelles pour réduire le coût de synthèse de ces solides.

Notre travail consistera donc à synthétiser Al-MCM-41, Al-SBA-15 à partir de sources naturelles algériennes : la bentonite et la diatomite.

AF-11-168

Préparation Des Matériaux Mésoporeux A Partir Des Tensioactifs Non Ioniques Copolymères Amphiphiles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-168

H. Bouhali, H. Hamaizi, A. Bengueddach.

**Laboratoire de chimie des matériaux, Université d'Oran BP 1524, Oran el
Menaouer. - Oran (Algérie).**

Les matériaux mésoporeux, obtenus par la calcination de mélanges précurseurs de tensioactif et silice ont été l'objet d'un intérêt soutenu pendant les deux dernières décennies¹ grâce à leurs applications potentielles dans des domaines très variés, comme la catalyse, l'adsorption et la filtration².

Dans ce travail, nous avons préparé des matériaux amorphes siliciques à texture méso poreuse en utilisant des tensioactifs non ioniques, possédant une balance hydrophile-hydrophobe élevée. Jamais utilisés auparavant dans la synthèse des matériaux méso poreux. La synthèse peu laborieuse de ces matériaux, à partir d'un mélange réactionnel, en milieu acide, aboutit à des phases strictement méso poreuses. Les paramètres texturaux obtenus à partir de la caractérisation des matériaux par les techniques habituellement utilisées pour ce genre de matériaux, dépendent en grande partie de l'acidité du milieu réactionnel, de sa composition massique et de la durée de synthèse.

References

(1) Schmolka, I. R. In *Polymers for Controlled Drug Delivery*; Tarcha, P. J., Ed.; CRC Press: Boston, 1991; Chapter 10.

(2) Chu, B.; Zhou, Z. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; Surface Science Series Vol. 60; Marcel Dekker: New York, 1996.

AF-11-183

Volume microporeux d'un matériau dont l'adsorption de diazote est caractérisée par une isotherme de Freundlich

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-183

N. Passé-Coutrin ¹, A. Durimel ¹, R. Gadiou ², S. Gaspard ³.

¹Laboratoire COVACHIM-M2E - Pointe-À-Pitre (Guadeloupe), ²Institut de Sciences des Matériaux de MulhouseM-M2E - Mulhouse (France), ³Laboratoire COVACHIM-M2E Matériaux de MulhouseM-M2E - Pointe-À-Pitre (Guadeloupe).

A partir de résultats d'adsorption de diazote sur plusieurs échantillons de charbons actifs, des travaux antérieurs avaient permis de calculer la surface spécifique de ces matériaux poreux par une expression dépendant uniquement des paramètres K_f et α du modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption (Passé-Coutrin et al 2008) (1).

Bien que la surface BET soit très utilisée pour la caractérisation de la porosité, son utilisation pose des problèmes théoriques et pratiques pour certains types de matériaux. La corrélation des isothermes d'adsorption avec l'équation de Freundlich permet une meilleure analyse de la texture.

Après généralisation de la surface spécifique de Freundlich pour des valeurs de l'exposant α de Freundlich inférieures à 1, nous avons mis en évidence une expression mathématique permettant de calculer le volume microporeux. Les valeurs calculées sont celles du volume microporeux obtenues à partir du modèle de Dubinin Radushevitch. Ce travail s'est appuyé sur les résultats des travaux de G.S. Armatas et al (2005) (2)

L'expression de ce volume V_{mi} , en considérant l'isotherme de Freundlich: $q = K_f (p/p_s)^\alpha$ (q volume CNTP adsorbé par gramme de matériau, p : pression de diazote, p_s pression de vapeurs saturante), est la suivante (fig.1).

Références.

- Passe-Coutrin,N., Altenor,S., Cossement,D., Jean-Marius,C., Gaspard,S. Micro. Meso. Mat. 111(1-3),517-522 (2008)
- Armatas, G.S., Petrakis,D.E., Pomonis, P.J. Micro. Meso. Mat. 83, 251-261 (2005)

KN-11-200

Utilisation des PMOs pour l'élimination de polluants organiques en phase aqueuse : Etude comparative

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-200

I. Batonneau-Gener ¹, S. Ganiyu ¹, C. Bispo ², N. Bion ¹, P. Ferreira ².

¹IC2MP - Poitiers (France), ²CICECO - Aveiro (Portugal).

Les pesticides et les produits pharmaceutiques sont souvent des molécules volumineuses responsables de la pollution diffuse des eaux de surfaces. En raison de leur taille importante, ces polluants sont difficiles à éliminer par des adsorbants microporeux (contraintes stériques et limitations diffusionnelles). Les silices mésoporeuses possèdent des pores plus larges mais leur stabilité en solution aqueuse est souvent limitée. Les PMO sont des nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques mésostructurés dans lesquels les groupes organiques font partie intégrante du réseau de la silice [1-2]. La présence de ces groupements dans les murs des mésopores leur confèrent une hydrophobicité et stabilité en milieu aqueux bien supérieures aux silices organisées classiques (MCM-41 ou SBA-15). L'étude proposée porte sur l'utilisation de Phényl-PMO greffés par des groupements sulfoniques (Ph-PMO-SO₃H) pour l'élimination par adsorption du mesosulfuron (MM) (pesticide) en phase aqueuse. L'adsorption du MM en solution aqueuse sur Ph-PMO et Ph-PMO-SO₃H a été comparé avec les performances de matériaux plus classiques (zéolithe, silices mésoporeuses SBA-15 et SBA-15-SO₃H). Les résultats expérimentaux ont démontré que les propriétés d'adsorption du Ph-PMO-SO₃H sont largement supérieures aux autres solides (Fig. 1). De plus, ce matériau possède également les meilleurs taux d'abattement du MM en phase aqueuse (> 95 %). Ces performances sont attribuées aux groupes phényles du PMO qui défavorisent son interaction avec l'eau en privilégiant l'interaction avec les noyaux aromatiques du MM.

[1] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, *Nature*, 2002, 416, 304-307.

[2] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1910–1913.

CM-11-202

Etude et modélisation de la sorption du césium sur des verres greffés de ferrocyanures mixtes Cu/K pour une application en colonne

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-202

C. Michel ¹, Y. Barré ¹, C. De Dieuleveult ², L. De Windt ².

¹Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination-CEA Marcoule - Bagnols Sur Cèze (France), ²Centre de Géosciences-Mines ParisTech - Fontainebleau (France).

L'industrie du nucléaire produit de grandes quantités d'effluents radioactifs de sources très différentes nécessitant des traitements spécifiques en fonction de leur composition chimique. Le césium 137 fait partie, avec le strontium 90, des radioéléments majoritairement présents dans les effluents liquides et qui font l'objet d'études plus poussées que les autres composés afin de les extraire le plus efficacement possible en produisant un minimum de déchets. Le traitement en colonne fait partie des procédés les plus adaptés (robuste et simple à mettre en œuvre) pour ce type de décontamination. Son principe repose sur la capacité de sorption d'ions, comme le Cs^+ , par un adsorbant minéral très sélectif dont la colonne est garnie.

Les ferrocyanures sont bien connus pour leur capacité de sorption et leur sélectivité vis-à-vis du césium [1]. Cependant, les ferrocyanures massifs se trouvent sous forme de particules colloïdales ne permettant pas une application en colonne. Pour pallier cela, des matériaux supports sont envisagés. Dans le cadre de cette étude, une série d'étapes de précipitation de ferrocyanure mixte Cu/K ont été réalisées au sein d'un gel silice poreux [2]. Le ferrocyanure mixte Cu/K, précipité dans ces conditions, s'écrit sous sa forme générale : $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Les ions Cu^{2+} et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ forment le réseau cristallin (cubique) tandis que les ions K^+ compensent la charge négative en se situant dans le centre des mailles cubiques. Cette disposition confère au matériau des propriétés d'échangeur cationique par le biais du K^+ mobile. Des essais de

sorption en batch montrent que le matériau hybride ainsi formé conserve sa sélectivité pour le césium et dispose d'une bonne capacité de sorption.

Dans le but de modéliser la décontamination, il est primordial de connaître les mécanismes de sorption du césium sur ce matériau. La compréhension de ces mécanismes est menée au travers de différents essais réalisés en batch (étude cinétique et isotherme de sorption à différents pH) et de caractérisation du solide (DRX, MEB et EDX). Ces essais de sorption ont fait l'objet de modélisation avec le code CHESS et le formalisme d'échange d'ions de Vanselow. Des essais en colonne ont été initiés et feront l'objet de modélisation avec le code HYTEC couplant la chimie et le transport hydrodynamique.

1. Mimura, H., et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. 16(4): p. 1013-1031.
2. Delchet, C., et al., RSC Advances, 2012. 2: p. 5707-5716.

CM-11-209

Dynamic mesoporous electrode systems for triaryl amines (TAAs) wires conduction

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-209

E. Licsandru ¹, T. Sophie ¹, M. Emilie ², G. Nicolas ², B. Mihail ¹.

¹Institut Europeen des Membranes - Montpellier (France), ²Institut Charles Sadron - Strasbourg (France).

Specific triaryl amines (TAAs) have a propriety of self-assembly when irradiated with white light. The resulting nanofibrils exhibit metal-like conductivity [1]. This had been proven on a nano scale and the following step was that of macro scale applications. For this purpose modified mezoporous silica on gold electrodes were fabricated through a template electro-deposition process [2]. (Figure 1) The TAAs were inserted in the lipophilic modified pores under irradiation so that the conductive supra molecular structures would fill the pores. The structure of the electrodes was confirmed via appropriate methods, cyclic voltammetry, electron microscopy and XPS.

Figure 1: Electrochemical assay of the electrode fabrication process

The increase in signal between the lipophilic modified electrode and the electrode containing the TAAs proves the presence of the doping agent in the structure while retaining the metal like conductivity of the self-assembled nanostructure. As applications, the electrodes were turned in bio cathodes by immobilizing the enzyme Laccase dispersed in carbon powder on their surface. The bio cathodes produced a current density of 240 μ A/cm², and a cathode potential of 0.6V.

Faramarzi V., et al Nature Chemistry Vol 4, 485-489, (2012)

Le Duc Y., et al.Chem. Commun., 49, 3667, (2013)

CM-11-212

Elaboration d'alliages Mg-Ca poreux et caractérisation des structures par tomographie aux rayons X

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-212

P. Salero, E. Maire, D. Fabregue, J. Adrien.

INSA-Lyon, MATEIS UMR5510 - Villeurbanne (France).

Les alliages Mg-Ca sont de plus en plus étudiés comme biomatériaux. Ils sont biocompatibles, biodégradables et leurs propriétés mécaniques sont très proches de celles de l'os. Le système possède un composé intermétallique (Mg_2Ca) stable dans l'atmosphère qui se forme au-delà de la solubilité du Ca dans le Mg (1,35% atomique) lors de la solidification de l'alliage. Les alliages étudiés vont être composés de phases pro-eutectiques Mg ou Mg_2Ca et d'un agrégat eutectique lamellaire Mg+ Mg_2Ca .

Nous élaborons des alliages Mg-Ca par compaction de grains à chaud en deux étapes. La première consiste à compacter un mélange de grains métalliques à température modérée (450°C) pour assurer la bonne forme de l'alliage et densifier les matériaux. Une densité élevée favorise les phénomènes de diffusion et une bonne tenue mécanique. La température permet de rendre les grains plus ductiles pour densifier en appliquant une pression modérée. La seconde étape consiste à effectuer un traitement thermique à haute température (entre 520°C et 660°C, en phase semi-solide ou totalement liquide) pour que le Mg et le Ca puissent diffuser l'un dans l'autre sans pression appliquée. Cette étape permet l'obtention d'une microstructure homogène ou hétérogène lors du refroidissement (mélange de dendrites pro-eutectiques et d'agrégat eutectique lamellaire). Le pourcentage de calcium initial contrôle le ratio dendrites/eutectique et les compositions finales de nos phases.

La tomographie aux rayons X se révèle être un outil précieux pour la compréhension des phénomènes de diffusion, pour la caractérisation de nos matériaux (mesures de taux et de tailles de porosités, de surfaces...) et pour optimiser notre processus d'élaboration à différentes échelles. Cette technique nous permet également

d'observer plus précisément les microstructures et de contrôler les compositions finales de manière non destructive.

KN-11-216

Structural transitions in flexible gallium-based MIL-53 induced by water adsorption

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique


#KN-11-216



J.M. Salazar, G. Weber, I. Bezverkhyy, J.M. Simon, J.P. Bellat.

ICB-UMR6303 CNRS Université de Bourgogne 9, Av Alain Savary 21078 - Dijon (France).

Structural transitions in flexible gallium-based MIL-53 induced by water adsorption

Adsorption of water in flexible Metal Organic Frameworks (MOFs) has attracted considerable attention in recent years due to the fact that water can play a role of stimulus triggering structural transitions in these solids. However the mechanisms underlying this phenomenon have not been clearly identified yet. Here, we report experimental results performed by TGA, DSC, XRD and FTIR and simulated data obtained by Ab-Initio calculations (VASP) for the adsorption of water on the large (lp) and narrow pores (np) structures of Ga(OH,F)MIL-53. Results are then compared with those obtained for the well-known MIL-53(Al). Regardless the starting structure (np or lp) the adsorption isotherms are superimposed. They have the particularity to show a ***sub-step at intermediate loading*** assigned to the ***coexistence of two***

phases. Namely, a partially hydrated lp (or np_  H₂O) phase and the completely hydrated np_{H₂O} phase. Contrary to the evolution of the adsorption isotherms, the adsorption heat curves differ in the filling range where both phases are present. This

energetic difference arises from the lp (or np_  H₂O)  np_{H₂O} phase transition which is more endothermic when starting from the lp phase. And this must be counterbalanced by entropic effects to account for the similarity of adsorption isotherms. The phase transition is clearly evidenced by in situ XRD and also FTIR experiments. By using IR spectroscopy we observed significant shifts of absorption bands during water adsorption, particularly those related to the stretching vibrations of carboxylate groups of the organic linkers. Experimental and simulated IR spectra,

by Ab initio (VASP), are in good agreement. The dominant absorption bands were assigned and it has been evidenced, for the first time, the existence of different types of water molecules adsorbed via one, two or three hydrogen bonds. These results allow proposing a mechanism of water adsorption in gallium-based MIL-53 material.

CM-11-239

Nouveaux matériaux hybrides mésoporeux pour l'extraction sélective de l'uranium en milieu phosphorique concentré

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-239

A. Charlot ¹, S. El Mourabit ², A. Grandjean ³, F. Goettman ³, F. Cuer ⁴.

¹CEA/MAR/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²ICSM-UMR 5257, CEA/CNRS/UM2/ENSCM - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³ICSM-UMR 5257, CEA/CNRS/UM2/ENSCM & CEA/MAR/DTCD/SPDE - Bagnols-Sur-Cèze (France), ⁴CEA/MAR/DRCP/SMCS - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Bien qu'abondant l'uranium est une ressource tarissable, l'AIEA prédit une augmentation progressive des besoins en uranium jusqu'en 2050¹. Le retraitement du combustible usé, la récupération de l'uranium dans l'eau de mer, et surtout la mise en service des réacteurs de IV^{ème} génération peuvent être des solutions à moyen terme. Pour parer aux difficultés du court terme, l'exploitation et la valorisation des terrils des mines de phosphates, contenant 20 à 400 ppm d'U², représentent une option attrayante. L'extraction liquide-liquide a fait l'objet de plusieurs études³ de faisabilité. Les mines de phosphates se situant majoritairement dans des pays arides, la gestion des grands volumes de solvants organiques générés par ces procédés est contraignante. Ainsi, l'extraction sur phase solide représente une alternative de choix. Depuis les années 80, de nombreuses études sur des résines organiques ont été menées. Néanmoins plusieurs problèmes peuvent être liés à l'utilisation de ces matériaux⁴: (1) gonflements (2) manque de sélectivité (3) régénération insuffisante.

Plus récemment, d'importants travaux sur les silices mésoporeuses fonctionnalisées dévoilent le fort potentiel de ces matériaux pour des applications d'extraction⁵. Elles ont l'avantage de combiner stabilité chimique et thermique *via* leurs charpentes inorganiques ainsi qu'une réactivité modulable par le choix des molécules greffées en surface. Le travail réalisé démontre l'obtention d'un matériau à la fois résistif aux conditions extrêmes rencontrées dans les procédés impliqués (acide phosphorique à

5M) et efficace pour l'extraction d'uranium ($q_U = 10$ mg/g). Les silices étudiées sont synthétisées par des procédés sol-gel⁶, la fonctionnalisation s'effectue au cours d'une seconde étape par des réactions de silanisations de surfaces. La caractérisation s'effectue par des analyses de surfaces spécifiques (BET, BJH), RMN solide des noyaux ¹³C, ²⁹Si et ³¹P, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), analyses thermogravimétriques et analyses élémentaires du carbone. Les capacités de sorption sont mesurées par détermination des concentrations des solutions *ante* et *post* extractions.

¹ AIEA, *Analysis of Uranium Supply to 2050*, 2001

² AIEA, *Uranium 2011: Resources, Production and Demand*, 2012

³ Stas J. et al. Hydrometallurgy, 65(1): 23-30, 2002

⁴ Hurst F. J. et al. I&EC Process Design and Development, 13(3), 286-291, 1974

⁵ Stein et al. Adv. Mater., 12, 1403-1419, 2000

⁶ Zhao et al. Science, 279, 548-552, 1998

CM-11-271

Utilisation de différents coproduits pour la formation de mousses ayant des propriétés isolantes et/ou phoniques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-271

E. Prud'homme ¹, E. Joussein ², J. Laumonier ³, S. Rossignol ⁴.

¹LGCIE - INSA Lyon - Lyon (France), ²GRESE - Limoges (France), ³Institut P' - Poitiers (France), ⁴SPCTS-CEC - Limoges (France).

Le développement de matériaux innovants pour l'isolation des bâtiments est aujourd'hui un enjeu majeur avec l'arrivée de nouvelles normalisations. Le but est en effet de développer des matériaux ayant de faibles émissions de dioxyde de carbone, de faibles impacts énergétiques et sanitaires en condition d'utilisation. Un moyen de diminuer l'impact CO₂ des matériaux est de travailler à partir de coproduits de l'industrie. En effet, les entreprises produisent une quantité toujours plus grande de déchets, tels que des boues de sciage et des fumées de silice. Il devient important de développer de nouvelles filières de valorisation. La possibilité de former des matériaux géopolymères à partir d'une variété importante de matériaux recyclés a déjà été mise en évidence, que cela soit dans le cadre de la valorisation de coproduit ou de l'encapsulation de déchets.

La présente étude se propose donc d'étudier la valorisation de deux coproduits industriels, à savoir des boues de sciage et des fumées de silice, sous la forme de matériaux géopolymères poreux. Ces matériaux seront évalués en termes de cinétique de formation de la partie porale et en termes de propriétés thermiques et phoniques. Différents paramètres influençant la formation de la porosité sont étudiés tels que les quantités de coproduit, d'argile, d'additifs, ou encore le temps de séchage.

La synthèse de ces mousses est faite par activation alcaline d'argile et de coproduits. Cette réaction conduit à la formation de dihydrogène créant de la porosité dans le géomatériau. Les matériaux finaux obtenus sont considérés dans l'objectif d'être

utilisé dans le domaine du bâtiment. Leur caractérisation est donc réalisées en termes de cinétique de formation (spectroscopie infrarouge), de structure porale (analyse d'image et microscopie électronique à balayage), de densité et de performances thermiques (mesure de la conductivité thermique par la technique Hot Disk) et phoniques (mesure en incidence normale au tube à ondes stationnaires).

A partir de ces différentes analyses, des compositions optimales ont ainsi été mises au point. Le matériau final présente alors de très bonne propriété d'isolation thermique, avec une conductivité thermique de 0.085 W/m/K, d'isolation phonique, avec un coefficient d'absorption proche de 0.77 à une fréquence de 4000Hz. Ces différentes propriétés permettent d'envisager l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la construction.

KN-11-285

Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de sphérules d'oxydes métalliques poreuses à partir de résines échangeuses d'ions : application à la fabrication de combustibles nucléaires dédiés à la transmutation de l'américium.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-285

S. Picart ¹, E. Remy ¹, T. Delahaye ², P. Parant ¹, J.P. Bayle ², I. Bisel ¹, P. Blanchart ³, A. Ayrat ⁴.

¹CEA/DEN/DRCP - Bagnols-Sur-Cèze (France), ²CEA/DEN/DTEC - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³GEMH Centre Européen de la Céramique - Limoges (France), ⁴IEM - Montpellier (France).

Les matériaux synthétisés sous forme de microsphères régulières présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux pulvérulents classiques. En effet, d'une part, leur coulabilité supérieure facilite leur mise en œuvre dans des procédés industriels et, d'autre part, leur organisation sous forme d'agglomérats limite la dissémination de fines particules lors de leur manipulation. Cette dernière particularité est fondamentale quand il s'agit de travailler sur des matières toxiques ou radioactives.

Le procédé aux résines qui a été développé est basé sur l'utilisation de perles de résine échangeuse d'ions comme "template" organique sur lequel vont être fixés les cations métalliques. La calcination sous atmosphère oxydante de la résine ainsi chargée en métal conduit alors à l'obtention de microsphères d'oxyde métallique de microstructure homogène et poreuse que l'on qualifie de non consolidée. Les formes

obtenues sont très régulières et la distribution en taille est contrôlée par un tri initial des perles de résine et peut varier, en ce qui concerne l'oxyde, de 50 à 700 μm .

Ce procédé innovant trouve une application singulière dans la synthèse de précurseur oxyde d'actinides pour la fabrication de combustible d'oxyde à base d'uranium et d'américium dédiée à la transmutation de l'américium en réacteur à neutron rapide. Ces précurseurs oxyde microsphériques permettent de limiter les problèmes de dissémination de matière irradiante (spécifique à l'américium) dans les ateliers de fabrication et simplifient également les opérations de remplissage de matrice de compaction lors de la mise en œuvre du pastillage.

Cette étude traite donc de la synthèse de microsphères d'oxyde de lanthanides et d'actinides par le procédé aux résines, sous la forme d'oxyde simple ou d'oxyde mixte, et de leur caractérisation structurale et microstructurale. La microsphère peut alors être décrite par une approche multi-échelle comme un assemblage d'agrégats micrométriques, eux même composés de grains de centaine de nanomètres. Son comportement mécanique a été modélisé par méthode des éléments discrets afin de caractériser les propriétés des agrégats et de leur assemblage.

L'étude aborde finalement l'influence des paramètres opératoires de la calcination sur les propriétés des microsphères, notamment leur densité et leur force à rupture, puis analyse l'impact du mode de préparation sur les étapes ultérieures de pastillage et frittage.

CM-11-300

Détection de molécules à de faibles concentrations par des nanocomposites poreux : couplage de l'étude thermodynamique et de l'effet SERS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-300

V. Hornebecq ¹, C. Pardanaud ², D. Fernand ¹, T. Phan ³, A. Merlen ⁴, D. Bergé-Lefranc ⁵.

¹LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ²LABORATOIRE PIIM, UMR 7345, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ³ICR, UMR 7273, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ⁴IM2NP, UMR 7334, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), ⁵IMBE, UMR 6263, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).

Dans les domaines médical et pharmaceutique, la mise au point d'une méthode de détection de molécules à de très faibles concentrations qui soit simple et rapide est un enjeu majeur puisque les méthodes utilisées actuellement se révèlent être relativement complexes et chronophages. Une des techniques envisagées à cet effet est la détection par diffusion Raman exaltée de surface (SERS) dont les facteurs d'exaltation reportés devraient permettre de repousser les limites de détection. L'effet SERS est mis en évidence lorsque la molécule sondée est en contact avec des surfaces nanostructurées contenant des métaux nobles (principalement Au et Ag). De nombreuses études expérimentales sur l'effet SERS utilisent une nanostructuration des métaux qui est principalement obtenue par leur dépôt chimique ou physique sur des lames de verre ou des supports de silicium. Les recherches utilisant un matériau de départ poreux dans lequel sont insérées des nanoparticules métalliques sont beaucoup moins nombreuses. Dans ce contexte, des nanocomposites poreux composés d'une matrice de silice mésoporeuse dans laquelle sont insérées des nanoparticules de métaux nobles (Ag et Au@SiO₂) sont

étudiés comme substrats SERS pour la détection de molécules à de faibles concentrations. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de combiner deux propriétés : la surconcentration dans le solide de la molécule à détecter liée à sa grande aire spécifique et la nanostructuration du métal noble générant l'effet SERS. Ainsi, des matrices de silices poreuses ont été synthétisées par voie sol-gel puis des nanoparticules d'Ag et d'Au ont été incorporées par imprégnation d'un sel suivi de sa réduction en phase gazeuse. L'adsorption de la molécule sonde a été étudiée d'un point de vue thermodynamique en construisant les isothermes d'adsorption et en calculant les enthalpies associées. Puis, sa réponse Raman a été déterminée en des points précis des isothermes. Ce couplage de l'étude de la réponse Raman et de l'étude thermodynamique de l'adsorption a conduit à une meilleure compréhension de l'origine de l'effet SERS. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres sur la réponse Raman de la molécule sonde et sur ses propriétés d'adsorption : la taille des particules, la nature chimique de la molécule sonde et celle du métal, la corrélation entre longueur d'onde d'excitation du laser, position de la bande plasmon des particules et propriétés optiques de la molécule sonde.

CM-11-319

Caractérisation in situ de la sorption d'ions : application de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) sur des oxydes métalliques et des hydroxydes doubles lamellaires.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-319

A. Davantès, G. Lefèvre.

IRCP, CNRS-Chimie ParisTech - Paris (France).

La réactivité des surfaces des matériaux inorganiques est à la base de nombreuses applications et notamment dans le contrôle et la prévision de la migration de polluants dans l'environnement. Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption (échange d'ion, complexe de surface ...) et la spéciation des espèces chimiques sorbées et en solution.

Notre étude porte sur l'identification des mécanismes de sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur différents matériaux inorganiques comme des oxydes de fer et des hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques). Pour étudier la sorption des ions, la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) est l'une des rares méthodes à permettre l'analyse in situ et l'observation des phénomènes de sorption en temps réel directement sur les surfaces (1). Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la spéciation de surface et de connaître la géométrie des espèces adsorbées (monodentate, bidentate, sphère externe ...). La possibilité de changer directement les conditions expérimentales permet d'observer leur impact sur le system. L'influence du pH, de la concentration et de la force ionique a ainsi été mise en évidence. Nous avons ainsi pu déterminer la différence de réactivité entre les différents matériaux durant la sorption. Un échange d'ion (sphère externe) impliquant les anions polyoxométallate a lieu avec les hydroxydes doubles lamellaires (2) tandis que des complexes de

sphère interne ont été observés sur les oxydes de fer, avec des géométrie différentes selon la structure de surface du solide.

- (1) Lefèvre, G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 107, 109–123.
- (2) Davantès, A.; Lefèvre, G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12922–12929.

CM-11-321

Polymères à empreintes moléculaires ou ioniques: des matériaux poreux aux propriétés de reconnaissance sélective

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-321

C. Branger ¹, H. Brisset ¹, I. Beurroies ², R. Denoyel ², A. Margailan ¹.

¹Université de Toulon - La Garde (France), ²Aix-Marseille Université - Marseille (France).

Les résines polymères poreuses fonctionnalisées ont été largement développées en raison de leur fort potentiel dans des domaines variés tels que la chromatographie, l'extraction en phase solide ou la catalyse hétérogène supportée. L'introduction d'un effet dit d'empreinte à ces matériaux poreux permet de gagner en sélectivité.

Les polymères à empreintes sont préparés par copolymérisation d'un monomère fonctionnel avec un agent réticulant en présence d'une espèce cible (molécule, ion)^{1,2}. La porosité est généralement contrôlée par l'adjonction d'un solvant dit porogène. L'extraction de la cible génère dans la matrice polymère des sites de reconnaissance présentant une forte affinité pour l'espèce cible. De tels matériaux miment les systèmes de reconnaissance biologique et leurs récepteurs spécifiques.

Nous présentons dans ce travail deux types de polymères à empreintes : des polymères à empreintes ioniques du nickel(II) (IIPs) et des polymères à empreintes moléculaires du benzo(a)pyrène (MIPs).

Les IIPs ont été préparés soit par polymérisation en suspension inverse soit par polymérisation par précipitation. La première voie permet d'éviter l'utilisation d'une phase continue aqueuse pour laquelle les ions Ni(II) auraient une telle affinité qu'ils ne participeraient pas à la formation du réseau polymère³. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée : mode de préparation du complexe nickel-monomère fonctionnel, quantité de monomère fonctionnel introduit et nature du solvant porogène. L'étude des propriétés de reconnaissance du nickel par les IIPs ainsi synthétisés a permis d'établir des corrélations entre structure poreuse et efficacité.

Les MIPs ont été conçus de façon à être intégrés en tant que phase de reconnaissance active dans des capteurs électrochimiques. L'originalité du travail repose sur l'incorporation d'une sonde redox (le ferrocène) en tant que monomère fonctionnel dans la matrice polymère. La présence de la cible capturée par le MIP a pour conséquence de modifier la réponse électrochimique de la sonde et de permettre ainsi sa quantification⁴.

(1) Haupt, K.; Mosbach, K. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2495–2504.

(2) Branger, C.; Meouche, W.; Margaillan, A. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 859–875.

(3) Meouche, W.; Branger, C.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Margaillan, A. *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 928–932.

(4) Branger, C.; Brisset, H.; Udomsap, D. *Int. Pat.* 2013, PCT/IB2013/061196.

CM-11-325

Membranes polymères catalytiques: Influence de la structure du matériau sur l'incorporation de nanoparticules métalliques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-325

J.F. Lahitte, J.C. Remigy, Y. Gu, C. Emin.

Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse (France).

Les membranes polymères, utilisées traditionnellement en séparation (dialyse, traitement de l'eau) peuvent servir de support à des réactions catalytiques. En concevant des membranes catalytiques utilisées en filtration et en mettant en œuvre une réaction rapide, il est possible d'obtenir une conversion élevée. La réaction et la purification du milieu est ainsi assurée. Nous avons montré que le confinement et l'immobilisation de nanoparticules métalliques (taille de l'ordre de 3-4 nm) dans un gel chimique de polymère greffé à la surface de la membrane permet d'accroître les cinétiques d'un facteur 30000, par rapport à un réacteur agité, avec des taux de conversion proches de 100 % pour des temps de séjours de l'ordre de 1 à 10 s. Nous avons développé une stratégie de fonctionnalisation de membranes polymères afin de permettre la synthèse et le maintien des NPM sur ce support. Cette fonctionnalisation est réalisée par polymérisation radicalaire photo-amorcée. Ce procédé nous a permis d'élaborer des membranes (fibres creuses ou membranes planes) possédant des propriétés diverses (perméabilité, porosité, capacité d'échange,...) selon le monomère, le réticulant et l'énergie d'irradiation employés. La fonctionnalisation a été réalisée avec succès pour des monomères chargés négativement ou positivement. Nous avons alors pu incorporer ou synthétiser in situ (réduction de sels par voies humide ou gazeuse) des NPM-(Pd, Au) de faible diamètre (4 nm), dispersées de manière homogène, sans agrégation et maintenues dans la membrane lors du procédé de filtration (figure 1). Il apparaît que la structure même du gel, allant du polymère ramifié jusqu'au réseau réticulé influence la quantité de nanoparticules incorporée et l'activité catalytique.

Figure 1. Nanoparticules de Pd incorporées dans une couche de poly(acide acrylique) greffée à la surface d'une fibre creuse en Polyethersulfone

AF-11-335

Synthèse de Matériaux Composites ZSM-5/MCM-41, application dans la réaction de benzylation de l'anisole

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-335

B. Boukoussa, R. Hamacha, A. Bengueddach.

Laboratoire de chimie des matériaux, BP 1524 Oran El-Mnaouer - Oran
(Algérie).

Depuis leur découverte en 1992 par les chercheurs de la compagnie Mobil Oil, les matériaux mésoporeux n'ont pas cessé de susciter l'intérêt et la curiosité des chercheurs. Ainsi des centaines de publications par année ont concerné la synthèse, la fonctionnalisation et l'application en catalyse et en adsorption de ces solides. Le potentiel d'utilisation des matériaux mésoporeux qui contiennent l'aluminium comme catalyseurs acides est très important cependant le caractère amorphe des parois réduit leur utilisation extensive. Pour palier à cet inconvénient, une méthode récente se base sur la zéolitisation des parois des corps mésoporeux [1-3] c'est-à-dire la cristallisation des parois de matériaux mésoporeux. De récents travaux effectués au laboratoire, mais aussi des exemples tirés de la littérature, ont montré que les zéolithes et les matériaux composites présentent une activité intéressante dans la catalyse hétérogène. Toutes ces qualités, résistance mécanique, résistance thermique et à l'oxydation, neutralité chimique, peuvent être couplées de manière synergique avec les avantages que peuvent apporter les zéolithes et les matériaux composites dans les processus industriels.

Notre travail s'intègre dans ce cadre-là. Ainsi nos objectifs se divisent en deux grandes parties bien distinctes qui sont : Premièrement la synthèse des matériaux composites ZSM-5/MCM-41 par la dissolution de la zéolithe ZSM-5, les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et transmission (MEB & MET), l'infrarouge FTIR et porosimétrie par adsorption d'azote (BET), la deuxièmement partie consiste sur l'évaluation catalytique de ces matériaux dans la réaction d'acylation de l'anisole.

Mot clés : MCM-41, composite materials, micro/mesoporous materials, acylation of anisole.

[1] P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1001–1005

[2] Y, Xia, R, Mokaya, *J. Mater. Chem.* , 2004, 14, 863-870

[3] Y, Xia, R, Mokaya, *J. Mater. Chem.* , 2004, 14 ,3427-3435.

CM-11-336

Contribution des systèmes à base de tensioactifs fluorés à une meilleure compréhension du mécanisme de formation des matériaux mésoporeux organisés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-336

M.J. Stébé ¹, J.L. Blin ¹, N. Canilho ¹, A. May-Masnou ², M. Impéror-Clerc ³, J. Schmitt ³.

¹CNRS/Université de Lorraine - Nancy (France), ²Université Barcelona - Barcelone (Espagne), ³Université Paris Sud/CNRS - Orsay (France).

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation des mésophases hybrides silicatés, des expériences in situ résolues en temps ont été réalisées par RX aux petits angles avec des systèmes à base de composés fluorés qui par nature fournissent un contraste marqué. Tout d'abord, deux tensioactifs fluorés qui forment des micelles dans l'eau ont été investis et les différentes étapes de la synthèse de la mésophase hybride ont été suivies. Dans les 2 cas une mésophase hybride hexagonale apparaît et comme attendu, en relation avec la cinétique d'hydrolyse et de condensation de la silice, le temps au bout duquel la précipitation est obtenue dépend du pH. Tandis que les pics de Bragg apparaissent au bout d'une dizaine de min à pH2, il faut attendre plus d'une heure à pH7. L'exploitation de l'ensemble des données montrent qu'à partir des micelles sphériques de $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, les murs de la mésophase 2D-hexagonale hybride sont plus épais qu'à partir des micelles de type "worm like" de $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$. En conséquence, des matériaux mésoporeux très bien organisés sont obtenus lorsque la charpente est solide et au contraire, le matériau mésoporeux n'est pas structuré si l'épaisseur des murs de silice de la mésophase est réduite. Ensuite, la formation de matériaux à 2 tailles de pores, synthétisés à partir de solutions micellaires mixtes à base du copolymère à blocs (P123) et du $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, a été examinée. Les résultats attestent que la bimodalité est atteinte à condition que la silice soit mise en présence

de 2 types de micelles et pour cela la solution mixte doit être riche en micelles fluorées. On peut ajouter que les 2 réseaux de mésophase hybride apparaissent simultanément quelles que soient les conditions de synthèse.

CM-11-344

Profil de concentration de l'additif PVP dans une membrane fibre creuse d'Ultrafiltration en PVdF analysée par spectroscopie RAMAN

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-344

E. Dufour, S. Gassara, A. Deratani.

Institut Européen des Membranes - Montpellier (France).

La poly(vinylpyrrolidone) (PVP) est un additif classiquement utilisé pour conférer un caractère hydrophile aux membranes commerciales fibres creuses d'Ultrafiltration à base de polyvinylidene fluoride (PVdF)¹. L'hydrophilie de surface des membranes est considérée comme essentielle pour ses performances en termes de perméabilité (traitement d'eau) et de colmatage par les biomolécules présentes dans les eaux naturelles ou les molécules hydrophobes dans les effluents. La détermination de la présence et la répartition de la PVP au sein de la fibre depuis son élaboration par procédé d'inversion de phase induite par immersion dans un bain de coagulation (LIPS) et au cours du vieillissement sous l'influence des lavages chimiques successifs, est donc une question cruciale pour évaluer l'efficacité du procédé de préparation des membranes et la durée du traitement hydrophile dans le temps. Une étude récente² a montré par des mesures d'ATR-FTIR qu'un profil de l'additif PVP pouvait être obtenu par abrasions successives sur l'épaisseur d'une membrane sèche en poly(éther sulfone) (PES), neuve et vieillie.

Le fait de sécher une membrane peut conduire à un effondrement de la structure poreuse et perturber le profil de concentration de l'additif au sein de la fibre. Notre approche a consisté à étudier la répartition de la PVP in-situ à partir de fibres humides en utilisant la **spectroscopie confocale RAMAN**. Cette technique est peu sensible à la présence d'eau et le volume d'analyse est de quelques μm^3 . La procédure mise au point nous a permis de déterminer le profil de concentration de la PVP avec une grande précision sur toute l'épaisseur de fibres creuses PVdF commerciales neuves dans l'eau. Plusieurs types de répartition de la PVP peuvent être observés suivant les conditions expérimentales appliquées lors de la fabrication.

Références:

1. C. Xu, W. Huang, X. Lu, D. Yan, S. Chen, H. Huang, *Radiat. Phys. Chem.* **81** **2012**, 1763-1769.
2. B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Thérias, J-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, *J. Membr. Sci.* **447** **2013**, 287-296.

CM-11-348

Removal of antibiotic from aqueous solutions by date pits activated carbons

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-348

M. Belhachemi ¹, F. Addoun ².

¹Université de Béchar - Béchar (Algérie), ²Université de Bab Ezzouar - Alger (Algérie).

~~The objective of this study is to test the effectiveness of activated carbons prepared from date pits to remove the amoxicillin antibiotic from waters, determining the role of chemical and textural properties and the influence of different operational variables on the adsorption process.

Activated carbons were prepared from date pits by physical activation using CO₂. The samples are referred as AC1 and AC2 which correspond to burn off of 36 and 50% respectively. The textural characterization of the prepared activated carbons was obtained by N₂ and CO₂ adsorption at -196°C and 0°C, respectively. Kinetics and isotherms experiments were carried out in order to determine the equilibrium time and adsorption capacity of the activated carbons.

In the adsorption of amoxicillin onto activated carbons, the physisorption and chemisorption play important role. Physisorption occurs due to the small size of amoxicillin molecules which favors its penetration onto the highly developed microporosity structure of the activated carbon. The results show that the texture surface properties is the major determinant of adsorption capacity. The adsorption of amoxicillin on activated carbons is monolayer coverage at constant temperature and this uptake is favored at low pH solution values.

Finally, date pits activated carbons show high adsorption capacity of 534 mg/g for sample AC2, calculated from the Langmuir isotherm model.

CM-11-350

Stockage de l'énergie mécanique par des matériaux hybrides poreux de types "Metal Organic Frameworks"

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-350

Z. Boudene ¹, P.G. Yot ¹, G. Maurin ¹, L. Vanduyfhuys ², T. Verstraelen ², V. Van Speybroeck ², Q. Ma ³, Q. Yang ³, C. Zhong ³, P. Fabry ⁴, T. Devic ⁴, C. Serre ⁴.

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²Ghent University - Ghent (Belgique), ³Beijing University of Chemical Technology - Beijing (Chine), ⁴Institut Lavoisier - Versailles (France).

Les matériaux hybrides poreux de types MOF (Metal Organic Frameworks) de la famille MIL-53(M) (avec M=Al, Cr, Ga...) et MIL-47(V) (MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier) peuvent être considérés comme des solides potentiellement très prometteurs pour le stockage de l'énergie mécanique surpassant les systèmes envisagés jusqu'à présent à base de silices mésoporeuses [1]. En effet La présence d'une transition structurale dans ces solides entre une forme dite ouverte « Large pore form (LP) » et une forme plus fermée « Close pore form (CP) » qui met en jeu des variations de volume de l'ordre de 35% est induite par une pression externe appliquée modérée [2, 3] et permet d'atteindre des énergies de l'ordre de 30 J.g⁻¹. Les travaux effectués sur ces solides ont montré que la nature (i) du centre métallique MIL-53(M) / MIL-47(V), (ii) de la fonction greffée sur la partie organique MIL-53(M)_X / MIL-47(V)_X, avec X =-CF₃, -Br, -CH₃.) et (iii) de la molécule confinée polaire/apolaire dans leurs pores, permet de moduler la transition structurale et l'énergie associée à la transition de phases lors d'un cycle de compression décompression. En outre ces solides présentent selon les cas des transitions (i) réversibles avec la présence d'un cycle d'hystérèse ou (ii) irréversibles. Cette observation suggère que deux types d'applications potentielles sont envisageables pour l'utilisation de ces matériaux comme nano-ressorts et nano-amortisseurs.

Le comportement de ces matériaux est étudié par des techniques expérimentales telles que la porosimétrie au mercure, la diffraction des rayons X sur poudre ou encore la diffusion Raman. Ces techniques sont couplées à des simulations de Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NsT basées sur des champs de force ab-initio paramétrés pour comprendre les phénomènes observés et cibler les matériaux les plus prometteurs pour les applications envisagées.

[1] V. Eroshenko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001) **123** 8129.

[2] P. Yot *et al.*, *Chem. Sci.*, (2012) **3** 1100.

[3] A. Ghoufi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2012) **16** 13289.

AF-11-353

Contribution à la décoloration des eaux par des argiles naturelles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-353

M. Belhachemi.

Université de Béchar - Béchar (Algérie).

~~Ce travail a étudié l'utilisation potentielle des argiles comme adsorbants pour l'élimination des colorants dans les eaux usées. L'adsorption de vert de malachite sur l'argile de la région de Béchar (sud de l'Algérie) a été étudiée en batch et sur colonne. Les effets de la concentration du colorant, du pH et de la température ont été expérimentalement étudiés pour évaluer la capacité d'adsorption, la cinétique et les équilibres d'adsorption. Les résultats expérimentaux ont montré que le maximum d'adsorption a eu lieu à un pH basique et à une concentration élevée du colorant. Le processus d'absorption du colorant obéit à la cinétique du deuxième ordre. Les études thermodynamiques ont montré que l'adsorption du vert de malachite sur l'argile étudiée est exothermique et spontanée. La capacité d'adsorption maximale du VM calculée à partir du modèle de l'isotherme de Sips est 866mg/g. Enfin, les résultats indiquent que cette argile locale pourrait être utilisée comme un alternatif matériau à faible coût pour l'élimination de colorant cationique des eaux usées industrielles.

CM-11-356

Matériaux hybrides bioorganiques-inorganiques mesostructurés. Une approche bottom-up

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-356

A. Mehdi ¹, S. Jebors ¹, G. Subra ², J. Martinez ².

¹ICGM, CMOS, UM2 - Montpellier (France), ²IBMM, UM1 - Montpellier (France).

Depuis la découverte de matériaux mesoporeux siliciques,[i] leur fonctionnalisation n'a pas cessé d'attirer l'attention de nombreux scientifiques.[ii] Cependant, l'introduction de groupements fonctionnels à base d'acides aminés reste très limitée.[iii] En effet, l'élaboration de tels matériaux nécessite une modification de la matrice avant l'introduction du groupement peptidique.[iv] Cette méthode fait appel à des traitements de surface, de chimie chimiosélective ou des techniques de ligature qui sont souvent assez laborieuses à mettre en œuvre.

Dans ce contexte, nous avons conçu une nouvelle famille de matériaux hybrides bio-organiques-inorganiques reposant sur l'utilisation des briques de construction «hybrides» à base de peptides silylés.[v] Cette approche bottom-up permet l'introduction de tout type de peptide dans le matériau, en lui apportant différentes propriétés biologiques, structurales ou physico-chimiques. Ces briques hybrides peuvent être introduites dans des matrices siliciques mesoporeuses, soit par greffage[vi] soit synthèse directe.[vii]

Dans cette présentation, plusieurs exemples de matériaux bio-fonctionnels dotés des propriétés (catalyse, antibactérien, imagerie...) seront exposés.

[i] Kresge et al, Nature, 1992, 359, 710.

[ii] Mehdi et al, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 563.

[iii] Lunn et al, Chem. Commun., 2010, 2926.

[iv] Porta et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9982

[v] Martinez et al, 2013, WO 2013190148 A1 20131227.

[vi] Jebors et al, *J. Mater. Chem. B*, 2013, 23, 2921.

[vii] Jebors et al., *J. Mater. Chem. B*, 2013, 23, 6510.

CM-11-367

Mousses particulières

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-367

B. Haffner, Y. Khidas, O. Pitois.

NAVIER - Champs-Sur-Marne (France).

Nous nous intéressons aux systèmes issus du moussage de suspensions granulaires qui constituent un modèle des matériaux de construction moussés. Pour cette classe de matériaux, l'enjeu est d'accroître autant que possible la proportion d'air incorporé, de manière à leur conférer de véritables propriétés d'isolation thermique. D'apparence simple, cette démarche se heurte actuellement à plusieurs défis scientifiques majeurs liés à la stabilité mécanique du système avant et après sa solidification.

Concernant l'état non-solidifié, nous présentons les résultats d'une étude expérimentale des phénomènes de ségrégation dans un système modèle, réalisé selon une méthode de génération permettant de contrôler la taille des bulles, celle des particules, la fraction d'air et la fraction volumique des particules dans la suspension interstitielle. Le résultat principal est l'identification du paramètre de contrôle ($\frac{d_p}{d_b}$) de la cinétique de ségrégation. $\frac{d_p}{d_b}$ est formé à partir de la taille des particules et celle qui définit les zones de constriction dans le réseau interstitiel.

Ainsi, pour une fraction en particule fixée, l'augmentation de $\frac{d_p}{d_b}$ fait apparaître successivement quatre régimes. (i) $\frac{d_p}{d_b} < 1$: l'écoulement de la suspension interstitielle est bien décrit en termes de viscosité effective μ_{eff} . Nous mettons en

évidence et nous modélisons la dépendance de μ_{eff} avec $\frac{d_p}{d_b}$ sur toute la gamme de fraction particulaire, jusqu'au jamming de la suspension (et le blocage de la ségrégation) survenant à des fractions critiques étonnamment faibles. (ii)

$1 \leq \frac{d_p}{d_b} \leq 1,5$: les particules sont progressivement capturées par les constriction du réseau ce qui engendre une chute de la vitesse de ségrégation. (iii)

$1,5 \leq \frac{d_p}{d_b} \leq 2$: toutes les particules sont piégées dans le réseau et ralentissent

efficacement l'écoulement du liquide interstitiel. Hormis pour les fractions particulaires élevées (jamming), ce régime correspond à la configuration optimale pour réduire la vitesse de ségrégation. (iv) $\frac{d}{\lambda} > 2$: la vitesse de ségrégation

augmente avec $\frac{d}{\lambda}$ vers une valeur asymptotique bien déterminée. Ce dernier régime correspond à une transition d'échelle de taille entre les particules et les éléments structurants du réseau interstitiel.

Concernant l'état solidifié, nous avons mesuré l'évolution du module élastique de mousses solides dont la phase interstitielle est un polymère mou chargé de sphères dures. Nous observons le régime (iv) identifié pour la ségrégation et révélons l'importance du paramètre $\frac{d}{\lambda}$ pour ces systèmes.

CM-11-369

Etude de la préparation de microsphères mésoporeuses de TiO₂ en milieu CO₂ supercritique pour le traitement des effluents liquides contaminés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-369

A. Hertz ¹, M. Duchateau ¹, Y. Barré ¹, A. Grandjean ¹, A. Julbe ².

¹CEA, DEN, Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Ceze, France, ²Institut Européen des Membranes, UMR 5635 CNRS-UM2-ENSCM, Université Montpellier 2, CC047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

L'industrie nucléaire publique et militaire génère une quantité importante d'effluents liquides radioactifs qu'il faut traiter avant leur rejet dans l'environnement. Les composés inorganiques sont de bons candidats pour la décontamination d'une grande variété d'effluents aqueux radioactifs par des mécanismes de sorption. En raison de ses propriétés de surfaces intéressantes, le dioxyde de titane (TiO₂) est un sorbant efficace pour une grande variété d'ions radioactifs comme le thorium, le sélénium, le strontium et le cobalt. Une diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique permet d'augmenter la surface spécifique du TiO₂ et donc sa capacité de sorption, à masse équivalente. Une texture de poudre mésoporeuse est également bénéfique pour ces applications en décontamination car l'accès aux sites de sorption et le contact entre la phase liquide et le sorbant sont améliorés.

La mise en œuvre de nouvelles méthodes permettant la synthèse de matériaux, mésoporeux et nanostructurés, est par conséquent l'un des points clefs dans le développement des procédés de décontamination par sorption. Le CO₂ supercritique (SC) a montré plusieurs avantages pour la synthèse de divers matériaux nanostructurés inorganiques (nanopoudres, dépôts de films minces...). Une méthode de synthèse a donc été récemment mise au point pour la préparation de microsphère

mésoporeuse de TiO₂ en milieu CO₂ SC. Cette technique est basée sur la décomposition thermique de l'isopropoxyde de titane dans un mélange de CO₂ SC et d'isopropanol à 30 MPa, dans des conditions acides. Les propriétés texturales et surfaciques des matériaux peuvent être contrôlées en faisant varier la température de synthèse. Les particules formées sont sphériques, et sont constituées de cristallites agrégées dont la taille est comprise entre 4 et 18 nm. Les poudres sont mésoporeuses, avec des surfaces spécifiques élevées comprises entre 90 et 280 m²/g en fonction de la température d'élaboration. Des essais d'extraction de strontium ont montré que les microsphères de TiO₂ ainsi préparées sont efficaces pour la sorption du Sr²⁺ à pH basique, milieu dans lequel la décontamination sur support solide est contraignante. Les propriétés chimiques et physiques de ces microsphères influencent fortement leurs performances de sorption : la capacité de sorption maximale a été obtenue pour la poudre préparée à la plus faible température (ex : 66mg de Sr / g de sorbant).

CM-11-373

Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques dans le visible d'un matériau nanocomposite Ag₂CO₃/Palygorskite

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-373

O. Lakbita ¹, F. Maury ¹, B. Rhouta ², M. Amjoud ², F. Senocq ¹.

¹CIRIMAT-INP - Toulouse (France), ²Université de Marrakech - Marrakech (Maroc).

Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques dans le visible d'un matériau nanocomposite Ag₂CO₃/Palygorskite

LAKBITA O.^{1,2}, RHOUTA B.¹, MAURY F.², AMJLOUD M ¹, SENOCQ F.²

1: Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), Faculté des Sciences et Techniques Guéliz,

Université Cadi Ayyad, BP 549, Marrakech, Maroc.

2: CIRIMAT, CNRS-UPS-INP, ENSIACET, 4, Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 04, France.

omar.lakbita@ensiacet.fr

Un nouveau matériau photocatalyseur hautement actif dans le visible à base d'un composé semi-conducteur: Ag₂CO₃ immobilisé sur des fibres du minéral argileux: la palygorskite (Pal) a été préparé en une seule étape par une réaction de précipitation

entre Na_2CO_3 et AgNO_3 . La palygorskite, utilisée dans cette étude, a été isolée après purification d'une argile naturelle échantillonnée dans la région du Haut Atlas au sud de la ville de Marrakech.

Les nanocomposites Ag_2CO_3 -Pal obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) couplées à l'analyse EDX.

Les activités photocatalytiques des différents échantillons préparés ont été évaluées vis-à-vis de l'élimination d'un colorant anionique modèle: l'orange G (OG), utilisé dans l'industrie textile, sous la lumière visible en utilisant une lampe 52 W avec un filtre UV (>420 nm).

Les analyses DRX ont montré que l'utilisation de palygorskite comme support, favorise la formation concomitante de proportions équivalentes des phases cristallines hexagonale et monoclinique d' Ag_2CO_3 . En revanche, le composé Ag_2CO_3 , synthétisé seul en absence d'ajout de la palygorskite, cristallise exclusivement sous forme de phase monoclinique. Cette phase est connue être la plus stable dans les conditions de synthèse douce utilisée.

Le matériau développé Ag_2CO_3 /Pal manifeste une activité photocatalytique nettement plus élevée que celle de Ag_2CO_3 . Cette performance peut être imputable à la grande surface spécifique de la palygorskite, au faible gap d'énergie de Ag_2CO_3 , à la taille et la distribution uniforme des nanoparticules d' Ag_2CO_3 sur les fibres de la palygorskite.

CM-11-383

Nouveaux contacteurs photocatalytiques par dépôt PECVD de couches minces de TiO₂ à la surface de supports macroporeux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-383

Z. Ming, V. Autes, J. Zhao, F. Li, S. Roualdes, A. Ayrat.

IEM, UM2 - Montpellier (France).

L'utilisation de la photocatalyse comme technique avancée d'oxydation pour le traitement des eaux usées suscite un intérêt croissant. Dans la plupart des études de faisabilité, les réacteurs photocatalytiques sont basés sur des boucles de circulation dans lesquelles des particules photocatalytiques, généralement en dioxyde de titane, sont mises en suspension avec la solution à traiter. Ceci pose différents problèmes comme la nécessité de séparation entre la solution et les particules à l'issue du traitement, l'attrition progressive des particules ou encore l'abrasion progressive des surfaces en contact avec la suspension. Une autre approche consiste à utiliser des supports poreux comme contacteurs photocatalytiques et, pour certaines configurations de réacteur, à permettre un couplage direct sur le support poreux photoactif des opérations de photocatalyse et de filtration membranaire.

Dans cette étude, nous avons étudié la fonctionnalisation de surface de supports plans céramiques macroporeux par dépôt d'une couche de TiO₂ par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) à la surface des grains, sur l'une des deux faces du support. La PECVD permet en effet d'obtenir, à basse température, des couches nanostructurées très fines et très adhérentes sur tout type de support. A partir de précurseur tétraisopropoxyde de titane, des films nanostructurés de TiO₂ sous sa forme anatase ont ainsi été obtenus par dépôt à 150 °C, suivi d'un post-traitement thermique de cristallisation à 300 °C.

La communication proposée permettra de détailler la démarche suivie pour l'optimisation des conditions de dépôt et de discuter les résultats des caractérisations structurales et microstructurales des couches de TiO₂. Les performances très

prometteuses observées lors de tests fonctionnels réalisés avec un réacteur photocatalytique à membrane utilisant ce nouveau type de contacteur seront également présentées.

CM-11-401

Préparation de nouvelles membranes nano-composites à base de céramique et d'alkoxysilanes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-401

M. Drobek ¹, A. Ayrat ¹, C. Loubat ², C. Charmette ¹, J. Motuzas ¹, E. Louradour ³, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Specific Polymers - Clapiers (France), ³Céramiques Techniques et Industrielles - Salindres (France).

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés à l'amélioration des performances des membranes céramiques pour la séparation de gaz (flux et sélectivité). L'un des axes privilégiés concerne le développement de membranes nano-composites intégrant des espèces organiques ou hybrides au sein des matrices céramiques peu sélectives. Pour chacune des options considérées, la robustesse du protocole de synthèse, l'optimisation du design, de la formulation et de la microstructure des membranes sur des supports industriels sont des verrous à considérer en parallèle des aspects purement économiques pour le développement de ces membranes à grande échelle.

Ce travail décrit un nouveau concept de préparation de membranes composites de séparation de gaz, basé sur la polycondensation contrôlée d'alkoxysilanes fonctionnels au sein des pores d'une matrice mésoporeuse en céramique [1]. Cette approche novatrice vise la fabrication de membranes nanocomposites ultrafines, permettant un bon compromis entre perméabilité, sélectivité et résistance thermomécanique. En comparaison avec une simple infiltration des oligomères, le protocole de synthèse développé permet de contrôler la zone de formation du matériau membranaire par ajustement de la taille de chaînes d'alkoxysilanes fonctionnels en fonction de la taille des pores. La polycondensation in-situ des alkoxysilanes permet de les bloquer à l'intérieur des pores de la couche mésoporeuse, en évitant la formation d'une couche épaisse et continue en surface. La perméabilité de ces membranes composites peut être modulée par l'épaisseur de

la couche mésoporeuse en céramique, la taille de ses pores et la longueur des chaînes d'alkoxysilanes spécifiquement fonctionnalisées.

Les membranes composites préparées possèdent une bonne stabilité thermomécanique et présentent une perméance au CO₂ d'environ 10⁻⁸ mol/(m².s.Pa) à 25°C et 4 bars de pression transmembranaire. Le transport thermiquement activé mesuré pour l'hélium à 150°C permet d'atteindre des sélectivités He/CO₂ élevées tant pour gaz purs que pour les mélanges.

Références :

1. M. Drobek, A. Ayrat; A. Julbe, C. Charmette, J. Motuzas, C. Loubat, E. Louradour, N. Del Bianco, Composite membranes, the preparation method and uses thereof, PCT Int. Appl. (2014), WO 2014016524 A1 20140130.

AF-11-409

Evaluation d'un nouveau procédé de dépôt de membranes composites polymères/zéolithes par compression en milieu CO₂ supercritique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-409

M. Drobek ¹, J. Motuzas ¹, V. Durand ², M. Duchateau ², C. Charmette ¹, A. Hertz ², C. Loubat ³, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²CEA, DEN, Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France), ³Specific Polymers - Clapiers (France).

Pour améliorer les performances des membranes zéolithes MFI pour la séparation de gaz, de nombreuses stratégies de modification post-synthèse ont été considérées dans la littérature pour notamment i) diminuer la taille des canaux intracristaux et/ou ii) limiter le nombre et la taille des défauts intercristaux. Dans ce travail, les membranes zéolithes MFI (silicalite-1, S-1) sont utilisées comme supports filtrants pour y déposer/compresser des couches ultraminces d'oligomères fonctionnels. L'originalité de cette stratégie repose sur la dissolution de petites quantités d'alkoxysilanes fluorés dans du CO₂ supercritique (scCO₂), qui sont ensuite transportés et déposés par filtration (sous pression élevée) à travers la membrane zéolithe MFI S-1. Pendant le dépôt, les oligomères sont comprimés sur la surface et/ou éventuellement forcés dans les défauts intercristaux de la couche zéolithe.

Les performances de ce nouveau type de membrane composite polymère/zéolithe ont été évaluées en perméation de gaz purs et pour la séparation de mélanges de gaz. Les meilleures performances ont été obtenues en utilisant des oligomères à courtes chaînes (~1,2 à 2 nm; ~300 à 600 g.mol⁻¹), qui forment préférentiellement un réseau compact interpénétré pendant le processus de dépôt à $\Delta P = 6$ MPa et 50°C. Des perméabilités élevées ont été obtenues à 25°C ($\alpha^* \text{ He/N}_2 = 85\text{-}135$ et $\alpha^* \text{ CO}_2/\text{N}_2 = 50\text{-}80$ avec une perméance de CO₂ dans la gamme de 1 à $2,7 \cdot 10^{-8}$ mol.m⁻¹

$^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$). Pour les mélanges, les facteurs de séparation atteignent des valeurs de 49 et 18 pour les couples H_2/N_2 et CO_2/N_2 respectivement.

Références:

1. M. Drobek, J. Motuzas, V. Durand, M. Duchateau, C. Charmette, A. Hertz, C. Loubat, A. Julbe, Evaluation of a new supercritical CO_2 -assisted deposition method for preparing gas selective polymer/zeolite composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 429 (2013) 428-435.

AF-11-412

Méthode de synthèse robuste de membranes zéolithes MFI et prédiction de leurs performance pour la séparation éthanol/eau par pervaporation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-412

M. Drobek ¹, J. Motuzas ¹, R.A. Terstra ², A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Hyflux CEPAration Technologies (Europe) - Helmond (Pays-bas).

Dans ce travail, un protocole robuste a été mis au point pour la synthèse à grande échelle de membranes zéolithes MFI (silicalite-1) sur des supports céramiques industriels. La méthode est basée sur la synthèse hydrothermale de nano-germes de zéolithe par chauffage micro-ondes, leur dépôt sur le support, suivi par la croissance secondaire assistée par chauffage classique. Les performances des membranes MFI ont été validées pour l'extraction d'éthanol dans l'eau par pervaporation.

Une variété de supports commerciaux tubulaires en céramique fournis par Pall-Exekia, Inocermic, CTI, Atech, ainsi que des modules multi-capillaires produits par Hyflux CEPAration Technologies, ont été testés afin de valider la robustesse du protocole de synthèse. Une attention particulière a également été portée à la diminution des coûts de synthèse (quantité de produits chimiques, nombre d'étapes de synthèse, recyclage) ainsi que des coûts du contrôle de qualité (méthodes simples de contrôle de l'homogénéité des membranes et de la reproductibilité de leurs performances).

La formation de membranes homogènes (observée par FESEM) a été confirmée sur tous les types de supports, y compris sur les tubulaires mono ou multi-canaux et sur les assemblages multi-capillaires (20 cm de long). Afin d'optimiser les synthèses et de les valider sur ces supports industriels, une méthode simple et rapide a dû être

développée pour prédire les performances des membranes pour l'extraction de l'éthanol dans l'eau. L'objectif était d'éviter, pendant cette étape de screening, la mise en œuvre de protocoles complexes et coûteux nécessitant une analyse de mélanges à l'échelle semi-industrielle. Dans ce cadre, une corrélation originale a été mise en évidence entre la sélectivité des membranes en perméance des gaz purs N_2 et SF_6 et le facteur de séparation éthanol/eau en pervaporation. Ainsi, les performances des membranes de silicalite-1 (S-1) pour la séparation de mélanges éthanol/eau s'avèrent être directement prévisibles à partir de valeurs de permsélectivités idéales $a^*(N_2/SF_6)$: par exemple un facteur de séparation éthanol/eau d'environ 60 (avec un flux d'éthanol de $\sim 1,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) est typiquement attendu pour une permsélectivité $a^*(N_2/SF_6)$ supérieure à 100. La courbe de corrélation empirique a ainsi permis d'optimiser à moindre coût les conditions de synthèse pour l'obtention de modules industriels intégrant des membranes organophiles performantes pour l'extraction d'éthanol.

CM-11-428

Consolidation de sable par une solution de silicate alcalin : étude des phénomènes de consolidation.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-428

L. Vidal ¹, E. Joussein ², J. Absi ³, J.L. Gelet ⁴, S. Rossignol ⁵.

¹SPCTS-GEMH - Limoges (France), ²GRESE - Limoges (France), ³GEMH - Limoges (France), ⁴MERSEN - Saint Bonnet-De-Mure (France), ⁵SPCTS - Limoges (France).

La problématique de ce travail est l'étude de la consolidation du sable par une solution de silicate alcalin et la compréhension des paramètres de prise du liant. Une des applications potentielles est en relation avec la protection électrique. En effet, l'industrie des fusibles est en constante amélioration afin de diminuer les coûts et l'impact environnemental. Dans ce contexte, l'agglomération de sable avec une solution de silicate alcalin représente une excellente alternative. La consolidation de sable aggloméré et des matériaux géopolymères implique la présence de réactions de polycondensation. Ces mécanismes sont difficiles à identifier et à contrôler parce qu'ils se produisent dans un système complexe et évolutif en présence de solutions de silicate alcalin, de sable ou de métakaolin. Le comportement de différentes solutions de silicate a été étudié à partir de la variation de la valeur de pH, la variation de la concentration en espèces siliceuses et l'addition de molybdate d'ammonium dans la solution afin de complexer les espèces siliceuses.

Ces expériences ont montré qu'une variation de la valeur du pH et un changement de la concentration en espèces siliceuses conduisent à différentes interactions entre la solution alcaline et le sable ou le métakaolin. De plus, l'addition de molybdate d'ammonium dans ces solutions entraîne le remplacement des liaisons Si-O-M (M = Al ou Si) par des liaisons Si-O-Mo ainsi que la formation d'oligomères.

AF-11-437

Eponges absorbantes pour la dépollution du pétrole et des huiles lourdes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-437

A. Stolz ¹, L. Reinert ², F. Balima ³, S. Le Floch ³, A. San-Miguel ³, L. Duclaux ².

¹Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS / Univ. Savoie, LCME - 69622 Villeurbanne Cedex / F-73000 Chambéry (France), ²Univ. Savoie, LCME - F-73000 Chambéry (France), ³Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS - 69622 Villeurbanne Cedex (France).

Le but de ce travail est de mettre au point un matériau éponge recouvert de nanotube de carbone (CNT), capable d'absorber de façon sélective des polluants (pétrole ou huiles lourdes mélangés à des solutions aqueuses), grâce à ses caractéristiques hydrophobes, réutilisable de façon continue, et permettant la récupération du polluant par compression-décompression, grâce à des propriétés d'élasticité.

Des CNT multi-parois bruts ou fonctionnalisés ont été fixés à une éponge cellulosique commerciale de manière mécanique par traitement sous ultrasons et/ou par greffage chimique. La fonctionnalisation des CNT a été réalisée par traitement acide (HNO₃ et/ou H₂SO₄, reflux, 2-5h)[i], ce qui a généré des groupes acides carboxyliques de surface. L'impact du traitement acide et des ultrasons sur la physico-chimie des CNT et des composites a été étudié par spectroscopie infra-rouge et Raman. Par traitement aux ultrasons (40 kHz) d'éponges plongées dans des suspensions aqueuses de CNT, un ancrage de ces derniers jusqu'au cœur de l'éponge a été observé. Les CNT fonctionnalisés ont pénétré de manière plus importante que les CNT bruts. Le greffage chimique a été réalisé par estérification entre l'éponge et des CNT, en présence de deux catalyseurs différents : l'acide sulfurique et l'acide para toluène sulfonique (APTS). L'utilisation d'APTS a permis

une fixation plus efficace que pour un traitement ultrasonore seul, ce qui n'a pas été le cas avec l'acide sulfurique. Le greffage d'une fonction imidazole sur les CNT pré-fonctionnalisés a permis d'améliorer leur pénétration au sein de l'éponge.

Dans un second axe de recherche, les éponges ont été rendues hydrophobes par dépôt de revêtements polymériques en polystyrène (PS) et poly-diméthylsiloxane (PDMS). Les polymérisations ont également été réalisées en présence de CNT, insérés dans le milieu réactionnel. Dans le cas du PS, une polymérisation en émulsion du styrène, par amorçage thermique a été réalisée directement sur la cellulose. Le revêtement en PDMS a été obtenu par des cycles d'immersion et de séchage de l'éponge dans des solutions de PDMS, puis réticulation à 120°C. Des éponges en PDMS pur ont également été réalisées à partir d'un structurant.

Les capacités d'absorption de pétrole par les différents matériaux élaborés ont été étudiées.

[i] C.-Y. Hong et al., Polymer, 47, 4300-4309, (2006)

CM-11-441

TRANSPORT PROPERTIES IN BIPOROUS MEDIA: SIMULATION BY A MULTIPLE UPSCALING APPROACH

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-441

H.B. Ly ¹, V. Monchiet ¹, D. Grande ².

¹Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelle, UMR 8208 CNRS-Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 5, Boulevard Descartes - 77454 Marne-La-Vallée Cedex 2 (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-Université Paris-Est Créteil, 2, rue Henri Dunant - 94320 Thiais (France).

Doubly porous materials offer new perspectives for the preparation of sustainable materials. The role of each porosity level is associated with different transfer processes. Macropores may allow macromolecules flow through the materials, while a nanoporous network may be dedicated to the passage of smaller molecules, thus acting as a second transport mechanism, or in the case that macropores are totally clogged. The determination of the permeability of porous media is important in several practical problems related to mechanics and civil engineering (biomechanics, filtration). The modeling of flow through doubly porous materials raises a number of questions such as the role of each porosity on the macroscopic permeability, also the optimization of microstructure to specific applications. The development of adapted numerical tools to simulate the fluid flow in multiporous materials then appears to be of key importance.

In this work, we develop a double upscaling approach to compute the permeability of doubly porous materials -designed in our laboratory¹- by employing numerical tools based on the Finite Element Method or more sophisticated approaches based on Fast Fourier Transform which have been recently proposed^{2,3}. Due to the presence of three distinct scales, i.e. nanopores, macropores, and macroscopic scale, the effective permeability is determined by a consecutive double homogenization procedure. At the lower scale (containing the nanopores), the fluid flow through the rigid nanoporous medium is analyzed in order to compute the nanoscopic permeability. The latter is obtained in the framework of periodic homogenization

based on the unit cell problem⁴. At the intermediate scale, we solve the problem of fluid flow through the macroporous medium including the nanopores. The associated unit cell problem consists in solving an interface problem between a fluid flow governed by Stokes equations and a flow governed by Darcy equations. This problem is solved by means of finite elements based on the mixed variational formulation⁵. At the higher scale, the effective permeability is computed and is investigated for different pore morphologies on each porosity level.

References

¹Droumaguet B.L. et al *Polymer* 2014, 55: 373-379

²Monchiet V. et al. *C. R. Mécanique* 2009 337-4: 192-197

³Nguyen T.K et al. *Eur. J. Mech. B/fluids* 2013 37:90-98

⁴Auriault J.L.and Sanchez-Palencia, E. *J. Mécanique*, 1977, 16:575-603

⁵Arbogast et al. *D.S Computational Geosciences*. 2007, 11: 207-218

CM-11-465

Rôle de l'humidité sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux céramiques poreux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-465

M. Zouaoui ¹, B. Nait-Ali ¹, N. Glandut ², D. S. Smith ¹, A. Alzina ¹.

¹GEMH - Limoges (France), ²SPCTS - Limoges (France).

Les matériaux céramiques poreux présentent un champ d'application très vaste (capteurs, isolants thermiques, piles à combustible...) et la maîtrise des propriétés électriques et thermiques est primordiale.

Cette étude est focalisée sur le rôle de la teneur en eau sur les propriétés électriques et thermiques. Une zircone stabilisée (à 8% en mole de Y₂O₃) a été choisie en tant que matériau modèle en raison de son caractère inerte vis à vis de l'eau et par ailleurs de nombreuses données sont disponibles dans la littérature.

Des échantillons, réalisés par pressage, crus et traités thermiquement à 1000°C, ont été étudiés. Ils présentent un taux de porosité de 60% et 30% et une surface spécifique de 170m².g⁻¹ et 12m².g⁻¹ respectivement. Les échantillons ont été séchés puis placés dans des enceintes où l'humidité relative est fixée entre 4% et 99%. Après stabilisation de la masse des échantillons la permittivité diélectrique a été mesurée par spectroscopie d'impédance, et la conductivité thermique effective par la méthode flash laser. Les résultats obtenus à température ambiante, montrent une augmentation de la conductivité thermique avec la teneur en eau qui peut-être expliquée par le remplacement d'un volume d'air par un volume d'eau ayant une conductivité thermique supérieure. La permittivité diélectrique augmente avec la teneur en eau. En effet, l'adsorption physique et chimique des molécules d'eau induit une augmentation de la conduction protonique à la surface de l'échantillon. En augmentant l'humidité relative et en traçant les diagrammes de Nyquist, nous remarquons une forte diminution de la résistance du matériau, une transition d'un comportement diélectrique à un comportement conducteur et une apparition d'impédance de Warburg à basses fréquences. Ces différentes transitions et modifications ont lieu à partir de 43% d'humidité relative pour le matériau cru et à

99% pour l'échantillon traité à 1000°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à des prédictions par des modèles analytiques impliquant des hypothèses géométriques. Cette modélisation permet de mieux comprendre la localisation et l'effet de l'eau dans ces matériaux.

AF-11-466

Ordre et désordre nanoscopiques dans les zéolithes étudiés par RMN ^{14}N

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-466

E. Dib, T. Mineva, P. Gaveau, B. Alonso.

ICGM - Montpellier.

La localisation des défauts et des hétéro-éléments dans les charpentes zéolithiques est un défi important et une étape clef pour la compréhension des mécanismes catalytiques. La RMN est une technique de choix pour atteindre un tel objectif par l'analyse des environnements locaux des noyaux actifs en RMN et présents dans la charpente, tel que le silicium 29 et l'aluminium 27. D'autres approches peuvent être expérimentées. Nous développons ainsi l'utilisation de la RMN de l'azote 14 (spin $I = 1$, 99.6 %) contenu dans les agents structurants de type tétraalkylammonium. Il s'agit là d'un noyau dont les paramètres d'interaction quadripolaire sont très sensibles aux variations locales de géométrie, de charge et de mobilité.[1,2,3]

Récemment, nous avons pu montrer que l'azote 14 peut être effectivement utilisé comme une sonde de l'ordre local dans les zéolithes.[4] Nos études sont centrées sur les zéolithes de type ZSM-5 structurées à l'aide de tétrapropylammonium, en présence de deux agents minéralisateurs (HO^- ou F^-) et possédant différentes compositions chimiques (rapport Si/Al). Les spectres ^{14}N des zéolithes ont été enregistrés et modélisés avec différentes conditions expérimentales (rotation MAS, T). Les paramètres spectroscopiques résultants sont corrélés avec l'ordre local de la charpente silicique et/ou de l'agent structurant à l'aide des calculs théoriques de DFT à partir des mailles cristallines.

Cette présentation fera le point sur nos derniers développements en la matière.

[1] T. Mineva, P. Gaveau, A. Galarneau, D. Massiot, B. Alonso, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 19293 (2011).

[2] C.A. Fyfe, R. Darton, C. Schneider, F. Scheffler, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 80 (2008).

[3] B. Alonso, D. Massiot, P. Florian, H. H. Paradies, P. Gaveau, T. Mineva, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11906 (2009).

[4] E. Dib, T. Mineva, P. Gaveau, B. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18349 (2013).

AF-11-475

Evolution de la Solution Confinée et de la Porosité des Géopolymères au cours du Temps

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-475

V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen.

Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés mésoporeux^[1-3], alcalinement activés avec une faible teneur en calcium. Ils sont envisagés comme une solution alternative aux ciments silico-calciques usuels, employés dans le domaine du génie civil mais aussi dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires de moyenne et faible activité. Ils sont synthétisés par activation d'une source aluminosilicatée, ici le métakaolin, par une solution alcaline de silicates. Des réactions de dissolution et de polycondensation se produisent jusqu'à obtention d'un réseau solide tridimensionnel, amorphe et mésoporeux, constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

D'après une étude récente menée au sein du LP2C, le volume poreux déterminé par adsorption d'azote des géopolymères synthétisés à partir d'une solution de silicates de sodium (Na-Géopolymère) ou de potassium (K-Géopolymère) diminue au cours du temps^[3] et des études de diffusion des neutrons (SANS) par variation de contraste montrent qu'une fraction de la porosité totale se ferme entre 1 mois et 6 mois d'âge et que le diamètre moyen des pores augmente^[3].

La porosité contient une solution confinée, résultant des réactions de polycondensation, et la présente étude se concentre sur le rôle que joue la solution confinée dans l'évolution de la porosité des géopolymères. Les échantillons de Na-Géopolymères et de K-Géopolymères ont été conservés en flacons fermés et sacs étanches à 20°C pendant toute la période de cure pour éviter leur dessiccation. La solution porale a été récupérée par pressage du matériau à 300 MPa. Il a été montré que le pH et la composition chimique de cette solution évoluent au cours temps. L'étude par thermoporosimétrie (DSC) et résonance magnétique nucléaire (RMN) du

proton de la solution porale ont permis de déterminer les propriétés thermodynamiques et dynamiques du fluide confiné, et a posteriori de comprendre l'évolution de la porosité au cours du temps.

1. Duxson, P., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. 269(1-3): p. 47-58.
2. Maitland, C.F., et al. *Journal of Applied Crystallography*. 44(4): p. 697-707.
3. Steins, P., et al. *Journal of Applied Crystallography*, 2014. 47: p. 316-324.

CM-11-486

Matériaux mésoporeux par sol-gel et auto-assemblage colloïdal de nano-bâtonnets biologiques. Synthèse et propriétés catalytiques.


11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-486

A. Sachse ¹, L. Cardoso ¹, N. Marcotte ¹, C. Gerardin ¹, K. Kostov ², V. Hulea ¹, E. Belamie ¹, B. Alonso ¹.

¹ICGM - Montpellier (France), ²Académie des Sciences de Bulgarie - Sofia (Bulgarie).

Nous avons développé une nouvelle approche pour l'élaboration de matériaux mésoporeux en combinant les procédés sol-gel mettant en jeu des précurseurs

d'oxydes et l'auto-assemblage de nano-bâtonnets de chitine .[1,2] En plus des avantages inhérents à ce type de procédés, l'utilisation des nano-bâtonnets de chitine permet de valoriser la biomasse (déchets de crustacés) et d'utiliser des agents porogènes rigides avec des dimensions calibrées ($L \sim 260$ nm, $D \sim 23$ nm) et des fonctions réactives en surface (-OH et -NH₂), qui permettront de contrôler simultanément la texture et les interfaces organique-inorganiques.

Une nouvelle classe de catalyseurs SiO₂-TiO₂ a ainsi été obtenue en utilisant comme précurseurs d'oxydes des oligomères siloxane ($D_h \sim 3$ nm) et du diacétylacétonate-diisopropyl-titanate Ti(OⁱPr)₂(acac)₂. [3] Les sols contenant les précurseurs ont été directement transformés en microparticules hybrides par atomisation-séchage. Les catalyseurs sont obtenus dans un second temps par calcination. En modifiant les sols de départ, nous avons pu agir sur les propriétés des catalyseurs et, notamment, sur la dispersion des sites réactifs [TiO₄] et sur la porosité (surface spécifique et volume poreux). Cela a eu pour effet de moduler les performances catalytiques dans l'oxydation sélective de composés soufrés volumineux (méthyl-phényl-sulfure ($D \sim 0,8$ nm) et dibenzothiophène ($D \sim 1,1$ nm)). Des conversions jusqu'à 100 % ont ainsi été obtenues.

Notre approche de synthèse a aussi été appliquée à la formation d'alumine poreuse. Nous avons utilisé dans ce cas des cations aluminés polynucléaires de taille et charge variable. Cela nous a permis de moduler autrement la texture finale des matériaux mésoporeux.

Cette présentation fera le point sur les derniers développements en la matière.

[1] B. Alonso, E. Belamie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8201 (2010).

[2] E. Belamie, M. Yu. Boltoeva, K. Yang, T. Cacciaguerra, B. Alonso, *J. Mater. Chem.*, **21**, 16997 (2011).

[3] A. Sachse, V. Hulea, K. L. Kostov, N. Marcotte, M. Yu Boltoeva, E. Belamie, B. Alonso, *Chem. Commun.*, **48**, 10648 (2012).

CM-11-500

Immobilisation d'une phytase dans une silice mésoporeuse KIT-6 – applications potentielles pour la nutrition des plantes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-500

E. Belamie ¹, C.M. Trouillefou ¹, E. Le Cadre ², C. Plassard ³.

¹ICGM MACS - Montpellier (France), ²SupAgro ECOSOLS - Montpellier (France), ³INRA ECOSOLS - Montpellier (France).

Phosphorous is one of the main nutrients required for plant growth and is usually taken up in the form of orthophosphate ions (Pi) to be metabolized. In agriculture, it is a major component of fertilizers. Forecasted shortage in phosphorous mine stocks within the coming decades calls for alternative sources of this element for agricultural use. The possibility we explore in the present study consists in incorporating a phytic enzyme near the plant root system, which is capable of mobilizing organic forms of phosphorous naturally present in soils. We report the immobilization of phytase into Kit-6 silica mesoporous materials with large pores of 8.6 nm. The enzymatic activity can be located into the porous network and the main kinetic features of the free phytase appear to be maintained within the functional material (pH_{opt} = 5-5.5 and T_{opt} 55°C). Most importantly, the immobilized enzyme included in the pores shows higher temperature stability and appears protected from protease degradation. Both properties of the KIT 6-immobilized enzymes are interesting for the sustained action in natural soils to regularly deliver Pi to the growing plants.

AF-11-519

synthèse des solides microporeux apparentés aux zéolithes : les aluminophosphates échangés aux métaux de transition.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-519

S. Moulai, A. Bengueddach, R. Ghezini.

Université d'Oran - Oran (Algérie).

A côté des zéolithes qui sont des aluminosilicates (charpente Si, O, Al), de nombreux autres solides microporeux ont été élaborés. En particulier, l'introduction de molécules organiques comme agents structurants dans les milieux de synthèse de type phosphate a permis de synthétiser toute une nouvelle famille de matériaux, apparentés aux zéolithes. L'introduction d'agents organiques dans des gels de type phosphate a permis d'accéder à toute une nouvelle famille de charpente minérale Al-O-P appelée : les aluminophosphates. Cette famille est désignée par "AlPO₄-n", où "n" représente un chiffre ou un nombre qui caractérise une structure particulière. La microporosité des aluminophosphates se traduit par la présence de canaux et/ou de cavités de dimensions moléculaires. Ces solides microporeux présentent de grandes diversités de tailles de pores comparativement à celles des zéolithes. Les aluminophosphates AlPO₄-5 de type structural AFI sont sans doute les matériaux qui ont suscités le plus d'intérêt grâce à un système de canaux tridimensionnel intéressant et des ouvertures de pores de 7,3Å. Ces derniers font l'objet de notre étude, ces matériaux sont modifiés en introduisant des métaux de transition de différentes natures tel que Fe, Co, Zn et Ni.

La préparation du gel est identique dans tous les cas

pour la synthèse de ces matériaux nous avons suivi le protocole de synthèse décrit par M.G. Uytterhoeven qui se compose des réactifs suivants :

Source de phosphore : acide ortho phosphorique,

Source d'alumine (isopropoxyde d'aluminium) ,

L'eau distillée Tri éthyle amine (TEA)

Source de métal (des nitrates ou acétates...etc.) par exemple: nitrate de cobalt, nitrate de zinc...afin d'obtenir: $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, $\text{ZnAlPO}_4\text{-5}$, $\text{NiAlPO}_4\text{-5}$, $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$

Le mode opératoire repose sur la préparation d'un hydrogel obtenue par le mélange des réactifs précédents ;La caractérisation des matériaux est réalisée par des différentes méthodes de caractérisation mais principalement par le DRX.

Les résultats de diffractogramme des rayons x montrent que dans les conditions de synthèse explorées et en fonction du structurant utilisé, les phases obtenues sont l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ de type structural AFI.

En perspective, afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux nous envisageons d'étudier l'influence de ces matériaux sur les propriétés d'adsorption des COV aromatique en particulier le xylène et Enfin, nous testons les différents matériaux préparés vis-à-vis de la diffusion des isomères de xylène dans leurs pores.

CM-11-549

Élimination des traces de fenarimol par des nanoparticules FexOy-Palygorskite Algérienne.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-549

A. Ouali ¹, L.S. Belaroui ¹, A. Peña Heras ², A. Bengueddach ¹, A. Lopez Galindo ².

¹Université d'Oran - Oran (Algérie), ²IACT- Université de Grenade - Grenade (Espagne).

Depuis plus d'un demi-siècle les pesticides sont utilisés en quantités considérables par l'agriculture intensive d'où on retrouve leurs résidus partout dans l'environnement (eau, air, terre et aliments). Ces substances posent un véritable problème de santé publique, et pas seulement aux utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi à la population générale, en raison de leur toxicité élevée. En effet, des faibles quantités de pesticide, pendant des périodes longues peuvent entrainer comme conséquence des niveaux de neurotoxicité aiguë¹ et cancérogénicité².

Le but de ce présent travail consiste à l'étude de la rétention des traces d'un fongicide, fenarimol, dans l'eau par des nanoparticules de FexOy/palygorskite Algérienne. Ces solides ont été synthétisés par co-précipitation de deux précurseurs de fer Fe²⁺ et Fe³⁺ en milieu alcalin supporté sur le matériau fibreux.

L'étude de l'adsorption du fenarimol a été menée sur trois échantillons de la palygorskite Algérienne: brute inférieure à 90 µm « Atta@dz », purifiée « P-Atta@dz » et modifiée aux oxydes de fer magnétique « Fe_xO_y-Atta@dz ». Les paramètres d'adsorption, tels que la masse d'adsorbant, concentration initiale d'adsorbat, temps de réaction et pH, ont été optimisés par des essais en batch et le suivi de la concentration du fongicide par HPLC. Les tests présentent un taux d'adsorption de 70%, 50% et 11% respectivement pour Fe_xO_y-Atta@dz, P-Atta@dz et Atta@dz. Les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est plus rapidement atteint pour Fe_xO_y-Atta@dz et Atta@dz que pour P-Atta@dz. Dans les trois cas l'adsorption suit une cinétique de pseudo second ordre.

Par ailleurs les isothermes d'adsorption ont été modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich afin d'évaluer le taux d'adsorbat et d'en déduire le mécanisme d'adsorption associé. L'ajustement des isothermes a montré que nos résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec les modèles de Langmuir, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

Références

1. C. Freire, M.J. López-Espinosa, M. Fernández, J.M. Molina-Molina, R. Prada, N. Olea. Prenatal exposure to organochlorine pesticides and TSH status in newborns from Southern Spain. *Sci. Total Environ.* 2011, Vol. 409 (3281-3287).

2. Alavanja MCR, Hoppin JA, Kamel F. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity., *Annu Rev Public Health*, 2004, Vol. 25 (155-197).

AF-11-585

Etude de l'élimination de l'ozone par des carbones activés modifiés par des traitements d'oxydation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-585

M. Ondarts ¹, J. Outin ¹, L. Reinert ², E. Gonze ¹, L. Duclaux ².

¹Université de Savoie LOCIE - Chambéry (France), ²Université de Savoie LCME - Chambéry (France).

L'objectif de notre étude est de mieux comprendre le rôle de la chimie de surface du carbone activé dans les réactions entre O₃ et ce matériau (dans l'air). Nous avons étudié l'élimination de O₃ sur des carbones activés microporeux sous formes de tissus (KIP1200, Dacarb, France) ou de granulés extrudés (origine Chine) bruts préalablement modifiés par des traitements d'oxydation à l'acide nitrique (HNO₃, 5 mol/L) ou à l'eau de Javel (NaOCl, 0,13 mol/L). Des échantillons de tissus (0,7 g) et de carbone extrudé (3 g) bruts et oxydés ont été exposés à un flux d'ozone de 2,1 mg O₃/min (concentration de 10 ppm, gaz vecteur : air filtré d'hygrométrie contrôlée 50 % HR à 20°C) pendant des durées variables jusqu'à l'obtention d'un régime pseudo permanent (<10 h). Les courbes de percée et les cinétiques d'élimination de O₃ ont été déterminées. Les matériaux bruts et modifiés ont été caractérisés avant et après exposition à O₃ du point de vue de leur chimie de surface (dosage des groupes fonctionnels de surface par la méthode de Boehm, mesure des pH de point de charge nulle, caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge) et de leur texture (adsorption-désorption d'azote à 77K).

L'exposition à O₃ des carbones étudiés induit une augmentation de la quantité de groupes de surface oxygénés acides de type carboxylique, lactonique et carbonyle et une diminution de la quantité de groupes phénoliques. L'effet de l'exposition à O₃ du tissu brut sur sa texture dépend de la durée. La surface spécifique du tissu augmente après 2h d'exposition à l'ozone (de 1560 m²/g à 1800 m²/g) traduisant un élargissement des micropores, puis chute pour des durées d'exposition supérieures à 4h (1500 m²/g) du fait de la coalescence des pores élargis ou du bouchage de la porosité.

La réactivité des tissus de carbone activés vis-à-vis de O_3 mesurée sur 2h, est beaucoup plus rapide (d'un facteur 10) pour les tissus que pour les carbones activés en grains ce qui suggère que la texture « tissée » facilite la diffusion de O_3 . Les capacités d'élimination après 2h de réaction sont environ six fois plus grandes sur les tissus (87-132 mg/g) que sur les charbons actifs en grains (16-20 mg/g).

Un traitement à l'eau de Javel favorise l'élimination de l'ozone par chimisorption. Les plus fortes réactivités et capacités d'élimination de O_3 des carbones activés traités par l'eau de Javel montre l'importance du rôle joué par certains groupes de surface dans les réactions entre O_3 et le carbone.

CM-11-589

Modifications physiques et chimiques de carbones activés et étude de l'adsorption de polluants organiques émergents en milieux aqueux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-589

L. Duclaux ¹, H. Guedidi ¹, L. Reinert ¹, S. Masson ¹, S. Delpeux ², J.M. Lévêque ³.

¹Univ. Savoie LCME - Chambéry (France), ²CRMD CNRS Université d'Orléans - Orléans (France), ³Universiti Teknologi PETRONAS - Seri Iskandar (Malaisie).

Les carbones activés sont utilisés dans les procédés de dépollution ou de purification en milieu aqueux.. Nous avons étudié les propriétés d'adsorption (cinétiques et isothermes) de polluants émergents : micropolluants organiques (médicaments, solvants, pesticides) et liquides ioniques sur divers carbones activés. Nous avons modifié certains matériaux par des traitements chimiques (oxydation ou réduction) ou physiques (irradiation ultrasonore) afin de changer leurs caractéristiques. Puis l'impact de ces modifications a été étudié sur l'adsorption de certaines molécules (ibuprofène, liquides ioniques).

Les carbones activés ont été utilisés sous différentes formes : des tissus, des grains, ou des poudres. Ces derniers ont été préparés par l'activation chimique de déchets issus de la biomasse (marc de café feuilles d'artichaut, etc..). La chimie de surface et la porosité des matériaux adsorbants ont été caractérisées. L'élimination des polluants organiques par les carbones poreux dépend à la fois de la porosité accessible aux molécules (qui régit aussi la capacité d'adsorption des carbones) ainsi que des caractéristiques des solutions (pH, force ionique, concentration, température, etc..). Les molécules organiques peuvent interagir avec la surface du carbone par des forces dispersives (Van der Waals, etc..) ou électrostatiques.

Des modifications de la chimie de surface par des traitements chimiques (oxydation ou réduction du carbone activé) [1] ont permis une amélioration de la capacité

d'adsorption des matériaux. De même, des traitements par irradiation ultrasonore testés à deux fréquences (20 kHz et 500 kHz) et dans différents solvants (eau, H₂O₂ 35%, acide formique) ont accrus la contribution des sites de surface à l'adsorption.

La détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption à partir des isothermes réalisées à des températures variées [1] a permis de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption : physisorption, chimisorption, etc.. Par exemple dans le cas des micropolluants organiques, une corrélation a été mise en évidence entre l'enthalpie libre déterminée expérimentalement et la polarisabilité des molécules ainsi que les forces de Van der Waals simulées par le logiciel COSMO-RS illustrant l'importance des forces dispersives dans le phénomène d'adsorption. Les sites d'adsorption ont été sondés par l'étude des distributions de taille de pore d'échantillons chargés en polluants.

[1] H. Guedidi et al. Carbon, 54, 432-443 (2013)

CM-11-592

Business time pour les Metal-Organic Frameworks ? !

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-592

D. Farrusseng.

MOFapplication/CNRS - Lyon (France).

Over the past three decades, the domain of porous solids has been expanded by the discovery of various “cornerstone” materials, such as ALPO molecular sieves (1982), carbon nanotubes (1991), ordered silica mesoporous materials (1992) and CMK (1999), to name a few. Porous metal-organic frameworks (MOFs) were already described in the Handbook of Porous Solids (Wiley-VCH) in 2002. Since that time, this class of materials has become much better known and much more widely studied. The number of publications dealing with MOFs and porous coordination polymers is currently increasing at an exponential rate – with the total doubling every two years. In 2009, we could account for about 1200 new publications, a rate similar to that observed for ordered mesoporous materials. Thanks to their hybrid formulation, MOFs bridge the gap between pure inorganic and organic materials.

Some MOFs are regarded as a new type of molecular sieve material with a pore size between those of inorganic zeolites (<1 nm) and ordered mesoporous silica materials (>2 nm). Thanks to this pore window, some MOF exhibit unique water adsorption properties with a sharp and fully reversible water uptake at 10-20 % of relative humidity (see figure). This property make them very attractive for heat-pump and adsorbent based chiller applications since they outperform currently used porous materials. On the other hand, some other MOFs show outstanding water uptake at low RH whereas some others have the largest water uptake reported so far.

The company BASF has announced commercial use of MOFs for the storage of Natural Gas in heavy trucks in the next 12 months.

We will show that the latest generation of MOFs:

- are chemically and thermally stable

- are cost competitive

- can be produced by scalable process, including shaping

Fig. 1: Mapping of water adsorption of porous materials. MOFs(circle), other adsorbents (square)

AF-11-595

Synthèse de Matériaux Composites ZSM-5/MCM-41 Dopés au Fer par Différentes Voies et Application à L'Oxydation de Composés Organiques

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#AF-11-595

F.Z. Chaida, R. Hamacha, B. Abdelkader.

**Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des
Sciences exactes et Appliquées, Université d'Oran, Es-Sénia, BP1524 El-
Mnaouer - Oran (Algérie).**

Les propriétés texturales des solides mésoporeux favorisent la diffusion des molécules. Cependant, leur stabilité à la température et leur acidité sont plus faibles que celles des zéolithes, dont la taille de la porosité dépasse rarement 10 Å. Le matériau idéal est donc celui qui pourrait combiner les avantages des deux solides pris séparément; ce matériau dit composite.

L'activité catalytique de ces nouveaux matériaux composites d'après des travaux récents est plus élevée que celle des mésoporeux aluminosilicates mais généralement plus basse que celle des zéolites.

Ce travail présenté a pour objectif de synthétiser des matériaux à porosité hiérarchisés (micro/mésoporeux) en partant de zéolithe ZSM-5 comme une source d'aluminosilicate dans un procédé en deux étapes comportant une attaque alcaline en combinant le gel zéolithe avec la solution de tensioactif CTABr.

L'élément Fe a été introduit par trois méthodes : pendant la synthèse (méthode directe), par échange ionique sur la matrice du composite calciné (IE) ; et par échange ionique sur la matrice du composite contenant le structurant organique (TIE). Trois caractéristiques de ces matériaux préparés ont été considérées : (a) la structure ; (b) l'état de l'élément fer ; (c) l'activité catalytique ; en utilisant la DRX et l'IR comme techniques d'analyses.

L'activité catalytique serait évaluée par une réaction d'oxydation de composés organiques, ces matériaux développent une activité intéressante due probablement à la présence de sites catalytiques adéquats et à leurs surfaces spécifiques élevées.

AF-11-596

Optimisation du procédé d'élaboration de matériaux adsorbants a base de schistes bitumineux du Maroc

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-596

N. Elhammoudi ¹, M. Oumam ¹, A. Abourriche ², H. Hannache ³.

¹Equipe des Matériaux Thermo-structuraux et Polymères. Laboratoire d'ingénierie et Matériaux (LIMAT)-Faculté des sciences Ben M'sik (FSB), Casablanca - Casablanca (Maroc), ²Laboratoire Matériaux, Procédés, Environnement et Qualité, ENSA-Safi, Université Cady Ayyad Marrakech - Safi (Maroc), ³Equipe des Matériaux Thermo-structuraux et Polymères. Laboratoire d'ingénierie et Matériaux (LIMAT)-Faculté des sciences Ben M'sik (FSB), Casablanca - Casablanca (Maroc).

Les schistes bitumineux constituent une richesse marocaine, dont les atouts encouragent les décideurs politiques à se préoccuper davantage de sa valorisation industrielle. En effet, la présence d'une quantité considérable de matière organique, intimement liée à une matrice minérale, confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme matériau adsorbant, destiné à la dépollution des effluents liquides et gazeux.

La qualité du matériau obtenu est directement affectée par les conditions opératoires adoptées pour la transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant . La maîtrise de ces paramètres a fait l'objet de cette étude dans le but est de déterminer les conditions opératoires optimales.

Notre étude a porté sur la modélisation et l'optimisation du procédé par la méthodologie des surfaces de réponse en exploitant un plan composite centré. Ce qui nous a permis d'étudier l'effet de chaque paramètre opératoire sur la qualité du matériau élaboré et de réduire le nombre d'expériences tout en fournissant le maximum d'informations pertinentes .

Les techniques de caractérisation par MEB, BET, IRTF et la détermination des fonctions de surfaces...etc. ont été exploitées pour mettre en évidence les bonnes

propriétés texturales et structurales des matériaux adsorbants élaborés, dont les potentialités et les performances ont été confirmées par des tests d'adsorption de polluants organiques et métalliques, contenus dans des effluents liquides. Les résultats obtenus, suite à l'exploitation et la modélisation des isothermes d'adsorption des différents polluants organiques ou métalliques, ont confirmé une bonne affinité des matériaux adsorbants élaborés vis-à-vis des différents polluants étudiés (Colorants utilisés dans l'industrie du textile et ions métalliques : Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} et Co^{2+}).

AF-11-598

Impact de la fonctionnalisation sur les propriétés d'adsorption des matériaux de type UiO-66(Zr) : cas du benzène et de l'eau

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-598

A. Planchais ¹, F. Salles ², S. Devautour-Vinot ¹, T. Devic ³, E. Magnier ³, C. Serre ³, S. Bourrelly ⁴, P. Llewellyn ⁴, G. Maurin ¹.

¹ICGM/DAMP - Montpellier (France), ²ICGM/DAMP - CNRS - Montpellier (France), ³ILV - Versailles (France), ⁴MADIREL - Marseille (France).

Les émissions des Composés Organiques Volatils (COVs) dans l'atmosphère font l'objet d'une attention particulière du fait de leur toxicité et de leur implication dans le processus de réchauffement climatique. Afin de lutter contre les émissions de ces composés, les procédés basés sur l'adsorption dans des matériaux poreux, tels que les charbons actifs ou les zéolites, sont couramment employés. Toutefois, ces matériaux présentent une faible sélectivité en présence d'humidité ou nécessitent une dépense énergétique élevée pour les régénérer. Pour dépasser ces limitations, une nouvelle famille de solides poreux de type Metal-Organic-Frameworks (MOFs) pourrait être considérée pour ces applications. En effet, ces matériaux possèdent une grande versatilité chimique, permettant de moduler à loisir les interactions entre le réseau hôte et les molécules adsorbées, le tout combiné à des surfaces spécifiques élevées [1]. La famille de dicarboxylates de Zr du type UiO-66(Zr) est particulièrement prometteuse, du fait qu'elle combine une fonctionnalisation organique aisée à une bonne stabilité chimique et thermique. Nous avons étudié l'adsorption de deux molécules modèles (le benzène et l'eau) dans la série de solides UiO-66(Zr)-X [avec X = H, Br, NH₂, CF₃, (CF₃)₂, C₂F₅ et (CO₂H)₂] [2] ainsi que dans son analogue de plus grande taille Zr-azoBDC [3]. Nous avons alors couplé des outils expérimentaux (manométrie d'adsorption) et de simulation moléculaire (Calculs DFT et GCMC) pour explorer les performances de ces matériaux en termes de capacité et de mécanisme d'adsorption. Les interactions « molécules confinées/MOF » mises en jeu ont ainsi pu être élucidées à travers la détermination de la localisation

et de l'arrangement des molécules adsorbées. Les différences des performances des matériaux sondés sont discutées selon la nature du ligand et des groupements fonctionnels. Certains des matériaux étudiés révèlent une affinité importante pour le benzène couplée à un caractère hydrophobe fortement marqué, faisant de ces solides des candidats intéressants pour le captage de traces de COVs.

[1] Chem. Soc. Rev. MOF Thematic Issue, 38 (2009).

[2] JH. Cavka et al, J. Am. Chem. Soc., 130, 13850-13851 (2008).

[3] A. Schaate et al, Eur. J. Inorg. Chem., 790, 790-796 (2012)

CM-11-607

Bio-aerogels pour la superisolation thermique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-607

C. Rudaz ¹, A. Demilecamps ¹, S. Etienne-Calas ², R. Courson ², L. Bonnet ², H. Sallée ³, G. Reichenauer ⁴, A. Rigacci ⁵, T. Budtova ¹.

¹CEMEF, Mines ParisTech - Sophia-Antipolis (France), ²Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ³CSTB - Grenoble (France), ⁴Bavarian Center for Applied Energy Research - Wurzburg (Allemagne), ⁵PERSEE, Mines ParisTech - Sophia-Antipolis (France).

Les « bio-aérogels » sont des matériaux de type aérogels issus des polysaccharides, comme, par exemple, la cellulose ou la pectine et sont appelés respectivement « aérocellulose »^{1,2} ou « aéropectine »³. Ils sont préparés par dissolution du polymère, gélification puis coagulation et séchage au CO₂ supercritique. Ces bio-aérogels ont des propriétés texturales intéressantes comme une très grande porosité (> 90%), de faibles masses volumiques de 0.05-0.25 g/cm³ et des surfaces spécifiques élevées 200-300 m²/g ; mais également des propriétés mécaniques prometteuses avec un module d'Young de 10-30 MPa et une déformation plastique jusqu'à 60-70% avant la densification du réseau poreux. L'utilisation potentielle de bio-aérogels comme super-isolants thermiques sera présentée ici.

L'aérocellulose possède une large distribution de taille de pores, entre quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns, ce qui ne permet pas d'atteindre des propriétés thermiques superisolantes (la conductivité thermique de l'aérocellulose est autour de 0.033-0.035 W/(m.K)). Pour affiner la taille de pores, nous avons entrepris deux démarches :

Réticulation chimique de la cellulose par l'épichlorhydrine. En jouant sur le degré de réticulation, les aérogels de cellulose obtenus sont plus finement texturés et présentent une meilleure conductivité thermique, autour de 0.025 W/(m.K). Les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux sont également renforcées comparées à celles des aérocelluloses non-modifiées.

L'imprégnation des pores de l'aérocellulose par de la silice mésoporeuse. La surface

spécifique augmente jusqu'à 800 m²/g indiquant la formation de l'aérogel de silice dans le réseau poreux cellulosique. La conductivité thermique baisse jusqu'à 0.021-0.022 W/(m.K).

La pectine est un polysaccharide naturel abondant et un déchet de l'industrie agroalimentaire. L'aérogel de pectine correspondant, l'aéropectine, présente une conductivité thermique nettement plus faible que l'aérocellulose, 0.020 W/(m.K) grâce à sa texture poreuse intrinsèquement nanostructurée.

Remerciements : les résultats ont été obtenus dans le cadre du projet n°260141 « AEROCOINS » (FP7/2007-2013) et "NANOCEL", ANR-09-HABISOL-010.

1. R. Gavillon, T. Budtova, *Biomacromolecules*, 9, 269–7 (2008).
2. R. Sescousse, R. Gavillon, T. Budtova, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1766–1774 (2011).
3. C. Rudaz, Thèse de doctorat, Mines ParisTech (2013), <http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/95/72/96/PDF/2013ENMP0036.pdf>

CM-11-609

Effet de la porosité des catalyseurs au Ni pour l'oligomérisation de l'éthylène

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-609

R.D. Andrei ¹, A. Finiels ², C. Cammarano ¹, F. Fajula ², I.M. Popa ³, V. Hulea ¹.

¹Ecole Nationale Supérieure de Chimie - Montpellier (France), ²ICGM-CNRS - Montpellier (France), ³Université Technique - Iasi (Roumanie).

Les matériaux poreux échangés au nickel sont des catalyseurs performants pour l'oligomérisation de l'éthylène. La plupart d'entre eux, en particulier les zéolithes au Ni subissent une désactivation rapide à cause du blocage des pores par les (sous)produits volumineux. L'une des approches pour surmonter ce problème est de développer des catalyseurs avec des pores plus grands. À cet égard, nous avons préparé de nouveaux catalyseurs à base de matériaux mésostructurés de type MCM-41 et SBA-15.

Les matériaux mésoporeux aluminés ont été obtenus par synthèse directe (Al-MCM-41) ou par traitement post synthèse (Al-SBA-15). Après échange ionique au Ni²⁺ suivi d'une activation thermique, nous avons obtenu des catalyseurs qui ont montré des performances bien supérieures à celles des matériaux zéolithiques. En effet, les activités (en gram d'oligomères per gram de catalyseur et heure) ont été entre 2 et 50 (pour les zéolithes) et entre 110 et 170 pour les matériaux mésoporeux.

Notre présentation porte sur le rôle de la porosité, mais aussi de la nature des sites catalytiques dans l'oligomérisation.

CM-11-612

Etude du moussage de couches minces de SiOCH déposées par PECVD

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-612

J. El Sabahy, F. Ricoul, V. Jousseume.

CEA-Léti - Grenoble (France).

Les couches minces de SiOCH déposées par PECVD semblent interagir fortement avec certains gaz et leur porosité a un rôle dans cette interaction [1]. Pour de telles couches, la porosité est généralement générée via la méthode porogène. Basée sur la co-déposition de précurseurs silicié et organique puis sur la dégradation de ce dernier, elle permet d'atteindre des taux de porosité proches de 50% [2]. Au-delà, le squelette s'effondre sur lui-même.

Afin de tenter de dépasser cette limite, un procédé basé sur le moussage d'une couche mince de SiOCH (100 à 500 nm) est proposé. Pour cela, un empilement formé d'un SiOCH dense et d'une croûte est recuit sous UV.

Dans ce travail, différentes conditions de dépôt de SiOCH ont été étudiées (précurseurs, température de dépôt, conditions plasma). Après dépôt de la croûte (une fine couche de SiO₂), les recuits ont été réalisés sous UV à différents temps. La couche moussée a été libérée de la croûte par une gravure HF gaz. Ces dépôts ont été caractérisés par ellipsométrie, spectrométrie infrarouge ainsi qu'Ellipso-Porosimétrie (EP).

Après recuit, certaines couches montrent une augmentation de leur épaisseur et une forte diminution de leur indice optique. Dans ce cas, la formation de porosité est vérifiée par EP, comme le montre la Figure 1. Suivant les conditions de dépôt, des taux de porosité de plus de 25% sont atteints.

Ces résultats montrent la possibilité d'obtenir des couches poreuses par moussage. L'étude montre que la température de dépôt du SiOCH et le choix du précurseur jouent un rôle essentiel dans le moussage de la couche. Cette approche semble très prometteuse, des taux de porosité proches de ceux obtenus par l'approche porogène étant d'ores et déjà atteints.

References

- [1] J. El Sabahy et al., IMCS 2014, poster.
- [2] V. Jousseume et al., in Chemistry in Microelectronics, édité par Y. Le Tiec, Wiley, pp 80-186 (2013).

CM-11-619

Radicaux et “coke” comme espèces actives dans la transformation d’alcools en hydrocarbures sur zéolithe HZSM-5

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-619

K. Ben Tayeb ¹, H. Vezin ¹, L. Pinard ², S. Hamieh ², P. Yannick ².

¹LASIR UMR 8516 - Villeneuve D'ascq (France), ²IC2MP UMR 7285 - Poitiers (France).

L'éthanol et le méthanol sont convertis en hydrocarbures de même nature et étonnamment avec la même sélectivité en utilisant la zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 40). Ceci est seulement possible si les deux réactifs ont un intermédiaire réactionnel commun. L'objectif de l'étude est d'identifier cet intermédiaire qui nous permettra de proposer un mécanisme de conversion d'alcools en hydrocarbures.

La zéolithe HZSM-5 convertit à 623K et sous 30 bar, le méthanol et l'éthanol en aromatiques, oléfines et paraffines pendant une longue période malgré un taux de coke élevé [1, 2]. Il est montré que le mécanisme de transformation d'alcools en hydrocarbures est radicalaire et se produit à travers une espèce intermédiaire commune : le carbène :CH₂. Le carbène s'oligomérisse en oléfines. Ces oléfines sont ensuite soit transformées en composés aromatiques (oligomérisation, cyclisation et transfert d'hydrogène), soit isomérisées via du coke actif se trouvant bloqué dans les micropores de la zéolithe.

Le rôle du coke est paradoxal, il peut être un poison des sites acides de la zéolithe ou un site actif de la réaction d'isomérisation des oléfines. Enfin, le mécanisme proposé dans la figure 1 est une alternative au mécanisme « hydrocarbon pool ». Il combine deux types de sites actifs : les radicaux et le coke. Il représente une combinaison de trois mécanismes :

I - mécanisme de type "râteau" impliquant le carbène,

II – isomérisation des oléfines par du coke actif,

III - transformation d'oléfines en composés aromatiques.

References

[1] L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *Journal of Catalysis*. 299 (2013) 284-297.

[2] L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux, *Catalysis Today* 218-219 (2013) 57-64.

CM-11-640

Conductivité thermique de particules de silice mésoporeuse organisée de type SBA-15

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-640

Y. Belmoujahid ¹, M. Bonne ¹, D. Schleich ², Y. Scudeller ², Y. Grohens ³, B. Lebeau ¹.

¹Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France), ²Equipe Ingénierie des Matériaux et Métallurgie, Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS UMR 6502, Université de Nantes, rue Christian Pauc, BP50609 - Nantes (France), ³Equipe des Polymères et Composites, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, EA 4250, Université de Bretagne Sud, rue de Saint-Maudé - Lorient (France).

Les isolants thermiques sont largement utilisés dans de nombreux domaines d'applications : la sécurité, les transports et l'habitation. A l'heure actuelle les matériaux nanostructurés à base de silice tels que les aérogels de silice et silices pyrogénées sont des superisolants thermiques utilisés à grande échelle. Les inconvénients majeurs de ces matériaux sont leur manque de tenue mécanique, leur sensibilité à l'eau et leur coût de production élevé.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) de par leurs caractéristiques texturales et structurales sont de bons candidats en alternative aux matériaux cités pour l'élaboration d'isolants thermiques performants (grands volume poreux, parois en silice amorphe). Dans ce travail, nous avons étudié la conductivité thermique de SMO de type SBA-15 [1], présentant une même morphologie de particule primaire (bâtonnet d'environ 100 nm x 1 µm) mais différents états d'agrégation, et mise sous forme monolithe. En particulier, l'influence du traitement thermique post-synthèse sur la conductivité thermique a été analysée en relation avec les caractéristiques structurales et texturales des matériaux. Les conductivités thermiques ont été mesurées par la technique du ruban chaud [2] pour les trois types d'agrégats synthétisés. Il apparaît que la conductivité thermique dépend fortement du traitement

thermique. En effet, l'analyse des résultats montre que l'élimination de l'agent structurant (P123) d'une part, et la déshydratation et déshydroxylation des surfaces de silice d'autre part, sont en partie à l'origine des variations de conductivité thermique observées. De plus, la morphologie des SMO influence la macroporosité texturale des blocs monolithiques ce qui impacte leur conductivité thermique. Le rôle de l'arrangement des agrégats dans les monolithes sur la performance d'isolation thermique est montré. La conductivité thermique des monolithes de SMO peut atteindre $0,032 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante et pression atmosphérique.

[1] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 2000, 12, 275

[2] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, M. N. Khan, *Appl. Phys.* 1979, 12 1411–20

AF-11-667

Elimination de l'agent porogène de matériaux mésostructurés par un procédé simple et vert

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-667

K. Assaker ¹, L. Michelin ², M. Bonne ², B. Lebeau ², C. Marichal ², C. Carteret ³, L. Vidal ², M.J. Stébé ¹, J.L. Blin ¹.

¹SRSMC UMR 7565, Université de Lorraine, CNRS - Vandoeuvre-Lès-Nancy (France), ²Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France), ³LCPME UMR 7564, Université de Lorraine, CNRS, 405, rue de Vandoeuvre - Villers-Lès-Nancy (France).

De nos jours, des secteurs tels que les nanotechnologies et la bio-ingénierie font de plus en plus appel à l'utilisation de structures poreuses bien définies. Les matériaux mésoporeux ordonnés sont de bons candidats avec des caractéristiques telles que : des tailles de pores modulables (2-15 nm), des surfaces spécifiques élevées ($> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des volumes poreux importants ($> 0,70 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), pour des applications dans de nombreux domaines tels que les adsorbants, les catalyseurs, systèmes de délivrance de médicaments, capteurs...[1]

La synthèse de ces composés combine la chimie sol-gel et l'assemblage de molécules de tensioactif en tant que porogène. L'utilisation de ces matériaux pour ces applications nécessite l'élimination du structurant afin de libérer la porosité. Pour ce faire, différentes méthodes ont été développées comme la calcination, l'extraction par solvant, par fluide supercritique etc. Ces processus sont généralement consommateurs en énergie, peu respectueux de l'environnement et ne permettent pas la récupération de l'agent porogène.

Dans cette étude, l'extraction du tensioactif de deux matériaux mésoporeux (TiO_2 et SiO_2 de type SBA-15) a été étudiée par lavage à l'eau; un procédé facile à mettre en œuvre et vert. Dans le cas de l'oxyde de titane mésoporeux, après 15 heures d'extraction à température ambiante, 80 ou 100 °C, la surface spécifique et le volume

poreux atteignent 87 à 90 % de la valeur obtenue après extraction à l'éthanol. De plus ces traitements conduisent à une transformation partielle de la paroi TiO_2 amorphe en nanocristallites d'anatase. Cependant, la porosité ne peut pas être complètement libérée et environ 11 % d'agent porogène (P123) reste dans le réseau mésoporeux. Cela laisse à penser que les chaînes du P123 interagissent fortement avec le précurseur inorganique, comme en témoigne l'étude RMN MAS du ^{13}C [2]. Il en est de même dans le cas de la silice mésoporeuse organisée de type SBA-15. Par contre pour ce matériau, 15 minutes de traitement à l'eau suffisent à éliminer la majorité du P123, 20% de l'agent structurant reste dans le réseau mésoporeux. Une étude est en cours pour déterminer l'influence du mode de séchage de la SBA-15 sur l'extraction du P123 à l'eau.

[1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.

[2] K. Assaker, B Lebeau, C. Marichal, C. Carteret, L. Vidal, M.-J. Stébé and J.-L. Blin, *RSC Advances*, 2013, 3, 14970.

AF-11-679

Porosité des catalyseurs d'hydrotraitement caractérisée par RMN ^{129}Xe hyperpolarisé


11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-679



E. Weiland ¹, M.A. Springuel-Huet ¹, F. Guenneau ¹, A. Nossov ¹, A.A. Quoineaud ², A. Gédéon ¹.

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France - Paris (France),

²Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles-Etablissement de Lyon, F-69360, Solaize, France - Paris (France).


Pour répondre aux réglementations actuelles, le développement des catalyseurs d'hydrotraitement est un enjeu crucial pour IFPEN. La connaissance des propriétés texturales de ces catalyseurs, constitués d'un support d'alumine-, est déterminante pour l'optimisation des propriétés de transport des réactifs et des produits.

Le xénon ayant un nuage électronique fortement polarisable très sensible à son environnement, la ^{129}Xe -RMN permet l'étude de la porosité de solides micro- et mésoporeux. Le domaine d'application de la technique a été étendu grâce à l'hyperpolarisation des spins nucléaires par pompage optique [1].

Le déplacement chimique du xénon adsorbé s'écrit comme la somme de termes correspondant aux différentes interactions du Xe avec le solide [2]. Pour les zéolites et les silices, le terme Xe-surface est corrélé à la taille du pore. L'objectif est d'établir une relation entre le déplacement chimique et la mésoporosité des aluminés-, obtenue par agglomération de plaquettes cristallisées.

Les valeurs des déplacements chimiques du xénon, mesurés pour une douzaine d'alumine, sont reportées en fonction du diamètre de pore dans la figure jointe avec

ceux publiés pour différentes silices mésoporeuses. La relation hyperbolique obtenue présente une déviation qui peut être due à la géométrie cylindrique imposée par le modèle B.J.H. lors de la détermination du diamètre poreux, mal adaptée à la géométrie réelle des pores dans les alumines.

L'ajustement de la courbe permet de déterminer un paramètre géométrique propre à la porosité des -alumines.

Des expériences à basses températures et pressions apportent des informations sur la nature de la surface.

Les mesures de diffusion RMN-PFG et 2D-échange permettent de caractériser la connectivité de la porosité des matériaux.

- [1] Raftery, D., *Phys Rev Lett*, 66 (1991) 584
[2] Ito, T. & Fraissard, *Proc Int Conf Zeolites 5th*, 510–15 (1980)

AF-11-681

Electrofilage d'un réseau nanofibreux de PAN chargé par des particules poreuses

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-681

S. Al Muhamed ¹, N. Khenoussi ¹, M. Bonne ², L. Schacher ¹, B. Lebeau ³, D. Adolphe ¹, J. Brendlé ².

¹Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles EA 4365 Université de Haute Alsace (UHA) 11 rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 - Mulhouse (France), ³Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361ue et Mécanique Textiles EA 4365 Université de Haute Alsace (UHA) 11 rue Alfred Werner - Mulhouse (France).

Depuis sa découverte en 1934 par Formhals [1], le procédé d'électrofilage a attiré de plus en plus l'attention des scientifiques par sa simplicité et son potentiel d'applications. Ce procédé consiste à soumettre une solution de polymère à une haute tension, de sorte que les fibres soient ensuite formées par étirage avec des diamètre allant de quelques nanomètres à quelques micromètres . Cependant, la plupart des polymères sous forme de nanofibres n'ont pas de fonctions spécifiques permettant de répondre directement aux exigences de certaines applications. En effet, dans des domaines tels que la filtration ou le biomédical, ces nanofibres purement polymériques trouvent rapidement des limites d'efficacité, d'où la nécessité de les coupler à d'autres matériaux. Afin d'améliorer les propriétés des nanofibres, des charges inorganiques peuvent être introduites au sein de la matrice polymère, conférant ainsi de nouvelles propriétés notamment en termes de fonctionnalisation et renforcement.

Dans cette étude, des charges poreuses telles que la Montmorillonite ou la silice mésoporeuse organisée (SMO) de type SBA-15 ont été utilisées pour leurs propriétés remarquables, telles qu'une surface spécifique élevée, une chimie de

surface contrôlable et, dans le cas de la SBA-15 une distribution étroite de la taille des pores. La solution polymère et le procédé de dispersion ont été optimisés d'une part et l'influence de certains paramètres du procédé d'électrofilage a été étudiée d'autre part. Un premier composite de nanofibres de PAN chargées à 18, 20 ou 30 % en masse de particules microniques de SMO de type SBA-15 présentant une morphologie bâtonnets a été préparé. Ce composite PAN/SBA-15 devrait permettre l'administration contrôlée de médicaments. Le deuxième composite est constitué de nanofibres de PAN chargées par 18, 20 ou 30% en masse de particules de montmorillonite pour des applications potentielles en piégeage de polluants. L'accessibilité à la porosité des particules de SBA-15 (~50%) a pu être déterminée par adsorption/désorption d'azote [2]. Des échanges cationiques $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ et Na^+/CTA^+ (ion hexadecyltriméthylammonium) ont permis de mettre en évidence l'accessibilité à l'espace interfoliaire des particules de montmorillonite.

[1] A. Formhals, US patent, 1934, 1975504

[2] S. Almuhammed, N. Khenoussi, M. Bonne, L. Schacher, B. Lebeau, D. Adolphe, J. Brendle, *European Polymer Journal*, **2014**, *54*, 71-78

KN-11-684

Etude DFT de l'adsorption de CO dans un matériaux poreux : la Na-FAU et la Cu-FAU

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-684

Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu.

Institut Charles Gerhardt-Montpellier, Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, UMR5253 CNRS-ENSCM-UM2-UM1, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 - Montpellier (France).

L'utilisation de petites molécules pour caractériser les propriétés d'adsorption, l'acidité ou la structure de matériaux poreux de la famille des zéolithes est largement rependue. Nous nous intéressons depuis plusieurs années à la caractérisation de la position des ions alcalins et métaux de transition dans la FAU par l'utilisation de la molécule sonde CO car elle conduit à un signal intense associé au mode d'élongation de CO dans le domaine infrarouge.[1-3]

Nous montrerons comment les calculs quantiques DFT permettent de prédire le mode d'adsorption de CO dans le cas de la FAU échangées par des ions Na⁺ et Cu^I. Ce travail vise à améliorer l'attribution du spectre de CO adsorbé dans les faujasites échangées au sodium et au cuivre(I). Il évalue en particulier l'importance des adsorptions multiples (plusieurs molécules sur un même site ou une molécule pontant deux sites). Il s'appuie sur la modélisation DFT de 2 types de modèles, périodiques et clusters, avec des rapports Si/Al de 2,5 et 1. Lors de l'introduction de plusieurs molécules de CO, l'optimisation de géométrie par des méthodes classiques prédit la possibilité d'une adsorption multiple de 2 ou 3 molécules sur un même site sodium.[3] La modélisation de ces adsorption multiples par des méthodes quantiques est très sensible à la méthode de calcul utilisé, les forces de dispersion ayant un rôle crucial dans l'interaction sodium-CO.[4]

[1] Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Adv. Catal. 2002, 47, 307.

[2] Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu, J. Phys. Chem. C 114 (2011) 17802.

[3] Z. Nour, D. Berthomieu, Q. Yang, G. Maurin, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 24512. et Z. Nour, D. Berthomieu, G. Maurin Journal of Physical Chemistry C (2013) vol. 117 issue 42 October 24, 2013. p. 22165-22168

[4] Z. Nour, D. Berthomieu, Molecular Simulation 40 (2014) 33.

CM-11-704

Préparation de membranes à base de silice par un nouveau procédé de dépôt sur des supports macroporeux en milieu CO₂ supercritique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-704

M. Drobek ¹, V. Durand ², M. Duchateau ², A. Hertz ², J.C. Ruiz ², S. Sarrade ³, C. Guizard ¹, A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) – Centre de Marcoule – DTCD/SPDE/LPSD - Bagnols Sur Cèze (France), ³CEA, DEN, Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Cette étude concerne l'évaluation d'un procédé original de fabrication de couches minces supportées en milieu CO₂ supercritique (SC), pour la fabrication de membranes à base de silice et d'oxyde d'yttrium sur des supports tubulaires de microfiltration en céramique. Ce procédé à faible impact environnemental, utilise un flux de CO₂ SC contenant des espèces réactives de type sol-gel, pour former une membrane suivant un mécanisme de filtration. Le tube support est maintenu à une température fixe (40-150°C) au cours du procédé de filtration des précurseurs. Ainsi, les espèces réactives, ici à base d'alkoxyde de silicium et d'acétate d'yttrium, s'accumulent sur la surface interne du tube pour former dans un premier temps une membrane dynamique qui se consolide par réaction chimique entre ces espèces. Le profil de montée de la pression transmembranaire dans le tube constitue la signature de formation de chaque membrane [1]. Un post-traitement thermique des membranes est effectué entre 400 et 550°C avant de mesurer les propriétés de perméation de gaz de ces membranes jusqu'à 350°C. Les paramètres du procédé de dépôt sont discutés en relation avec les résultats de perméation gazeuse des membranes. Un mécanisme de transport thermiquement activé de l'hélium a été mis en évidence jusqu'à 350°C pour certaines de ces membranes, démontrant ainsi l'intérêt de ces tamis moléculaires pour des applications de purification de l'hélium ou de l'hydrogène [2].

Références:

1. V. Durand, M. Drobek, J.-C. Ruiz, A. Hertz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, Evaluation of a new On-Stream Supercritical Fluid Deposition process for sol–gel preparation of silica-based membranes on tubular supports, *Journal of Supercritical Fluids*, 77 (2013) 17-24.
- 2.V. Durand, M. Drobek, M. Duchateau, A. Hertz, J-C. Ruiz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, Potential of sub- and supercritical CO₂ reaction media for sol-gel deposition of silica-based molecular sieve membranes, *Separation and Purification Technology*, 121 (2014) 30-37.

AF-11-707

Synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskite par confinement dans la silice mésoporeuse

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-707

S. Tezkraat ¹, D. Sellam ¹, K. Ikkour ¹, R.M. Navarro Yerga ².

¹DEPARTEMENT DE CHIMIE FACULTE DES SCIENCES UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI - Tizi-Ouzou (Algérie), ²Instituto de Catalisis et Petroleoquimica Agencia Estatal Consejo Superior de Invistegacions Cientificas - Madrid (Espagne).

Synthèse d'oxydes mixtes de type pérovskite par confinement dans la silice mésoporeuse

D. SELLAM^a, K. IKKOUR^a, S. TEZKRATT^a, R.M. NAVARRO YERGA^b.

a : Université Mouloud Mammeri LCGC Tizi-Ouzou 15000 (Algérie).

b : Instituto de Catalisis et Petroleoquimica Agencia Estatal Consejo Superior de Invistegacions Cientificas Spain.

Résumé

Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytiques grâce à leur surface spécifique très élevée. En 1998 [1], un nouveau matériau mésoporeux silicique noté SBA-15 est proposé par l'équipe de Stucky. Ces matériaux présentent un arrangement des pores hexagonal ordonné et qui possèdent des murs inorganiques épais (entre 3 et 7 nm). La taille de pore est ajustable de 4 à 15 nm environ. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. Dans ce présent travail, nous avons utilisé la silice SBA-15 pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde mixte LaNiO₃ de type pérovskite par confinement. Une série d'oxyde mixte X%LaNiO₃/SBA15 (X : pourcentage de LaNiO₃) a été préparée par la procédure d'auto-combustion de complexe glycine - nitrate dans le support de la silice SBA-15 de taille de pores de 8

nm [2, 3]. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques, leur réactivité a été étudiée dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Les diffractogrammes de rayons X aux bas angles obtenus pour le support ont montré l'existence d'un pic intense et deux autres pics de faible intensité qui caractérisent la structure hexagonale du support. Les mêmes pics de diffraction ont été enregistrés pour les oxydes supportés (Figure 1).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour nos matériaux sont de type IV, ce qui est caractéristique des solides mésoporeux (Figure 2). L'ajout de l'oxyde-mixte dans la porosité n'entraîne pas de modification de la forme de l'isotherme qui reste de type IV quelle que soit le pourcentage de l'oxyde mixte. Les analyses d'adsorption/désorption de N₂ sont donnés dans le tableau1.

Ces solides ont trouvé leur application dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Echantillons	Structure	SBET (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SBA15(8)	Hexagonale	483	1.3	8
10LaNi-SBA8	Hexagonale	406	1	8
30LaNi-SBA8	Hexagonale	288	0.64	7.8

References

[1]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D.Stucky,

Science, 279, 548 (1998).

[2]: D. Sellam, M. Bonne, S. Arrii-Clacens, G. Lafaye, N. Bion, S. Tezkratt, S. Royer, P Marécot and

D. Duprez, Catal. Today, 157, 131 (2010).

[3]: J.P. Dacquín, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougeri, D. Duprez and S. Royer,

ChemSusChem, 7, 631 (2014).

CM-11-712

Structuration de silice mésoporeuse par des copolymères à blocs PEO-*b*-PNIPAM permettant une libération aisée de la porosité et une incorporation efficace de principes actifs.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-712

M. Bathfield ¹, C. Gérardin ², P. Lacroix-Desmazes ³.

¹ICGM-IAM/MACS - Montpellier (France), ²ICGM-MACS - Montpellier (France), ³ICGM-IAM - Montpellier (France).

L'utilisation d'agrégats micellaires de copolymères à blocs de poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PEO-*b*-PNIPAM) en tant qu'agent structurant de la silice sera développée dans cette présentation orale.

Synthétisés à partir d'un macro-agent de transfert de chaîne à base de PEO (PEO-ATC) par un procédé de polymérisation contrôlée (de type RAFT), une structure dissymétrique, parfaitement bien définie, des copolymères à blocs PEO-*b*-PNIPAM a été visée. Cela implique l'obtention de chaînons de PNIPAM de faibles degrés de polymérisation DP (en comparaison avec le DP du bloc PEO), et conduit à une forte dépendance de la température critique de micellisation (TCM) des copolymères à blocs avec la longueur du bloc PNIPAM. L'existence de cette TCM rend le processus d'agrégation réversible et donc contrôlable.

Après un rapide bilan des conditions optimales permettant la synthèse de silice mésoporeuse bien structurée, deux principaux avantages liés à l'utilisation de copolymères à blocs à processus d'agrégation réversible seront développés :

- Libération aisée de la porosité à l'aide de simples lavages aqueux à température ambiante et récupération de l'agent structurant. Cela évite ainsi l'utilisation d'agent structurant sacrificiel qui est perdu durant l'usuelle étape énergivore de calcination. Il s'agit donc ainsi d'un nouvel exemple d'écoconception de silice mésoporeuse

structurée.¹

2

- Incorporation efficace de principes actifs et sa libération contrôlable en fonction de la température. Ce point sera illustré par le simple ajout d'ibuprofène dans la formulation initiale conduisant (après condensation du précurseur silicique) à la silice mésoporeuse. La stratégie de synthèse, les rendements d'incorporation et les cinétiques de relargage seront en particulier comparés à des travaux similaires de la littérature.^{3, 4}

Enfin, suivant la même stratégie de synthèse, l'utilisation d'autres copolymères à blocs de natures chimiques différentes sera évoquée. Cela ouvre la voie à la synthèse aisée de silice mésoporeuse à pores fonctionnalisés et de taille contrôlée tout en étendant considérablement les potentiels domaines d'applications.

1. N.Baccile, J.Reboul, B.Blanc, B.Coq, P.Lacroix-Desmazes, M.In and C.Gérardin, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2008**, *47*, 8433.

2. C.Gérardin, J.Reboul, M.Bonne and B.Lebeau, *Chem.Soc.Rev*, **2013**, *42*, 4217.

3. B.-S.Tian and C.Yang, *J.Nanosci.Nanotechnol.*, **2011**, *11*, 1871.

4. Z.Zhou, S. Zhu and D.Zhang, *J.Mater.Chem.*, **2007**, *17*, 2428.

CM-11-716

Un champ de forces polarisable pour les argiles

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-716

S. Tesson, M. Salanne, S. Tazi, B. Rotenberg, V. Marry.

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005 - Paris (France).

Les argiles ont de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine de l'énergie et de l'environnement (récupération du pétrole, assainissement du sol, barrière géologique pour les déchets radioactifs et le CO₂), pour lesquelles l'étude de l'interaction entre l'eau contenue dans les sols et les matériaux argileux est primordiale. Les argiles sont composées de feuillets d'aluminosilicate dont la charge négative est compensée par des contre-ions situés entre les feuillets. La valeur et la localisation de la charge, ainsi que la nature du cation compensateur qui va plus ou moins bien s'hydrater, jouent un rôle majeur sur les propriétés du fluide et en particulier sur ses propriétés de transport.

La valeur de la charge négative portée par les feuillets provoque des comportements différents en fonction de l'argile vis-à-vis de l'eau. Une argile neutre sera plutôt hydrophobe alors qu'une chargée sera plutôt hydrophile. Ce caractère hydrophile est dû en partie à l'hydratation des contre-ions situés entre les feuillets, qui provoque le gonflement des nanopores de l'argile.

A l'heure actuelle, les simulations moléculaires classiques tout atome permettent une description atomique de la structure, de la thermodynamique et de la dynamique du fluide à l'interface. Elles ont permis d'expliquer le caractère hydrophobe/hydrophile de différentes argiles comme : le Talc, la Pyrophyllite et la Montmorillonite^[1,2]. Malheureusement, les résultats numériques ne permettent pas toujours de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, provoquant un doute sur la véracité des résultats et la validité des interprétations déduites des simulations^[3]. Pour l'étude des argiles, aucun champ de forces classique ne tient compte de la polarisabilité des molécules, alors qu'elle joue un rôle non négligeable du fait de la présence d'un champ électrique à la surface^[4]. C'est pourquoi le laboratoire PHENIX développe un champ de forces polarisable issu de calculs DFT pour étudier les

systèmes argile/eau. Des premiers résultats très prometteurs montrent que ce champ de forces développé pour les argiles neutres et chargées reproduit les données expérimentales de manière satisfaisante.

[1] Rotenberg, B. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 20521

[2] Botan, A. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, 117, 978-985

[3] Marry, V. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, 117, 15106-15115

[4] Kamath, G. *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2013**, 25, 305003

AF-11-733

Puces à base d'organosilicés nanoporeux pour l'enrichissement sélectif de métabolites

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-733

C. Yeromonahos, A. Mombrun, C. Leclech, A. Bouamrani, V. Jousseaume.

CEA, LETI - Grenoble (France).

La précision des analyses de fluides pathologiques humains pour le diagnostic précoce et la prédiction des réponses thérapeutiques est une priorité bio-clinique. Cependant la complexité intrinsèque des échantillons limite la détection des marqueurs de bas poids moléculaire présents à l'état de traces parmi une abondance de molécules non pertinentes de haut poids moléculaire. Le développement d'une stratégie adéquate de préparation des échantillons constitue donc un challenge technologique extraordinaire. Pour répondre aux verrous qui limitent l'usage de la spectrométrie de masse dans la découverte des biomarqueurs, nous avons développé un système rapide, efficace et fiable basé sur l'utilisation de films d'organosilicés nanoporeux qui améliorent la détection des métabolites spécifiques.

Les films nanoporeux de SiOCH ont été déposés sur des substrats de silicium par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La porosité a été introduite via la co-déposition d'une matrice organosilicée et de porogènes qui sont ensuite retirés par un traitement thermique assisté par UV. Le rayon moyen des pores est de 1.3 nm. Différents traitements plasma ont permis de faire varier le comportement hydrophile, la porosité et la composition chimique des films. Pour la détection de métabolites, 7.5 µl d'urine ou de sérum ont été déposés sur le film, incubés pendant 15 minutes, puis rincés à l'eau déionisée stérile. Les spectres de masse MALDI ont ensuite été acquis et analysés par Analyse des Composantes Principales.

Dans ce travail, nous montrons que cette méthode d'exclusion physico-chimique permet un enrichissement spécifique des métabolites issus de fluides biologiques complexes ainsi que leur protection contre la dégradation enzymatique. La corrélation entre la capacité d'enrichissement et les propriétés physico-chimiques des films a été étudiée. Ceci nous a permis de sélectionner la couche mince poreuse la plus adéquate pour cette application. Enfin, notre technique a été utilisée avec succès pour discriminer différents stades de pathologies cardiovasculaires à partir d'échantillons de sérum, et d'identifier les métabolites caractéristiques des différents stades.

En conclusion, ce système peu coûteux et industrialisable offre un protocole simple et rapide d'acquisition et de stockage des échantillons, et pourrait fournir une énorme amélioration pour la découverte des bio-marqueurs et le diagnostic.

AF-11-746

Synthèse de matériaux poreux par incorporation de liquide organique dans un géopolymère sodium-métakaolin

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-746

V. Cantarel ¹, D. Lambertin ¹, A. Poulesquen ¹, F. Frizon ¹, F. Leroux ², G. Renaudin ².

¹CEA (France), ²ICCF (France).

Dans le cadre du développement de matériaux poreux inorganiques pour des applications de filtration, de catalyse, d'isolant thermique et d'absorbants, les mousses de géopolymère sont largement étudiées. Le principe de préparation de mousse géopolymère est basé sur l'incorporation de fumée de silice ou d'aluminium métal dans le géopolymère frais provoquant un dégagement d'hydrogène gazeux et la formation d'un réseau poreux. De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer le réseau poreux formé par la production d'hydrogène, en y incorporant des tensio-actifs sous agitation mécanique permettant l'incorporation d'air et la stabilisation des gaz dans le géopolymère frais. Il a été montré que l'augmentation de la quantité de tensio-actifs permettait d'augmenter la porosité du matériau.

Notre travail présente la réalisation de matériaux poreux bimodaux de géopolymère à partir d'une immobilisation de liquides organiques dans un matériau géopolymère et un traitement pour libérer la porosité. Le principe repose sur la stabilisation d'une émulsion de liquide organique dans une solution d'activation et ensuite par ajout du métakaolin, la formation d'un matériau composite liquide organique/géopolymère qui par traitement thermique permet de libérer la macroporosité (Figure 1). Des mesures de macroporosité ont donc été réalisées par Mercury Porosimetry Intrusion (MIP) sur différents géopolymères. Nous avons montré que la macroporosité du géopolymère pouvait être contrôlée par la nature des liquides organiques stabilisés dans la solution d'activation.

CM-11-777

Séparation isotopique d'un mélange gazeux dihydrogène/dideutérium par adsorption sur zéolithes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-777

S. Lectez ¹, J.M. Simon ¹, J.M. Salazar-Cruz ¹, I. Bezverkhy ¹, G. Weber ¹, J.P. Bellat ¹, M. Macaud ².

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS Université de Bourgogne, 9 A. Savary BP47870 21078 - Dijon (France), ²CEA, DAM, VALDUC, F-21120 - Is-Sur-Tille (France).

Les zéolithes de types FAU et LTA sont des matériaux poreux utilisés dans de nombreux procédés de séparation¹. Ces tamis moléculaires permettent d'extraire le dioxygène de l'air et sont également utilisés pour la séparation d'autres gaz permanents comme par exemple les mélanges propylène/propane², CO₂/N₂³ ou encore CO₂/CH₄³. L'aptitude d'un adsorbant à séparer les constituants d'un mélange dépend soit de ses propriétés d'exclusion (la taille de certains constituants les empêche d'entrer dans les pores), soit des propriétés de sélectivité énergétique (les constituants sont adsorbés plus ou moins fortement), soit des propriétés de sélectivité cinétique (les constituants ne diffusent pas à la même vitesse). Dans le cas de constituants de tailles petites et similaires, seules les propriétés de sélectivité énergétique et cinétique peuvent intervenir dans la séparation des constituants.

Notre travail a consisté à étudier sur différents systèmes (cristal infini, membrane et/ou cluster) et par différentes méthodes de simulation moléculaire (dynamique moléculaire classique et Monte-Carlo) prenant en compte les effets quantiques, l'adsorption à l'équilibre et hors équilibre de l'hydrogène, du deutérium et de leurs mélanges à basse température (40 K et 77 K) dans différents matériaux poreux : zéolithes FAU et LTA échangées avec divers cations compensateurs.

Pour chaque zéolithe, les isothermes d'adsorption et de coadsorption ont été simulées et comparées à celles mesurées expérimentalement à 77 K. La structure des phases adsorbées dans les cavités a été caractérisée dans les cas les plus

révélateurs. Enfin les propriétés de transport des molécules de H₂ et de D₂ dans les cavités ont été déterminées à divers taux de remplissages. Les résultats obtenus permettent de dégager des éléments de réponse quand à l'origine de la sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène.

Références :

- 1 T. Frising, P. Leflaive, *Micro. Meso. Mater.*, 114, 27-63 (2008)
- 2 I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 226-230 (2005)
- 3 K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, *Micro. Meso. Mater.*, 54,27-36 (2002)

CM-11-795

Performances des MOFs ioniques pour la capture de radionucléides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-795

S. Rives ¹, A. Geneste ¹, F. Nouar ², B. Prélot ¹, J. Zajac ¹, P. Yot ¹, P. Horcajada ², T. Devic ², F. Salles ¹.

¹Institut C. Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2-ENSCM-UM1 - Montpellier (France), ²Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines - Versailles (France).

La capture des ions radioactifs est particulièrement importante pour le traitement de l'eau lors d'accidents nucléaires ou pour assurer l'intégrité du stockage profond des déchets radioactifs à haute activité. L'étude proposée vise à explorer l'utilisation potentielle de MOFs ioniques très récemment synthétisés (MOFs à réseaux chargés nécessitant la présence d'ions extra-réseau) contenant des cations alcalins ou des anions halogénures dans leurs pores. Comparés aux autres solides poreux, les MOFs ioniques sont très prometteurs car ils peuvent conduire à des améliorations significatives sur plusieurs points dont : (i) un échange des ions et une maîtrise du design des structures cristallographiques, (ii) une accessibilité potentiellement accrue aux ions amplifiant la capacité d'échange et surtout la diffusion d'ions et (iii) une versatilité chimique permettant de moduler les propriétés électroniques et les polarités des cations/anions et du réseau. Toutefois le nombre d'études sur l'utilisation des MOFs dans les applications nucléaires reste très limité. En couplant les simulations moléculaires et les méthodes expérimentales complémentaires, nous avons évalué la capacité de sorption de tels matériaux pour les ions radioactifs ($\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ et I^-), connus pour être les principaux responsables de la pollution radioactive du fait de leurs grandes propriétés de diffusion. Pour ces applications, la stabilité aqueuse de ces matériaux a tout d'abord été évaluée. Les mécanismes d'adsorption et de diffusion des ions, la capacité et l'énergie associés à ces processus de sorption d'ions ont ensuite été déterminés pour valider l'utilisation de ces MOFs à la place des argiles, résines ou zéolithes. Les coefficients de diffusion déterminés par Dynamique Moléculaire confirment que (i) les ions alcalins diffusent plus vite que les ions $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ dans le Zn-BTeC et (ii) les ions Cl^- diffusent plus vite que les ions I^- dans le MIL-127(Fe). Ces résultats illustrent la possibilité que

l'échange d'ions se fasse en faveur des radionucléides. Les simulations Monte Carlo montrent une forte affinité de ces derniers pour les sites d'adsorption (fortes enthalpies d'adsorption), confirmée par la comparaison des énergies d'activation de diffusion obtenues en Dynamique Moléculaire. La simulation montre donc que ces matériaux sont intéressants pour la capture de radionucléides. Les résultats expérimentaux confirment cette observation.

AF-11-810

Argiles gonflantes: Diffusion des cations alcalins et alcalino-terreux et Moteurs de l'Hydratation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-810

F. Salles ¹, B. Prélot ¹, J. Zajac ¹, O. Bildstein ², H. Van Damme ³.

¹Institut C. Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, UM2-ENSCM-UM1 - Montpellier (France), ²CEA, DEN, DTN/SMTA/LMTE, Cadarache, 13108 Saint Paul-lez-Durance - Saint Paul Les Durance (France), ³PPMD / ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5 - Paris (France).

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, l'évaluation de la mobilité des cations compensateurs de charge dans l'espace interfoliaire est nécessaire pour élucider les mécanismes de diffusion se produisant au cours de l'hydratation et donc déterminer précisément l'impact des molécules d'eau sur l'accessibilité des cations compensateurs. En utilisant d'une part les données obtenues par isothermes d'adsorption permettant d'accéder aux surfaces spécifiques et donc à la quantité de cations réellement hydratés et d'autre part les mesures de conductivité électrique, il est possible de remonter aux coefficients de diffusion des cations. Cette étude a été menée sur une montmorillonite saturée par des cations alcalins et alcalino-terreux. Les résultats montrent que la mobilité des cations compensateurs augmente au fur et à mesure de l'hydratation pour les cations Li^+ et Na^+ présents dans l'espace interfoliaire. En effet, ces cations se détachent de la surface des feuillets lorsqu'un nombre suffisant de molécules d'eau les entourent. On observe que les cations compensateurs peuvent atteindre des coefficients de diffusion proches de celui de l'autodiffusion de l'eau ($2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) aux fortes humidités relatives. Au contraire, les ions Cs^+ restent fortement attachés au feuillet puisque leur état d'hydratation est très limité. Il s'ensuit que la diffusion du Cs^+ n'évolue quasiment pas avec l'état d'hydratation. Le cation K^+ possède un comportement intermédiaire. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par des calculs électrostatiques combinés avec des mesures de calorimétrie d'immersion permet de déterminer les mécanismes d'hydratation des argiles gonflantes en fonction de la nature du cation compensateur. Il apparaît alors clairement que l'hydratation des cations les plus petits (Li^+ et Na^+) est le moteur de l'hydratation dans

les montmorillonites, au contraire des cations plus gros pour lesquels l'hydratation des surfaces est prédominante [1].

[1] (a) Salles F., Douillard J.M., Bildstein O., Gaudin C., Prélot B., Zajac J., Van Damme H., *J. Colloid Interface Sci.* 2013, 395, 269-276, (b) Salles F., Bildstein O., Douillard J.M., Jullien M., Van Damme H., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111(35), 13170-13176

CM-11-860

Complex Multiporous Monoliths by the Freezing-Induced Self-Assembly process

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-860

J. Dhainaut ¹, G. Piana ¹, S. Deville ¹, C. Guizard ², M. Klotz ¹.

¹Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR3080 CNRS/Saint-Gobain, 550 Av. Alphonse Jauffret - F-84306 Cavaillon (France),

²Institut Européen des Membranes, ENSCM-UM2-CNRS UMR5635, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon - F-34095 Montpellier Cedex 5 (France).

Transition aluminas are present in several industrial processes due to their inherent properties, easy preparation and availability. Particularly, gamma-Al₂O₃ is used as support when high textural properties are required, such as in heterogeneous catalysis. Up to now, most of gamma-Al₂O₃ research efforts have been devoted to generating and tuning micro- or mesoporosity, largely underestimating the benefits of adding macropores to act as rapid transport conduits to the active sites. Multiporous microreactors including oriented macropores would thus be particularly attractive for application in liquid continuous flow reactors wherein rapid pore diffusion is required.

Such macropores can be generated using ice-templation. This process consists in the progressive removal of water molecules from an initial solution by the controlled growth of ice crystals. The ice crystals arrange in a characteristic lamellar macrostructure. They are further removed by freeze drying. Ceramic monoliths with aligned tubular macropores of a few tens of microns in size pores are obtained after thermal treatment.

Herein, we will show that by associating surfactant self-assembly to ice-templation, monoliths with hierarchical organized porosity can be achieved in a one step process: freezing induced self-assembly.

In a first part, silica based monoliths will be described in order to demonstrating that ordered mesopores can be obtained by freezing, despite the unfavourable conditions. The silica monoliths present an ice-templated foam-like macroporosity,

combined with a 2D hexagonal mesostructure, templated by the addition of a non-ionic surfactant (Pluronic 123). The two levels of porosity are interconnected by straight porous channels perpendicular to the macropore surface. A tentative formation mechanism is proposed, based on surfactant self-assembly triggered by its progressive concentration induced by the growing ice crystals.

The same principle is then applied to alumina for their interest as catalyst support. The properties of the monoliths are extensively characterized and compared to purely macroporous samples.

CM-11-884

Synthèse de Carbure de Silicium Mésoporeux par Imprégnation de Silices Mésoporeuses avec des Polymères Précurseurs de Céramiques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#CM-11-884

T. Nardin, B. Gouze, J. Cambedouzou, C. Rey, O. Diat.

ICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257,
CEA/CNRS/ENSCM/Université Montpellier 2 - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Grâce à ses excellentes propriétés de résistance et de conductivité thermique ainsi qu'à sa stabilité mécanique et chimique à température ambiante et à haute température, le carbure de silicium (SiC) est un matériau de choix pour le gainage du combustible nucléaire ou les supports de catalyseurs. Cependant, une grande surface spécifique est requise pour ce type d'applications.

Dans cette étude, nous présentons la synthèse de SiC mésoporeux par une approche dite de « Hard Templating » [1]. Des SiCs ont été synthétisés par infiltration de silices mésoporeuses telles que la SBA-15 [2] par des polymères précéramiques. Un allylhydropolycarbosilane commercial et le poly-1,3,5-trisilacyclohexane ont été utilisés en tant que polymères précéramiques. Après pyrolyse et dissolution du template solide dans une solution d'acide fluorhydrique, des répliques en SiCs ont été obtenues.

La figure 1 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une réplique en SiC de SBA-15. La structure de ce SiC présente une porosité multi-échelle avec des macropores partiellement remplis de structure tubulaires. Ces structures sont le résultat de l'imprégnation des mésopores de la SBA-15 par le polymère précéramique.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, diffusion des rayons X aux petits angles, microscopie électronique et adsorption d'azote. D'après nos observations, notre procédure permet de préserver la structure à

l'échelle nanométrique du template de silice et conduit à des SiCs poreux à haute surface spécifique (jusqu'à $450\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) avec des morphologies ajustables.

[1] Borchardt, L.; Hoffmann, C.; Oschatz, M.; Mammitzsch, L.; Petasch, U.; Herrmann, M.; Kaskel, S. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 5053–5067.

[2] Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* 1998, 279, 548–552.

CM-11-886

Identification de la conductivité thermique du squelette solide d'une mousse géopolymère par une approche multi échelle analytique et numérique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-886

J. Henon ¹, F. Pennec ², A. Alzina ², J. Absi ³, D. Smith ³, S. Rossignol ³.

¹Docteur - Limoges (France), ²Maitre de conférences - Limoges (France),
³Professeur - Limoges (France).

Les géopolymères sont des liants alumino-silicatés. L'ajout de porosité importante au sein de ces derniers, leur confère de bonnes propriétés mécaniques et chimiques leur permettant de présenter un caractère d'isolant thermique. Dans ces travaux, des mousses géopolymères potassium ont été élaborées à l'ambiante (<70°C) par un procédé de dégagement gazeux in situ. Le contrôle de la porosité montre une homogénéité relative à caractère fortement multi-échelle. Toutefois, les mesures de conductivité thermiques de ces mousses ont donné des valeurs variant de 0.35 à 0.12 W.m-1.K-1 pour des taux de porosité entre 65 et 85 %. Dans un objectif de prédire les propriétés thermiques de ces mousses et mettre l'accent sur la relation « microstructure-conductivité thermique », la connaissance de la conductivité thermique de leur squelette solide (λ_s) est primordiale. Toutefois, il n'existe que peu de travaux relatifs à la détermination de cette valeur dépendant de la composition de départ. De par la formulation utilisée, l'agent porogène participe au réseau final, et il n'est pas possible d'obtenir un matériau dense afin d'effectuer une mesure directe de λ_s . L'objectif de ces travaux est donc d'utiliser les méthodes analytiques et numériques par raisonnement inverse afin d'identifier la valeur de λ_s . Une analyse multi-échelle quantitative de la porosité a été faite par analyse d'images, apportant des informations nécessaires aux calculs ainsi que des mesures de conductivité thermique (fil chaud et flumètre). Analytiquement, divers modèles de la littérature permettent d'encadrer λ_s entre 0.95 and 1.35 W.m-1.K-1. Pour traiter les aspects de la microstructure, des Volumes Elémentaires Représentatifs (VER) de la mousse ont

été construit servant de base de calculs numériques par éléments finis couplés à une approche d'homogénéisation. Ils supposent l'homogénéité de la matrice à l'échelle concernée. Au final, la prédiction numérique restreint la valeur de λ entre 1.09 et 1.12 W.m-1.K-1 ce qui est en accord avec la valeur d'un composé de type géopolymère.

CM-11-895

Supramolecular Ordering of Glassforming Binary Liquids Induced by Nanoscale Confinement

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-895

R. Mhanna ¹, A.R. Abdel Hamid ¹, R. Lefort ¹, D. Morineau ¹, B. Frick ².

¹Institut de Physique de Rennes, CNRS-Université Rennes 1 - Rennes (France),

²Institut Laue-Langevin - Grenoble (France).

Different mesoscopic structures have been observed in binary mixtures of alcohol, often related to their incomplete mixing at the molecular level in apolar solvent or in aqueous solution. The confinement of fully miscible Tert-butanol /toluene binary mixtures in the straight and mono-dispersed rigid channels of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silica molecular sieves leads to the formation of supramolecular assemblies investigated by neutron diffraction experiments.

Systematic H/D contrast matching neutron diffraction studies suggest the nano-segregation of the two components (core-shell structure) induced by the preferential interaction of Tert-butanol with the silica surface of MCM-41 (D=3.5nm) (Fig.1).

Recent diffraction experiments on SBA-15 (D=7.5nm) proved that the segregation phenomenon could be maintained in much larger channels. Indeed, full extinction of the Bragg peaks was observed for pure contrast-matched Toluene; however, no extinction of the Bragg peaks was obtained for contrast-matched TBA/Tol mixture but rather a different modulation in their intensity (Fig.2). This observation is in agreement with the computed form factor of a cylindrical pore comprising a non-uniform radial distribution of the concentration of the two liquid constituents.

CM-11-907

Synthèse de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le traitement des eaux radioactives

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-907

B. Saïd ¹, A. Grandjean ², A. Galarneau ¹.

¹ICGM-MACS - Montpellier (France), ²CEA - Marcoule (France).

En Mars 2011, la catastrophe de Fukushima a augmenté l'intérêt de la recherche sur la synthèse de nouveaux matériaux inorganiques poreux et stables pour la dépollution des eaux issues du nucléaire dans des milieux complexes comme l'eau de mer. Les cations radioactifs (Strontium et Césium) se retrouvent alors en compétition avec de nombreux autres cations naturellement présents (Calcium, Sodium ...), ce qui oblige à trouver des matériaux plus sélectifs et des procédés adaptés vis-à-vis de la capture de ces ions. Les zéolithes, de par leur capacité d'échange ionique, sont connues pour être d'excellents candidats pour la dépollution des eaux radioactives. La zéolithe LTA notamment présente de très bons résultats pour la capture du Strontium ^[1]. Cependant, une étape de mise en forme de la zéolithe est nécessaire, afin de pouvoir l'utiliser dans un procédé adapté aux conditions de radioactivité et également pour permettre une meilleure dépollution.

La zéolithe LTA a été synthétisée sous forme de monolithes macroporeux par synthèse pseudomorphique permettant la dépollution des eaux en flux, d'accéder à une automatisation du procédé et de s'affranchir du traitement de poudres radioactives. Ce monolithe micro/macroporeux de LTA a été testé avec une eau saline de type Fukushima et présente de très bons résultats vis-à-vis du piégeage du Strontium ^[1]. Une étude dynamique de l'échange en flux montre que le procédé n'est pas limité par la diffusion mais par la vitesse d'échange ionique. Cette dernière peut être améliorée en facilitant l'accessibilité des cations aux sites actifs, soit en diminuant la taille des nanocristaux de LTA en contrôlant leur nucléation/croissance, soit par ajout d'une mésoporosité ou soit par synthèse de zéolithes à plus grands pores.

[1] A. Sachse, A. Merceille, Y. Barré, A. Grandjean, F. Fajula, A. Galarneau, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 251-258 (2012).

AF-11-1006

Elimination du cuivre en solution aqueuse par des argiles Algériennes (Supports solides Naturelles)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1006

K. Tizaoui ¹, B. Benguella ².

¹Edudiante - Tlemcen (Algérie), ²Enseignant - Tlemcen (Algérie).

Résumé :

Parmi les principaux polluants générés par les activités industrielles, les métaux lourds, tels que le Cu, le Pb, le Zn... posent des problèmes particulièrement préoccupants. En effet, ces éléments, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies. Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques : « si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire ». Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de mettre en oeuvre des solutions durables, visant à limiter leurs risques.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle de type d'argile (argile marneuse et argile de Djabel Debbagh) dans le domaine de traitement des eaux métallifères est examiner les pouvoirs de rétention des argiles (marne et Djabel Dabbegh) des métaux lourds (Cuivre) par des procédés de dépollution (adsorption) et leurs éliminations. Parmi ces techniques utilisées l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination du cuivre par l'argile marneuse et argile Djabel Dabbegh.

Les études menées en « batch méthodes » ont permis d'avoir un taux de fixation de 85 à 90 %. Cependant ses performances dépendent de certains facteurs (température, pH et la vitesse d'agitation). L'influence de ces paramètres constate une amélioration sensible de la capacité et de la vitesse d'adsorption du cuivre sur ces supports.

Les résultats ont montré que la rétention du cuivre est très rapide où l'équilibre est atteint au boue de 15 à 20 minute, la cinétique est de pseudo second ordre pour le Cu (II). L'étude thermodynamique pour le Cu (II) a montré que le processus d'adsorption est spontané (l'énergie libre négative). Ces résultats obtenus montre l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

Mots clés : Adsorption, argile, cuivre, support solide, argile marneuse, argile Djabel Dabbegh.

AF-11-1008

Synthèse de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des ligands acides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1008

H. Miloudi.

université d'oran - Oran (Algérie).

Synthèse de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des ligands acides

H.Mohammedi ;H.Miloudi ;A.Tayeb ;A.Bengueddach.

Laboratoire de Chimie des Matériaux _Oran_ Algérie.

mohammedihabib@yahoo.fr

Abstract

Le but de notre travail d'utiliser des matériaux poreux ont de grandes surface spécifique afin de minimiser les polluants organiques et inorganiques dans les espaces écosystèmes.

Nos matériaux appartiennent aux matériaux a la famille MCM-41S d'une forme hexagonale, après on les ont fonctionnalisés par des ligands acides qui

appartienne à la famille β dicétone pour but d'enrichir la surface par des sites actifs.

Nous avons remarqué que la structure hexagonal est toujours maintenue après la fonctionnalisation par les ligands acides (Bis-pyrazolone et HPSI).

Quoique l'étude de rétention des pesticides et des ions métalliques soit en cours de finalisation, mais nous avons pu obtenir quelques résultats mérités d'être discutés.

Résultats

RX de MCM-avant et après fonctionnalisation par des ligands acides (HPSI et BIS-PYRAZOLONE) :

silices	DpBJH	SBET(m ² /g)	Vp (cm ³ /g :TPN)
MCM-C	48,64 33,96	1320.1072	0.95
MCM-CI-HPSI	37	1230,4	0.85

Mots clés :

MCM-C, fonctionnalisation ,ligands acides (HPSI et BIS-PYRAZOLONE), rétention de pesticides et ions métalliques.

CM-11-1022

Modélisation multi-échelle pour les procédés de fabrication de pièces composites par injection

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1022

R. Agogué, P. Beauchêne.

Onera - Chatillon (France).

Le procédé Resin Transfer Moulding (RTM) est l'un des procédés de fabrication de pièces composites les plus utilisés dans l'industrie aéronautique. Il consiste à injecter une résine liquide à travers les fibres de carbone sèches puis à faire polymériser la résine pour obtenir la pièce composite.

Ce travail s'intéresse à la phase d'injection de ce procédé, couramment modélisée par un écoulement en milieu poreux. Une chaîne de modélisation multi-échelle est présentée. Cette chaîne permet de prévoir, par homogénéisation, la perméabilité du matériau à l'échelle du centimètre, en résolvant les équations de Stokes-Brinkman par différences finies sur un Volume Equivalent Représentatif (VER). Ce VER peut être obtenu grâce à des modèles CAO et/ou être issu d'une image de tomographie par rayons X. A l'échelle microscopique, l'orientation du tenseur de perméabilité peut être obtenue par traitement des informations issues de la micro tomographie puis utilisée pour le calcul de l'homogénéisation à l'échelle du VER.

Cette perméabilité homogénéisée est ensuite introduite dans des codes éléments finis résolvant les équations de Darcy diphasique à l'échelle macroscopique.

CM-11-1038

Eco-conception des matériaux carbonés à porosité contrôlée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1038

M.G. Camelia, V. Loic, D. Luc, L.M. Jean Marc, V.G. Cathie.

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, Mulhouse - Mulhouse (France).

Grâce à leurs caractéristiques remarquables (taille de pores ajustable, large choix de la topologie du réseau poreux, connectivité des pores, surface spécifique élevée et bonne conductivité électrique), les matériaux carbonés à porosité contrôlée ont montré leurs intérêts dans de nombreuses applications telles que le stockage d'énergie (supercondensateurs, stockage d'hydrogène pour pile à combustible), la catalyse, dépollution, etc.

La conception de ces matériaux intéressants a été pour la première fois aboutie par la voie de synthèse appelée «exo-template» ou nano-duplication et plus récemment par l'approche « endo-template » qui sont les seules voies de synthèse des matériaux carbonés à porosité contrôlée. Cette dernière, est plus récente et particulièrement attractive à cause du nombre réduit d'étapes de synthèse et de son faible coût. Ce processus implique l'auto-assemblage de tensio-actifs en présence des précurseurs carbonés suivi par un traitement thermique. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode est lié à la nature cancérigène des précurseurs carbonés habituellement utilisés (phénol et formaldéhyde).

L'acide glyoxylique un produit extrait des plants a été utilisé pour la première fois dans ce travail comme substituent au formaldéhyde [1]. Grâce à son double fonctionnalité, aldéhyde et acide carboxylique, l'acide glyoxylique joue non seulement le rôle d'agent de réticulation pour la formation de la résine phénolique avec le phloroglucinol, mais également un rôle de catalyseur par création de liaisons hydrogène entre les précurseurs. Ainsi, aucun catalyseur comme un acide ou une base forte habituellement utilisé n'est plus nécessaire.

Des films et poudres de carbone ayant des surfaces spécifiques et volumes poreux élevés, tailles des pores et géométries diverses ont été synthétisés en faisant varier les conditions de synthèse. Un mécanisme de synthèse est proposé en s'appuyant sur plusieurs techniques d'analyse : TPD-MS (désorption programmée en température couplé à la spectrométrie de masse), IR and C13 RMN [1].

En résumé, la voie de synthèse proposé ici représente une étape importante pour l'éco-conception des matériaux carbonés à porosité organisée en utilisant des précurseurs respectueux de l'environnement, pas de catalyseur, et par ailleurs, une approche simple, rapide et transposable à l'échelle industrielle.

1. C Matei Ghimbeu, L Vidal, L Delmotte, J-M LeMeins, C Vix-Guterl, Green Chem 2014, DOI:10.1039/C4GC00269E

AF-11-1075

Caractérisation des chars de pyrolyse issue de déchets en vue de réutilisation en épuration des gaz

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1075

A. Missaoui, A. Villot, C. Gérente, L. Le Coq.

GEPEA UMR CNRS 6144, Ecole des Mines de Nantes - Nantes (France).

~~Dans l'objectif d'améliorer les performances économiques et environnementales des filières de production de conversion thermo-chimique de la biomasse, il est indispensable aujourd'hui d'envisager des synergies de valorisation énergie/matière au sein même des procédés. L'optimisation du procédé de pyrolyse, qui permet la dégradation de la biomasse en trois phases (huile pyrolytique, syngas et char), s'intègre dans cette démarche. En effet, le procédé de pyrolyse présente la particularité de concentrer les métaux ainsi que les éléments inorganiques dans le résidu solide (le char). Ce dernier, qui représente entre 15 et 30% en masse du déchet initial et 25% de l'énergie exploitable, ne peut être exploité en tant que combustible uniquement si son potentiel polluant (teneur en éléments inorganiques, métaux, etc.) est faible et si sa fraction en cendres est limitée. Dans le cas contraire, il est alors nécessaire de le valoriser via d'autres filières.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques des chars de pyrolyse obtenus pour différentes biomasses (bois de palettes usagées, boues de floculations, déchets alimentaires et balles de sarrasin) sous des conditions expérimentales données afin d'en déterminer les spécificités. La pyrolyse est réalisée dans un four rotatif en quartz (rampe 15°C/min avec un plateau à 500°C pendant 30 min). Cette première approche permettra de relier les propriétés physico-chimiques d'une biomasse donnée à la réactivité des chars obtenus. Bien que le char soit le matériau d'intérêt dans cette étude, les phases gazeuse et liquide seront également étudiées afin de réaliser le bilan énergétique du procédé.

Suivant les caractéristiques physico-chimiques des chars obtenus, deux voies de valorisation ont été identifiées dans le cadre de ce travail. La première concerne l'épuration des gaz de synthèse issus de pyrolyse, la seconde porte sur le traitement de biogaz. La mise en œuvre de procédé de filtration se fera au travers le développement et l'étude de lits fixes constitués de chars (fonctionnalisés ou non). Les polluants visés sont respectivement pour le gaz de pyrolyse les goudrons et les produits azotés considérées comme étant des précurseurs à la formation des NO_x (HCN et NH₃) et pour le biogaz les composés soufrés et aromatiques.

CM-11-1078

Nouveaux développements analytiques pour la caractérisation des poudres

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1078

E. Brackx ¹, S. Pages ¹, O. Dugne ¹, N. Tissot ¹, R. Elodie ², P. Renaud ³, L. Michel ⁴, C. Martiane ⁵.

¹CEA, DEN, DTEC, SGCS, LMAC, 30207 Bagnols sur Cèze, France - Bagnols Sur Ceze (France), ²CEA, DEN, DRCP, SECA, LCAR, 30207 Bagnols sur Cèze, - Bagnols Sur Ceze (France), ³ICSM UMR 5257 – CEA / CNRS / UM2 / ENSCM, 30207 Bagnols sur Cèze, France - Bagnols Sur Ceze (France), ⁴CeCaMa, Université de Bordeaux 1, 33608 Pessac CEDEX, France - Pessac (France), ⁵CP2M Université d'Aix Marseille III, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, 13397 Marseille, France - Marseille (France).

Les poudres et matériaux solides divisés sont fortement représentés dans l'industrie en tant que produits finis ou intermédiaires dans les domaines alimentaire, cosmétique, de la construction, pharmaceutique, du transport, électronique et bien sûr énergétique. Leur utilisation optimale exige de maîtriser les procédés de transformation sur la base de la compréhension des différents phénomènes en jeu (frittage, réactivité chimique, pureté, etc...). Leur modélisation et compréhension requièrent un ensemble de données et de caractéristiques qu'il est plus ou moins complexe à obtenir.

L'objet de cette présentation est d'illustrer à travers des exemples, de l'utilisation de différentes techniques de caractérisation physicochimiques adaptées aux poudres analysées à l'état brut ou après préparation spécifique (polissage ionique).

Un première partie présente la caractérisation dimensionnelle (granulométrie, morphologie, porosité) à l'aide des techniques d'analyse d'images et de préparation associées: MEB, MET, FIB, tomographie électronique et X avec les possibilités en analyse d'image 2D et 3D.

Parmi les techniques d'imagerie seules les techniques par analyse d'image au MEB, tomographie FIB, IRM sont considérées comme des techniques de

porosimétrie permettant d'accéder à une large gamme de taille de pores. La tomographie FIB permet également d'obtenir des informations sur la surface spécifique des poudres.

Une deuxième partie de ce travail présente la caractérisation chimique élémentaire. La cartographie EDS à faible tension sur des sections de poudre polie est utilisée pour reconstruire la distribution des phases et détecter les impuretés présentes dans le grain solide et les agglomérats. La contribution de ce type de caractérisation pour comprendre les mécanismes de réaction dans la transformation de phase (spécialement les réactions solide-gaz) est illustrée par l'hydrofluorination du dioxyde d'uranium. En complément des analyses de surface par spectrométrie Auger permettent de caractériser l'oxydation de surface.

Une troisième partie présente la caractérisation de la réactivité chimique des poudres. Ces études sont réalisées par des traitements à haute température réalisés in-situ dans un MEB environnemental. Elles permettent l'observation de la transformation morphologique des poudres.

Les exemples présentés sont issus de matériaux de procédés de fabrication du cycle du combustible nucléaire.

CM-11-1079

Nouveau matériau catalytique fibreux créé par auto-enroulement et traitement thermique d'un film mince de polymère, fonctionnalisé par des nanoparticules de Fe₂O₃.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1079

C. Ghimbeu ¹, A. Egunov ¹, A. Ryzhikov ¹, Y. Saito ², L. Tzanis ¹, V. Luchnikov ¹.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR 7361 CNRS-UHA - Mulhouse (France), ²The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Sciences - Tokyo (Japon).

Un nouveau type de matériau fibreux est produit par auto-enroulement contrôlé de films minces de poly(4-vinyl-pyridine) (P4VP) dans de l'eau acidifiée. Les fibres qui sont produites de cette manière ont une morphologie interne complexe et une grande surface interstitielle. Cette approche ouvre une nouvelle voie pour la fabrication de nouveaux matériaux fibreux dit « intelligents », car elle permet de fonctionnaliser la structure interne des fibres avant l'enroulement. Le chargement des fibres auto-enroulées par des micro- ou des nanoparticules inorganiques est notamment intéressant car il permet d'atteindre un taux de chargement de nanoparticules très élevé. Les fibres auto-enroulées peuvent alors servir de template pour la fabrication d'un matériau fibreux inorganique hautement poreux. Nous avons préparé des fibres de P4VP chargées par des nanoparticules d'oxyde ferrique (Fe₂O₃). Ces fibres composites ont été traitées thermiquement sous l'atmosphère inerte à 700C ou 900C. Le matériau fibreux obtenu (fig.1) est formé essentiellement par des nano- et microparticules qui constituent plus de 98% de la masse des fibres, et qui sont tenues ensemble par une mousse de carbone à grande surface spécifique. Ce matériau possède à la fois une forte perméabilité pour des gaz et fluides, grâce à sa structure fortement poreuse ainsi qu'une activité catalytique qui est due aux particules à base de fer. Cela permet d'envisager son utilisation dans le design des

filtres catalytiques. Les autres propriétés intéressantes de nouveau matériau sont sa bonne conductivité électrique et susceptibilité magnétique.

[1] V. A. Luchnikov , Y. Saito , L. Tzanis, Macromol. Rapid Commun. 33 (2012) 1404–1408.

[2] C.M. Ghimbeu, A.I. Egunov, A.S. Ryzhikov, V. A. Luchnikov, article soumis

AF-11-1097

ELABORATION DE MATERIAUX MESOPOREUX FONCTIONNALISES DE TYPE SBA ET APPLICATION EN ADSORPTION DU CUIVRE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1097

R. Ouargli ¹, R. Hamacha ¹, A. Bengueddach ¹, N. Benharrats ².

¹Laboratoire de Chimie des matériaux, Université d'Oran - Oran (Algérie),

²Faculté de Chimie, USTO M. Boudiaf, - Oran (Algérie).

~L'objectif de ce travail est l'identification des paramètres clés mis en jeu lors de l'élimination des métaux lourds tels que le cuivre existants dans les eaux usées, par ces deux matériaux SBA-15 et SBA-16 fonctionnalisés par un ligand organique. En premier lieu, on a procédé à la synthèse de SBA-15 et SBA-16 en utilisant respectivement un copolymère triblock PEO₂₀PP070PE₂₀ (Pluronic P123) et un mélange de Pluronic P123 et Pluronic F127 (EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆), dans des conditions fortement acides et en présence d'un précurseur inorganique tétra-ethylortho-silicate (TEOS). Après le terme de cristallisation on calcine les matériaux à une température de 550°C pour libérer les pores de l'agent structurant. Enfin, on procède à l'imprégnation des matériaux calcinés par un ligand de caractère acide 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-one (HPMSP).

Le ligand et les matériaux calcinés SBA-15 et SBA-16 sont dissous dans un volume satisfaisant de chloroforme sous agitation magnétique pendant 6 heures, ensuite on évapore le solvant par un rotateur à vapeur et enfin, les produits obtenus sont séchés à 40°C pendant 2 heures.

Les matériaux synthétisés de type SBA-15, SBA-16 et fonctionnalisés SBA-15/HPMSP et SBA-16/HPMSP font l'objet de plusieurs techniques d'analyses tels que la diffraction des rayons X, l'adsorption d'azote à 77°K, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et analyses thermiques (ATG/ATD).

Les résultats obtenus montrent qu'on obtient des structures mésoporeuses hexagonale et cubique très bien ordonnées avec des diamètres de pores de 63 Å pour SBA-16 et 97 Å pour SBA-15. Les matériaux imprégnés conservent la structure du matériau mésoporeux et ce qui nous confirme que la régularité des canaux

unidimensionnels (SBA-15) et tridimensionnels (SBA-16) n'a pas été modifié par l'imprégnation du ligand.

Enfin, ces matériaux fonctionnalisés ont fait l'objet d'une extraction liquide solide du cuivre. Les résultats ont montré que la cinétique d'extraction du cuivre est très rapide par l'utilisation de ces deux matériaux imprégnés SBA-15/HPMSP et SBA-16/HPMSP avec des taux d'extraction très élevés qui peuvent atteindre les 100% à un pH de 3,2 dans un milieu aqueux de sulfate. Pour une bonne extraction à des pH < 3, le milieu nitrate est favorable pour l'extraction du cuivre par ces matériaux avec une capacité d'extraction de 25 mg/g et 22 mg/g en utilisant respectivement SBA-16/HPMSP et SBA-15/HPMSP.

CM-11-1106

Aérogels de polyuréthane mésoporeux pour l'isolation thermique : propriétés texturales, thermiques et mécaniques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1106

N. Diascorn ¹, H. Sallée ², A. Rigacci ¹, P. Achard ¹.

¹MINES ParisTech, PERSEE (Centre procédés, énergies renouvelables, et systèmes énergétiques) - Sophia-Antipolis (France), ²CSTB (Centre Scientifique et Thermique du Batiment) - Saint Martin D' Hères (France).

La réduction des pertes thermiques dans le secteur du bâtiment représente à l'heure actuelle un enjeu majeur au vu de la transition énergétique « en marche ». Dans ce contexte, les matériaux superisolants à pression atmosphérique de type aérogel apparaissent comme une solution très prometteuse [1]. Certains aérogels organiques présentent des niveaux de conductivités thermiques très faibles et leurs propriétés mécaniques sont significativement supérieures à celles des aérogels de silice. Parmi ces matériaux, les aérogels à base de polyuréthane s'avèrent les plus prometteurs [2].

L'objectif est ici d'étudier les propriétés principales d'aérogels organiques de type polyuréthane. Ces matériaux sont élaborés via une synthèse sol-gel et un séchage au CO₂ supercritique. Dans un premier temps, l'influence de la concentration en catalyseur a été étudiée afin de réduire la cinétique sol-gel. Ce paramètre a une influence significative sur la masse volumique apparente des matériaux secs. Les échantillons ont ensuite été analysés d'un point de vue textural, thermique et mécanique afin de déterminer les principales corrélations entre ces propriétés.

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées en régime permanent. On observe une plage de masse volumique apparente optimale ($\rho = 0,18 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,02$), qui permet d'atteindre une conductivité thermique d'environ $0,018 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les conditions ambiantes. La caractérisation mécanique a été réalisée conjointement par compression uniaxiale et analyse par corrélation d'images. Les propriétés mécaniques obtenues grâce à ces essais (module d'Young, coefficient de Poisson, ...) sont fortement dépendantes de la masse volumique des échantillons. L'évolution

des propriétés thermiques et mécaniques des aérogels de polyuréthane peut être directement corrélée à l'évolution de leurs caractéristiques texturales. Ces caractérisations reposent notamment sur des observations MEB, des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de la porosimétrie mercure non-intrusive.

L'élaboration d'aérogels de polyuréthane avec une concentration réduite en catalyseur permet de contrôler leur masse volumique, ce qui aboutit à un matériau présentant un compromis thermo-mécanique prometteur.

[1] Koebel M, Rigacci A, Achard P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2012;63:315.

[2] Rigacci A., Marechal JC, Repoux M, Moreno M, Achard P. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004;350:372.

CM-11-1124

Optimisation des conditions d'élaboration d'un mésoporeux à partir des schistes bitumineux par la méthode des plans d'expériences: application à l'adsorption des composées BTEX

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1124

M. Rakhaoui ¹, M. Oumam ², S. Fourmentin ³, H. Hannache ².

¹Equipe des Matériaux Thermo structuraux et Polymères. LIMAT-FSB, UH2MC. BP. 7955 Univ Lille Nord De France, F-59000 Lille, France Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV), 145, 1v. M. Schumann, 59140 ULCO-Dunkerque, France - Casablanca,dunkerque, Lille (Maroc),

²Equipe des Matériaux Thermo structuraux et Polymères. LIMAT-FSB, UH2MC. BP. 7955 - Casablanca (Maroc), ³Univ Lille Nord De France, F-59000 Lille, France Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV), 145, 1v. M. Schumann, 59140 ULCO-Dunkerque, France - Lille ,dunkerque (France).

Les schistes bitumineux constituent une richesse nationale, dont les atouts encouragent les décideurs marocains à se préoccuper d'avantage de sa valorisation industrielle. En effet, la présence de matière organique intimement liée à une matrice minérale, confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme matériau adsorbant dans le domaine de la dépollution des effluents liquides et gazeux. D'une part, la matrice minérale, constituée principalement d'argiles et de silice, permet d'obtenir un matériau adsorbant à caractère sélectif et d'autre part, des traitements acides appropriés de la roche brute, permettent de transformer la matière organique en charbon activé et de développer la porosité au sein de la roche.

Les conséquences sanitaires et environnementales de la pollution atmosphérique sont devenues au cours des dernières décennies un des problèmes majeurs de notre société. Les scientifiques sont maintenant extrêmement préoccupés par les effets néfastes pour la santé due à l'exposition aux polluants atmosphériques, y compris composés organiques volatils (COV).

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont des composés organiques volatils. Parmi ceux-ci, benzène, toluène, éthylbenzène, ortho-, métha-, et para-xylènes (BTEX) sont intégrés dans le dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

D'où la nécessité de traitement des rejets gazeux. De nos jours, L'adsorption est l'une des méthodes les plus pratiques de séparation et de récupération des COV provenant des gaz de combustion industriels ou encore dissous dans les eaux de rejet industrielles.

L'objectif de ce travail est d'optimiser le processus de transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant par la méthodologie des plans d'expériences et son application à l'adsorption des composés BTEXs .

L'effet des différents facteurs intervenants dans la transformation de la roche brute en matériau adsorbant (La température d'activation ,le temps d'activation ,et le concentration d'acide phosphorique) a été étudié dans le but de déterminer les conditions optimales de ce processus. A cet effet, nous avons adopté la méthodologie des plans d'expériences (en utilisant le logiciel JMP) tout en exploitant les résultats des études OFAT que nous avons menées sur les schistes bitumineux.

Les performances des matériaux adsorbants préparés ont été mises en exergue par différents tests d'adsorption de polluants organiques(composés BTEX), contenus dans les effluents gazeux . Les résultats des tests d'adsorption ont montré une bonne affinité des adsorbants vis-à-vis des éléments étudiés.

La caractérisation des matériaux élaborés (Infrarouge ,microscope électronique à balayage,...) effectuée par différentes techniques d'analyse, a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, ce qui révèle une bonne concordance avec les résultats des tests d'adsorption.

Remerciements : Les auteurs remercient le PHC Maghreb 27959PD pour le soutien financier.

CI-11-1178

Superisolants thermiques à pression atmosphérique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CI-11-1178

A. Rigacci ¹, R. Courson ², S. Calas ³, H. Sallée ⁴, B. Yrieix ⁵, C. Beauger ¹, P. Achard ¹.

¹MINES ParisTech - PERSEE - Sophia Antipolis (France), ²LAAS - Toulouse (France), ³L2C - Montpellier (France), ⁴CSTB - Grenoble (France), ⁵EDF R&D - Moret-Sur-Loing (France).

De nombreux domaines applicatifs requièrent des isolants thermiques de plus en plus performants. Dans le cadre de la transition énergétique en marche, c'est tout particulièrement le cas du bâtiment. Réduire les déperditions au travers des enveloppes sans pour autant augmenter « démesurément » l'épaisseur de l'isolant est l'un des objectifs affichés du secteur. Le recours aux matériaux mésoporeux, nanostructurés et légers, s'avère une voie tout à fait pertinente. Une solution mûre est d'ores et déjà en train d'émerger en France et en Europe. Il s'agit des panneaux isolants sous vide (PIV). Néanmoins, le recours aux technologies du vide n'est pas adapté à toutes les configurations, ce qui laisse une place de choix aux superisolants thermiques à pression atmosphérique (SIPA).

Les SIPA sont élaborés à base de matériaux de type aérogel. Les plus étudiés d'entre eux pour cette application sont les aérogels de silice. Ils présentent une conductivité thermique dans les conditions ambiantes (respectivement de 0.012 et 0.015 W/(m.K) pour l'aérogel et les SIPA) significativement inférieure à celle de l'air libre (0.025 W/(m.K)) mais ils demeurent mécaniquement fragiles.

Après un rappel générique de l'état de l'art, cette présentation s'attachera à présenter les principales pistes actuellement étudiées pour pallier cette faiblesse (sol-gel organique, science des composites, hybridation organique-inorganique). Seront également abordés les récents développements visant à accroître le caractère biosourcé des aérogels superisolants. Enfin, en guise d'illustration, un zoom sur le projet ANR NANOCEL conclura cette présentation.

Les travaux présentés ont été en partie financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au travers du programme Habitat intelligent et solaire photovoltaïque (projet NANOCEL n°ANR-09-HABISOL-010), par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) au travers du projet SIPA-BAT et par la Commission Européenne (projets AEROCOINS et AerSUS).

CM-11-1238

La surface de photocatalyseur en cours d'action : des changements brutaux de l'équilibre entre les formes moléculaires et ioniques de l'eau adsorbée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1238

A. Evstratov ¹, R. Garban ².

¹MINES Alès - Alès (France), ²Innov'Up - Alès (France).

Dans l'état d'équilibre thermodynamique, l'eau liquide 3D (phase volumique) contient 10^{-7} g-ions/L d'anions d'hydroxyles HO^- et 10^{-7} g-ions/L de cations d'hydronium H^+ (conditions standards, $\text{pH} = 7$). Par définition, la constante de dissociation de l'eau dans ces conditions ne s'élève qu'à $K_{\text{d-3D}} = 10^{-14}$. Les anions d'hydroxyles HO^- ne sont jamais considérés comme agents réducteurs car la procédure $\text{HO}^-_{\text{3D}} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{HO}^\circ_{\text{3D}}$ demande de très grande énergie équivalente à 9,2 eV [1].

La situation peut être changée si l'eau est mise dans des conditions particulières qui font appel à ses capacités réductrices latentes. Par exemple, l'eau adsorbée en 2D sur une surface d'un semi-conducteur dans un procédé d'oxydation photocatalytique se comporte d'une façon complètement différente, par rapport à l'eau demeurant dans l'état phasique 3D et dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Selon les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs [2], les valeurs de la constante de dissociation de l'eau sur la surface du photocatalyseur industriel Degussa P-25 appliqué dans le procédé d'oxydation photocatalytique de la vapeur de toluène, dont la teneur dans le gaz à traiter est égale à 40 mg/m^3 , s'approchent de $K_{\text{d-2D}} \sim 10^{-1}$. Ces valeurs signifient que l'eau adsorbée sur la surface d'un photocatalyseur in situ du procédé d'oxydation est profondément dissociée. Compte tenu du fait que les anions d'hydroxyles adsorbés HO^-_{2D} sont massivement consommés ($\text{HO}^-_{\text{2D}} + 1\text{h}^+ \rightarrow \text{HO}^\circ_{\text{2D}}$), la surface d'un photocatalyseur en cours d'action s'enrichit en cations d'hydronium et devient donc extrêmement acide.

[1]. Winter B., Faubel M., Hertel I.V., Pettenkofer C., Bradforth S.E., Jagoda-Cwiklik B., Cwiklik L., Jungwirth P., Electron Binding Energies of Hydrated H₃O⁺ and OH⁻: Photoelectron Spectroscopy of Aqueous Acid and Base solutions Combined with Electronic Structure Calculations, J. Am. Chem. Soc. 128 (12), p. 3864-3865 (2006).

[2]. R. Garban, Nanocomposites interactifs supportés en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides : concepts et applications, Thèse de doctorat de l'Ecole des mines de Saint-Etienne, Directeur de thèse – A. Evstratov, 188 p. (2011).

CM-11-1246

**Structuration des Phases
d'Hydroxydes Doubles Lamellaires
macroporeuses pour une meilleure
accessibilité aux sites actifs**

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#CM-11-1246

M.M. Bouhent ¹, R. Denoyel ¹, C. Forano ², F. Leroux ², P. Vanessa ².

**¹MADIREL - Marseille (France), ²Institut de Chimie de Clermont-Ferrand -
Marseille (France).**

**Structuration des Phases d'Hydroxydes Doubles Lamellaires macroporeuses
pour une meilleure accessibilité aux sites actifs**

M.M Bouhent^{a,b}, R.Denoyel^b, C. Forano^c, V.Prévo^c, F.Leroux^c

^aLaboratoire de Physico-Chimie des Matériaux ;Catalyse et Environnement ,
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Bp 1505 Oran El M'naouer ,
Algérie

^b Aix-Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246, Campus de Saint Jérôme,
13397 Marseille Cedex 20, France

^c Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, CNRS UMR6296, Université Blaise Pascal,
Clermont-Ferrand, France

Résumé

Les phases de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont utilisées majoritairement pour leurs propriétés d'échange anionique et leur caractère basique. Ces matériaux ont une structure lamellaire pouvant être décrite par un empilement de feuillets de type brucitique. La charge positive générée par la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents, est contrebalancée par la présence d'anions dans le domaine interfoliaire. Les champs d'application de ces phases (catalyse, piégeage, immobilisation...) font souvent appel à des processus intervenant aux interfaces entre le matériau et le milieu environnant, liquide ou gazeux. Il est donc possible d'améliorer les performances de ces matrices en agissant sur les surfaces de contacts et les propriétés de diffusion.

Aussi, afin d'améliorer les propriétés de diffusion et l'accessibilité aux sites actifs présents au sein du matériau, la méthode dite des « opales inverses » a été adaptée à la préparation de structures macroporeuses d'HDL.

Un empilement compact de billes de latex monodisperses, également appelé cristal 3D ou « opale », est utilisé comme empreinte sacrificielle. Des infiltrations successives de sels métalliques et d'agent précipitant (NaOH) sont réalisées au sein du cristal, permettant la coprécipitation de la phase HDL dans les interstices présents entre les billes. L'élimination de ces dernières par calcination ou dissolution permet de libérer de la porosité et d'obtenir un matériau HDL « réplique » macroporeux. En jouant sur le diamètre des billes de polystyrène (\varnothing de 150nm à 900nm), il est possible de contrôler la taille des macropores.

Ainsi, des matrices HDL macroporeuses possédant différentes compositions en cations métalliques, (MgAl, NiAl, CoAl,...) ont été obtenues. Les clichés de microscopie électronique ont mis en évidence l'obtention de macropores interconnectés et l'utilisation de sondes locales (RMN, XAFS) a permis de caractériser une structure de feuillets identique à celle obtenue lors de coprécipitations classiques. Ces phases conservent également leurs propriétés chimiques d'adsorption et d'échange et des anions aussi volumineux que les dodécylsulfate ont pu être intercalés.

Enfin l'amélioration des performances des phases HDL ainsi structurés a pu être mise en évidence lors de l'étude de l'adsorption d'un polluant, un colorant textile largement utilisé dans l'industrie qui est l'acide Orange 7 . L'intercalation du colorant dans des phases HDL macroporeuses permet une meilleure accessibilité aux sites et donc un taux d'adsorption accru.

CM-11-1249

Synthèse biosourcée de métallophosphates poreux à partir de caséine

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#CM-11-1249

J. Hinostroza-Ramos ¹, E. Ambroise ¹, K. Anselme ², L. Ploux ², A.
Simon-Masseron ¹.

¹Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Université de Haute Alsace, CNRS
UMR 7361, 3b rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Equipe Biointerfaces et
Biomatériaux, Université de Haute Alsace, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean
Starcky - Mulhouse (France).

La synthèse des métallophosphates poreux implique généralement l'utilisation de réactifs inorganiques comme source de phosphore (H_3PO_4 85% principalement) ainsi que d'un agent directeur de structure souvent organique (amine) autour duquel se forme les parois délimitant les pores. Ces réactifs peuvent être corrosifs (acides) et parfois chers.

Notre étude se place dans le cadre d'une démarche de développement de nouvelles voies de synthèses « propres » de ces matériaux. Le travail présenté est relatif plus particulièrement aux zincophosphates obtenus à partir de la caséine. Cette phosphoprotéine est récupérée de la précipitation acide du lait et forme des micelles et sous-micelles contenant du phosphore [1]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines tels que l'alimentation, la cosmétique, et le biomédical [2].

L'étude montre que la caséine joue à la fois les rôles d'agent directeur de structure et de source de phosphore permettant ainsi la cristallisation de zincophosphates macroporeux (Figure 1) par une voie de synthèse originale.

Différents paramètres de synthèse ont été étudiés (pH, température de synthèse, concentration des réactifs, influence des conditions de calcination). Les matériaux ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage, diffraction de rayons X

à haute température, analyses thermiques, analyses chimiques, adsorption de gaz et spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.

Figure 1 : cliché de Microscopie Electronique à Balayage d'un zincophosphate macroporeux obtenu à partir de la caséine

[1] T. Croguennec, R. Jeantet, G. Brulé, Fondements physicochimiques de la technologie laitière, Editions TEC & Doc, Lavoisier, 2008, 84

[2] Y.D. Livney, Curr. Opin. Colloid. In. 15 (2010) 79-83

AF-11-1250

UTILISATION DE ZEOLITHES POUR L'ADSORPTION DE COMPOSES PHENOLIQUES ISSUS DE LA BIOMASSE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1250

A. Kandji ¹, A. Thuret ², S. Bassil ², L. Candy ², C. Raynaud ², V. Simon ², A. Simon-Masseron ¹.

¹Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Université de Haute Alsace, CNRS UMR 7361, 3b rue Alfred Werner - Mulhouse (France), ²Université de Toulouse, INPT, LCA, ENSIACET, 4 allée Emile Monso - Toulouse (France).

La mise en application en 2008 de la directive européenne REACH relative à la réglementation sur l'utilisation des produits chimiques a une incidence non négligeable sur l'ensemble des secteurs industriels. L'utilisation d'extraits naturels obtenus à base de matière végétale est devenue alors une priorité qui touche de nombreux secteurs industriels. Il est donc primordial d'ouvrir en permanence les possibilités de valorisation des biomasses et de diversifier leurs utilisations [1]. De surcroît, beaucoup de composés chimiques utilisés par l'industrie chimique peuvent être dérivés de la biomasse en réduisant potentiellement la dépendance de l'industrie vis-à-vis des hydrocarbures fossiles.

Notre étude se situe à l'étape de purification de molécules d'intérêt présentes dans des extraits de matières végétales. Elle consiste à caractériser l'adsorption et la désorption de composés phénoliques sur des zéolithes (solides microporeux) de caractéristiques différentes en comparaison avec des résines (XAD-16).

Les molécules ciblées sont les acides férulique, p-coumarique, cinnamique ainsi que la vanilline et le gâïacol. Des solutions aqueuses modèles (concentration variant de 10 à 500 mg/L) ont été mises en contact avec des zéolithes de types structuraux FAU (USY-30 et -50), *BEA (NB : appelée BETA dans la figure) et MFI puis avec des

extraits végétaux. Les adsorptions ont été suivies par différentes techniques (spectroscopie infrarouge, RMN, HPLC, ATG).

La figure 1 représente, à titre d'exemple, des taux d'adsorption pour les acides phénoliques et l'acide cinnamique.

Fig. 1. Pourcentage d'adsorption à l'équilibre pour 4 adsorbants à partir d'une solution modèle (200 mg/L)

[1] J.H. Clark, F. Deswarte, « Introduction to Chemicals from Biomass », Ed. John Wiley & Sons, 2011

CM-11-1255

ELIMINATION DE POLLUANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES PAR DES SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1255

S. Mansouri.

université hassan 2 mohamadia - Casablanca (Maroc).

Le Maroc dispose de réserves importantes en schistes bitumineux, estimées à 50 millions de barils, lui permettant d'être classé au 6ème rang après les Etats-Unis, la Russie, le Brésil, la République Démocratique du Congo et l'Italie. La valorisation industrielle de cette richesse nationale s'impose alors et constitue aujourd'hui une préoccupation majeure des décideurs politiques. Cette ressource naturelle se présente comme source de pétrole non conventionnel, riche en matière organique intimement liée à une matrice minérale ; ce qui confère à la roche brute des potentialités importantes qui lui permettent d'être utilisée comme source d'énergie, dont le résidu constitue un matériau adsorbant destiné à la dépollution des effluents liquides et gazeux.

Par ailleurs, la roche décarbonatée est constituée principalement d'argiles et de silice, très connues par leur pouvoir adsorbant à caractère sélectif; et du kérogène susceptible à se transformer en carbone activé par des traitements d'activation appropriés.

Dans le cadre de cette étude orientée vers la valorisation de cette richesse nationale, nous avons étudié des schistes bitumineux issus du gisement de Tarfaya (couche R1). La roche brute est composée essentiellement de carbonates (calcite et dolomite) dont le taux s'élève à plus de 70%. La transformation du schiste bitumineux en matériau adsorbant a été réalisée suite à des attaques acides de la roche brute, en utilisant les acides HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Ces attaques acides ont permis, d'une part, d'éliminer les carbonates pour récupérer le calcium dissout

sous forme de sels ; et d'autre part, l'obtention du schiste décarbonaté RH qui constitue un matériau adsorbant.

Les résultats obtenus, suite aux tests d'adsorption de différents polluants organiques ou métalliques, sur les schistes décarbonatés obtenus ont confirmé les bonnes affinités vis-à-vis de certains polluants organiques (COV, colorants textiles) et ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} et Cr^{6+}).

La caractérisation des matériaux élaborés, effectuée par différentes techniques d'analyse (microscopie électronique à balayage, surface spécifique, détermination des fonctions de surface, spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X,) a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, ce qui révèle une bonne concordance avec les résultats des tests d'adsorption.

KN-11-1269

Conception de matériaux polymères fonctionnalisés à double porosité

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1269

D. Grande ¹, B. Le Droumaguet ¹, H.B. Ly ¹, B. Carbonnier ¹, V. Monchiet ², T. Lemaire ³, S. Naili ³.

¹ICMPE - Thiais (France), ²MSME - Marne-La-Vallée (France), ³MSME - Créteil (France).

Ces dernières années la préparation de matériaux à double porosité a suscité un vif intérêt parmi la communauté des chercheurs qui visent à concevoir des charpentes polymères biocompatibles pour le génie biomédical. Une porosité hiérarchisée peut apporter un réel bénéfice dans le domaine de l'ingénierie tissulaire : une macroporosité avec des tailles de pores supérieures à 100 µm peut permettre l'ensemencement et le développement de cellules, alors qu'une nanoporosité avec des diamètres de pores inférieurs à 100 nm devrait permettre d'améliorer le transport de certaines espèces chimiques essentielles (nutriments, déchets, ...), une fois les macropores bouchés en fin de culture cellulaire notamment.

Différentes méthodologies ont été développées jusqu'à présent pour la synthèse de tels matériaux polymères à double porosité : la séparation de phases induite thermiquement en combinaison avec l'élimination de particules, la technique du moussage combinée à l'extraction de particules, l'utilisation de deux types distincts de porogènes, ou encore la technique des émulsions inverses hautement concentrées (HIPes).

Dans le but de développer des voies plus simples et polyvalentes d'accès à des matériaux biocompatibles à double porosité, nous proposons de nouvelles approches fondées sur l'utilisation d'un macroporogène bien défini (microparticules de CaCO₃ ou billes de PMMA) en combinaison avec un nanoporogène (nanoparticules d'hydroxyapatite ou solvant) [1]. L'élimination sélective des deux porogènes a conduit à deux échelles de porosité, à savoir des macropores de taille de l'ordre de 100-150 µm et des nanopores de diamètre de l'ordre de 50-100 nm, tels que caractérisés par microscopie électronique à balayage et porosimétrie d'intrusion

au mercure. La possibilité de fonctionnaliser ces matériaux monolithiques à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) a été explorée à travers une stratégie synthétique en deux étapes impliquant une phase d'activation, suivie du couplage de molécules aminées modèles. Le succès de cette post-fonctionnalisation a été démontré par spectroscopie Raman.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet interdisciplinaire mettant en synergie des experts en ingénierie des matériaux polymères, des modélisateurs des phénomènes de transfert dans les matériaux hiérarchisés et des biologistes cellulaires.

REFERENCES

[1] Le Droumaguet, B.; Lacombe, R.; Ly, H.-B.; Guerrouache, M.; Carbonnier, B.; Grande, D. *Polymer* 2014, 55, 373.

KN-11-1279

The Coadsorption of n-Hexane and Benzene Vapors onto the Chromium Terephthalate-based Porous Material MIL-101(Cr)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1279

P. Trens ¹, H. Belarbi ¹, P. Gonzalez ¹, N. Ramsahye ¹, J.S. Chang ².

¹ENSCM - Montpellier (France), ²KRICT - Seoul (Corée, république de).

The adsorption of n-hexane-benzene mixture onto a chromium terephthalate-based porous material (MIL-101(Cr)) has been studied experimentally and theoretically. The adsorption isotherms of the single components show that MIL-101(Cr) has a better affinity for benzene than for n-hexane. This is in good agreement with the enthalpies of adsorption determined at low coverage. Values of -68 kJ.mol⁻¹ and -61 kJ.mol⁻¹ were found for benzene and n-hexane, respectively. These are consistent with the simulated enthalpies of adsorption. These are also consistent with the benzene/n-hexane selectivities which range between 2 and 3 depending on the equilibrium pressure. The saturation plateau obtained with n-hexane is 30% lower than that obtained with the adsorption of benzene onto MIL-101(Cr). In the case of the mixture of n-hexane-benzene, the saturation plateau is located between those obtained after adsorption of the single components (Figure 1). This is an indication that the coadsorption of n-hexane and benzene does not occur at the expense of one component of the mixture. However, the kinetics of adsorption of the mixture shows that benzene is adsorbed preferentially at low coverage (Fig. 2). This is consistent with the chromatographic separation of n-hexane-benzene mixture by MIL-101(Cr).

KN-11-1285

Membranes auto-réparantes à base de micelles de copolymères à blocs : filtration dynamique et stimulée

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1285

D. Quémener, S. Nehache, P. Tyagi, M. Semsarilar, A. Deratani.

Institut Européen des Membrane - Montpellier (France).

The chemistry of life is maintained and regulated in vivo via targeted transfer of biocomponents (proteins, DNA, ions) across biological membranes. In medicine, the control of particle trafficking has become crucial in the development of major biotechnologies such as drug carriers, sub cellular sensors, imagers, nanoinjectors, and gene carriers. The biological translocation through the lipid bilayer has a very high specificity enabling a perfect gating process, which has inspired researchers working on synthetic filtration membranes. Despite this exceptional property, biomembranes have a limited application field ex vivo, in particular because of their poor mechanical properties. Herein, we demonstrate the preparation of synthetic translocation membranes, mimicking the lipid bilayer malleability and showing adequate mechanical strength for an industrial application. In this system, a polymer membrane is able to reorganize itself by lateral diffusion of its components to create temporary pores. The autonomous structural adaptation relies on a dynamic assembly of block copolymer micelles enabling to balance the global mechanical properties of the membrane and the dynamism of the translocation stage.

In a previous work,[1] membranes consisting of triblock copolymer micelles (poly(styrene-co-acrylonitrile)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(styrene-co-acrylonitrile) (PSAN-PEO-PSAN)) arranged in 3D and interconnected by dynamic copolymer bridges were prepared. While the interstitial space between the spherical micelles enabled the membrane for separating objects, their compressible nature and dynamic bridges interconnecting them demonstrated a pore-size tuning and a self-healing ability. In this work, the micelle network dynamic is used to promote the formation of temporary pores so that an object translocating across this membrane creates a dynamic cavity along its passage, which closes immediately as the object diffuses further across the membrane.

Reference

1. P. Tyagi, A. Deratani, D. Bouyer, D. Cot, V. Gence, M. Barboiu, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gimes, D. Quemener, *Angewandte Chemie-International*, 51, 7166 (2012).

CM-11-1297

Matériaux hybrides nanoporeux pour la détection de COV bactériens par transduction optique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1297

P. Marcoux, M. Vrignaud, Z. Buniazet, J. Hue, I. Texier-Nogues.

CEA - LETI - Grenoble (France).

La détection des composés organiques volatils (COV) microbiens génère un intérêt croissant dans le diagnostic microbiologique car ces gaz peuvent être utilisés aussi bien pour la détection de pathogènes que pour leur identification, le tout d'une manière non invasive. En effet, chaque espèce génère, dans des conditions définies, un ensemble de métabolites volatils qui constituent une sorte d'empreinte olfactive.¹ Classiquement, la détection de tels composés est réalisée avec des équipements tels que des chromatographes (couplage GC-MS)² ou des nez électroniques.³ Notre objectif est d'étudier une alternative bas coût et portable, basée sur la capture dans une matrice nanoporeuse des analytes gazeux, pour ensuite les détecter optiquement au sein même de la matrice où ils sont capturés et accumulés. Les solides poreux que nous développons sont des hybrides organique-inorganique préparés par voie sol-gel. Ils résultent de la polycondensation d'un ou plusieurs précurseurs d'oxydes, mêlés à un faible pourcentage d'alkoxysilanes fonctionnalisés servant de porogènes. Ces derniers permettent aussi de conférer à la surface des pores les propriétés hydrophobes et acidobasiques optimales. Les xérogels obtenus se présentent sous la forme de monolithes, la présence du métabolite volatil recherché peut alors être révélée par une simple lecture visuelle ou une mesure spectrophotométrique en transmission. Nous travaillons simultanément sur deux types de xérogels, avec ou sans sonde, suivant les propriétés optiques du COV cible. Un dopage de la matrice poreuse avec une molécule sonde est en effet requis lorsque le métabolite cible n'a pas de propriétés optiques intrinsèques, tel que l'indole ou les sulfures.⁴ Au contraire, lorsque l'analyte gazeux est intrinsèquement absorbant ou fluorescent, comme les nitrophénols et la naphthylamine, aucune molécule sonde n'est nécessaire dans le xérogel.⁵ Dans ce dernier cas alors, un substrat enzymatique permet d'induire la production, chez le pathogène recherché,

du métabolite volatil. Les applications étudiées visent aussi bien la microbiologie industrielle que le diagnostic clinique.

- [1] L.D.J. Bos *et al.*, *PLOS Pathog*, **2013**, 9, e1003311
- [2] M. Lechner *et al.*, *Curr Microbiol*, **2005**, 51, 267-269
- [3] G.C. Green *et al.*, *Sensor Actuat B-Chem*, **2014**, 190, 16-24
- [4] S. Crunaire *et al.*, *Procedia Chem*, **2012**, 6, 125-131
- [5] L.H. Guillemot *et al.*, *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, 15, 15840-15844

AF-11-1311

REMOVAL OF DYES FROM COLORED TEXTILE WASTEWATER BY Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA) HYDROGELS ADSORBENT: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#AF-11-1311

A. Fasla ¹, Z. Seghier ¹, A. Iddou ².

**¹Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire ,Faculté des sciences,
Université d'oran, BP1524, El Mnaouer 31000, Oran, Algérie - Oran (Algérie),**

**²Laboratoire de Valorisation des Matériaux et Traitement des Nuisances à
l'Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).**

Poly tetra (ethyleneglycol) dimethacrylate crosslinked with 2-hydroxypropyl methacrylate (Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA)) hydrogels^{1,2} (Figure 1) were used as sorbent to remove bemacid red (ET2) from aqueous solution under various operating conditions. The effects of the experimental parameters such as dye concentration and crosslinked agent concentration. The sorption kinetic uptake for ET2 by Poly (TtEGDMA-cross-2-HPMA) at various initial dye concentrations was analysed by pseudo-first and pseudo-second models. Two sorption isotherms namely the Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the sorption equilibrium data. The sorption kinetics of ET2 onto the hydrogels followed pseudo second-order kinetics and the adsorption equilibrium data obeyed Langmuir isotherm.

CM-11-1328

Désordre de composition et effets sur la structure locale des phyllosilicates et des zéolites

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1328

S. Cadars, K. Okhotnikov, M.N. Garaga, Z. Nour.

CEMHTI UPR3079-CNRS, Université d'Orléans - Orléans (France).

Les substitutions atomiques au sein de sites cristallographiques régissent les propriétés de nombreux matériaux: semi-conducteurs, céramiques,¹ argiles,^{2,3} zéolites, etc. Les répercussions de ce désordre de composition sur la structure sont extrêmement difficiles à caractériser car la diffraction en donne une vision moyennée à longue distance, incomplète à l'échelle locale. La combinaison de spectroscopies locales et de la modélisation peut alors être déterminante.⁴

Dans un premier exemple, une faible proportion des sites cristallographiques Si au sein de feuillets de silicates est substituée par des hétéroatomes d'Al ou B. La RMN fournit des informations cruciales pour construire des modèles à même de décrire les différents scénarii résultant de la présence de ces défauts, qui sont considérés isolément. Ces modèles sont évalués par comparaisons des données expérimentales et calculées par la DFT. Suivant le type d'hétéroatome ou la structure de départ, ils révèlent soit une incorporation sélective au sein de sites ordonnés soit des réorganisations profondes de la structure locale.

Lorsque les substitutions affectent une fraction importante des atomes du réseau, de multiples possibilités de répartitions doivent être considérés. Ceci est rendu possible par le programme Supercell, qui permet une analyse statistique basée sur des critères énergétiques et de connectivité, point de départ de la modélisation. Cette approche a été appliquée à la zéolite gallosilicate PST-1 (Si/Ga = 1.3)⁵ pour y examiner, à l'aide de la RMN du ¹⁷O, la possibilité de former des ponts Ga-O-Ga.

Références:

(1) Allix, M., et al. Adv. Mater. 2012, 24, 5570.

- (2) Sideris, P. J., et al. *Science* 2008, 321, 113.
- (3) Cadars, S., et al. *Chem. Mater.* 2012, 24, 4376.
- (4) Massiot, D., et al. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1975.
- (5) Shin, J., et al. *Dalton Transactions* 2010, 39, 2246.

CM-11-1333

Diffusion ionique et interfaces dans le réseau poreux géopolymère en fonction de l'alcalin pour les jeunes âges de murissement

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1333

F. Leroux ¹, D. Gautier ¹, G. Renaudin ¹, D. Lambertin ², A. Poulesquen ², F. Frizon ².

¹ICCF UMR6296 - Aubiere (France), ²CEA Marcoule - Bagnols (France).

Quelle que soit l'application visée, la notion de durabilité du géopolymère est importante, mais aussi celle de sa formation aux temps courts lors de la mise en place du réseau poreux afin d'appréhender les mécanismes physico-chimiques de diffusion et d'immobilisation. En effet pour l'utilisation de géopolymères comme matrice d'immobilisation de déchets (métaux lourds ou radionucléides), l'interface entre la matrice minérale et la solution porale est le siège des échanges possibles entre le milieu de confinement et le milieu extérieur. Il est par conséquent nécessaire d'aboutir à une description la plus fine possible de cette interface afin de pouvoir maîtriser la stabilité de ces phases en lien étroit avec leur efficacité d'immobilisation. Ainsi la présentation se focalisera sur la mise en place du réseau poreux au très jeune âge, i.e. de quelques heures à plusieurs jours après le processus de géopolymérisation. Les géopolymères sont synthétisés par l'activation d'un métakaolin par des solutions de silicates alcalins à base de Li, Na et K. Compte tenu de la nature amorphe de la matrice minérale des géopolymères, leur étude nécessite alors une combinaison de techniques de caractérisation. L'ordre local a été étudié par la RMN du solide et l'analyse des fonctions de distributions de paires (PDF), tandis que le réseau poreux a pu être caractérisé par isothermes d'adsorption de gaz et thermo-porosimétrie. Enfin la densification du réseau et la mobilité des espèces ont également été suivies par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La présentation sera centrée sur cette dernière technique EIS et les résultats originaux obtenus en comparant les rôles structurants des trois alcalins, ceci en température et en fonction du temps de murissement. L'affinement du spectre d'impédance permet

de connaître la conductivité ionique et de calculer les énergies d'activation associées ($E_a > 0,5$ ou $< 0,4$ eV pour les séries au Na et K, respectivement) mais aussi de mesurer les écarts à l'idéalité (utilisation d'éléments de phase constante) caractéristiques de la dimension fractale des interfaces au sein des géopolymères. Enfin la constante diélectrique a pu être déterminée, apportant ainsi des informations sur les interfaces présentes dans le réseau poreux. Cette étude originale a permis de discriminer les phases géopolymères en fonctions de la nature de l'alcalin et de caractériser leur évolution dans le temps.

AF-11-1335

Caractérisation des Bentonites modifiées par Spectroscopie IR et Diffraction des rayons X

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1335

M.H. Gafour ¹, K. Sail ².

¹Centre Universitaire de Rélizane - Département de Chimie - Rélizane (Algérie),

²L2MSM-Université Djillali Liabés - Sidi Bel Abbés (Algérie).

Les argiles pontées par les métaux tels que le cuivre, le chrome et leurs polymères présentent un grand intérêt dans le domaine de la chimie industriel, en particulier dans l'hydratation des alkènes, l'élimination des eaux dans les alcools, la conversion des molécules de cyclohexane en benzène, l'oxydation de toluène, traitement des eaux usées...

Le présent travail consiste à étudier une argile de type Bentonite provenant de la région de Maghnia (Ouest d'Algérie) et ayant subi un traitement d'épuration et de purification, puis une intercalation par le chrome, le cuivre et leurs polymères. Les échantillons calcinés à différentes températures sous air libre sont caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X. Les différents spectres et diffractogrammes obtenus sont interprétés en se basant sur des travaux publiés antérieurement.

L'analyse par spectroscopie IR confirme la rigidité des couches de silicates ainsi que la nature lamellaire de cette argile. Concernant les argiles intercalées, plusieurs changements ont été observés sur leurs spectres IR en comparaison avec celui de la Bentonite purifiée. Ces changements sont principalement observés dans les régions où se produisent les elongations O-H et Si-O, qui sont dus aux plusieurs phénomènes : déshydratation, déshydroxylation, protonation, hydrolyse et formation des oxydes.

D'un autre côté l'analyse par diffraction des rayons X montre que cette argile à l'état brute se compose de l'illite et principalement de la montmorillonite et le quartz comme impureté majeure. Le polymère de chrome est intercalé sous forme de

$\text{Cr}_3[(\text{OH})_4]^{5+}$, $\text{Cr}_4[(\text{OH})_6]^{6+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ et $\text{Cr}_2[(\text{OH})_2]^{+4}$. Tandis que le cuivre est intercalé sous forme de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Après pontage des différents échantillons intercalés il se forme plusieurs phases :

-L'Escolate ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) pour la Bentonite intercalée au polymère de chrome.

-L'oxyde de chrome (Cr-O) pour le la Bentonite intercalée au chrome seul.

-L'oxyde de cuivre (Cu-O) pour le la Bentonite intercalée aux cuivre et polymère de cuivre.

AF-11-1364

Ionogels et aérogels issus de ionogels: synthèse et caractérisation de gels de silice contenant de l'EMIMAc

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1364

N. Bengourna ¹, F. Despetis ², B. Bonnet ², R. Courson ³, P. Solignac ², H. Satha ¹, N. Olivi-Tran ².

¹Universite de Guelma - Guelma (Algérie), ²Universite Montpellier 2 - Montpellier (France), ³LAAS - Toulouse (France).

Ces ionogels de silice ont été synthétisés à partir de tétraméthoxysilane (TMOS), méthyltriméthoxysilane (MTMS)

et 1-éthyl-2-méthylimidazolium Acétate (EMIMAc: liquide ionique).

Il s'agit d'une étude complète sur l'influence de la proportion liquide ionique/silice et sur l'effet de la

présence de groupements hydrophobes, proportion TMOS/MTMS, sur la structure et la texture des ionogels obtenus ainsi

que sur leurs aérogels correspondants.

Le pH du sol précurseur des gels a été modifié en ajoutant de l'HCl.

Pour étudier la structure et la texture de nos ionogels, nous avons dû éliminer le liquide (liquide ionique+

solvant de la synthèse) de la structure poreuse et avons pour cela, utilisé le séchage hypercritique sous atmosphère de CO₂.

D'une part, les ionogels ont été caractérisés électriquement par une technique originale.

Pour cela, nous avons élaboré un dispositif à quatre électrodes plongées dans le ionogel et nous lui avons imposé des

impulsions électriques de potentiels donnés, la réponse étant mesurée en deux endroits différents du gel.

Les études texturale et structurale ont, d'autre part, concerné les aérogels issus de ionogels. Nous avons utilisé l'adsorption/désorption d'azote et la méthode BET et la

diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS: Small Angle XRay Scattering).

Nous observons que la quantité de MTMS par rapport à celle de TMOS, la quantité de liquide ionique et la quantité de silice influencent la texture (taille des pores); la structure, quant à elle, varie par modification de la taille du domaine fractal.

Tous ces ionogels peuvent être électriquement modélisés par un circuit RLC série dont la valeur des composants dépend des proportions des produits de synthèse.

CM-11-1371

Precursor-mediated synthesis of nanostructured silicas: From precursor-surfactant ion-pairs to structured materials

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1371

P. Hesemann.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Template directed sol-gel processes attracted tremendous interest for the preparation of structured silica and silica hybrid materials displaying regular architectures on the mesoscopic length scale (2-50 nm). These materials are usually synthesized via hydrolysis polycondensation processes in the presence of cationic or non-ionic structure directing agents (SDA).

Anionic surfactants are generally unsuitable SDA for the formation of structured siliceous materials and afford non-structured solids. However, the use of anionic surfactants is highly desirable due to their low cost and the large variety of commercially available species.

It has recently been reported that structured silica mesophases can be obtained in the presence of anionic SDA by the aid of cationic co-precursors *via* the *in-situ* formation of precursor-surfactant ion pairs. This approach allows accessing a large variety of surface functionalized silicas with a high control of texture and morphology. It is not limited on the formation of silica mesophases but that can be extended on the synthesis of silica hybrid materials starting from ionic di- or oligosilylated precursors (see figure).

This talk will show that the anionic templating route is a highly versatile method to access a large variety of original materials which are not accessible *via* conventional soft templating reactions. This synthetic strategy should therefore be considered as a complementary approach to classical templating methods involving cationic or non-ionic SDAs such as CTAB or P123. Furthermore, this approach gives rise to the

formation of silica based materials containing covalently bound ionic groups. Due to their mixed ionic-mineral constitution, these *ionosilicas* are original materials with unique properties. The main applications of *ionosilicas* in the areas of catalysis and separation will be presented.

KN-11-1374

Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses solides alvéolaires en beta-SiC pour la dépollution de l'eau et de l'air.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#KN-11-1374

N.A. Kouamé, R. Masson, D. Robert, V. Keller, N. Keller.

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS/Université de Strasbourg - Strasbourg (France).

La mise en œuvre de la photocatalyse comme technologie viable de dépollution de l'air et de l'eau nécessite d'élaborer des matériaux photocatalytiques répondant aux contraintes industrielles. Pour des raisons de sécurité et de coûts technologiques, les photocatalyseurs pulvérulents, efficaces à l'échelle du laboratoire, doivent ainsi être immobilisés au sein de structures macroscopiques, appelées alors médias photocatalytiques.

Le support doit pouvoir optimiser simultanément les interactions entre le catalyseur et la lumière, et la statistique de chocs entre les réactifs et le photocatalyseur illuminé, deux critères malheureusement antagonistes: une structure ouverte favorise une illumination au cœur du réacteur et limite les pertes de charges, alors qu'une structure fermée augmente la statistique de chocs et permet une meilleure utilisation du volume du réacteur.

L'approche que nous développons consiste à immobiliser les photocatalyseurs, ici TiO_2 par l'intermédiaire de méthodes de chimie douce, sur des mousses alvéolaires monolithiques de surface spécifique moyenne ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) en $\beta\text{-SiC}$ auto-lié (Figure). Elles ont un rôle passif de structuration du réacteur et permettent une augmentation de la densité de catalyseur par unité de volume, alors que leur structure ouverte, de taille de cellule optimale $4500 \mu\text{m}$, maintient une illumination au cœur du réacteur acceptable et opère à très faibles pertes de charge. Nous montrerons leur rôle actif de mélangeur statique, qui améliore la statistique de chocs en dépollution de l'air et de l'eau. En parallèle à la caractérisation de ces médias photocatalytiques structurés,

leurs performances prometteuses sous UV-A seront discutées *via* la dégradation de polluants modèles, le pesticide azoté et chloré Diuron® et la butanone, respectivement en dépollution de l'eau et de l'air.

Remerciements: Région Alsace, ANRT, ANR, CNRS, SICAT Catalyst

CM-11-1375

Réactivité du NO₂ et du CO₂ des pâtes de ciment formulées avec des charbons actifs

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1375

M. Horgnies, I. Dubois-Brugger.

Lafarge Centre de Recherche - Saint Quentin Fallavier (France).

La pollution atmosphérique, et plus particulièrement au dioxyde d'azote (NO₂) impactant de plus en plus la santé de la population [1], le développement de matériaux de construction capables de réduire la concentration de NO_x en zone urbaine suscite un intérêt croissant.

Le liant principal dans le béton est la pâte de ciment durcie, qui est un matériau poreux et alcalin, riche en hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) et silicate de calcium hydraté (C-S-H). Ces hydrates présentent une aire (surface) spécifique élevée [2], semblable à celui d'oxydes utilisés pour l'adsorption de NO_x dans les convertisseurs catalytiques. Lors de nos travaux, nous avons montré que les molécules gazeuses de NO₂ (concentrations de 110 à 220 ppbv) contenues dans un flux d'azote peuvent être absorbées par les pâtes de ciment hydratées [3]. Il a ainsi été établi que les hydrates alcalins de type Ca(OH)₂ et C-S-H, exposés sous forme de poudres dans un réacteur, peuvent absorber une quantité non négligeable de NO₂ ; des analyses par chromatographie ionique montrant par ailleurs que le NO₂ se transforme principalement en ions nitrates dans le milieu cimentaire [4]. Néanmoins, cet intérêt est restreint en présence de CO₂ dans l'atmosphère, du fait de la carbonatation des hydrates alcalins (réaction donnant lieu à la formation de carbonate de calcium) qui limite très significativement la capacité de dépollution envers le NO₂.

Par ailleurs, nos travaux se sont aussi focalisés sur l'incorporation de charbons actifs au sein des pâtes de ciment afin d'évaluer leur effet vis-à-vis de la dépollution du NO₂. Nos résultats permettent de démontrer que les charbons actifs, du fait de leur très grande aire (surface) spécifique d'échange et de leur réactivité non négligeable avec le NO₂, permettent d'augmenter significativement le taux d'abattement en NO₂,

de prolonger très fortement l'effet dépolluant et de rendre celui-ci plus robuste en présence de CO₂ dans l'atmosphère.

De futures expériences couplées à des simulations numériques sont prévues afin de prédire l'évolution de l'effet dépolluant à très long terme dans diverses conditions d'exposition, et d'étudier l'influence de la porosité en surface du béton sur la capacité d'absorption du NO₂.

[1] P. Blondeau et al., *Indoor Air*, 15 (2005) 2-12.

[2] A.J. Allen et al., *Nature Materials*, 6 (2007) 311-316.

[3] M. Horgnies et al., *Cement Concrete Research*, 42 (2012) 1348-1355.

[4] J. Krou et al., *Cement Concrete Research*, 43 (2013) 51-58.

AF-11-1393

LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES, MINERALOGIQUES DE DIFFERENTES CIMENTS D'ALGERIE

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#AF-11-1393

A. Belalia.

**C.R.A.A.G (Centre de recherche en Astronomie Astrophysique et de
Géophysique) - Alger (Algérie).**

LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES, MINERALOGIQUES DE
DIFFERENTES CIMENTS D'ALGERIE

BELALIA Amina(1) :(minageologue@live.fr), BENALI Hanafi (2) et KORTEBI Sidali

Résumé :

Cette étude a permis de comparer les quatre ciments de différentes régions de l'Algérie (Mefteh au centre, Beni Saf à l'ouest et celle de Msila et Hdjar Soud à l'est).

Du point de vu minéralogique le Ciment de Msila contient une faible teneur en C3A par rapport aux trois autres (un CRS ne doit pas dépasser 5% en C3A), d'autre part le ciment de Mefteh affiche un pourcentage de 5% ce qui fait qu'il peut être utilisé pour un béton dans les canalisations des eaux moyennement agressives.

Du point de vue microscopique le clinker de Msila a subi un refroidissement un peu long ce qui a donné de petits cristaux de C2S collé au C3S.

Les clinkers des quatre cimenteries ont subi un passage rapide dans la zone de clinkerisation.

Les quatre ciments utilisent des ajouts différents :

La cimenterie de Meftah utilise le calcaire comme ajout, pour la cimenterie de Hdjar Soud elle ajoute du laitier au ciment, pour Beni Saf c'est la pouzzolane qui est utilisé comme ajout, en fin le ciment de Msila est sans ajout.

L'étude minéralogique et microscopique a montré que les quatre ciments (Msila, Hdjar-Soud, Meftah et Beni Saf) répondent aux normes de l'industrie cimentière

Abstract:

. This study compares the four cements from different regions of Algeria (Meftah center, Beni Saf in the west and that of Msila Hdjar Soud and to the east).

From the mineralogical point of view Msila cement contains a low C3A compared to the other three (a CRS must not exceed 5% C3A), on the other side cement Meftah displays a percentage of 5% which is it can be used for a concrete water pipes in the moderately aggressive.

From a microscopic view, Msila clinker suffered a bit long cooling which gave small crystals of C3S C2S stuck to.

The cement clinkers four underwent a rapid shift in the burning zone.

The four cements using different additions: The cement Meftah uses limestone as an addition to the cement, Hdjar Soud adds slag cement, to Beni Saf is pozzolan is used as an addition at the end of the cement is no added Msila.

Mineralogical and microscopic study showed that the four cements (Msila, Hdjar-Soud, Meftah and Beni Saf) meet the standards for the cement industry.

CM-11-1395

Caractérisations avancées des surfaces d'alumine et de silice-alumine par RMN du solide


11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1395

M. Taoufik ¹, K. Szeto ¹, N. Merle ¹, I. Del Rosal ², L. Maron ², J. Trebosc ³, G. Tricot ⁴, R. Gauvin ³, L. Delevoye ³.

¹C2P2 - Villeurbanne (France), ²LPCNO - Toulouse (France), ³UCCS - Villeneuve D'ascq (France), ⁴LASIR - Villeneuve D'ascq (France).

Les alumines de transition sont une classe de matériaux impliqués dans plusieurs procédés catalytiques de premier plan. Leur réactivité est directement liée à leur chimie de surface. Cependant, leur complexité structurale représente un défi majeur pour leur caractérisation par des techniques spectroscopiques classiques. Dans ce contexte, la RMN du solide, notamment les méthodes de corrélation hétéronucléaire (¹H-²⁷Al) développées récemment, sont particulièrement pertinentes, pour localiser des espèces de surface (hydroxyles, composés organométalliques immobilisés, etc.) sur des centres aluminium.

Nous décrivons d'abord nos conclusions sur la structure et la topologie des groupements hydroxyle de la surface de l'alumine-, obtenues par RMN du solide en combinant champs magnétiques élevés et corrélations hétéro- et homonucléaires. Ces résultats sont confortés par des calculs théoriques sur des structures-modèle. Ainsi, nous proposons une nouvelle description des principaux groupes hydroxyle, qui va au-delà des connaissances déjà établies.(1)

Sur ces bases, la chimie de surface de l'alumine a été revisitée. A travers l'information structurale sur les groupes aluminol, il est possible d'accéder à une meilleure compréhension de réactions d'intérêt majeur en catalyse et en dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cela concerne tout particulièrement les dérivés alkyle d'aluminium et de gallium, dont les schémas réactionnels de greffage ont été mis en lumière par RMN hétéronucléaire.

De plus, ces travaux sur les réseaux d'hydroxyle de surface ont été étendus à des classes de matériaux apparentés de type silice-alumine, ont la variation du taux Al/Si, en lien direct avec leurs performances catalytiques, a été reliée à la topologie des hydroxyles de surface, grâce à notre approche combinée RMN du solide-DFT.

(1) M. Taoufik, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4038-4046.

AF-11-1415

Préparation d'un matériau zéolithe Béta /MCM-41 par la méthode de recristallisation.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1415

M. Azibi, A. Benamar.

USTHB - Babezzouar Alger (Algérie).

Nous avons essayé de préparer un matériau composite de type MCM-41/zéolithe béta en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour préparer un matériau hybride HZSM-5 [1]. Il est bien connu que la structure de la zéolithe Béta est plus sensible au traitement alcalin que la zéolithe ZSM-5. Nous avons traité pendant un certain temps à 100°C la zéolithe commerciale NH₄Béta (Si/Al = 12.5) par une solution de NaOH (0.7 M) contenant le tensio-actif bromure de cethyltriméthylammonium (CTAB). Le matériau obtenu est filtré et séché à 100°C. Après un traitement dans l'éthanol pour éliminer une partie du CTAB, le solide est calciné sous air à 500°C pendant 5 h. Après deux échanges ioniques successifs avec une solution de NH₄NO₃ suivis de calcination, le matériau MCM-41/H-Béta est obtenu. La présence de la phase MCM-41 avec la phase cristalline de la zéolithe Béta est respectivement confirmée par les spectres de diffraction X aux faibles angles ($0 < 2\theta < 10^\circ$) et aux grands angles ($5 < 2\theta < 55^\circ$). Le spectre IR montre la présence des deux raies caractéristiques de la zéolithe Béta à 525 et 575 cm⁻¹.

Par rapport aux travaux de Alabi [1], nous avons préparé plusieurs échantillons en faisant varier le temps de traitement. Des échantillons ont été également préparés par désililation sans CTAB dans différentes conditions opératoires. Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX, FTIR, adsorption de l'azote, MEB, ICP-OES et par la réaction en acylation du toluène par l'anhydride acétique en milieu liquide.

Nos résultats ont montré qu'un traitement long de la zéolithe parente Béta, de faible rapport Si/Al, en présence de NaOH (0.7 M) et CTAB conduit à la formation du matériau composite zéolithe Béta/MCM-41. Dans les mêmes conditions opératoires, le traitement sans CTAB conduit, comme prévu, à une perte totale de la cristallinité

de la zéolithe. Les résultats préliminaires de la réaction catalytique réalisée à 105 °C ont montré que la zéolithe parente est plus active que le matériau Béta/MCM-41 et que tous deux sont sélectifs en para-méthylacétophénone et ce malgré la présence de la phase MCM-41.

Mots clés : zéolithe Béta ; MCM-41 ; matériau composite ; recristallisation ; catalyse.

Référence : [1] W. Alabi, L. Atanda, R. Jermy, S. Al-Khattaf, Chemical Engineering Journal 195-196 (2012) 276-288.

AF-11-1428

Etude in-situ de membranes céramiques poreuses de perméation de gaz par méthode acoustique

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique

#AF-11-1428

E.D. Manga ¹, M. Drobek ¹, G. Despaux ², P. Da Costa ¹, H. Blasco ¹, B. Coasne ³, A. Ayrat ¹, E. Le Clézio ², A. Julbe ¹.

¹Institut Européen des Membranes - Montpellier (France), ²Institut d'Electronique du Sud - Montpellier (France), ³Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Sous l'effet d'une contrainte (mécanique, chimique ou thermique), les matériaux sollicités émettent, sous certaines conditions, des ondes élastiques qui contribuent à l'identification et à la localisation de défauts, fissures ou décohésions associés. L'analyse et l'interprétation de ces émissions est d'une importance majeure pour la caractérisation de l'effet des contraintes dans les matériaux et donc leur contrôle non destructif. Dans le cas des membranes céramiques poreuses soumises à un flux de gaz, les sources acoustiques sont liées au transport de fluide dans les pores et/ou à l'apparition de défauts.

Dans ce travail, des mesures de perméation de gaz purs à travers des membranes céramiques poreuses ont été couplées à un dispositif d'acquisition de signaux relatifs aux émissions d'ondes élastiques. Cette approche a permis l'analyse qualitative des mécanismes de transport à travers les pores et la description des propriétés des membranes par le contenu fréquentiel des signaux associés.

CM-11-1435

Nanostructuration de WS₂ dans une matrice carbonée mésoporeuse

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1435

J. Kiener ¹, J. Parmentier ¹, M. Girleanu ², O. Ersen ², C. Lamonier ³, C. Lancelot ³.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse - Mulhouse (France), ²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France), ³Unité de Catalyse et Chimie du Solide - Villeneuve D ' Ascq (France).

Les sulfures de métaux de transition (MS₂ avec M = Mo, Ru, W,...) s'avèrent être d'excellents catalyseurs dans le domaine de l'hydrodésulfuration des thiophènes et sont utilisés industriellement à cette fin. Le support de catalyseur le plus couramment associé à ces matériaux est l'alumine. Toutefois, la très forte affinité de l'alumine pour les métaux de transition ne permet pas d'obtenir des performances optimales ^{1,2}. Les matériaux carbonés comme, par exemple, les charbons actifs et les carbones mésoporeux offrent une alternative intéressante à l'alumine comme support de catalyseur ³. Toutefois, les performances des charbons actifs sont limitées par leur structure microporeuse. Les carbones mésoporeux, quant à eux, affichent d'excellentes performances dans ce domaine ⁴ mais les contraintes engendrées par la technique de nanomoulage utilisée pour obtenir de tels matériaux ne permettent pas, à ce stade, d'envisager une exploitation à l'échelle industrielle.

Nous présentons ici la synthèse d'un nanocomposite sulfure de tungstène/carbone mésoporeux obtenu par une technique dite de "soft-template" ⁵ basée sur l'auto-assemblage coopératif en solution entre une résine phénolique (le précurseur de carbone), un copolymère amphiphile (agissant comme agent structurant et porogène) ainsi que le précurseur du métal de transition (WCl₆) ultérieurement converti en WS₂ par réaction avec H₂S. Ce nouveau matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X, adsorption d'azote à 77K ainsi que par les techniques de microscopie électronique à transmission (MET). La croissance de WS₂ en milieu confiné conduit à des structurations particulières de WS₂ sous forme de nanocapsules ou de nanofilaments orientés dans le sens de la mésoporosité, ou sous forme de nanoparticules dans les murs de carbone.

Références :

1. Okamoto, Y et al., Appl. Catal. Gen. 226, 115–127 (2002).
2. Farag, H. et al., Appl. Catal. Gen. 194–195, 147–157 (2000).
3. Martí'n-Gullón et al., Carbon 31, 1099–1105 (1993).
4. Hussain, M. & Ihm, S.-K. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 698–707 (2009).
5. Zhang, F. et al., J. Am. Chem. Soc. 127, 13508–13509 (2005).

AF-11-1445

Synthèse et Caractérisation des matériaux type hydroalcite (HT)

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1445

K. Bachari.

crapc - Alger (Algérie).

Synthèse et Caractérisation des matériaux type hydroalcite HT

Z. Abdelsadek 1, 2, V.M.Gonzalez-Delacruz³, d. halliche¹, K. Bachari 1, L.Cherifi^{1, 2}, A.Caballeroc³, J.P Holgado³,

(1)Laboratory of chemistry of Natural Gas, USTHB, B.P: 32 El-Alia, BabEzzouar, Algeries, Algeria.

(2)Institute of Electronic and genie Electronic, University of Boumérdes, Algeries,Algeria.

(3)Instituto de Ciencia de Materials de Sevilla CSIC, Departement de Quimica inorganica, Universidad de Sevilla, Avda. Americo Vespucio,49, 41092.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de deux séries d'hydroalcites notés MgAl /La-HT. Nos catalyseurs sont synthétisés par la coprécipitation, puis les solides ont été calcinés sous air à 450°C pendant 6 h Les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques tels que : DRX, FTIR, l'analyse chimique, BET, la fluorecence X, TPR, analyse TG/ATD et MEB/MET.

L'analyse DRX a confirmé l'obtention et la bonne cristallinité de la structure HT. L'analyse chimique montre que les valeurs des rapports molaires M(II)/M(III)

obtenues sont proches de 2, valeur escomptée au départ. La FTIR a révélé les différentes bandes d'absorptions pouvant confirmer l'obtention de la structure HT accompagnées de bandes de vibrations caractéristiques des carbonates résiduels après traitement thermique. Ce résultat montre que la décarboxylation est partielle ce qui confère l'effet mémoire aux matériaux type hydrotalcites [2-3], propriété qui permet leur implication dans divers domaines (catalytique, pharmaceutique, électrochimique). L'analyse TG/ATD montre des pics à basses températures qui présentent la perte des molécules d'eau physisorbées à la surface des catalyseurs par le phénomène de déshydratation. Au-delà de 200°C, les pics observés correspondent à la perte des molécules d'eau interfeuilletés par déshydroxylation de la charpente ou bien aux carbonates par décarboxylation. Alors qu'à plus haute température, c'est la fin des deux derniers phénomènes qui conduisent à la disparition de la structure HT, l'analyse MEB montre qu'une seule phase, cette phase présente que la phase HT, alors qu'après calcination l'analyse montre l'obtention des agrégats compacts correspondant aux phases d'oxydes. Ce résultat a été clairement confirmé par l'analyse MET.

Références

[1]-E. Álvarez- Ayuso, H.W. Nugteren, Chem, 62 (2006)155.

[2]-F. cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., Catal. Today, 11 (1991) 173.

[3]-E. Kanazaki, Sol. Stat. Ion, 106 (1998) 2

AF-11-1449

Etude catalytique des catalyseurs type hydrotalcite dans la réaction de reformage sec du méthane

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1449

K. Bachari.

crapc - Alger (Algérie).

Etude catalytique des catalyseurs type hydrotalcite dans la réaction de reformage sec du méthane

Z. Abdelsadek 1, 2, V.M.Gonzalez-Delacruz³, d. halliche¹, K. Bachari 1, L.Cherifi^{1, 2}, A.Caballeroc³, J.P Holgado³,

(1)Laboratory of chemistry of Natural Gas, USTHB, B.P: 32 El-Alia, BabEzzouar, Algeries, Algeria.

(2)Institute of Electronic and genie Electronic, University of Boumérdes, Algeries,Algeria.

(3)Instituto de Ciencia de Materials de Sevilla CSIC, Departement de Quimica inorganica, Universidad de Sevilla, Avda. Americo Vespucio,49,41092.

Les hydrotalcite HT sont des hydroxydes doubles lamellaires HDL. Ils appartiennent à la famille des argiles anioniques. Leurs structure est basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$, analogue à celle de la brucite $Mg(OH)_2$ [1]. La formule chimique générale des hydrotalcites est $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]_{x+} [An^-]_{x/n} \cdot m H_2O$, qui est obtenue par une réaction topotactique qui consiste à la substituions de Mg^{+2} par des ions métalliques divalents et/ou trivalents dont le rayons des ions doit proche ou égale à 0.65\AA , rayon de Mg^{+2} [1,2].

Des catalyseurs type NiAl-HT, NiMgAl-HT et CoMgAl-HT sont synthétisés par la méthode classique qui consiste à une coprécipitation à pH basique (pH = 11), puis calcinés à 450°C pendant 6 h. Les différentes phases des solides non calcinés et calcinés sont caractérisées par différentes techniques d'analyse physico-chimique à savoir: La méthode d'absorption atomique, la DRX, BET ainsi que la spectroscopie infrarouge FTIR et TPR.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude catalytique des solides calcinés dans le reformage sec du méthane. Les trois solides ont été réduits à différentes températures de réduction à savoir : 500°C et 650°C pendant toute la nuit. D'autre part, afin d'élucider le facteur de la réduction, les mêmes catalyseurs ont été testés dans la réaction sans réduction 0°C.

L'étude nous a permis essentiellement d'examiner les conditions optimales de réactivité de nos catalyseurs :

Le catalyseur CoMgAl-HTc non réduit et réduit à 500°C n'a présenté aucune réactivité catalytique. En revanche réduit à 650°C, une importante conversion en CH₄ et CO₂ ont été enregistrées. Comme il a été montré que les solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc exhibent de meilleures performances catalytiques.

Référence

[1]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., Catal. Today, 11 (1991) 173.

[2]-A. Vaccari., Catal. Today, 41 (1998) 53.

CM-11-1475

Absorption-Photodégradation à la lumière visible d'un fongicide, le carbendazime, sur des nanoparticules à base de fer stabilisées dans des silices mésoporeuses

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1475

A. Davidson ¹, N. Tabaja ¹, J. Toufaily ², T. Hamieh ², M. El Roz ³, S. Abramson ⁴.

¹UPMC - Ivry/seine (France), ²LMCEMA - Beyrouth (Liban), ³UHA - Mulhouse (France), ⁴UPMC - Paris (France).

Le carbendazime est un fongicide très surveillé du fait de sa toxicité avérée [1]. La molécule se déstabilise sous irradiation UV et son élimination par des procédés d'oxydation avancés UV/H₂O₂ avec des catalyseurs à base de TiO₂ est possible mais elle donne des produits intermédiaires toxiques [2]. Nous nous intéressons à son élimination par des procédés plus doux, Visible/H₂O₂ avec des catalyseurs de type Fe//SBA-15. Les catalyseurs ont été préparés pour des teneurs en fer de 7-12% en poids, calcinés à 700°C (trempe) puis caractérisés avec des techniques habituelles [3]. Ces catalyseurs sont complexes et contiennent des proportions variables d'oxydes mixtes, de nanoparticules, NP, d'oxyde de fer externes (hématite), des ions Fe (III) dispersés ainsi que des NP internes très riches en lacunes en oxygène. Les tests ont été effectués à pH acide (addition de traces de H₂SO₄) avec: 20 ppm de Carbendazime, 75 mg de catalyseur, 118 ml d'eau distillée et 2 ml H₂O₂ (31%). La quantité de carbendazime en solution a été dosée en fonction du temps par HPLC. Les conditions choisies sont difficiles puisque le premier pK_A du carbendazime est proche de 4,3. Au pH choisi, la molécule cible est majoritairement protonée (chargée positivement) et stabilisée. Du fait du point de charge nulle de la silice (proche de 2), les silanols de surface ne sont que partiellement déprotonés. Toutefois, les capacités d'absorption et de décomposition du carbendazime observées sont énormes (20 ppm pour 75 mg de solide). A titre de comparaison, des valeurs de 46,91 mg par kg

ont été publiées pour des absorptions sur des sols naturels ([4], Hongrie, sol contenant 11% de phyllosilicate). La réaction observée n'est favorisée ni par les particules d'hématite externes, ni par des oxydes mixtes comme FeSiO_4 . La lixiviation du fer est très limitée (moins de 100 ppm de fer en solution après 4h de réaction par ICP). L'adsorption-décomposition complète du carbendazime a lieu en moins de 4 h sur tous les catalyseurs et en moins de 5 min sur le catalyseur qui contient le plus de NP internes. Ce travail illustre l'intérêt que revêtent des silices à grands volumes poreux pour la préparation de photocatalyseurs d'oxydation actifs et originaux.

[1] HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT OF CARBENDAZIM, Cambera, Australia, 2009.

[2] A. Boudina et al. Chemosphere, 50 (2003) 649-655.

[3] C. Cornu et al. J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 3437-3448.

[4] L.N. Konda et al. J. Agr. Food Chem. 50 (2002) 7326-7331.

CM-11-1479

Fabrication de metaux micro et nanoporeux par des-alliage dans un bain de metal fondu

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1479

E. Maire ¹, T. Wada ², H. Kato ².

¹mateis insa lyon CNRS - Villeurbanne (France), ²IMR tohoku university - Sendai (France).

Les procedes de fabrication permettant d obtenir des metaux a porosite de petite taille (micro, voire nanometrique) sont assez peu nombreux. Dans cette presentation nous introduirons un nouveau procedes mis au point tres recemment a l universite de Tohoku. Le principe est de realiser un precurseur homogene sous forme d un alliage de deux metaux A et B puis de des-allier ce precurseur dans un bain d'un troisieme metal C a l'etat fondu. Si C a une affinite avec A mais pas avec B, C dissous A en desalliant le melange initial AB. Les possibilites de ce procede seront demontrees et les structures obtenues, caracterisees par tomographie aux rayons X a tres haute resolution seront presentees.

KN-11-1513

L'ARGILE ALLOPHANE , UN GEL NATUREL AVEC DES PROPRIETES ENVIRONNEMENTALES INTERESSANTES : SEQUESTRATION DE CO2 ET PIEGEAGE DE PESTICIDES

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#KN-11-1513

T. Woignier ¹, L. Duffours ², P. Colombel ², P. Dieudonné ³.

¹IMBE/ CNRS /Aix- Marseille université/Caribeen Environmental Campus - Le Lamentin (Martinique), ²PrimeVerre - Montpellier (France), ³LCC Université de Montpellier - Montpellier (France).

La compréhension des mécanismes de fixation du carbone et de l'azote dans les sols en tant que « puits » pour les gaz à effet de serre, nécessitent la connaissance précise des propriétés physico-chimiques des sols. Ainsi les sols volcaniques contenant une argile spécifique appelée « allophane » ont un pouvoir de fixation du carbone et de l'azote 3 à 4 fois plus élevé que les sols contenant des argiles classiques.

Aux Antilles Françaises l'utilisation importantes de pesticides résistants (POPs) est à l'origine d'une pollution diffuse dans les sols tropicaux devenant une nouvelle source de contamination pour les cultures et l'environnement. Cependant tous les types de sols ne se comportent pas de la même manière en termes de réactivité avec les pesticides. Ainsi, les sols à allophane sont plus fortement pollués mais paradoxalement sont moins contaminants pour les plantes cultivées que les sols à argile classiques.

Ces sols sont donc des milieux spécifiques et la microstructure de l'argile est un paramètre important à prendre en compte pour comprendre ces mécanismes de séquestration de C et N et de piéages des pesticides.

L'argile allophane est une argile amorphe possédant une microstructure et des propriétés physiques complètement différentes de celles des argiles classiques

cristallisées: une grande porosité (40-70%), une large distribution en taille de pores (de la micro à la macroporosité) et une surface spécifique importante (~200 m²/g). Nous mettons en évidence que la microstructure de l'allophane s'apparente à celle d'un gel minéral : elle est formée d'agrégats fractals à l'échelle nano métrique et les résultats montrent qu'il existe une corrélation entre la structure tortueuse des agrégats d'argile et les propriétés intéressantes de piégeage de C, N et des pesticides. D'autres parts les caractéristiques fractales et les propriétés physiques associées (tortuosité, faible accessibilité) peuvent expliquer pourquoi, dans ces sols, la matière organique et les pesticides ont une forte capacité à se fixer et une moindre disponibilité. Les transports d'espèces chimiques ou biologiques susceptibles de dégrader la matière organique et de transporter les pesticides dans l'écosystème, se font difficilement à l'intérieur des agrégats à cause de leur faible accessibilité. La structure particulière de l'argile allophane joue le rôle de labyrinthes piégeant ainsi C, N et pesticides.

CM-11-1532

Nanoparticules d'oxydes de type spinelle $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) : Synthèse, caractérisation, propriétés catalytiques

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1532

G. Salek, P. Alphonse, C. Tenaillon, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour.

cirimat - Toulouse (France).

Les oxydes de type spinelle sont des matériaux largement utilisés dans le domaine du magnétisme¹, du stockage de l'énergie² et de la catalyse³. La stabilisation de différents degrés d'oxydation des cations métalliques dans le même type de site, fait des spinelles une alternative rentable et efficace aux métaux nobles pour la destruction à basse température du monoxyde de carbone ou des composés organiques volatils. Afin d'optimiser la taille de l'interface et les transferts massiques intervenant durant les réactions catalytiques, des matériaux possédant à la fois des surfaces spécifiques élevées et des grands volumes poreux sont recherchés. Une méthode de synthèse, basée sur la polycondensation inorganique de précurseurs métalliques en solution aqueuse, a été développée permettant de contrôler la taille, la morphologie et l'organisation des particules, sans aucun ajout d'agent porogène. Ainsi, des nanoparticules d'oxydes monophasées issues du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) ont été synthétisées puis leur activité catalytique pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone et du propane a été déterminée. Cette activité dépend à la fois de la texture des matériaux (surface spécifique et volume poreux) et leur structure cristalline (distribution cationique). Globalement la meilleure activité catalytique a été observée avec l'oxyde simple Co_3O_4 . Sa grande surface spécifique ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) alliée à sa porosité supérieure à 75% ont permis d'obtenir une activité, pour l'oxydation totale du propane, supérieure à celle des meilleurs catalyseurs décrits dans la littérature⁴.

(1) Mathew, D. S.; Juang, R.-S. Chem. Eng. J. 2007, 129, 51–65.

- (2) Li, L.; Zhang, Y. Q.; Liu, X. Y.; Shi, S. J.; Zhao, X. Y.; Zhang, H.; Ge, X.; Cai, G. F.; Gu, C. D.; Wang, X. L.; Tu, J. P. *Electrochim. Acta* 2014, 116, 467–474.
- (3) Royer, S.; Duprez, D. *ChemCatChem* 2011, 3, 24–65.
- (4) Salek, G.; Alphonse, P.; Dufour, P.; Guillemet-Fritsch, S.; Tenailleau, C. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 147, 1–7.

AF-11-1546

UTILISATION DES SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS DANS L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS ET DES COLORANTS

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1546

S. Mansouri ¹, N. Elhammoudi ¹, M. Oumam ¹, A. Abouriche ².

¹université hassan 2 mohamadia faculte des science ben m'sik - Casablanca (Maroc), ²École Nationale des Sciences Appliquées (ENSA)- Safi - Safi (Maroc).

Les schistes bitumineux constituent une réserve intéressante d'énergie et leurs répartition dans le monde est plus homogène que le pétrole ou le gaz naturel. Plusieurs études ont été effectuées sur les schistes bitumineux marocains, principalement ceux des gisements de Tarfaya et de Timahdit, dans le but d'évaluer leur potentiel énergétique. L'extraction de l'huile de schiste par pyrolyse génère des quantités importantes de roches résiduelles, dont la valorisation est un enjeu majeur dans l'exploitation industrielle et économique de cette ressource naturelle.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du potentiel adsorbant de ces roches bitumineuses, constituées principalement de carbonates, d'argiles, de silice, et du kérogène. Après élimination des carbonates, la roche devient plus concentrée en kérogène, facilement transformable en carbone activé par des traitements d'activation appropriés. Le schiste bitumineux décarbonaté est traité par différents acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide sulfurique et acide nitrique) et la caractérisation des matériaux obtenus, effectuée par différentes techniques d'analyse (microscopie électronique à balayage, surface spécifique, détermination des fonctions de surface, spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X,) a mis en évidence les potentialités des adsorbants obtenus ; ces derniers sont dotés de bonnes propriétés texturales et structurales, qui ont été confirmées par des tests d'adsorption.

Les résultats obtenus, suite aux tests d'adsorption de différents polluants métalliques ou organiques (colorants de l'industrie textile) sur les schistes activés sont très

prometteurs ; ils ont confirmé les bonnes affinités vis-à-vis des ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} et Cr^{6+}) et des colorants.

CM-11-1556

Adsorption et Transport dans des Metal Organic Frameworks Hiérarchisés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1556

F. Villemot ¹, A. Galarneau ¹, B. Coasne ².

¹Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ²MultiScale Material Science for Energy and Environment, CNRS/MIT - Cambridge, Ma (États-unis).

Les Metal Organic Frameworks (MOF) sont des solides nanoporeux constitués de clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. Ces matériaux hybrides présentent des propriétés ajustables telles que la taille et la morphologie des pores ou la chimie de surface qui peut être modifiée par fonctionnalisation. Ces propriétés font des MOF des candidats intéressants pour de nombreuses applications en catalyse, séparation de phase ou encore stockage d'énergie. Néanmoins, la diffusion et le transport de molécules dans ces solides sont limités par la petite taille des pores (pour dans certains MOFs), ce qui réduit leur efficacité pour de nombreuses applications. Pour vaincre ces problèmes de diffusion, une approche est de connecter le réseau de micropores à un second réseau de pores de plus grande taille.

Dans cette présentation, nous étudions par simulation moléculaire des MOF hiérarchisés. Les modèles de solides poreux hiérarchisés sont obtenus soit en créant des mésopores de différents diamètres dans des cristaux de Cu-BTC, soit en insérant une nanoparticule microporeuse de Cu-BTC dans une silice amorphe mésoporeuse. Nous montrons que l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K dans les solides hiérarchisés peut être décrite comme une combinaison linéaire d'isothermes de références pour des matériaux microporeux et mésoporeux, tant que les différentes échelles de porosités ne se chevauchent pas. Au contraire, lorsque la microporosité et la mésoporosité se chevauchent, c'est-à-dire lorsqu'elles occupent une même région du matériau poreux, un couplage apparaît entre les échelles de porosités, et le comportement de l'isotherme d'adsorption s'éloigne des isothermes de référence.

Au niveau de la dynamique, l'azote adsorbé dans la microporosité du matériau hiérarchisé possède un coefficient de diffusion proche de celui de l'azote adsorbé

dans du Cu-BTC purement microporeux, de telle sorte que la hiérarchisation du solide n'affecte pas la diffusion à l'équilibre. Cependant, la diffusion dans la mésoporosité est plus rapide que dans les micropores, ce qui entraîne un coefficient de diffusion effectif plus important pour le solide hiérarchisé.

Nous avons également réalisé des simulations moléculaires sous un gradient de pression pour obtenir les coefficients de transport de l'adsorbat. Ces coefficients sont ensuite utilisés comme paramètres d'entrée pour un nouveau modèle multi-échelle, prenant en compte rigoureusement l'adsorption dans chaque échelle de porosité.

CM-11-1560

Préparation et étude de la stabilité à long terme de revêtements de sol-gel nanoporeux par mesures d'ellipsométrie porosimétrie

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1560

R.P. Barna ¹, A. Emoke ¹, Z. Horvolgyi ¹, D.G. Selmeczi ², P. Basa ², A. Bondaz ², C. Defranoux ³.

¹Budapest university of Technology and Economics, Department of Physical Chemistry and Materials Science, Centre for Colloid Chemistry - Budapest (Hongrie), ²Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd - Budapest (Hongrie), ³Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd - Grenoble (France).

Le but de ce travail était d'étudier la stabilité à long terme des revêtements de sol-gel nanoporeux. Ces structures jouent un rôle important dans l'élaboration des supports poreux pour de nouvelles applications photocatalytique [1] ou pour l'application d'ajustement des indices de réfraction pour les revêtements antireflets [2].

Dans ce but, des revêtements sol-gel mésoporeux de SiO₂ ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium par méthode dip-coating.

La structure poreuse des couches minces a été obtenue à l'aide d'agent tensio-actif cationique ou non ionique (cétyltriméthylammonium bromure et Pluronique PE 10300 respectivement) modèles lors de la préparation des précurseur des sols.

Les revêtements sur les substrats de verre ont été analysées par spectroscopie UV-visible. Les épaisseurs et indices de réfraction des couches sur verre ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique (ES) et aussi en analysant les spectres de transmittance en termes de modèles optiques de couche mince. Les épaisseurs et indices de réfraction des revêtements préparés sur les substrats de silicium ont été étudiés par des mesures d'ellipsométrie porosimétrie (EP). Cette

dernière méthode a été appliquée pour la détermination de la porosité et la distribution de la taille des pores des couches.

L'effet du temps de stockage, de durée et de température du traitement thermique et le nombre des traitements thermiques répétés sur la stabilité structurale des échantillons ont été étudiées par les méthodes susmentionnées.

Références

[1] H. K. Raut, A. S. Nair, S. S. Dinachali, V. A. Ganesh, T. M. Walsh, S. Ramakrishna, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 111, 9 (2013)

[2] C. Zhang, J. Li, Q. Kang, D. Shen, *Scientific Journal of Environment Pollution and Protection* 3, 8 (2014)

AF-11-1598

Analyse énergétique et vibrationnelle de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans H-ZSM-5 basée sur des calculs DFT

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1598

M. Castellà-Ventura, E. Kassab.

LCT CNRS / UPMC - Paris (France).

Les effets de confinement dus au réseau zéolithique sur l'adsorption du ligand bidentate 4,4'-bipyridine (44BPY) dans le canal droit de H-ZSM-5 (Z) ont été étudiés à l'aide de calculs DFT.¹

Le canal droit de H-ZSM-5 est modélisé par un agrégat constitué de 32 tétraèdres. Cet agrégat contient deux atomes d'aluminium situés à une distance suffisamment grande afin de permettre à 44BPY d'interagir avec les deux sites acides de Brønsted de la zéolithe.

Les deux cycles pyridyls de 44BPY se trouvent dans des environnements distincts : un cycle pyridyl (PY1) est complètement entouré par les atomes de la paroi du canal, alors que l'autre cycle pyridyl (PY2) est localisé dans une région ouverte vers le canal en zigzag. Ainsi les effets de confinement exercés par la paroi zéolithique sur les deux cycles pyridyls sont différents.

Les chemins d'énergie minimum pour le double transfert de proton de H-ZSM-5 vers 44BPY ont été calculés. Les surfaces d'énergie potentielle sont caractérisées par deux minima correspondant aux complexes d'adsorption zwitterioniques monodentate $44BPYH^+/Z^-$ et bidentate $44BPYH_2^{2+}/Z^{2-}$.

Deux complexes zwitterioniques monodentates différant par le cycle pyridyl protoné peuvent être formés. Le transfert du second proton conduit à la formation du même complexe bidentate $44BPYH_2^{2+}/Z^{2-}$, via deux chemins de réaction distincts.

Les caractéristiques énergétiques du double transfert de proton sont très sensibles aux effets de confinement. Nos résultats montrent clairement qu'elles sont essentiellement dues aux interactions de dispersion de type van der Waals entre les atomes du ligand et ceux de la paroi du canal zéolithique.

Les fréquences de vibration et les déplacements en fréquence calculés de 44BPY adsorbée sous forme mono- ou diprotonée sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

1. Y. Akacem, M. Castellà-Ventura, E. Kassab, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1261.

CM-11-1615

Modélisation du comportement des matériaux poreux et détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structures: Approche de la micro-dilatation

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1615

J. Jeong ¹, P. Sardini ², H. Ramézani ³, D. Kondo ⁴, L. Ponson ⁴, M. Siitari-Kauppi ⁵.

¹Université Paris-Est, Institut de Recherche en Constructibilité, ESTP, - Cachan (France), ²IC2MP/HYDRASA, UMR CNRS 7285-Hydrogeology, Clays, Soils and Alterations, University of Poitiers - Poitiers (France), ³Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), - Orléans (France), ⁴UPMC Univ Paris 6 and CNRS, UMR 7190, Institut Jean Le Rond d'Alembert - Paris (France), ⁵Laboratory of Radiochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Helsinki - Helsinki (Finlande).

Modélisation du comportement des matériaux poreux et détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structures : Approche de la micro-dilatation

J. Jeong, P. Sardini, H. Ramézani, D.J. Condo et L. Ponsont

Cette communication présente une étude sur la modélisation du comportement des matériaux poreux et la détermination des paramètres liés à la micro-poreux-structure. L'objectif visé est d'appliquer la théorie de micro-dilatation qui fait partie de la famille des milieux généralisés. Dans un premier temps, nous avons révisé entièrement le principe de thermodynamique afin de faire un bilan énergétique adapté au milieu poreux. Ensuite, l'essai de carbonatation sur le mortier a été choisi afin de mesurer la variation de la porosité du mortier. La variation du gradient de porosité est mesuré selon la différente concentration du gaz. La variation de la porosité et son gradient

nous donnent une indication fondamentale sur la variation de l'état de microstructure. La simulation numérique via la méthode des éléments finis est réalisée afin de calculer le champ de contrainte induite par la variation de la porosité. Le champ de la porosité est également calculé et vérifié par la méthode de l'analyse d'image, 14CPMMA.

CM-11-1625

Transport hydrique multi-échelles dans des pâtes de ciment durcies et des silices poreuses de référence.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1625

H. Chemmi ¹, V. Tariel ¹, D. Petit ¹, R. Denoyel ², R. Bouchet ², P. Levitz ³.

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²UMR MADIREL Université d'Aix-Marseille - Marseille (France), ³UMR PHENIX UPMC - Paris (France).

Cette étude [1-3] explore les processus impliqués dans le transport hydrique dans les matériaux cimentaires vieilliss. La compréhension de ces processus est d'une grande importance pour améliorer la durabilité de ces matériaux. Nous nous concentrons sur des pâtes de ciment CEM I blanc et gris vieilliss pendant des durées de plus de deux ans. Afin d'isoler les différentes échelles où interviennent ces processus dans l'intrication multi-échelles de ces pâtes de ciment, nous considérons également les matériaux poreux calibrés dans la gamme micro-, méso- et macro-. Nous utilisons une plate-forme de RMN multi-échelles comprenant spectroscopie, relaxométrie en champ cyclé et diffusométrie. Aux échelles micro-, la dynamique lente des protons est suivie par l'analyse de la dépendance en température des formes de raie RMN. Aux échelles méso-, la dépendance en fréquence de la dispersion de la relaxation magnétique nucléaire (NMRD) caractérise la dynamique des protons près de la surface afin de comparer le transport de l'eau en volume et près de l'interface. Aux échelles macro-, les gradients de champ en impulsion permettent un accès à la diffusivité et à la tortuosité du réseau poreux. Ces diffusivité et tortuosité sont comparés à celles obtenues par conductivité et tomographie-X. Nous extrayons des temps de corrélation et des coefficients de diffusion effectifs à chaque échelle permettant une caractérisation multi-échelles du transport hydrique. Nous montrons que la géométrie et à la connectivité contrôle directement ce transport aux échelles micro- méso- par le confinement. Nous expliquons pourquoi il est difficile de modifier la répartition de l'humidité à ces échelles. Ceci est important pour la longévité des pâtes de ciment car plus de 80 % de la porosité reste dans ces gammes de tailles.

Nous précisons l'impact des propriétés de surface, de la géométrie locale et de la mouillabilité sur la dynamique aux échelles micro- méso-. Nous montrons la facilité d'induire une modification de l'état d'hydratation à l'échelle macro-, contrairement à la difficulté d'induire le même changement aux échelles micro- et meso-.

[1] Chemmi H., Petit D., Levitz P., Korb J.-P., Comptes Rendus Chimie, 13, pp. 405–408, 2010

[2] Chemmi H., Thèse de l'Ecole Polytechnique, 2011

[3] Chemmi H., Petit D., Korb J.-P., Denoyel R., Levitz P., Micropor. Mesopor. Mater., 178, pp. 104–107, 2013

AF-11-1646

OPTIMISATION DES CONDITIONS DE FORMATION DU SILICIUM MESOPOREUX A PARTIR DU SUBSTRAT Si-n+ (111).

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1646

Z. Fekih.

docteur - Tlemcen (Algérie).

L'anodisation du silicium poreux dans des solutions d'acide hydrofluorique HF est une méthode acquise dans la préparation du silicium poreux avec des applications potentielles dans les domaines tels l'électronique, l'énergie solaire, l'optique ainsi que la technologie chimique et celle des capteurs de gaz et des biocapteurs.

Le contrôle de la densité de courant et du temps d'anodisation permet de modifier l'épaisseur et le taux de porosité de la couche du silicium poreux ainsi formé.

Les échantillons du silicium mésoporeux sont préparés par anodisation électrochimique à partir du silicium monocristallin de type n+, d'orientation (1, 1, 1) de résistivité 0.015Ωcm. Les caractéristiques structurales de nos échantillons sont étudiées et analysées pour différentes conditions d'anodisation. On s'est intéressé à variation de l'épaisseur et de la taille des pores en fonction du temps, de la densité de courant et de la concentration de la solution de dissolution en acide fluoridrique (HF).

Cette étude a montré la croissance linéaire de l'épaisseur de la couche poreuse avec le temps et la concentration en HF. L'augmentation de la densité de courant d'anodisation à l'obscurité a conduit à obtenir une couche poreuse plus épaisse avec des pores plus larges. Pour les conditions suivantes, une densité de courant de 50mA/cm², une solution de 15% HF et un temps de 30secondes ont permis la réalisation d'une rangée de mésopores perpendiculaires à la surface, parallèles entre eux et qui s'embranchent. L'épaisseur de cette couche poreuse ainsi réalisée est égale à 0.8µm et le diamètre moyen des pores est environ 50nm. Enfin,

la technique de décapage au NaOH nous a permis d'obtenir une structure mésoporeuse dont le diamètre moyen des pores est d'environ 70nm.

AF-11-1670

Leachate treatment by different ceramic membranes

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1670

A. Belouatek, B. Asli.

university - Mostaganem (Algérie).

This work is focused on the development of ceramic membranes monolayer and double layers, symbolized by MMK, MMZ1, MMA1, MDZ and MDA, and their application in the treatment of liquid effluents. Filtration tests were performed on a laboratory scale filtration, using a recycling configuration at 5 bar.

Including leachate on site, qualitative analyzes were performed on different leachate from the landfill Tiaret (west of Algeria), the use of ceramic membranes treatment resulted in a total retention (100 %) of the heavy metals. In the other hand the nitrite and nitrate retention rate was higher than 96% and the reduction of chemical oxygen demand rate (COD) was reached more than 90% for a good period of treatment.

AF-11-1674

ELIMINATION DES POLLUANTS PAR UNE ZEOLITHE SYNTHETIQUE

**11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire
spécifique**

#AF-11-1674

A. Khedim.

université de mostaganem - Mostaganem (Algérie).

**ELIMINATION DES POLLUANTS
PAR UNE ZEOLITHE SYNTHETIQUE**

A.KHEDIM, A. FEDDAG A.BENGUEDDACH
Département de génie des procédés, Faculté des sciences et de la technologie,
Université de Mostaganem
E-mail : amikh2001@yahoo.fr

Résumé

L'utilisation de métaux lourds est indispensable dans de nombreuses branches et applications de l'industrie. Cette pratique pose un problème car en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux, des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration de métaux lourds dans les eaux polluées, une étude expérimentale a été entreprise pour l'élimination des métaux lourds Cadmium et Zinc prisent séparément et en mélange pour des solutions synthétiques par un aluminosilicate cristallin (zéolithe NaX synthétisée au laboratoire à partir des produits pur par la méthode de synthèse directe et qui présente un taux de cristallisation 92,64 %).

L'expérience est réalisée en système discontinu et continu pour différentes masses de zéolithe, une température de 25°C et 30°C, un suivi de l'évolution de pH avant et après élimination.

Mots clés : zéolithe, élimination, métaux ,eaux usées.

- [1] D.W.BRECK, Molecular Sieves Zéolite, Adv. chem. ser, 10, Amer Chem. soc, Washington.DC, 1, (1971).
- [2] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974, p. 771.
- [3] W.M.Meier and D.J.Olson,Atlas of zeolite strusture types(Butterworths,london,1987).
- [4] Barros, M.A.S.D., 2003. Evaluation of the chromium exchange mechanism in zeolitic systems. Portuguese. Doctorate Thesis, PEQ/DEQ/UEM, Maringá, Brazi.
- [5] Noble, R.D., Terry, P.A., Principles of Chemical Separations with Environmental Applications,Cambridge University Press, UK (2004).
- [6] M.panayotova and B.velikov influence of zeolite transformation in a homionic form on the removal of some heavy metal ion from wastewater 2003.
- [7]EDWARDS M., BENJAMIN M.M.,1989.Adsorption filtration using coated sand:A new approach for treatement of metal-bering wastes.J Wat.Pllut.Control.FED., 61,1523-1533.

AF-11-1685

Application des matériaux poreux pour but de dépollution

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1685

K. Menad.

université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Nous vivons à une époque et dans un monde particulièrement pollué. Dans la liste des grands dangers guettant l'homme, on peut placer en haut de liste la pollution par les métaux lourds : plomb, mercure, cadmium, etc.

Grande fatigue, dépression, dérèglement de la grande Thyroïde, Alzheimer, Parkinson, Cancers, sont quelques-uns des problèmes de santé causés par la pollution aux métaux lourds.

Ceux-ci sont présents dans l'air que nous respirons, dans l'eau, dans certains poissons, dans les cosmétiques, cuisiner comme exemple des casseroles en aluminium, suffisant pour intoxiquer un organisme en quelques années.

Bref, il est assez difficile aujourd'hui d'échapper à ce type de pollution qui représente un risque de trouble de santé très sérieux.

Il existe plusieurs moyennes pour éliminer ces métaux, l'échange ionique par voie aqueuse sur les zéolithes est l'une de ces moyennes et sur cette dernière basé cette étude.

L'objectif de ce travail est de rechercher des matériaux performants permettant la récupération et l'incorporation de métaux lourds tels que le plomb et le cadmium. Alors, l'étude consiste à comparer les propriétés d'échange ionique des différentes zéolithes X et Na-A, leur mélange physique et le composite A (LTA) / X (FAU).

En effet, il a été réalisé plusieurs synthèses des différentes zéolithes X et A, ensuite il a été conçu un modèle Core-Shell pour former un composite A / X. Enfin, il a été réalisé des études d'échange ionique sur ces différents matériaux zéolithique formés.

Les cations testés est exclusivement du plomb et du cadmium, éléments toxique nuisible à la santé et à l'environnement.

AF-11-1699

Croissance de TiO₂ sur des fibres naturelles pour l'élaboration de membranes poreuses dédiées à la photo-dépollution des eaux

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1699

S. Plumejeau ¹, B. Boury ², M. Rivallin ¹, S. Brosillon ¹, A. Ayrat ¹.

¹IEM - Montpellier (France), ²ICGM - Montpellier (France).

**Croissance de TiO₂ sur des fibres naturelles
pour l'élaboration de membranes poreuses
dédiées à la photo-dépollution des eaux**

Sandrine Plumejeau^{1,2*}, Bruno Boury², Matthieu Rivallin¹, Stephan Brosillon¹, André Ayrat¹

¹Institut Européen des Membranes, Montpellier, UMR5635 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Montpellier, France.

²Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Montpellier, France.

* sandrine.plumejeau@univ-montp2.fr

Les technologies membranaires jouent un rôle important dans les procédés de traitement de l'eau et ont été identifiées comme faisant partie des meilleures technologies possibles pour le traitement et le recyclage de l'eau dans différents secteurs industriels. Cependant, certaines molécules sont bio-récalcitrantes et difficiles à éliminer. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés

mettant en jeu des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ en quantité suffisante pour oxyder ces polluants. La photocatalyse fait partie des POA capables de traiter des effluents contenant des pesticides, des colorants, des médicaments etc. La génération des espèces oxydantes peut être réalisée par l'irradiation UV de dioxyde de titane (TiO_2).

L'utilisation d'une membrane photocatalytique permet de réunir ces deux procédés en un système multifonctionnel [1,2]. Les espèces oxydantes sont générées au sein même du filtre membranaire et permettent la dégradation des polluants bio-récalcitrants, améliorant ainsi les rendements de purification et de recyclage d'eaux polluées.

Des travaux précédents [3,4] ont démontré la possibilité de croissance de nanoparticules de TiO_2 sur des fibres naturelles. Cette approche innovante est ici mise en œuvre pour l'élaboration de membranes poreuses pour la photo-dépollution des eaux. La présentation détaillera les premiers résultats obtenus concernant la synthèse de photocatalyseurs à partir de polymères biosourcés comme la cellulose et la caractérisation de leurs propriétés photocatalytiques.

[1] F. Bosc, A. Ayrat, C. Guizard, J. Memb. Sci., 2005, 265, 13-19.

[2] L. Djafer, A. Ayrat, A. Ouagued, Sep. Purif. Technol., 2010, 75, 198-203.

[3] B. Boury, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, T. Makiabadi and P. H. Mutin, New J. Chem., 2012, 36, 2196-2200.

[4] B. Boury, R. G. Nair and S. K. Samdarshi, Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 5303-5310.

CM-11-1703

Théorie du transport ionique en milieux nanoporeux chargés

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CM-11-1703

J. Palmeri ¹, M. Manghi ².

¹Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 CNRS-UM2, Département Physique Théorique, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Laboratoire de Physique Théorique, IRSAMC, Université Paul Sabatier - Toulouse (France).

Le but de nos travaux est de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux du transport ionique en milieux nanoporeux chargés afin d'améliorer à terme les techniques industrielles fondées sur la sélectivité des membranes nanoporeuses. Dans cette optique nous étudions le transport des ions par advection, diffusion et migration électrique à travers des nanopores cylindriques modèles. Nous utilisons un modèle minimal d'électro-transport afin d'approfondir l'interprétation des données expérimentales sur le transport couplé des ions au travers un nanopore unique, un domaine de recherche actuellement d'un très grand intérêt expérimental et industriel. Selon le pH et la nature de la solution d'électrolyte, la surface des nanopores acquiert une charge qui donne lieu à une interaction électrique entre la membrane et les ions en solution. Cette interaction électrique impose une contrainte d'électroneutralité qui s'avère être le facteur clef déterminant le palier de conductivité ionique d'un nanopore à faible concentration de sel externe, très élevée par rapport à la valeur bulk correspondante. Ce modèle minimal, basé sur le modèle de la charge d'espace, est étendu afin de tenir compte de l'exclusion diélectrique engendrée par le saut du constant diélectrique entre l'eau confinée à l'intérieur du nanopore et la matrice externe. Nous mettons en évidence un régime de Bonne Exclusion de Co-ion (BEC) engendré par l'exclusion diélectrique à faible concentration de sel externe pour expliquer comment un nanopore même très faiblement chargé peut donner lieu à un palier de conductivité ionique à l'instar des résultats expérimentaux. Nous proposons également un mécanisme pour expliquer comment l'exclusion diélectrique en milieux nano-confiné peut engendrer des fluctuations temporelles de conductivité d'un nanopore (déjà observées expérimentalement) grâce à une transition de phase « liquide-vapeur » ionique.

AF-11-1726

Samarium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 in H⁺ and Na⁺ forms

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1726

M.A. Didi, A. Amara-Rekkab.

Laboratoire des technologies de séparation et de purification, Département de Chimie — Faculté des Sciences, BP 119, Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

Samarium (III) sorption on a weakly macroporous cation exchanger Amberlite IRC-50 (H) and (Na) forms was studied as a function of initial pH of aqueous solution, time and temperature, initial samarium (III) ion concentration and the amounts of resin at fixed temperature (20±1 °C) . The concentration range was between 0.1- 5 mmol/L, initial pH range between 1.8 and 10.5, stirring time between 2 and 60 min and the amount of resin was from 0.025 - 0.15 g. Both the film and particle diffusion equations are applied to explain the kinetic data. The rate constant values for samarium (III) sorption are calculated both for film and particle diffusion processes. It is observed to follow the order Na⁺> H⁺. The temperature is found to have a no significant effect on both the diffusion processes. Various thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) from samarium (III) exchange on the resin were determined.

The optimal conditions were found to be a concentration of 1 mmol/L, pH of 9.3, stirring time of 20 and 5 min for Amberlite IRC-50 (H) and (Na) forms respectively and 0.15 g of resin. The results obtained show that the Amberlite IRC 50 strong cation-exchange resin performed well for the removal and recovery of samarium (III).

AF-11-1727

Removal of mercury (II) from aqueous solution by the 1-butyl- & 1-methyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphates as ionic liquids

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1727

M.A. Didi, B. Guezzen, A. Didi.

Laboratoire des technologies de séparation et de purification, Département de Chimie — Faculté des Sciences, BP 119, Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

In this work, a novel room temperature ionic liquids 1-butyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphate $[BIm^+][D2EHP^-]$ and 1-methyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphate $[MIm^+][D2EHP^-]$ were synthesized and tested as extractants in the batch removal of mercury (II) from aqueous solution.

The influence of contact time, aqueous to organic phase's volume ratio, initial concentration of Hg (II), IL concentration, pH levels, ionic strength, and temperature was evaluated. The extraction equilibrium was established in 30 min for $[MIm^+][D2EHP^-]$ and in 15 min for $[BIm^+][D2EHP^-]$. The maximum mercury extraction was obtained at pH 5.81. For the extraction of mercury, $[(MIm^+)[D2EHP^-])_5 (HgCl_2)]_{org}$, $[(MIm^+)[D2EHP^-])_5 (HgClOH)]_{org}$, $[(BIm^+)[D2EHP^-])_{3/2} (HgCl_2)]_{org}$ and $[(BIm^+)[D2EHP^-])_{3/2} (HgClOH)]_{org}$ species were formed.

In the case of ionic strength, the results show that the addition of sodium acetate to the aqueous phase, strongly increased the mercury extraction yield (100%) in the mass ratio Na^+/Hg^{2+} range of 0.1 to 2.0, for $[MIm^+][D2EHP^-]$. The extracted species were investigated by a calculation program using CHEAQS V. L20.1 in order to determine the relation between the percentages of the extracted species and the extraction yield. The results showed that the decrease of the extraction yield of Hg (II) is related with the decrease gradually of percentage of $HgCl_2(aq)$, $HgClOHaq$ species from 65,15 to 40,31% and from 31,31 to 0,1%, respectively with

the addition of NaCl. The optimal sorption capacities for ([BIm+][D2EHP-]) and ([MIm+][D2EHP]) were 58.39 mg/g and 93.23 mg/g respectively.

With a longer alkyl chain on the imidazolinic ring, the decreasing of extraction yield was observed.

AF-11-1731

Etude de la sorption du Chrome(VI) par la résine Lewatit VP OC 1065

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1731

O. Abderrahim, E. Benaissa, M.A. Didi.

Département de Chimie-Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

L'application de la résine macroporeuse, contenant un groupement amine primaire (Lewatit VP OC 1065), dans la sorption du chrome hexavalent, à partir de solutions aqueuses, est réalisée. Les effets des paramètres: pH, concentrations de Cr(VI), temps de contact, force ionique et la température ont été étudiés. Des extractions discontinues (in batch) ont été effectuées pour évaluer la performance de la Lewatit VP OC 1065 dans l'élimination de Cr(VI). La sorption de Cr(VI) est très rapide pendant les 2 premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 3 mn seulement. Le processus d'extraction, qui est dépendant du pH, montre une élimination maximale de Cr(VI) dans l'intervalle de pH 0,6 - 5,2. La sorption augmente légèrement avec l'augmentation de la température et l'étude thermodynamique a montré que le processus de sorption est endothermique et spontané. Les données cinétiques sont bien décrites par l'équation cinétique du pseudo-second ordre et le procédé de sorption est contrôlé par une diffusion à travers les pores et les cavités de la résine.

AF-11-1744

CLATHRATE HYDRATES A DEFANTS DE LIAISON HYDROGENE POUR LE STOCKAGE D'HYDROGENE

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1744

A. Desmedt ¹, T.T. Nguyen ¹, C. Petuya ¹, L. Martin-Gondre ², O. Babot ³, G. Grim ⁴, A. Sum ⁴.

¹ISM - Groupe Spectroscopie Moléculaire - Talence (France), ²UTINAM - Besançon (France), ³ISM - C2M - Talence (France), ⁴Colorado School of Mines - Denver (États-unis).

Les clathrates hydrates sont des matériaux cristallins nanoporeux constitués d'un réseau de molécules d'eau en liaison hydrogène formant des cages hôtes pouvant encapsuler des molécules invitées (généralement hydrophobes). Les grandes quantités d'hydrate d'hydrocarbure, présentes à l'état naturel dans les fonds océaniques et le permafrost, sont probablement à l'origine de multiples applications dans des domaines allant de l'énergie à l'environnement [1]. D'un point de vue fondamental, leur nanostructuration particulière est à l'origine de propriétés spécifiques (e.g la conductivité thermique "vitreuse" de ces matériaux cristallins [2], leur conductivité « super-protonique » [3]) pour lesquelles les interactions hôte-invité jouent un rôle déterminant. Des défauts de liaison hydrogène au niveau de la sous-structure aqueuse conduisent à violer la "règle de la glace" (à savoir que chaque molécule d'eau accepte et donne deux liaisons hydrogène). Cependant, peu d'études fondamentales sont consacrées à l'impact de ces défauts sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des clathrate hydrates. Les travaux présentés s'inscrivent dans cette perspective. De nouveaux clathrate hydrates incluant des défauts de liaison hydrogène de manière contrôlée ont été conçus à des fins technologiques: le stockage d'hydrogène. Ces nouveaux systèmes ont été optimisés (en terme de propriétés thermodynamiques et structurales) en ajustant la concentration en défauts (adjuvants acides) afin de contrôler la "flexibilité" des cages d'eau (signatures obtenues par une approche combinant spectroscopies et modélisations). Les mécanismes d'insertion de l'hydrogène ont été étudiés par une approche originale d'imagerie - résolue en temps - de microspectroscopie Raman.

Une nouvelle « voie chimique » est ainsi proposée afin d'améliorer la cinétique de formation de clathrate hydrates de gaz.

[1] E.D. Sloan, Nature 426, 353 (2003); C.A. Koh, E.D. Sloan, AIChE J. ,53, 1636 (2007); C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 2 (2011) 237.

[2] A. Desmedt, L. Bedouret, E. Pefoute, M. Pouvreau, S. Say-Liang-Fat, M. Alvarez, Eur. Phys. J. Special Topics 213 (2012) 103-127.

[3] L. Bedouret, P. Judeinstein, J. Ollivier, J. Combet, A. Desmedt, J. Phys. Chem. B (2014) ASAP.

CI-11-1749

Ingénierie multiéchelle de matériaux poreux: développements récents.

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#CI-11-1749

F. Fajula.

Institut Charles Gerhardt Montpellier. UMR 5253 UM2-CNRS-ENSCM-UM1 - Montpellier (France).

La maîtrise des caractéristiques morphologiques et texturales des zéolithes sur plusieurs échelles de tailles a été l'objet de nombreuses études depuis l'introduction de ces matériaux dans des procédés majeurs de catalyse, de séparation et d'adsorption. L'objectif poursuivi était de tirer pleinement parti des propriétés remarquables de confinement et de tamisage moléculaire tout en s'affranchissant des contraintes diffusionnelles liées au transport des réactifs et des produits dans les micropores abritant le sites actifs.

A côté de l'introduction de méthodes originales de synthèse, visant à diminuer la taille des cristaux ou à obtenir des structures très ouvertes, les quinze dernières années ont vu l'émergence de nouvelles approches basées sur l'utilisation d'agents structurants et/ou de tensioactifs en tant qu'auxiliaires de cristallisation ou de démetalation pour générer des réseaux mésoporeux secondaires au sein des cristaux. Ces approches se classent en deux catégories, constructives, ou bottom-up, et destructives ou top-down. L'approche bottom-up implique l'usage de structurants durs ou mous, sacrificiels ou récupérables, la transformation de précurseurs mesoporeux amorphes ou l'assemblage de sous unités protozéolithiques. Dans l'approche top-down les cristaux préformés de zéolithe sont soumis à une attaque acide ou alcaline et leurs propriétés texturales sont ajustées via un mécanisme de dissolution re-précipitation et/ou re-cristallisation contrôlé.

Dans la présentation ces différentes méthodes seront analysées en portant un regard particulier sur leur transposition à l'échelle industrielle. Des exemples récents d'intégrations technologiques dans les domaines de la transformation du méthanol en oléfines, de la synthèse du para-xylène, de l'hydrocraquage et du craquage de charges lourdes seront commentés.

AF-11-1769

Contribution à l'étude de l'élimination des ions de métaux lourds (Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺) par adsorption sur une argile Algérienne activée: application au traitement d'effluents inorganiques "Unité de Production-ENPEC (Alger)"

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1769

M. Boufatit* ¹, F. Mohammed-Azizi ¹, S. Azouani ², O. Houas ².

¹Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U. S. T. H. B.) - Alger (Algérie), ²Laboratoire LRC-ONEDD, Rue Doudou Mokhtar, Ben Aknoun - Alger (Algérie).

1- Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U. S. T. H. B.),
Faculté de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale,
B.P.:32, El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger 16111, Algeria;
Tel/Fax: +21321247311

2- Laboratoire LRC-ONEDD, Rue Doudou Mokhtar, Ben Aknoun (Alger)

*Corresponding author: E-mail: maboufatit@yahoo.com

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier le pouvoir adsorbant de trois argiles Algériennes provenant de Maghnia (N.O. Algérie), Mostaganem (N.O. Algérie) et Méneaa (Ghardaia, S. Algeria). Différents échantillons de ces argiles, activés avec HCl (0.5M), ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR, diffraction des rayons-X (DRX), ATD et ATG, puis utilisés, pour la première fois dans le cas de l'argile de Méneaa, dans l'élimination des ions (Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺) présents dans les eaux de rejets.

L'étude de l'élimination des ions (Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺) par adsorption sur ces argiles activées (AA) montre que les pourcentages d'élimination, les plus élevés,

sont obtenus avec l'argile de Maghnia Pb^{2+} (90-99 %), Zn^{2+} (86-96 %), Cu^{2+} (50-99 %) and Fe^{3+} (81-98 %) dans le cas des effluents inorganiques de "l'Unité de Production-ENPEC (Alger). The optimum pH and time of contact required for maximum removal were 5 and 60 min, respectively.

Les conditions optimales requises pour une élimination maximale étaient un pH = 5 et un temps de contact de 60 min.

Mots clés: Argile Algérienne (Maghnia, Mostaganem et Méneaa), caractérisation (IR-FT, DRX, ATD-ATG), élimination, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , effluent.

AF-11-1775

Elaboration de catalyseurs de reformage par voie de FSP (fluidized spray plasma) et mise en œuvre du réacteur plasma –catalyse destiné à la valorisation du biogaz en vue de la production d’hydrocarbures liquides

11 - Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique

#AF-11-1775

A. Rahmani ¹, M. Nikravech ², C. Lazzaroni ³.

¹doctorant - Villetaneuse (France), ²professeur - Villetaneuse (France), ³MC - Villetaneuse (France).

Mehrdad Nikravech¹, Abdelkader Ramhmani¹, Kamal Baba¹, Claudia Lazzaroni¹, Sana Labidi¹, Farida Oudelha¹, Jean Yves Piquemal²

¹LSPM-CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

²TODYS, Université Paris Diderot, ITODYS , Bâtiment Lavoisier, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris cedex 13, France

*E-mail de l’auteur correspondant :
abdelkader.rahmani@lspm.cnrs.fr

Résumé

La valorisation en hydrocarbures liquides du biogaz issu de la méthanisation des déchets permet de réduire à la fois les émissions des gaz à effet de serre et de participer à l'indépendance énergétique. L'une des thématiques de l'équipe MP4 au LSPM consiste à élaborer des catalyseurs de reformage du biogaz par voie de FSP. Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental est basé sur la projection d'un spray de précurseur nitré sur la surface de billes d'alumine en lit fluidisé dans un plasma inductif basse pression.

Les particules du catalyseur élaborées par FSP sont par la suite caractérisées par plusieurs techniques notamment le MEB, AFM, XPS, spectre RAMAN et DRX. Ces particules sont utilisées dans des réacteurs de reformage type Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à fin de mesurer l'influence du couplage plasma/catalyse sur les taux de conversion et la distribution des produits. Le couplage plasma catalyse a pour objectif de développer un procédé de reformage de biogaz pouvant travailler à température ambiante et à démarrage rapide.

Plusieurs types de catalyseurs à base de NiO/Al₂O₃ ou ZnO-Cu/Al₂O₃ ont été élaborés. Les résultats obtenus mettent en évidence la formation de particules d'oxydes dont la taille varie de 20 à 50 nm avec une bonne dispersion à la surface de billes d'alumine. La réactivité catalytique de ces catalyseurs a été testée en couplage plasma catalyse dans un réacteur de décharge de surface sur des mélange de CH₄+CO₂. Les principaux produits gazeux sont H₂, CO, C₂H₄ et C₂H₆. La distribution des produits liquides dépend fortement de la nature du catalyseur employé. Nous avons pu constater que les catalyseurs élaborés par FSP ont le pouvoir d'orienter le reformage de méthane vers la production des alcools notamment le méthanol et l'éthanol. En revanche, en utilisant le même catalyseur (Cu20%ZnO/Al₂O₃) élaboré par voie d'imprégnation, le reformage de méthane a été orienté plutôt vers la formation des acides carboxyliques notamment l'acide acétique.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Abbaci A. [00046](#) | AF-11-46
Abdel Hamid A.R. [00895](#) | CM-11-895
Abdelkader B. [00595](#) | AF-11-595
Abderrahim O. [01731](#) | AF-11-1731
Abouriche A. [01546](#) | AF-11-1546
Abourriche A. [00596](#) | AF-11-596
Abramson S. [01475](#) | CM-11-1475
Absi J. [00428](#) | CM-11-428, [00886](#) | CM-11-886
Achard P. [01106](#) | CM-11-1106, [01178](#) | CI-11-1178
Addoun F. [00348](#) | CM-11-348
Adolphe D. [00681](#) | AF-11-681
Adrien J. [00212](#) | CM-11-212
Agogué R. [01022](#) | CM-11-1022
Al Muhamed S. [00681](#) | AF-11-681
Alonso B. [00466](#) | AF-11-466, [00486](#) | CM-11-486
Alphonse P. [01532](#) | CM-11-1532
Alzina A. [00465](#) | CM-11-465, [00886](#) | CM-11-886
Amara-Rekkab A. [01726](#) | AF-11-1726
Ambroise E. [01249](#) | CM-11-1249
Amjoud M. [00373](#) | CM-11-373
Ammar M. [00136](#) | AF-11-136
André J. [00111](#) | AF-11-111
Andrei R.D. [00609](#) | CM-11-609
Anselme K. [01249](#) | CM-11-1249
Argoub A. [00163](#) | AF-11-163
Asli B. [01670](#) | AF-11-1670
Assaker K. [00667](#) | AF-11-667
Autes V. [00383](#) | CM-11-383
Ayrat A. [00285](#) | KN-11-285, [00383](#) | CM-11-383, [00401](#) | CM-11-401, [01428](#) | AF-11-1428, [01699](#) | AF-11-1699
Azibi M. [01415](#) | AF-11-1415
Azouani S. [01769](#) | AF-11-1769
Azzouz N. [00046](#) | AF-11-46

B

Babot O. [01744](#) | AF-11-1744
Bachari K. [01445](#) | AF-11-1445, [01449](#) | AF-11-1449
Backov R. [00073](#) | KN-11-73
Balima F. [00437](#) | AF-11-437
Barna R.P. [01560](#) | CM-11-1560
Barré Y. [00202](#) | CM-11-202, [00369](#) | CM-11-369
Basa P. [01560](#) | CM-11-1560
Bassil S. [01250](#) | AF-11-1250
Bathfield M. [00712](#) | CM-11-712
Batonneau-Gener I. [00004](#) | AF-11-4, [00200](#) | KN-11-200
Bayle J.P. [00285](#) | KN-11-285
Beauchêne P. [01022](#) | CM-11-1022
Beauger C. [01178](#) | CI-11-1178
Belalia A. [01393](#) | AF-11-1393
Belamie E. [00486](#) | CM-11-486, [00500](#) | CM-11-500
Belarbi H. [01279](#) | KN-11-1279
Belaroui L.S. [00549](#) | CM-11-549
Belhachemi M. [00348](#) | CM-11-348, [00353](#) | AF-11-353
Bellat J.P. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Belmoujahid Y. [00640](#) | CM-11-640
Belouatek A. [01670](#) | AF-11-1670
Ben Amar R. [00085](#) | CM-11-85
Ben Haj Amara A. [00136](#) | AF-11-136
Ben Rhaiem H. [00136](#) | AF-11-136

Ben Tayeb K. [00619](#) | CM-11-619
Benaissa E. [01731](#) | AF-11-1731
Benamar A. [01415](#) | AF-11-1415
Benavent V. [00475](#) | AF-11-475
Bendenia S. [00004](#) | AF-11-4
Bengourna N. [01364](#) | AF-11-1364
Bengueddach A. [00168](#) | AF-11-168, [00335](#) | AF-11-335, [00519](#) | AF-11-519, [00549](#) | CM-11-549, [01097](#) | AF-11-1097, [00163](#) | AF-11-163
Benguella B. [01006](#) | AF-11-1006
Benharrats N. [01097](#) | AF-11-1097
Benosmane N. [00006](#) | AF-11-6
Bergé-Lefranc D. [00300](#) | CM-11-300
Berthomieu D. [00684](#) | KN-11-684
Beurroies I. [00321](#) | CM-11-321
Bezverkhy I. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Bildstein O. [00810](#) | AF-11-810
Bion N. [00200](#) | KN-11-200
Bisel I. [00285](#) | KN-11-285
Bispo C. [00200](#) | KN-11-200
Blanchart P. [00285](#) | KN-11-285
Blasco H. [01428](#) | AF-11-1428
Blin J.L. [00336](#) | CM-11-336, [00667](#) | AF-11-667
Bondaz A. [01560](#) | CM-11-1560
Bonne M. [00640](#) | CM-11-640, [00667](#) | AF-11-667, [00681](#) | AF-11-681
Bonnet B. [01364](#) | AF-11-1364
Bonnet L. [00607](#) | CM-11-607
Bouamrani A. [00733](#) | AF-11-733
Bouchet R. [01625](#) | CM-11-1625
Boudene Z. [00350](#) | CM-11-350
Boufatit M. [01769](#)
Bouhadjar B. [00163](#) | AF-11-163
Bouhali H. [00168](#) | AF-11-168
Bouhent M.M. [01246](#) | CM-11-1246
Boukoussa B. [00335](#) | AF-11-335
Bourrelly S. [00598](#) | AF-11-598
Boury B. [01699](#) | AF-11-1699
Boutemeur B. [00006](#) | AF-11-6
Brackx E. [01078](#) | CM-11-1078
Branger C. [00321](#) | CM-11-321
Brendlé J. [00681](#) | AF-11-681
Brisset H. [00321](#) | CM-11-321
Brosillon S. [01699](#) | AF-11-1699
Budtova T. [00607](#) | CM-11-607
Buniazet Z. [01297](#) | CM-11-1297

C

Cadars S. [01328](#) | CM-11-1328
Calas S. [01178](#) | CI-11-1178
Cambedouzou J. [00884](#) | CM-11-884
Camelia M.G. [01038](#) | CM-11-1038
Cammarano C. [00609](#) | CM-11-609
Candy L. [01250](#) | AF-11-1250
Canilho N. [00336](#) | CM-11-336
Cantarel V. [00746](#) | AF-11-746
Carbonnier B. [01269](#) | KN-11-1269
Cardoso L. [00486](#) | CM-11-486
Carré Y. [00036](#) | AF-11-36, [00111](#) | AF-11-111
Carteret C. [00667](#) | AF-11-667
Castellà-Ventura M. [01598](#) | AF-11-1598
Cathie V.G. [01038](#) | CM-11-1038
Chaida F.Z. [00595](#) | AF-11-595

Chang J.S. [01279](#) | KN-11-1279
Charlot A. [00239](#) | CM-11-239
Charmette C. [00128](#) | CM-11-128, [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409
Chelouah N. [00150](#) | AF-11-150
Chemmi H. [01625](#) | CM-11-1625
Chicanne C. [00111](#) | AF-11-111
Coasne B. [01428](#) | AF-11-1428, [01556](#) | CM-11-1556
Colombel P. [01513](#) | KN-11-1513
Coradin T. [00061](#) | CM-11-61
Courson R. [00607](#) | CM-11-607, [01178](#) | CI-11-1178, [01364](#) | AF-11-1364
Coustel R. [00128](#) | CM-11-128
Cuer F. [00239](#) | CM-11-239

D

Da Costa P. [01428](#) | AF-11-1428
Davantès A. [00319](#) | CM-11-319
Davidson A. [01475](#) | CM-11-1475
De Dieuleveult C. [00202](#) | CM-11-202
De Windt L. [00202](#) | CM-11-202
Defranoux C. [01560](#) | CM-11-1560
Del Rosal I. [01395](#) | CM-11-1395
Delahaye T. [00285](#) | KN-11-285
Delevoye L. [01395](#) | CM-11-1395
Delpeux S. [00589](#) | CM-11-589
Demilecamps A. [00607](#) | CM-11-607
Denoyel R. [00321](#) | CM-11-321, [01246](#) | CM-11-1246, [01625](#) | CM-11-1625
Deratani A. [00085](#) | CM-11-85, [00344](#) | CM-11-344, [01285](#) | KN-11-1285
Desmedt A. [01744](#) | AF-11-1744
Despaux G. [01428](#) | AF-11-1428
Despetis F. [01364](#) | AF-11-1364
Devautour-Vinot S. [00598](#) | AF-11-598
Devic T. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598, [00795](#) | CM-11-795
Deville S. [00860](#) | CM-11-860
Dhainaut J. [00860](#) | CM-11-860
Diascorn N. [01106](#) | CM-11-1106
Diat O. [00884](#) | CM-11-884
Dib E. [00466](#) | AF-11-466
Didi A. [01727](#) | AF-11-1727
Didi M.A. [01726](#) | AF-11-1726, [01727](#) | AF-11-1727, [01731](#) | AF-11-1731
Dieudonné P. [01513](#) | KN-11-1513
Drobek M. [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409, [00412](#) | AF-11-412, [00704](#) | CM-11-704, [01428](#) | AF-11-1428
Dubois-Brugger I. [01375](#) | CM-11-1375
Duchateau M. [00369](#) | CM-11-369, [00409](#) | AF-11-409, [00704](#) | CM-11-704
Duclaux L. [00437](#) | AF-11-437, [00585](#) | AF-11-585, [00589](#) | CM-11-589
Duffours L. [01513](#) | KN-11-1513
Dufour P. [01532](#) | CM-11-1532
Dufour E. [00344](#) | CM-11-344
Dugne O. [01078](#) | CM-11-1078
Durand V. [00409](#) | AF-11-409, [00704](#) | CM-11-704
Durand J. [00128](#) | CM-11-128
Durimel A. [00183](#) | AF-11-183
Durut F. [00111](#) | AF-11-111

E

Egunov A. [01079](#) | CM-11-1079
El Hanbali I. [00061](#) | CM-11-61
El Mourabit S. [00239](#) | CM-11-239
El Roz M. [01475](#) | CM-11-1475
El Sabahy J. [00612](#) | CM-11-612

Elhammoudi N. [00596](#) | AF-11-596, [01546](#) | AF-11-1546
Elodie R. [01078](#) | CM-11-1078
Emilie M. [00209](#) | CM-11-209
Emin C. [00325](#) | CM-11-325
Emoke A. [01560](#) | CM-11-1560
Ersen O. [01435](#) | CM-11-1435
Etienne-Calas S. [00607](#) | CM-11-607
Evstratov A. [01238](#) | CM-11-1238

F

Fabregue D. [00212](#) | CM-11-212
Fabry P. [00350](#) | CM-11-350
Fajula F. [00609](#) | CM-11-609, [01749](#) | CI-11-1749
Farrusseng D. [00592](#) | CM-11-592
Fasla A. [01311](#) | AF-11-1311
Fekih Z. [01646](#) | AF-11-1646
Fernand D. [00300](#) | CM-11-300
Ferreira P. [00200](#) | KN-11-200
Finiels A. [00609](#) | CM-11-609
Forano C. [01246](#) | CM-11-1246
Fourmentin S. [01124](#) | CM-11-1124
Frick B. [00895](#) | CM-11-895
Frizon F. [00475](#) | AF-11-475, [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333

G

Gadiou R. [00183](#) | AF-11-183
Gafour M.H. [01335](#) | AF-11-1335
Galarneau A. [00907](#) | CM-11-907, [01556](#) | CM-11-1556
Ganiyu S. [00200](#) | KN-11-200
Garaga M.N. [01328](#) | CM-11-1328
Garban R. [01238](#) | CM-11-1238
Gaspard S. [00183](#) | AF-11-183
Gassara S. [00085](#) | CM-11-85, [00344](#) | CM-11-344
Gautier D. [01333](#) | CM-11-1333
Gauvin R. [01395](#) | CM-11-1395
Gaveau P. [00466](#) | AF-11-466
Gédéon A. [00679](#) | AF-11-679
Gelet J.L. [00428](#) | CM-11-428
Geneste A. [00795](#) | CM-11-795
Gerardin C. [00486](#) | CM-11-486
Gérardin C. [00712](#) | CM-11-712
Gérente C. [01075](#) | AF-11-1075
Ghezini R. [00519](#) | AF-11-519
Ghimbeu C. [01079](#) | CM-11-1079
Girleanu M. [01435](#) | CM-11-1435
Glandut N. [00465](#) | CM-11-465
Goettman F. [00239](#) | CM-11-239
Gonzalez P. [01279](#) | KN-11-1279
Gonze E. [00585](#) | AF-11-585
Gouze B. [00884](#) | CM-11-884
Grande D. [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269
Grandjean A. [00239](#) | CM-11-239, [00369](#) | CM-11-369, [00907](#) | CM-11-907
Grim G. [01744](#) | AF-11-1744
Grohens Y. [00640](#) | CM-11-640
Gu Y. [00325](#) | CM-11-325
Guedidi H. [00589](#) | CM-11-589
Guenneau F. [00679](#) | AF-11-679
Guettala A.E.H. [00053](#) | CM-11-53
Guezzen B. [01727](#) | AF-11-1727
Guillemet-Fritsch S. [01532](#) | CM-11-1532
Guizard C. [00704](#) | CM-11-704, [00860](#) | CM-11-860

H

Haacké M. [00128](#) | CM-11-128
Hadjel M. [00002](#) | AF-11-2

Haffner B. [00367](#) | CM-11-367
Hamacha R. [00335](#) | AF-11-335, [00595](#) | AF-11-595,
[01097](#) | AF-11-1097, [00163](#) | AF-11-163
Hamaizi H. [00168](#) | AF-11-168
Hamieh T. [01475](#) | CM-11-1475
Hamieh S. [00619](#) | CM-11-619
Hammoudi H. [00004](#) | AF-11-4
Hannache H. [00596](#) | AF-11-596, [01124](#) | CM-11-1124
Henon J. [00886](#) | CM-11-886
Hertz A. [00369](#) | CM-11-369, [00409](#) | AF-11-409,
[00704](#) | CM-11-704
Hesemann P. [01371](#) | CM-11-1371
Hinostroza-Ramos J. [01249](#) | CM-11-1249
Holland-Lassiaz S. [00111](#) | AF-11-111
Horcajada P. [00795](#) | CM-11-795
Horgnies M. [01375](#) | CM-11-1375
Hornebecq V. [00300](#) | CM-11-300
Horvolgyi Z. [01560](#) | CM-11-1560
Houas O. [01769](#) | AF-11-1769
Hue J. [01297](#) | CM-11-1297
Hulea V. [00486](#) | CM-11-486, [00609](#) | CM-11-609

I

Iddou A. [01311](#) | AF-11-1311
Ikkour K. [00707](#) | AF-11-707
Impéror-Clerc M. [00336](#) | CM-11-336

J

Jaufrès D. [00058](#) | CM-11-58
Jean Marc L.M. [01038](#) | CM-11-1038
Jebors S. [00356](#) | CM-11-356
Jeong J. [01615](#) | CM-11-1615
Jousseau V. [00612](#) | CM-11-612, [00733](#) | AF-11-733
Joussein E. [00271](#) | CM-11-271, [00428](#) | CM-11-428
Julbe A. [00128](#) | CM-11-128, [00369](#) | CM-11-369,
[00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409, [00412](#) | AF-11-412, [00704](#) | CM-11-704, [01428](#) | AF-11-1428

K

Kandji A. [01250](#) | AF-11-1250
Kassab E. [01598](#) | AF-11-1598
Kato H. [01479](#) | CM-11-1479
Keller V. [01374](#) | KN-11-1374
Keller N. [01374](#) | KN-11-1374
Khedim A. [01674](#) | AF-11-1674
Khelifa A. [00004](#) | AF-11-4
Khenoussi N. [00681](#) | AF-11-681
Khidias Y. [00367](#) | CM-11-367
Kiener J. [01435](#) | CM-11-1435
Klotz M. [00860](#) | CM-11-860
Kocon L. [00036](#) | AF-11-36, [00111](#) | AF-11-111
Kondo D. [01615](#) | CM-11-1615
Kostov K. [00486](#) | CM-11-486
Kouamé N.A. [01374](#) | KN-11-1374

L

Lacroix-Desmazes P. [00712](#) | CM-11-712
Laghzil A. [00061](#) | CM-11-61
Lahitte J.F. [00325](#) | CM-11-325
Laifeng L. [00061](#) | CM-11-61
Lakbita O. [00373](#) | CM-11-373
Lambert D. [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333
Lamonier C. [01435](#) | CM-11-1435
Lancelot C. [01435](#) | CM-11-1435
Landais E. [00036](#) | AF-11-36
Laumonier J. [00271](#) | CM-11-271

Lazzaroni C. [01775](#) | AF-11-1775
Le Cadre E. [00500](#) | CM-11-500
Le Clézio E. [01428](#) | AF-11-1428
Le Coq L. [01075](#) | AF-11-1075
Le Droumaguet B. [01269](#) | KN-11-1269
Le Floch S. [00437](#) | AF-11-437
Lebeau B. [00640](#) | CM-11-640, [00667](#) | AF-11-667,
[00681](#) | AF-11-681
Leclech C. [00733](#) | AF-11-733
Lectez S. [00777](#) | CM-11-777
Lefèvre G. [00319](#) | CM-11-319
Lefort R. [00895](#) | CM-11-895
Lemaire T. [01269](#) | KN-11-1269
Leroux F. [00746](#) | AF-11-746, [01246](#) | CM-11-1246,
[01333](#) | CM-11-1333
Lévêque J.M. [00589](#) | CM-11-589
Levit P. [01625](#) | CM-11-1625
Li F. [00383](#) | CM-11-383
Licandru E. [00209](#) | CM-11-209
Llewellyn P. [00598](#) | AF-11-598
Loic V. [01038](#) | CM-11-1038
Lopez Galindo A. [00549](#) | CM-11-549
Loubat C. [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409
Louradour E. [00401](#) | CM-11-401
Luc D. [01038](#) | CM-11-1038
Luchnikov V. [01079](#) | CM-11-1079
Ly H.B. [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269

M

Ma Q. [00350](#) | CM-11-350
Macaud M. [00777](#) | CM-11-777
Magnier E. [00598](#) | AF-11-598
Maire E. [00212](#) | CM-11-212, [01479](#) | CM-11-1479
Manga E.D. [01428](#) | AF-11-1428
Manghi M. [01703](#) | CM-11-1703
Mansouri S. [01255](#) | CM-11-1255, [01546](#) | AF-11-1546
Marcotte N. [00486](#) | CM-11-486
Marcoux P. [01297](#) | CM-11-1297
Margaillan A. [00321](#) | CM-11-321
Marichal C. [00667](#) | AF-11-667
Maron L. [01395](#) | CM-11-1395
Marry V. [00716](#) | CM-11-716
Martiane C. [01078](#) | CM-11-1078
Martin C. [00058](#) | CM-11-58
Martinez J. [00356](#) | CM-11-356
Martin-Gondre L. [01744](#) | AF-11-1744
Masse S. [00061](#) | CM-11-61
Masson R. [01374](#) | KN-11-1374
Masson S. [00589](#) | CM-11-589
Maurin G. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598
Maury F. [00373](#) | CM-11-373
May-Masnou A. [00336](#) | CM-11-336
Mehdi A. [00356](#) | CM-11-356
Menad K. [01685](#) | AF-11-1685
Menia S. [00046](#) | AF-11-46
Merle N. [01395](#) | CM-11-1395
Merlen A. [00300](#) | CM-11-300
Meziani M. [00150](#) | AF-11-150
Mhanna R. [00895](#) | CM-11-895
Michel C. [00202](#) | CM-11-202
Michel L. [01078](#) | CM-11-1078
Michelin L. [00667](#) | AF-11-667
Mihail B. [00209](#) | CM-11-209
Miloudi H. [01008](#) | AF-11-1008
Mineva T. [00466](#) | AF-11-466
Ming Z. [00383](#) | CM-11-383
Missaoui A. [01075](#) | AF-11-1075
Mohammed-Azizi F. [01769](#)
Mombrun A. [00733](#) | AF-11-733
Monchiet V. [00441](#) | CM-11-441, [01269](#) | KN-11-1269

Morineau D. [00895](#) | CM-11-895
Motuzas J. [00401](#) | CM-11-401, [00409](#) | AF-11-409,
[00412](#) | AF-11-412
Moulai S. [00519](#) | AF-11-519

N

Naili S. [01269](#) | KN-11-1269
Nait-Ali B. [00465](#) | CM-11-465
Nardin T. [00884](#) | CM-11-884
Navarro Yerga R.M. [00707](#) | AF-11-707
Nehache S. [01285](#) | KN-11-1285
Nguyen T.T. [01744](#) | AF-11-1744
Nicolas G. [00209](#) | CM-11-209
Nikravech M. [01775](#) | AF-11-1775
Nossov A. [00679](#) | AF-11-679
Nouar F. [00795](#) | CM-11-795
Nour Z. [00684](#) | KN-11-684, [01328](#) | CM-11-1328

O

Okhotnikov K. [01328](#) | CM-11-1328
Olivi-Tran N. [01364](#) | AF-11-1364
Ondarts M. [00585](#) | AF-11-585
Ouali A. [00549](#) | CM-11-549
Ouargli R. [01097](#) | AF-11-1097
Oueslati W. [00136](#) | AF-11-136
Ouled Ltaif O. [00050](#) | CM-11-50
Oumam M. [00596](#) | AF-11-596, [01124](#) | CM-11-1124,
[01546](#) | AF-11-1546
Outin J. [00585](#) | AF-11-585

P

Pages S. [01078](#) | CM-11-1078
Palmeri J. [01703](#) | CM-11-1703
Parant P. [00285](#) | KN-11-285
Pardanaud C. [00300](#) | CM-11-300
Parmentier J. [01435](#) | CM-11-1435
Passé-Coutrin N. [00183](#) | AF-11-183
Peña Heras A. [00549](#) | CM-11-549
Pennec F. [00886](#) | CM-11-886
Petit D. [01625](#) | CM-11-1625
Petitjean H. [00684](#) | KN-11-684
Petuya C. [01744](#) | AF-11-1744
Phan T. [00300](#) | CM-11-300
Piana G. [00860](#) | CM-11-860
Picart S. [00285](#) | KN-11-285
Pinard L. [00619](#) | CM-11-619
Pinay A. [00111](#) | AF-11-111
Pitois O. [00367](#) | CM-11-367
Planchais A. [00598](#) | AF-11-598
Plassard C. [00500](#) | CM-11-500
Ploux L. [01249](#) | CM-11-1249
Plumejeau S. [01699](#) | AF-11-1699
Ponson L. [01615](#) | CM-11-1615
Popa I.M. [00609](#) | CM-11-609
Poulesquen A. [00475](#) | AF-11-475, [00746](#) | AF-11-746,
[01333](#) | CM-11-1333
Prélot B. [00795](#) | CM-11-795, [00810](#) | AF-11-810
Prud'homme E. [00271](#) | CM-11-271

Q

Quémener D. [00085](#) | CM-11-85, [01285](#) | KN-11-1285
Quoineaud A.A. [00679](#) | AF-11-679

R

Rahmani A. [01775](#) | AF-11-1775
Rakhaoui M. [01124](#) | CM-11-1124

Ramézani H. [01615](#) | CM-11-1615
Ramsahye N. [01279](#) | KN-11-1279
Raynaud C. [01250](#) | AF-11-1250
Reichenauer G. [00607](#) | CM-11-607
Reinert L. [00437](#) | AF-11-437, [00585](#) | AF-11-585,
[00589](#) | CM-11-589
Remigy J.C. [00325](#) | CM-11-325
Remy E. [00285](#) | KN-11-285
Renaud P. [01078](#) | CM-11-1078
Renaudin G. [00746](#) | AF-11-746, [01333](#) | CM-11-1333
Rey C. [00884](#) | CM-11-884
Rezig W. [00002](#) | AF-11-2
Rhouta B. [00373](#) | CM-11-373
Ricoul F. [00612](#) | CM-11-612
Rigacci A. [00607](#) | CM-11-607, [01106](#) | CM-11-1106,
[01178](#) | CI-11-1178
Rivallin M. [01699](#) | AF-11-1699
Rives S. [00795](#) | CM-11-795
Robert D. [01374](#) | KN-11-1374
Rossignol S. [00271](#) | CM-11-271, [00428](#) | CM-11-428,
[00886](#) | CM-11-886
Rotenberg B. [00716](#) | CM-11-716
Roualdes S. [00383](#) | CM-11-383
Roualdès S. [00128](#) | CM-11-128
Rouessac V. [00128](#) | CM-11-128
Roussel D. [00058](#) | CM-11-58
Rudaz C. [00607](#) | CM-11-607
Ruiz J.C. [00704](#) | CM-11-704
Ryzhikov A. [01079](#) | CM-11-1079

S

S. Smith D. [00465](#) | CM-11-465
Sachse A. [00486](#) | CM-11-486
Sahel F. [00163](#) | AF-11-163
Saïd B. [00907](#) | CM-11-907
Sail K. [01335](#) | AF-11-1335
Saito Y. [01079](#) | CM-11-1079
Salanne M. [00716](#) | CM-11-716
Salazar J.M. [00216](#) | KN-11-216
Salazar-Cruz J.M. [00777](#) | CM-11-777
Salek G. [01532](#) | CM-11-1532
Salero P. [00212](#) | CM-11-212
Sallée H. [00607](#) | CM-11-607, [01106](#) | CM-11-1106,
[01178](#) | CI-11-1178
Salles F. [00598](#) | AF-11-598, [00795](#) | CM-11-795,
[00810](#) | AF-11-810
San-Miguel A. [00437](#) | AF-11-437
Sardini P. [01615](#) | CM-11-1615
Sarrade S. [00704](#) | CM-11-704
Satha H. [01364](#) | AF-11-1364
Schacher L. [00681](#) | AF-11-681
Schleich D. [00640](#) | CM-11-640
Schmitt J. [00336](#) | CM-11-336
Scudeller Y. [00640](#) | CM-11-640
Seghier Z. [01311](#) | AF-11-1311
Sellam D. [00707](#) | AF-11-707
Selmeczi D.G. [01560](#) | CM-11-1560
Semsarilar M. [01285](#) | KN-11-1285
Senocq F. [00373](#) | CM-11-373
Serre C. [00350](#) | CM-11-350, [00598](#) | AF-11-598
Siitari-Kauppi M. [01615](#) | CM-11-1615
Simon V. [01250](#) | AF-11-1250
Simon J.M. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Simon-Masseron A. [01249](#) | CM-11-1249, [01250](#) | AF-
11-1250
Smith D. [00886](#) | CM-11-886
Solognac P. [01364](#) | AF-11-1364
Sophie T. [00209](#) | CM-11-209
Springuel-Huet M.A. [00679](#) | AF-11-679
Stébé M.J. [00336](#) | CM-11-336, [00667](#) | AF-11-667

Stolz A. [00437](#) | AF-11-437
Subra G. [00356](#) | CM-11-356
Sum A. [01744](#) | AF-11-1744
Szeto K. [01395](#) | CM-11-1395

T

Tabaja N. [01475](#) | CM-11-1475
Tabet M. [00053](#) | CM-11-53
Taoufik M. [01395](#) | CM-11-1395
Tariel V. [01625](#) | CM-11-1625
Tazi S. [00716](#) | CM-11-716
Tenailleau C. [01532](#) | CM-11-1532
Terstra R.A. [00412](#) | AF-11-412
Tesson S. [00716](#) | CM-11-716
Texier-Nogues I. [01297](#) | CM-11-1297
Tezkraat S. [00707](#) | AF-11-707
Thuret A. [01250](#) | AF-11-1250
Tissot N. [01078](#) | CM-11-1078
Tizaoui K. [01006](#) | AF-11-1006
Toufaily J. [01475](#) | CM-11-1475
Trebosc J. [01395](#) | CM-11-1395
Trens P. [01279](#) | KN-11-1279
Tricot G. [01395](#) | CM-11-1395
Trouillefou C.M. [00500](#) | CM-11-500
Tyagi P. [01285](#) | KN-11-1285
Tzanis L. [01079](#) | CM-11-1079

V

Van Damme H. [00810](#) | AF-11-810
Van Speybroeck V. [00350](#) | CM-11-350
Vanduyfhuys L. [00350](#) | CM-11-350

Vanessa P. [01246](#) | CM-11-1246
Verstraelen T. [00350](#) | CM-11-350
Vezin H. [00619](#) | CM-11-619
Vidal L. [00428](#) | CM-11-428, [00667](#) | AF-11-667
Villemot F. [01556](#) | CM-11-1556
Villot A. [01075](#) | AF-11-1075
Vincent-Viry O. [00111](#) | AF-11-111
Vrignaud M. [01297](#) | CM-11-1297

W

Wada T. [01479](#) | CM-11-1479
Weber G. [00216](#) | KN-11-216, [00777](#) | CM-11-777
Weiland E. [00679](#) | AF-11-679
Woignier T. [01513](#) | KN-11-1513

Y

Yang H. [00061](#) | CM-11-61
Yang Q. [00350](#) | CM-11-350
Yannick P. [00619](#) | CM-11-619
Yeromonahos C. [00733](#) | AF-11-733
Yot P.G. [00350](#) | CM-11-350
Yot P. [00795](#) | CM-11-795
Yrieix B. [01178](#) | CI-11-1178

Z

Zajac J. [00795](#) | CM-11-795, [00810](#) | AF-11-810
Zentz A. [00111](#) | AF-11-111
Zhao J. [00383](#) | CM-11-383
Zhong C. [00350](#) | CM-11-350
Zouaoui M. [00465](#) | CM-11-465