

# Journées Scientifiques de l'Association Française de l'Adsorption

30-31 Janvier 2017

Chimie ParisTech  
Amphi Moissan

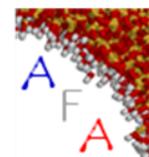
<https://www.chimie-paristech.fr/fr/chimie-paristech/acces/>

## Programme

**Hidden Isochema**  
Advancing Sorption Analysis

 **micromeritics**  
*The Science and Technology of Small Particles™*

  
**ProSim**  
Software & Services In Process Simulation

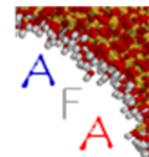


---

**Programme détaillé des Journées Scientifiques de l'AFA**  
**Amphi Moissan, Chimie ParisTech, Paris**  
**Lundi 30/01/2017**

---

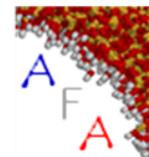
- 09:30** *Accueil des participants*
- 09:50 - 10:00** *Ouverture des Journées Annuelles, message d'introduction*
- 10:00 - 10:40** **C.O. Ania**, Advanced characterization of nanoporous materials: combining high resolution adsorption and in-situ synchrotron X-ray diffraction  
Conférence générale 40 min (30+10)
- 10:40 - 11:00** **J. D. Evans**, Origins of Negative Gas Adsorption
- 11:00 - 11:20** **L. Brochard**, Lien entre adsorption et thermo-mécanique des argiles
- 11:20 - 11:40** *Pause + Installation Posters*
- 11:40 - 12:00** **M. Giraudet**, Séparation des isotopes de l'hydrogène par adsorption sélective sur zéolithe NaX
- 12:00 - 12:20** **R. Gautier**, Simulations numériques 3D d'un procédé de séparation de gaz par adsorption (PSA)
- 12:20 - 12:40** **F. Delachaux**, Etude de la faisabilité de l'utilisation de zéolithe pour le traitement des NO<sub>x</sub> et CO en présence de vapeur d'eau. Application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés
- 12:40 - 14:15** *Repas + Installation Posters*
- 14:20 - 14:40** **G. Lefèvre**, Capacités prédictives de l'approche *MUltiSite Complexation* : application au point isoélectrique d'oxydes lamellaires complexes
- 14:40 - 15:00** **C. Le Guillouzer**, Operando Characterization of MOF Containing Membranes - An Efficient Way to determine simultaneous Adsorption and Separation parameters.
- 15:00 - 15:20** **P. Normand**, Sélection de MOFs pour différents procédés de séparation : Comparaison entre mesures expérimentales de co-adsorption et prédictions théoriques
- 15:20 - 15:40** **L. Boudjema**, Applications of Prussian Blue analogues for the separation of humid hydrocarbons vapors mixtures
- 15:40 - 16:20** *Pause Café + Session « Posters »*
- 16:20 - 16:40** **F. Ferdeghini**, Ionic dynamics under 1D confinement: a multiscale approach
- 16:40 - 17:00** **E. Perrin**, Study of silica nanoparticles / polymer hydrogel nanocomposite
- 17:00 - 17:20** **S. Bellini**, Apport de l'optique non linéaire pour caractériser l'adsorption sur des interfaces colloïdales
- 17:20 - 17:40** **J.-B. Sanchez**, Identification et caractérisation de matériaux nanoporeux pour la concentration de marqueurs chimiques du cancer du poumon.
- 18:00** **Moment de convivialité** sponsorisé par l'AFA (lieu communiqué lors des journées)



**Programme détaillé des Journées Scientifiques de l'AFA**  
**Amphi Moissan, Chimie ParisTech, Paris**  
**Mardi 31/01/2017**

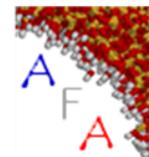
---

- 09:00 - 09:40** **D. Derome**, Absorption dans le bois : comprendre à toutes les échelles  
Conférence générale 40 min (30+10)
- 09:40 - 10:00** **A. Lagorce-Tachon**, Caractérisation de la structure poreuse du liège et de ses propriétés de sorption et de transfert de gaz
- 10:00 - 10:20** **M. Varnier**, L'eau dans le bois : De la diffusion à la déformation
- 10:20 - 10:40** **M. Vandamme**, Propriétés adsorpto-mécaniques de charbon broyé et reconstitué
- 10:40 - 11:20** *Pause Café + Session « Posters »*
- 11:20 - 11:40** **S. Schaefer**, Adsorption d'hydrogène à température ambiante sur des charbons activés dopés obtenus à partir de précurseurs et de procédés innovants
- 11:40 - 12:00** **J. Wolanin**, Etude de l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice
- 12:00 - 12:40** Assemblée Générale.  
Renouvellement du bureau  
Bilan sur les activités de l'AFA, Bilan Financier,  
Actions en cours + à venir (école, etc...) + Points divers
- 12:40 - 14:10** *Repas*
- 14:10 - 14:30** **R. Bey**, Etude par dynamique moléculaire du concept de tension de ligne
- 14:30 - 14:50** **L. Lintis**, Sorption de l'eau sur des aérosols solides émis lors d'un incendie
- 14:50 - 15:10** **P. Trens**, Tuning the Interfacial Properties of Mesoporous Ionosilicas: Effect of Cationic Precursor and Counter Anion
- 15:10 - 15:30** **P. Cornette**, Carboxylic Acids as Green Corrosion Inhibitors of Aluminium: a First Principle Study
- 15:30 - 15:50** **C. Thomas**, Les Oxydes d'Azote Comme Adsorbats pour la Caractérisation de Surfaces d'Oxydes : Cas de la Zircone et de matériaux associés
- 15:50 - 16:10** **T. Bernet**, Description d'un fluide en milieu inhomogène avec la Théorie de la Mesure Fondamentale généralisée
- 16:10 - 16:20** Bilan des Journées et discussion



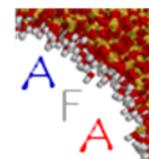
## Liste des Présentations par poster

1. **Synthèse et caractérisation de la cancrinite à partir d'une argile naturelle et application pour la dépollution des eaux usées riches en du plomb et cadmium** - L. Aloui, C. Chassigneux, V. Wernert, O. Schäf, F. Ayari, D. Ben Hassen-Chehimi, R. Denoyel
2. **Utilisation de la DFT pour le piégeage sélectif de composés iodés par les zéolithes en cas d'accident nucléaire grave** - S. Chibani, M. Chebbi, T. Bučko, S. Lebègue, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi
3. **Simulation de procédés d'adsorption : récupération de COV avec ProSim DAC** - O. Baudouin, S. Déchelotte, P. Leurent, R. Sardeing, G. Turzo, B. Wincure
4. **Valorisation de la drêche comme déchet pour la récupération d'un colorant en milieu aqueux par adsorption** - B. Bestani, O. Douinet, N. Benderdouche
5. **The use of Calcium alginate-Activated carbon as composite for methylene blue removal in a fixed-bed column** - B. Bestani, A. Boucherdoud, N. Benderdouche
6. **Exploration of porous MOFs as water-mediated proton conductors** - P.G. Mileo, V. Ortiz, D. Damasceno Borges, R. Semino, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, F. Paesani, T. Kundu, N. Stenou, F. Nouar, C. Serre
7. **Contrôle de la rhéologie d'une pâte de ciment par adsorption de tensioactifs** - Blandine FENEUIL, Olivier PITOIS, Nicolas ROUSSEL
8. **Inadequation of IAST in flexible porous materials** - G. Fraux, A. H. Fuchs, F.-X. Coudert
9. **How can Metal-Organic Frameworks melt ?** - Romain Gaillac, Pluton Pullumbi, François-Xavier Coudert
10. **Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : « Energie Bleue » et désalinisation de l'eau** - N. Ganfoud, M. Simoncelli, M. Salanne, B. Rotenberg
11. **Characterization of hierarchical X-zeolites for xylene separation** - Medeiros-Costa, I.C., Laroche, C., Perez-Pellitero, J. and Coasne, B.
12. **Reactive Transport of Asphaltenes in Nanoporous Materials** - André MORGADO LOPES, Véronique WERNERT, Loïc SORBIER, Vincent LECOCQ, Renaud DENOYEL
13. **Mécanismes d'action des agents réducteurs de retrait dans les matériaux cimentaires** - H. Rahoui, I. Maruyama, M. Mosquet, J.-M. Pereira, M. Vandamme
14. **Adsorption d'hydrogène à température ambiante sur des charbons activés produits à partir de noyaux d'olives** - A. Jeder, S. Schaefer, G. Sdhanghi, MT. Izquierdo, G. Maranzana, A. Ouederni, A. Celzard, and V. Fierro,



# Journées Scientifiques de l'Association Française de l'Adsorption

Recueil de résumés des présentations orales



## Advanced characterization of nanoporous materials: combining high resolution adsorption and in-situ synchrotron X-ray diffraction

A. Gomis-Berenguer,<sup>a</sup> J.B. Parra,<sup>a</sup> C.O. Ania<sup>b</sup>

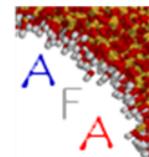
<sup>a</sup> *Instituto Nacional del Carbon (INCAR, CSIC), P.O. 73, 33011 Oviedo (Spain)*

<sup>b</sup> *CEMHTI, CNRS, UPR 3079, 45071 Orléans, France*

*e-mail: conchi.ania@cnrs-orleans.fr*

The analysis of high resolution adsorption isotherms has become a valuable tool to comprehend the features of highly porous materials in the micro- and mesoporous range [1]. Open questions still exist concerning the assessment of the pore network for materials with well defined pore architectures within the mesopore range, as well as for compliant materials showing multi-stepped adsorption and gas-induced structural deformations. In this regard, useful information can be obtained combining powerful experimental and computation tools, such as in-situ synchrotron X-ray diffraction measurements during the gas adsorption/desorption, and advanced experimental procedures such a hysteresis scanning for a proper interpretation of the hysteresis loops [2-4]. In this work we analyze the gas adsorption features of ultrahigh pore volume materials (carbon gels and ZIF-8) showing unusual shapes in the gas adsorption isotherms [3,5,6]. The analysis of the experimental data combining various probes (e.g. N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>) and temperatures (from cryogenic to ambient), and scanning hysteresis and different models indicates that these materials are comprised of heterogeneous pore systems composed of large mesopores interconnected by necks of variable sizes. In the case of ZIF-8, combining these powerful experimental and computation tools we have shown that ZIF-8 deformation is governed by the polarizability, molecular size and shape of the gases. Indeed, the stepped adsorption behavior is defined by the packing arrangement of the guest inside the host, which in turn determines how the adsorbed gas molecules distribute inside the cavities and control the gas-induced opening of the structure.

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by Powders and Porous Solids, 1st ed., Elsevier (2014)
- [2] M. Thommes, K. A. Cychosz, Adsorption, 20, 233 -250 (2014)
- [3] C.O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J.J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solís, J.B. Parra, S. Calero, J. Phys. Chem. Lett., 3, 1159 (2012).
- [4] E. Salas-Colera, A. Muñoz-Noval, C Heyman, C.O. Ania, J.B. Parra, S. Garcia-Granda, S. Calero, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, J Synch. Radiation 22, 42 (2015).
- [5] C. Macias, M. Haro, J.B. Parra, G. Rasines, C.O. Ania, Carbon 63, 487 (2013).
- [6] C. Macias, G. Rasines, T.E. Garcia, C. Rodriguez, P. Lavela, J.L. Tirado, C.O. Ania, Carbon, 98, 280 (2016).



## Origins of Negative Gas Adsorption

J. D. Evans,<sup>a</sup> L. Bocquet,<sup>b</sup> **F.-X. Coudert<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Physique Statistique, École Normale Supérieure, UMR CNRS 8550, PSL Research University, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France*

Metal–organic frameworks differ from conventional inorganic porous materials in that many demonstrate large-scale flexibility of their structure, which gives them appealing physical and chemical properties. Notably, there are increasing reports of these soft porous crystals whose flexibility manifests by transformations induced by changes in temperature, mechanical constraints and guest adsorption. Examples of such transformations include gated adsorption and breathing [1], which have applications in gas separations and sensing [2]. While these materials are exciting and their responses can, in theory, be exploited for applications, often the mechanisms that produce such drastic changes are unknown or unclear at the microscopic level.

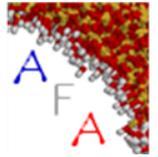
We describe a computational investigation of the mechanism behind negative gas adsorption [3]. By employing multi-scale molecular simulations, where we combine first principles methods and classical methods, we demonstrate that negative gas adsorption takes its origin from a molecular buckling of the organic ligand, allowing for framework transformation. Subsequently, the thermodynamics of methane adsorption is illustrated to activate this transition, in agreement with experimental observations.

### Références:

[1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).

[2] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1380 (2009).

[3] S. Krause, V. Bon, I. Senkowska, U. Stoeck, D. Wallacher, D. M. Töbrens, S. Zander, R. S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, S. Kaskel, *Nature* **532**, 348 (2016).

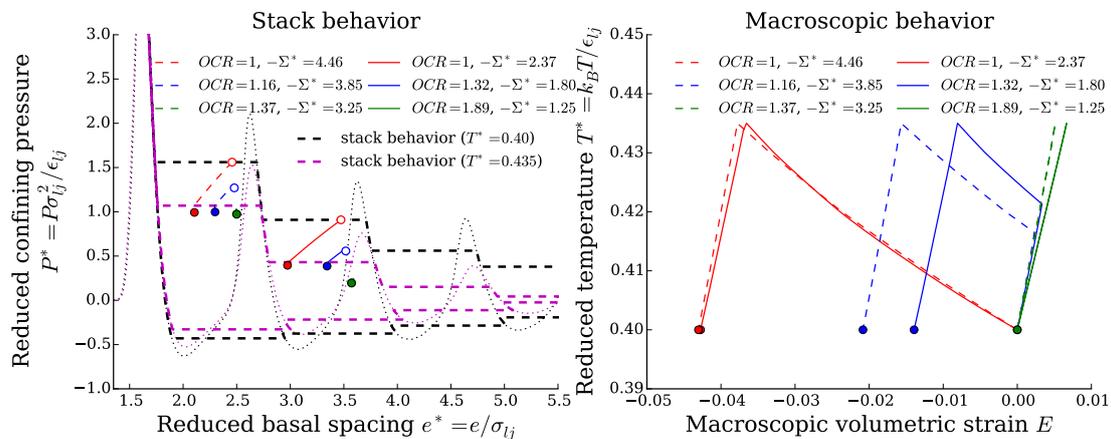


## Lien entre adsorption et thermo-mécanique des argiles

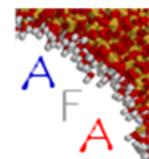
L. Brochard,<sup>a</sup> T. Honorio de Faria,<sup>a</sup> M. Vandamme,<sup>a</sup> I. Stefanou,<sup>a</sup> S. Ghabezloo,<sup>a</sup> M. Bornert,<sup>a</sup> M. Peigney<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Navier, UMR 8205, Ecole des Ponts, IFSTTAR, CNRS, UPE

Le comportement thermo-mécanique des argiles est connu pour être particulièrement inhabituel. Ainsi, les expériences de chauffage drainé mettent en évidence une contraction thermique irréversible des argiles normalement consolidées (la contrainte actuelle est la plus grande qu'ait connu le matériau). A l'inverse, les argiles sur-consolidées présentent une expansion thermique réversible à basse température suivie d'une contraction irréversible à plus haute température. Par ailleurs, la température de transition expansion-contraction augmente avec le niveau de sur-consolidation. Les magnitudes d'expansion-contraction sont un à deux ordres supérieures à ce qui est mesuré pour les minéraux solides constitutifs de l'argile. Aussi, l'eau adsorbée semble être au cœur du phénomène, mais aucun modèle géomécanique ne fait le lien entre adsorption et thermo-mécanique des argiles. Nous proposons dans ce travail une approche multi-échelle établissant un tel lien et dont les résultats sont en très bonne cohérence avec les comportements expérimentaux, offrant ainsi une explication possible de l'origine physique de la thermo-mécanique des argiles. Dans cette présentation nous insisterons sur l'échelle de l'adsorption, étudiée par simulation moléculaire, et les conséquences associées à l'échelle macroscopique.



**Fig. 1.** Réponse à un test de chauffage drainé. (gauche) Réponse à l'échelle des feuillets d'argiles. (droite) Réponse macroscopique.



## Séparation des isotopes de l'hydrogène par adsorption sélective sur zéolithe NaX

M. Giraudet,<sup>a</sup> I. Bezverkhy,<sup>a</sup> J.-M. Simon,<sup>a</sup> J.-M. Salazar,<sup>a</sup> G. Weber,<sup>a</sup> C. Dirand,<sup>a</sup> M. Macaud,<sup>b</sup> E. Pichot,<sup>b</sup> et J.-P. Bellat<sup>a</sup>

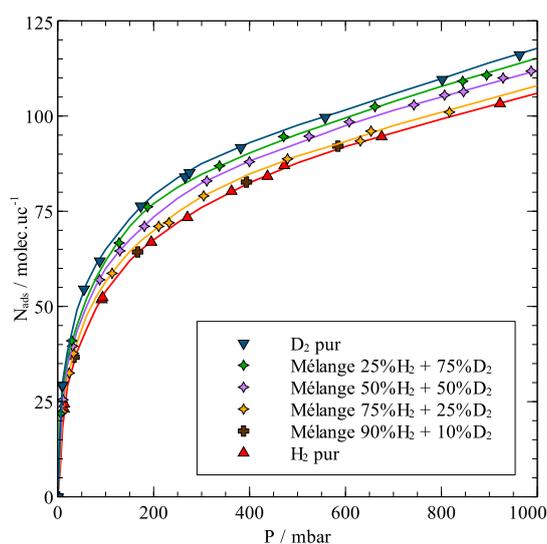
<sup>a</sup> *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex*

<sup>b</sup> *CEA, DAM, VALDUC, F-21120 Is-sur-Tille, France*

Dans l'industrie nucléaire, la séparation des isotopes de l'hydrogène pour la récupération et le recyclage du deutérium et du tritium est effectuée par adsorption sélective sur des zéolithes FAU à basse température (40 – 100 K). Cependant, les mécanismes de coadsorption mis en jeu et les paramètres physico-chimiques du matériau adsorbant dont dépend cette sélectivité ne sont encore pas bien connus.

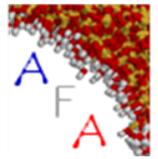
En utilisant une technique de manométrie couplée à la spectrométrie de masse, l'adsorption de différents mélanges H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub> sur la zéolithe NaX à 77 K entre 0 et 1000 mbar a été étudiée. Les isothermes d'adsorption partielles de chaque constituant et la sélectivité ont pu être déterminées en fonction du remplissage.

Les résultats expérimentaux montrent que la zéolithe NaX présente une sélectivité pour le deutérium qui est indépendante de la composition initiale du mélange et qui diminue à fort remplissage. Les résultats sont comparés à ceux prédits par la théorie IAST [1] reposant sur l'hypothèse d'un mélange adsorbé idéal et sont confrontés aux simulations numériques obtenues par dynamique moléculaire.



**Fig. 1.** Isothermes de coadsorption totales de mélanges H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub> sur la zéolithe NaX à 77 K.

[1] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal* **11**, 121-127 (1965).



## Simulations numériques 3D d'un procédé de séparation de gaz par adsorption (PSA)

R. Gautier,<sup>a</sup> T. Dbouk,<sup>a</sup> Jean-Luc Harion,<sup>a</sup> Lomig Hamon,<sup>b</sup> Pascaline Pré,<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mines de Douai, Département Energétique Industrielle

<sup>b</sup> Mines de Nantes, Laboratoire GEPEA

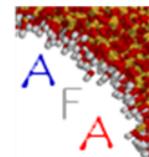
La grande majorité des modèles numériques proposés dans la littérature ayant pour objectif de simuler les procédés de séparation de gaz par adsorption (tel que PSA « Pressure Swing Adsorption ») ont souvent recouru à une représentation unidimensionnelle (1D) du (ou des) réacteur(s). Ces modèles ont l'avantage de pouvoir simuler globalement les bilans de séparation sur des systèmes à échelle industrielle avec un coût de calcul négligeable, mais souffrent d'hypothèses simplificatrices qui peuvent sensiblement fausser la représentation locale des champs (température, phases adsorbée et gazeuse, écoulement de type « plug flow »,...).

Dans la présente étude, une nouvelle procédure numérique 3D a été développée au sein du logiciel commercial CFD « STAR-CCM+ » [1]. Cette approche tridimensionnelle a pour objectif de modéliser un procédé de séparation de type PSA entre CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> ayant fait l'objet au préalable de mesures expérimentales complètes au sein d'un laboratoire. Les résultats obtenus sont satisfaisants sur les bilans globaux de masse et d'énergie. Les calculs [1] ont montré une sensibilité du modèle 3D sur un certain nombre de paramètres comme les conditions initiales des quantités de matière des phases gaz et adsorbée, la conductivité thermique de l'adsorbant, les coefficients de transfert de masse et de chaleur ou encore les valeurs des volumes morts amont et aval.

En parallèle, un nouveau système de séparation compact est actuellement en développement [2]. Celui-ci, constitué d'un certain nombre de compartiments, aura pour objectif d'optimiser le procédé de séparation en favorisant les échanges entre les compartiments. Dans un deuxième temps, l'approche 3D couplée à une méthode d'optimisation de forme aura pour objectif d'optimiser le système en termes de design pour favoriser les échanges de chaleur. Dans ce contexte, la procédure tridimensionnelle adoptée ici est, comparativement aux modèles 1D, une approche parfaitement adaptée à ce type d'avancée technologique.

[1] R. Gautier, T. Dbouk, J.-L. Harion, L. Hamon, P. Pré, *Pressure Swing Adsorption of gaseous mixture in isotropic porous medium, (en cours)*

[2] M.-A. Campesi, R. Gautier, T. Dbouk, O. Moussa, L. Hamon, F.-X. Blanchet, Y. Gouriou, J.-L. Harion, P. Pré, *Study of a novel heat exchanger adsorber concept for CO<sub>2</sub> capture, Eurotherm seminar 106*, 10-11 oct. 2016, Paris



## Etude de la faisabilité de l'utilisation de zéolithe pour le traitement des NO<sub>x</sub> et CO en présence de vapeur d'eau Application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés

Florine DELACHAUX <sup>a,b</sup>, Cécile VALLIERES <sup>a</sup>, Hubert MONNIER <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS, Université de Lorraine ENSIC, 1 Rue Grandville – 54000 Nancy*

<sup>b</sup> *Institut National de Recherche et de Sécurité, 1 Rue du Morvan – 54500 Vandœuvre-lès-Nancy*

Afin de protéger les salariés exposés aux fumées diesel, considérées comme cancérigènes [1], l'INRS étudie la capture des composés nocifs gazeux de ces gaz tels que les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone à partir d'un adsorbant type zéolithe.

Il existe plus de 200 types de zéolithes [2] possédant chacune des propriétés d'adsorption différentes qui dépendent principalement de la structure de la zéolithe, du rapport silicium/aluminium (Si/Al) et du cation qui la compose. Compte tenu des polluants à capter, trois types de zéolithes ont été retenus : la mordenite MOR, la MFI ZSM-5 et la faujasite FAU Y (au nombre de cinq). Cette sélection permet de comparer l'efficacité des trois types de zéolithes ainsi que l'influence du rapport Si/Al et du cation pour les cinq faujasites.

Les isothermes des corps purs à température ambiante ont été déterminées sur les sept zéolithes pour le CO, le CO<sub>2</sub> et l'eau (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O étant présents en grande proportion (10%) dans les gaz d'échappement, ils pourraient générer des problèmes de co-adsorption) par une technique gravimétrique et pour le NO et le NO<sub>2</sub> par une mesure de fronts de percée.

Une zéolithe ressort pour le CO et le NO<sub>2</sub> en terme de capacité d'adsorption : il s'agit de la faujasite FAU Y ayant un faible rapport Si/Al (Si/Al = 5,1) et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> comme cation compensateur de charge.

Les capacités d'adsorption du NO sont équivalentes sur toutes les zéolithes étudiées.

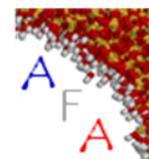
Une zéolithe adsorbe peu la vapeur d'eau par rapport aux autres : la faujasite FAU Y ayant un rapport Si/Al élevé (Si/Al = 80) et H<sup>+</sup> comme cation compensateur.

Ces isothermes en corps purs ont permis de sélectionner trois faujasites sur lesquelles des fronts de percée en multi-constituants (NO/NO<sub>2</sub>/CO) vont être mesurés. L'influence du caractère oxydant (présence ou non d'oxygène dans le ciel gazeux) va également être étudiée sur les trois zéolithes.

### Références :

[1] «Diesel and Gasoline Engine Exhausts and some Nitroarenes,» *IARC Monographs*, vol. 105, 2012.

[2] «International Zeolite Association,» [En ligne]. Available: <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ft.php>.



## Capacités prédictives de l'approche *MU*lti*SI*te *Co*mplexation : application au point isoélectrique d'oxydes lamellaires complexes

C. Tang,<sup>a,c</sup> D. Giaume,<sup>b,c</sup> L. Guerlou-Demourgues,<sup>a,c</sup> P. Barboux,<sup>b,c</sup> **G. Lefèvre**,<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ICMCB, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

<sup>b</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 75005 Paris, France

<sup>c</sup> CNRS, FR 3459, Réseau Stockage Electrochimique de l'Energie RS2E, France

Les matériaux oxydes lamellaires présentent des caractéristiques intéressantes dans le domaine du stockage de l'énergie, liées d'une part à la mobilité ionique interlamellaire et d'autre part à la mobilité électronique au sein des lamelles. Un contrôle fin des ces propriétés pourrait être atteint par un empilement maîtrisé de lamelles de différentes natures. Ceci a été réalisé par une première étape d'exfoliation de matériaux monométalliques (oxydes de manganèse et de cobalt), suivie d'un ré-empilement alterné de chaque type de lamelles. Le mécanisme de réempilement est basé sur les interactions électrostatiques entre lamelles. Pour un pH croissant, leur surface sera successivement positive, neutre (la valeur du pH définit alors le point isoélectrique, IEP), ou négative. Ce comportement est dû à la protonation/déprotonation des groupements hydroxyles de surface. Pour une application initialement tournée vers l'environnement, le modèle MUSIC [1] a été développé pour calculer les constantes d'acidité des groupes de surface à partir de données cristallographiques. Il a été validé sur des oxydes simples, mais son application à des oxydes complexes a été peu envisagée. Nos résultats montrent que ce modèle permet de prédire le point isoélectrique de lamelles de composition  $\text{Mn}^{\text{III}}_{(1.33x)}\text{Mn}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{O}_2$  et  $\text{Co}^{\text{III}}_{(1.33x)}\text{Co}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{O}_2$ . Ce résultat est à la fois une piste intéressante pour l'optimisation de la synthèse de ces matériaux, et une validation du modèle MUSIC pour des composés complexes.

Références :

[1] T. Hiesmtra, W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 488-508 (1996).

## Operando Characterization of MOF Containing Membranes - An Efficient Way to determine simultaneous Adsorption and Separation parameters.

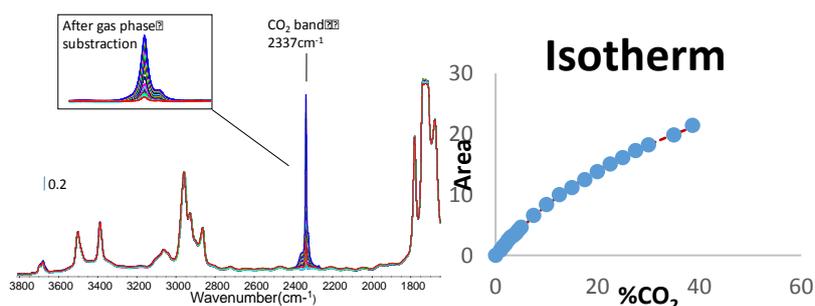
C. Le Guillouzer<sup>a</sup>, P. Bazin<sup>a</sup>, S. Thomas<sup>b</sup>, A. Vimont<sup>a</sup>, G. Clet<sup>a</sup>, M. Daturi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14000 Caen, France

<sup>b</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, 67087 Strasbourg Cedex 2, France.

Concerns about increasing green house gases emissions oblige to find solutions for their limitation. This is notably the case for CO<sub>2</sub>, which should be sequestered upon separation from the other combustion products. The aim of present work is to increase the efficiency of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation membranes in post-combustion conditions. In particular, we study the contribution of polymer and Metal Organic Framework (MOF), on the gas adsorption and diffusion parameters in bi-components Mixed Matrix Membranes. A new methodology was thus developed which allows the evaluation of such parameters by FTIR on pre-formed membranes without the need of using model (single) materials.

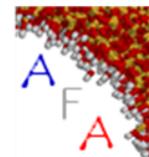
First, adsorption data were determined by the analysis of the gas uptakes via the development of the IR bands of adsorbed species (Figure 1) at various temperatures [1]. The IR absorption coefficients, allowing quantitative analysis, were then determined by the use of a unique experimental technique combining Analysis by Gravimetry and IR spectroscopy (AGIR) [2]. The analysis of the Mixed Matrix Membranes was then achieved under working conditions. A newly conceived membrane permeation module was specifically designed to allow FTIR characterization in gas separation conditions on pre-formed membranes. In this system, both adsorption and permeation data can be obtained simultaneously. Hence, adsorption/desorption and diffusion constants, and their evolution with temperature, could be evaluated. The comparison of these parameters for various MMMs, or MOF or pure polymer membranes will assist membranes optimization, notably MOF containing MMMs.



**Fig. 1.** FTIR spectra of CO<sub>2</sub> adsorbed on MMM and isotherm of CO<sub>2</sub>.

### References :

- [1] Garrone, E., Otero Areán, C., Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 846.
- [2] P. Bazin, A. Alenda, F. Thibault-Starzyk, *Dalton Trans.* **39**, 8432 (2010).



## Sélection de MOFs pour différents procédés de séparation : Comparaison entre mesures expérimentales de co-adsorption et prédictions théoriques

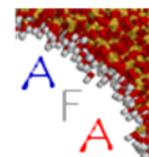
P. Normand, N. Heymans, P. Billefont, G. De Weireld

*Service de Thermodynamique et Physique mathématique, Faculté Polytechnique,  
Université de Mons, Mons, Belgique*

Depuis les années 60, l'amélioration d'une part des procédés PSA, VSA, VPSA et TSA et d'autre part le développement de nouveaux matériaux, présentant des capacités d'adsorption et des sélectivités élevées, une bonne stabilité et une régénération aisée, ont provoqué une croissance des procédés de séparation et de purification de gaz basés sur le phénomène d'adsorption. Parmi les nouvelles classes de matériaux, les MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) semblent être des matériaux prometteurs. La sélection d'adsorbants et le design de tels procédés nécessitent la connaissance de données d'équilibre en mélange, de données cinétiques et de chaleur d'adsorption. De nombreux facteurs de sélection sont proposés dans la littérature afin de choisir l'adsorbant le plus adapté pour une application donnée. Ceux-ci combinent généralement plusieurs propriétés comme la sélectivité, la capacité de travail ou encore la chaleur d'adsorption. Excepté pour les capacités d'adsorption, ces paramètres sont couramment prédits à partir des modèles théoriques et des isothermes expérimentales d'adsorption de corps purs sans validation avec des données expérimentales du fait que ces mesures soient peu aisées et généralement chronophages.

Dans ce travail, nous proposons de calculer différents facteurs de sélection et d'étudier l'influence de la détermination de la sélectivité (expérimentale ou prédiction) sur le choix de l'adsorbant pour trois types d'applications. Pour cela, les isothermes corps purs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) ont été réalisées sur deux MOFs microporeux : la Basolite<sup>®</sup> A100 (MIL-53(Al) fourni par BASF) et le MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$  (MOF fonctionnalisé) et un MOF mésoporeux : le MIL-100(Fe) à 30°C, 40°C et 50°C. Des mesures d'équilibres d'adsorption de mélanges binaires ont été effectuées à 30°C ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$  à 1 et 4 bar pour la capture du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  à 1 et 4 bar pour la purification du biogaz et à 1 et 30 bar pour la purification du gaz naturel).

La sélection de l'adsorbant pour une application donnée peut varier suivant le facteur de sélection choisi, par exemple dans le cas de la purification du biogaz, le classement est le suivant : Basolite<sup>®</sup>A100>MIL-100(Fe)>MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$  si l'on se base uniquement sur les capacités de travail. Par contre si l'on prend en compte les sélectivités en plus, le classement devient Basolite<sup>®</sup>A100>MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$ >MIL-100(Fe). L'utilisation de prédictions théoriques ou de mesures expérimentales de sélectivités peut également influencer la sélection d'un adsorbant. Par exemple, à partir d'un même facteur de sélection, sur base des prédictions IAST, le MIL-100(Fe) apparaît comme le meilleur adsorbant pour la purification du biogaz alors que sur base des mesures expérimentales la Basolite<sup>®</sup>A100 devient le meilleur candidat. Ceci est principalement dû à une sélectivité prédite supérieure à celle déterminée expérimentalement (14.1 au lieu de 7.1 à 4 bar).



## Applications of Prussian Blue analogues for the separation of humid hydrocarbons vapors mixtures

L. Boudjema<sup>[a]</sup>, J. Long<sup>[b]</sup>, J. Larionova<sup>[b]</sup>, Y. Guari<sup>[b]</sup>, P. Trens<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR5253 ; Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Cedex 05, France.

<sup>[b]</sup> Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253; Université Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

The inclusion compounds in general, particularly Prussian blue analogues, have been a subject of many theoretical and experimental studies as a result of their fundamental significance in understanding the nature of interactions between the molecular/ionic species, and also their practical importance<sup>1,2</sup>. Amongst the various possible technological applications for Prussian blue analogues, the separation of organic compounds appears as very promising.

This is because of the chemical properties of these new sorbents which are adjustable. It is indeed possible to design the appropriate ligand and the metal centres for the application targeted. However, the presence of water vapor is always an issue which needs to be clarified. In this presentation we discuss the example of a few structures which are promising in terms of separation properties, but also in terms of efficiency under moisture. Based on the adsorption isotherms, it is indeed possible to calculate the Henry's constants of the sorption systems which can be seen as a predictive tool of separation efficiency. As an example, in Figure 1, we show adsorption isotherms with sorbates of different polarity. The difference of affinity at low relative pressure is clear and suggests that this material is a good candidate for hydrocarbons separation in a humid atmosphere.

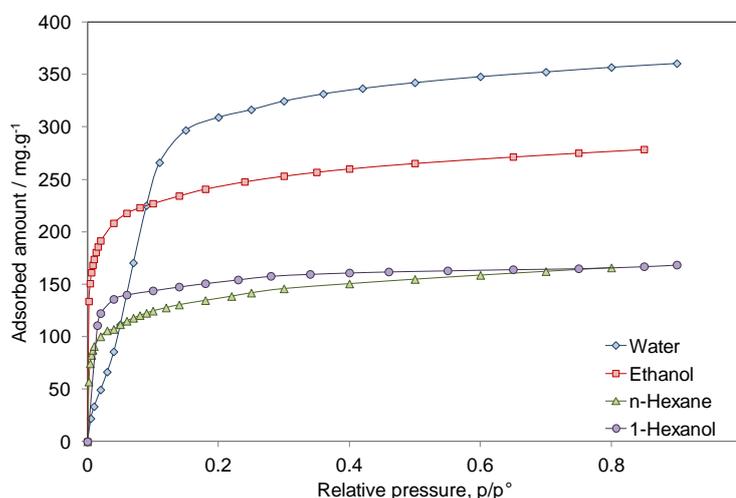
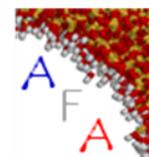


Figure 1. Adsorption isotherms of vapors at 313 K by a Hofmann Clathrate.

### References

1. B Minceva-Šukarova, L Andreeva, W.F Sherman, J. Mol. Struct., 293 (1993), 151.
2. G. Massasso, J. Long, C. Guerin, A. Grandjean, B. Onida, Y. Guari, J. Larionova, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (17), 9395-9401.



## Ionic dynamics under 1D confinement: a multiscale approach

F. Ferdeghini<sup>a,b</sup>, Q. Berrod<sup>a</sup>, P. Judeinstein<sup>a</sup>, J.M. Zanotti<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> LLB(CEA-CNRS), Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> ECE-Paris, 37, Quai de Grenelle 75015 Paris, France

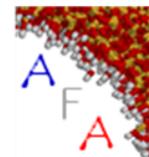
This work is a contribution to a global worldwide effort to the development of new safe and sustainable systems for the energy storage. Due to their particular features, we have focused our efforts on a particular class of electrolytes: Ionic Liquids (ILs)<sup>[1]</sup>. These molecular electrolytes show a property original for a pure liquid: they self-organize in nanometric fluctuating aggregates<sup>[2-3]</sup>. We identify confinement as a way to circumvent the nanostructuration and hence turn the IL to a homogeneous liquid (with no density fluctuation) showing improved transport properties.

We study the self-organization/dynamics correlation in the case of bulk ILs. We investigate the nanometer/nanosecond dynamics of bulk OMIM-BF<sub>4</sub> by Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) and Neutron Spin-Echo (NSE). We also probe the same IL on the microscopic ( $\mu\text{m}$  and  $\text{ms}$ ) scales by Pulsed Field Gradient NMR. To interpret the neutron data, we introduce a new physical appealing model to account for the dynamics of the side-chains and for the diffusion of the whole molecule, which is able to describe the observables over the whole and unprecedented investigated  $Q$  ( $[0.15 - 2.5] \text{ \AA}^{-1}$ ) and time ( $[0.5 - 2000] \text{ ps}$ ) ranges.

When the OMIM-BF<sub>4</sub> is confined in carbon-nanotubes (CNT) membranes (tubes' diameter  $\approx 2 \text{ nm}$ ), we observe<sup>[4]</sup> a remarkable enhancement of factor 3 of the electrolyte's transport properties, due the severe (one dimensional) confinement conditions. A patent has been filed<sup>[5]</sup> on the use the of CNT membranes as possible solution to boost the transport properties and so the specific power of lithium batteries.

### References:

- [1] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Mater.* **8**, 621-629 (2009).
- [2] A. Triolo, O. Russian, H.J. Bleif, E. Di Cola, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4641-4644 (2007).
- [3] J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330-3335 (2006).
- [4] Q. Berrod, F. Ferdeghini, P. Judeinstein, N. Genevaz, R. Ramos, A. Fournier, J. Dijon, J. Ollivier, S. Rols, D. Yu, R. A. Mole, and J.-M. Zanotti, *Nanoscale* **8**, 7845-7848 (2016).



## Study of silica nanoparticles / polymer hydrogel nanocomposite

Elsa Perrin<sup>1,2</sup>, François-Xavier Coudert<sup>3</sup>, Anne Boutin<sup>1</sup>, Martin Schoen<sup>2,4</sup>

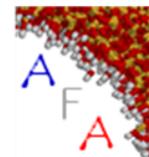
<sup>1</sup> *Ecole Normale Supérieure, PSL Research University, CNRS, UMR PASTEUR, Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, F-75005 Paris, France*

<sup>2</sup> *Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin, Germany*

<sup>3</sup> *PSL Research University, Chimie Paris Tech - CNRS, Institut de recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France*

<sup>4</sup> *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Engineering Building I, Box 7905, North Carolina State University, 911 Partners Way, Raleigh, North Carolina 27695, USA*

The design of nanocomposite materials is a fast-growing field with many novel and exciting materials such as nanocomposite polymer hydrogels. Such materials can display an amazing array of mechanical, thermal, and catalytic properties. In particular, the coupling between the chemistry of adsorption and the resulting mechanical properties has been poorly explored. Recently a way has been found to glue together two polymer gels using nanocomposite materials made by polymers and silica nanoparticles (NPs). Indeed, it is difficult to glue together polymer gels because it requires chemical reactions, pH changes or heating. Hence it is proposed for the first time that spreading a droplet of a silica NP solution on the surface of one gel and then bringing a second gel into contact with it leads to strong adhesion between the two gels of poly(dimethylacrylamide) (PDAM). Intriguingly it has been shown that polyacrylamide (PAM) does not adsorb onto silica whereas PDAM adsorbs. The use of coarse grained simulations, based on inputs from quantum calculations, will allow us to characterize qualitatively and quantitatively the mechanical properties of such nanocomposite material and to understand the different behaviour of PAM and of PDAM with regards to their adsorption on the surface.



## Apport de l'optique non linéaire pour caractériser l'adsorption sur des interfaces colloïdales

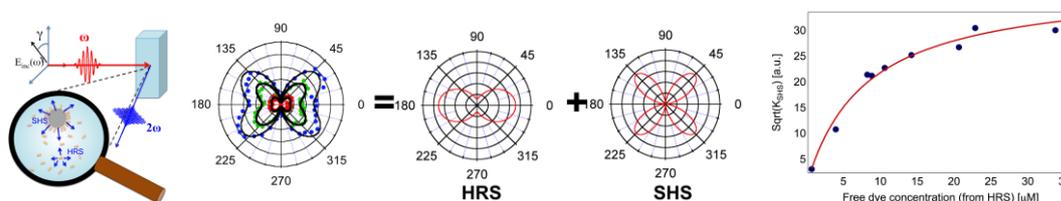
S. Bellini<sup>\*a</sup>, P.M. Gassin<sup>a</sup>, G. Martin-Gassin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM-ENSCM, Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie, C.C. 1502 Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France

\* auteur correspondant : [sarah.bellini@umontpellier.fr](mailto:sarah.bellini@umontpellier.fr)

La diffusion de seconde harmonique (SHS) est une nouvelle méthode d'optique non-linéaire résolue spectralement, spatialement et temporellement particulièrement adaptée pour l'analyse locale des interfaces en milieux colloïdaux [1]. Exploitant les propriétés de symétries intrinsèques aux interfaces, la SHS permet de caractériser les structures électroniques et moléculaires ainsi que la dynamique de l'interface seule. Contrairement aux méthodes usuelles de caractérisation de surfaces (XPS, AES, STM, LEED...) la SHS est une technique non destructive, réalisée in situ et en temps réel.

Un système modèle constitué d'un colorant (Hémicyanine) et d'un adsorbant solide (particules nanométriques de latex) est présenté. L'étude SHS résolue en polarisation de ce système permet une mesure directe et simultanée, du signal provenant des molécules libres en équilibre en solution, d'une part, de la réponse des molécules adsorbées à l'interface solide-liquide, d'autre part (cf deux contributions Figure 1). Le nombre et l'orientation des molécules adsorbées ont ainsi pu être déterminés. Ce type d'analyse système modèle illustre le potentiel de la SHS pour l'analyse locale des phénomènes d'adsorption.



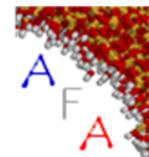
**Fig. 1.** Mesures des propriétés de surface à l'échelle moléculaire par diffusion de seconde harmonique (SHS). Discrimination du signal provenant des molécules libres vs molécules adsorbées

Références :

[1] G. Gonella, H.L. Dai, *Langmuir* **30** (2014).

Projet CAMOMILS soutenu pour l'ANR <ANR-15-CE21-000X>





## Identification et caractérisation de matériaux nanoporeux pour la concentration de marqueurs chimiques du cancer du poumon.

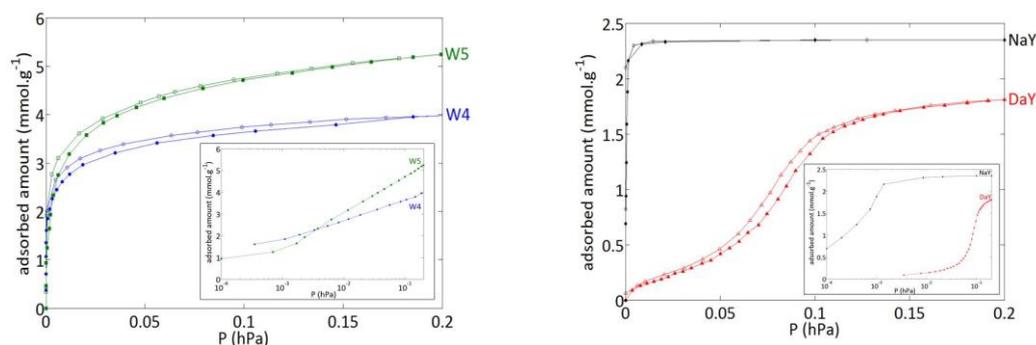
Jean-Baptiste SANCHEZ<sup>a</sup>, Geoffrey GREGIS<sup>a</sup>, Franck BERGER<sup>a</sup>, Sébastien SCHAEFER<sup>b</sup>, Igor BEZVERKHYY<sup>c</sup>, Vanessa FIERRO<sup>b</sup>, Guy WEBER<sup>c</sup>, Alain CELZARD<sup>b</sup>, Jean-Pierre BELLAT<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Chrono-environnement UMR6249, Université Bourgogne Franche-Comté/CNRS, F-25000 Besançon, France.

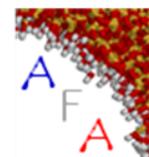
<sup>b</sup> Institut Jean Lamour UMR Université de Lorraine - CNRS 7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 Épinal cedex 9, France.

<sup>c</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon, France.

La détection dans l'haleine de composés organiques volatils (COVs) considérés comme des marqueurs chimiques du cancer du poumon est une thématique de recherche dynamique au niveau international et représente un enjeu médical et économique important. Ce travail de recherche s'inscrit dans cette thématique et s'intéresse au développement d'un outil de diagnostic non-invasif pour le patient et permettant d'accéder au dépistage précoce du cancer du poumon. La voie originale qui est proposée ici est de réaliser des unités de préconcentration et de séparation des COVs qui, disposées en amont d'un micro-capteur chimique de type résistif, permettront d'augmenter la sensibilité et la sélectivité global du système de détection. Un des enjeux majeurs de ce projet consiste à caractériser et identifier plusieurs matériaux nanoporeux permettant l'adsorption réversible de COVs en vue d'accéder à des seuils de détection très faibles de ces biomarqueurs (dizaine de ppb).



**Fig. 1.** Isothermes d'adsorption/désorption de toluène à 298 K, par thermogravimétrie Mc-Bain, de microsphères de carbone (W4 et W5) et de zéolites (DaY et NaY)



## Absorption dans le bois : comprendre à toutes les échelles

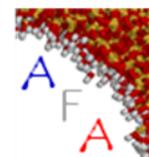
Dominique Derome<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Études multiéchelles pour l'environnement, EMPA, Zurich

*e-mail: Dominique.Derome@empa.ch*

L'absorption de l'eau dans les milieux poreux présente de nombreuses facettes très différentes, de la configuration complexe de l'eau dans les structures poreuses, du réarrangement induit par la sorption de vapeur des structures matricielles et de l'influence des propriétés physiques du matériau. Nous présentons ces phénomènes tels qu'ils interviennent dans le bois, un matériau composite polymérique multiéchelle. Les travaux réalisés par simulation à l'échelle nanométrique sont mis en relation avec le comportement hygrique du bois observé à l'échelle cellulaire par microtomographie. En phase vapeur, nous étudions le rôle de l'humidité sur la structure et les propriétés physiques des biopolymères amorphes. Nous modélisons la sorption de l'eau dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (composants de la paroi de la cellule de bois) à l'échelle nanométrique avec dynamique moléculaire, et étudions l'implication sur le gonflement et les propriétés mécaniques, reliant au gonflement du bois comme matériau cellulaire. Les observations sont réalisées à l'aide d'une approche poromécanique, qui est un moyen rigoureux de prendre en compte l'interaction des fluides avec la matrice solide dans les matériaux poreux.

Six structures modèles représentatives sont présentes dans la couche S2 de la paroi de la cellule de bois: cellulose cristallin, cellulose amorphe, galactoglucomannane (hémicellulose), lignine, microfibrille de cellulose et agrégat de microfibrille (ersatz pour la couche S2). Les modèles MD ont été étudiés dans toute la gamme de la teneur en humidité, de l'état sec à l'état entièrement hygroscopiquement saturé. La taille d'une structure simulée est de l'ordre de quelques nanomètres et le temps d'échantillonnage atteint 20 ns. Les isothermes d'adsorption obtenus, les modules mécaniques, le gonflement, la chaleur de sorption et le coefficient de diffusion ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux réalisés sur le bois ou ses composants. Les résultats présentés montrent que les effets de la sorption de l'humidité dans les biopolymères peuvent être capturés à l'échelle nanométrique. En début d'adsorption, le matériau polymère présente un léger gonflement et une augmentation de la porosité alors que le volume libre disponible par molécule d'eau diminue. La structure poreuse est caractérisée principalement par des pores de taille <1 nm et la répartition de l'humidité dans le matériau est plus ou moins uniforme. Les propriétés mécaniques changent peu et le coefficient de diffusion est bas aussi longtemps qu'une molécule ne subit pas la présence d'autres molécules d'eau. Parallèlement, la chaleur d'adsorption est élevée en raison de fortes liaisons hydrogène. Pour une teneur en humidité plus élevée, la porosité et le volume total augmentent linéairement avec teneur en humidité.



## Caractérisation de la structure poreuse du liège et de ses propriétés de sorption et de transfert de gaz

A. Lagorce-Tachon<sup>a</sup>, K. Crouvisier<sup>a,b</sup>, S. Lequin, T. Karbowiak<sup>b</sup>, D. Champion<sup>b</sup>, R.D. Gougeon<sup>c</sup>, J. Lherminier<sup>d</sup>, J.-M. Simon<sup>a</sup>, J.-P. Bellat<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS

<sup>b</sup> AgroSup Dijon, UMR Procédés Alimentaires et Microbiologiques

<sup>c</sup> Institut Universitaire de la Vigne et du Vin

<sup>d</sup> INRA UMR 1347 Agroécologie

Université Bourgogne Franche-Comté 9 A. Savary BP 47870 21078 Dijon

Le liège est un matériau naturel reconnu pour ses propriétés remarquables en isolation thermique et acoustique, ainsi que pour sa bonne étanchéité vis-à-vis des fluides, notamment des gaz. C'est un matériau de choix pour la conception des obturateurs de bouteilles de vins et spiritueux. Bien qu'utilisé depuis des siècles, les propriétés physicochimiques et la réactivité du liège restent encore très mal connues. L'objectif de ce travail était d'abord de caractériser de manière détaillée la structure poreuse du liège, puis d'étudier la sorption et le transfert de molécules gazeuses d'intérêt œnologiques comme l'eau, l'éthanol, le dioxygène, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre.

La structure poreuse interne du liège, a été observée à différentes échelles par microscopies électroniques à balayage et à transmission ainsi que par tomographie X. Ainsi, le réseau d'alvéoles a pu être finement caractérisé : ces dernières sont délimitées par des parois cellulaires traversées par de fins canaux dénommés plasmodesmes et séparées par endroit par des canaux de plus grande taille appelés lenticelles (voir figure).

La sorption-désorption de gaz a été étudiée par thermogravimétrie sous pression contrôlée et par manométrie couplée à la calorimétrie différentielle afin de mesurer les capacités et les enthalpies de sorption. Les isothermes de sorption-désorption présentent toutes des hystérèses attribuées à un gonflement du matériau et, dans certains cas, à une chimisorption du gaz. Il est montré notamment comment les propriétés mécaniques du liège étaient corrélées à celles de sorption de l'eau.

Les propriétés de transfert ont surtout porté sur la diffusion de l'oxygène. Pour la première fois, une distribution statistique des valeurs du coefficient de diffusion de l'O<sub>2</sub> dans le liège brut a été déterminée. Les effets de la compression du matériau, de la pression du gaz diffusant et du taux d'hydratation du matériau sur les propriétés de transfert ont été abordés. Enfin, un mécanisme de diffusion du gaz dans le liège est proposé.

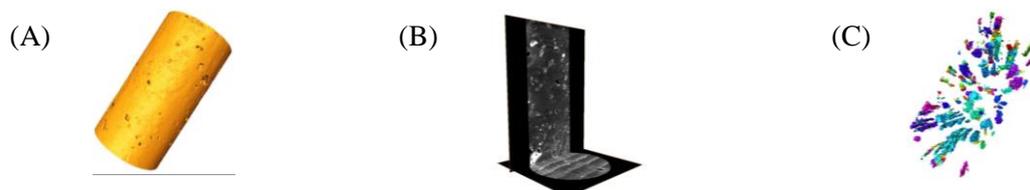
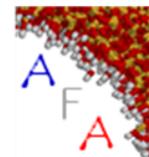


Figure : Tomographie X d'un bouchon . (A) surface externe ; (B) coupes axiale et radiale ; (C) lenticelles.

A. Lagorce-Tachon et al. : J Food Eng. (2015)149 214, J Agric Food Chem. (2014) 62 9180

S. Lequin et al. : J Agric Food Chem. (2012) 60 3348, J. Agric. Food Chem. (2013) 6 5391, Am. J. Enol. Vitic. (2012) 63 1



## L'eau dans le bois : De la diffusion à la déformation

VARNIER Maximin<sup>1</sup>, SAUVAT Nicolas<sup>1</sup>, MONTERO Cédric<sup>2</sup>, DUBOIS Frédéric<sup>1</sup>, GRIL Joseph<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Limoges, GEMH, EA 3178, F-19300 Egletons, France

<sup>2</sup> Univ. Montpellier, LMGC, UMR 5508, F-34090 Montpellier, France

[maximin.varnier@etu.unilim.fr](mailto:maximin.varnier@etu.unilim.fr)

Ce travail s'inscrit dans le projet EFEUR5 (Comportements structurels des Essences de bois Feuillus français en vue de leur meilleure intégration aux EURocodes 5), financé par l'ANR. Il consiste à positionner les essences feuillues (chêne, hêtre et peuplier) dans l'approche proposée par l'Eurocode 5, code de dimensionnement des structures bois, notamment en proposant une compréhension plus fine du comportement mécanique à long terme. Le bois étant hygroscopique, l'état hydrique sur la section sollicitée va grandement modifier les phénomènes viscoélastiques et mécanosorptifs. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance du champ hydrique dans les pièces de structure.

De par leurs différences d'anatomies (types de cellules, largeur de cerne, densité, teneur en extractibles, ...), les essences de bois ont des caractéristiques de diffusion différentes. Nous pouvons citer trois grandes caractéristiques liées au phénomène de sorption : les isothermes de sorption enveloppe<sup>1</sup>, les isothermes de sorption partielles<sup>2</sup>, la perméabilité apparente.

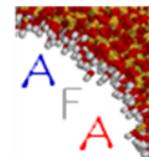
Une identification des paramètres de diffusion peut être réalisée au cours d'essais de diffusion mettant en œuvre la méthode gravimétrique, suivi d'une identification par méthode inverse (Simplexe). Habituellement, ces essais se font en enceinte climatique, avec des conditions hydriques maîtrisées, et en condition isotherme. Cependant en prenant en compte chaque phénomène physique (coefficient d'échanges surfaciques thermique et hydrique, et chaleur de sorption) et l'influence de la température et de la teneur en eau sur les propriétés de diffusion, il est possible de définir chacune de ces caractéristiques physiques en fonction de l'essence, et du sens de diffusion hydrique (L/RT) en conditions non isotherme.

Il est proposé ici une présentation d'essais de mesures de masses réalisés en extérieur, qui, grâce à un algorithme d'analyse inverse, permettent d'identifier les paramètres de diffusion propres à chaque essence.

[1] S. MERAKEB *Modélisation des structures en bois en environnement variable*, (2006)

[2] CARSTEN, RODE, PEDERSEN *Combined heat and moisture transfer in building Constructions*, (1990)

[3] J.M. HUSSON *Loi de comportement viscoélastique avec effet mémoire*, (2009)



## Propriétés adsorpto-mécaniques de charbon broyé et reconstitué

D. N. Espinoza,<sup>a</sup> M. Vandamme,<sup>b</sup> P. Dangla,<sup>b</sup> J.-M. Pereira,<sup>b</sup> S. Vidal-Gilbert<sup>c</sup>

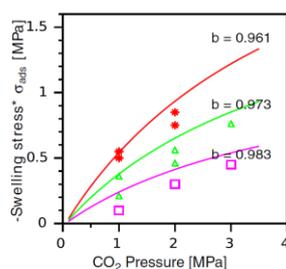
<sup>a</sup> *The University of Texas at Austin, Dept of Petroleum and Geosystems Engineering*

<sup>b</sup> *Laboratoire Navier (UMR 8205), CNRS, ENPC, IFSTTAR, Université Paris-Est*

<sup>c</sup> *Total S.A., Unconventional Gas Resources*

La compréhension des processus mécaniques et de transport dans les veines de charbon souterraines est importante pour la récupération du CH<sub>4</sub> qu'elles contiennent, ou pour le stockage de CO<sub>2</sub>. Des échantillons de charbon reconstitués à partir de charbon broyé peuvent aider à estimer les propriétés de transport et adsorpto-mécaniques de la matrice, notamment car les cinétiques d'équilibration sont relativement rapides. Cependant, ces échantillons présentent une porosité inter-granulaire et leur comportement mécanique diffère de celui d'échantillons intacts.

Nous appliquons un modèle poromécanique à double porosité pour capturer l'influence des propriétés adsorpto-mécaniques de la matrice sur la réponse macroscopique des échantillons reconstitués. Deux expériences en laboratoire mettent en évidence (1) le développement de contraintes induites par l'adsorption de CO<sub>2</sub> en conditions confinées, et (2) la désorption induite par la charge mécanique sous pression de CO<sub>2</sub> constante. L'amplitude des couplages adsorpto-mécaniques dans les échantillons reconstitués est extrêmement sensible au niveau de compaction. De plus, l'application d'un modèle à double porosité est critique pour correctement interpréter et comprendre les propriétés adsorpto-mécaniques du charbon reconstitué.



**Fig. 1.** Contraintes de gonflement mesurées pour des échantillons de charbon reconstitués (un coefficient de Biot  $b$  plus élevé correspond à un niveau de compaction plus faible) [1]

Références :

[1] D.N. Espinoza, M. Vandamme, P. Dangla, J.-M. Pereira, S. Vidal-Gilbert, *Int. J. Coal Geol.* **162**, 158–168 (2016).

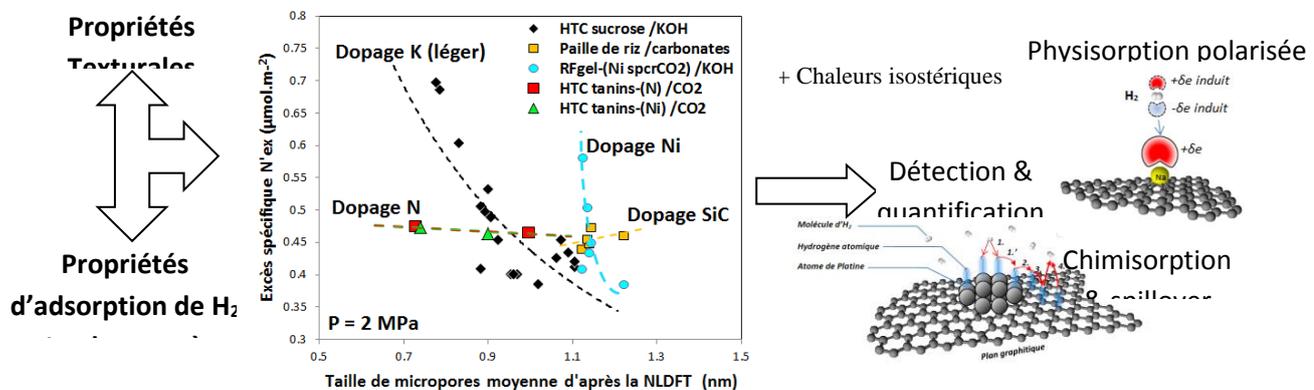
## Adsorption d'hydrogène à température ambiante sur des charbons actifs dopés obtenus à partir de précurseurs et de procédés innovants

S. Schaefer,<sup>a</sup> A. Szczurek,<sup>a</sup> MT. Izquierdo,<sup>b</sup> A. Celzard,<sup>a</sup> and V. Fierro,<sup>a</sup>

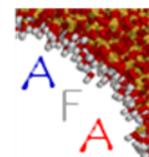
<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, équipe 402 (matériaux bio-sourcés), 88026 Epinal (France)

<sup>b</sup> Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, 50018 Saragosse (Espagne)

L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique potentiel, doit être stocké de la manière la plus compacte possible. Le stockage en phase solide est une alternative qui mérite d'être considérée et fait l'objet depuis de nombreuses années d'intenses recherches. Par le biais des différents phénomènes de sorption, il permet de densifier l'hydrogène présent dans des enceintes de stockage. Parmi les adsorbants, cette étude se focalise sur les charbons actifs. Ceux-ci exhibent des propriétés d'adsorption importantes à température cryogénique ( $\approx 6.6\%$  en excès à 77 K et aux alentours de 4 MPa), sont relativement peu coûteux, stables dans de larges gammes de conditions et peuvent être biosourcés. Si leurs propriétés d'adsorption sont bien connues à température cryogénique, il subsiste toujours un certain manque de données à température ambiante. L'étude des propriétés d'adsorption d'hydrogène à température ambiante d'un grand nombre de charbons actifs, dopés ou non, biosourcés ou non, a été réalisée. La dé-corrélation des contributions (**Figure 1**) dues à la physisorption (éventuellement polarisée), chimisorption et, le cas échéant, la proposition d'un modèle simple permettant d'évaluer les quantités impliquées dans un processus de spillover, ont pu être réalisées grâce à la prise en compte des propriétés texturales des matériaux. En outre, les chaleurs isostériques d'adsorption ont pu être déterminées et utilisées pour discriminer ces phénomènes.



**Figure 1** : Stratégie de caractérisation de charbons actifs pour la détection de phénomènes d'adsorption



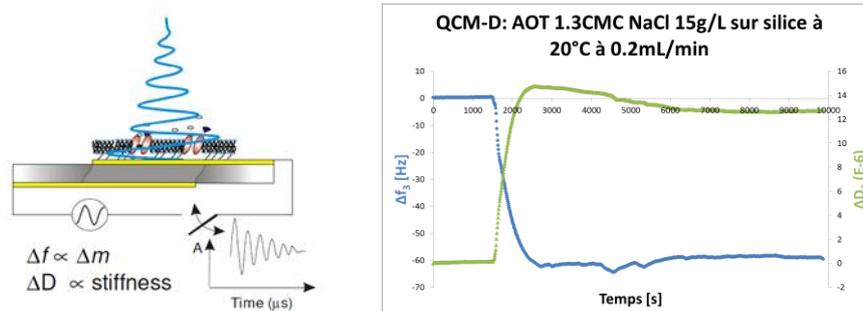
## Etude de l'adsorption de tensioactifs anioniques sur la silice

J. Wolanin,<sup>a</sup> D. Bauer,<sup>a</sup> A. Knorst-Fouran,<sup>a</sup> C. Dalmazzone,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

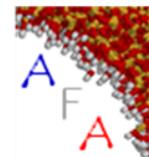
Les phénomènes d'adsorption de molécules de tensioactifs jouent un rôle important dans un grand nombre de processus physiques et leurs applications. Lorsque des mélanges de molécules ayant des propriétés chimiques différentes interviennent, les interactions entre molécules ainsi que les interactions avec la surface influencent fortement le processus d'adsorption, notamment la cinétique et la forme de l'isotherme d'adsorption. Il est donc nécessaire de revisiter les modèles classiquement utilisés pour représenter ces phénomènes, tels que les modèles de Langmuir et Freundlich, en incluant des interprétations basées sur les propriétés de ces molécules et de la surface.

La microbalance à cristal de quartz (QCM-D) permet de prédire l'adsorption de tensioactifs en solution aqueuse sur différents minéraux en fonction du temps. Son principe repose sur les propriétés piézoélectriques du quartz. Elle permet de mesurer une variation de masse à la surface de l'électrode grâce à la variation de la fréquence de résonance  $\Delta f$  mais aussi de mesurer les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée par le biais de la mesure de l'énergie de dissipation  $\Delta D$  (Figure 1). La QCM-D permet donc la mesure simultanée de deux propriétés indépendantes de la couche déposée sur l'électrode. Cette technique a été utilisée pour tracer les isothermes d'adsorption de tensioactifs anioniques sur une couche de silice déposée sur l'électrode de quartz. Un enregistrement en temps réel de la fréquence de résonance d'oscillation du quartz permet l'étude de la cinétique d'adsorption. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'adsorption de l'AOT et du SDBS seuls sur la silice, puis de leur mélange qui semble favoriser l'adsorption.



Introduction and QCM-D Theory, Q-Sense Basic Training

**Fig. 1.** Principe de la QCM-D et exemple de courbe obtenue



## Etude par dynamique moléculaire du concept de tension de ligne

R. Bey<sup>a</sup>, B. Coasne<sup>a</sup>, E. Charlaix<sup>a</sup>, C. Picard<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Grenoble*

La vision macroscopique de la décomposition de l'énergie libre en composantes liées respectivement au volume, à la surface et à la ligne de contact permet de décrire en quelques paramètres la complexité des phénomènes physiques aux interfaces entre deux et/ou trois phases. La pertinence de cette séparation en termes d'énergie de volume, de tension de surface et de tension de ligne n'est pas triviale à l'échelle nanométrique où l'aspect moléculaire interfère avec une vision géométrique simple. Ainsi, même si la tension de ligne est régulièrement invoquée [1][2] pour décrire de nombreux phénomènes allant de la nucléation hétérogène, l'adsorption de colloïdes au mouillage en fort confinement, la thermodynamique de la ligne triple reste mal comprise.

Plusieurs études de simulation moléculaire [3][4] ont été menées en vue de mesurer et de décrire la tension de ligne. Les valeurs mesurées varient de  $10^{-10}$  à  $10^{-12}$  Jm<sup>-1</sup>, et peuvent être de signe positif ou négatif. La dispersion des résultats est en partie due aux méthodes numériques utilisées, souvent issues d'une approche géométrique entachée d'une grande incertitude relative. Dans ce travail, nous avons développé une nouvelle technique, reposant sur le calcul de tension anisotrope par une méthode dérivée du viriel.

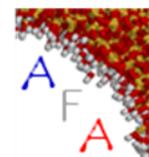
Cette méthode nous permet à la fois d'obtenir une précision de l'ordre de  $0.5 \cdot 10^{-12}$  Jm<sup>-1</sup>, et de nous affranchir de nombreux choix arbitraires de modélisation. Les résultats indiquent que la vision macroscopique s'avère pertinente pour décrire la thermodynamique d'un ménisque jusqu'à des confinements de l'ordre du nanomètre. Les tensions de ligne sont mesurées pour les modèles d'eau classiques et un fluide de Lennard Jones. Les études en température nous permettent d'indiquer une faible composante entropique.

[1] L. Guillemot, T. Biben, A. Galarneau, G. Vigier, E. Charlaix *Proc. Nat. Ac. Sci.* **Vol. 109 no. 48**, 19557–19562 (2012).

[2] A. Amirfazli, *Adv. Coll. Int. Sci.* **Vol 110**, 121-141 (2004).

[3] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos, *Jour. Phys. Chem. B* **Vol 107**, 1345-1352 (2003).

[4] J. H. Weijs, A. Marchand, B. Andreotti, D. Lohse, J. H. Snoeijer, *Phys.of Fluids* **Vol 23**, 022001 (2011).



## Sorption de l'eau sur des aérosols solides émis lors d'un incendie

L.Lintis,<sup>a,b</sup> F.-X. Ouf,<sup>b</sup> A. Coppalle,<sup>c</sup> C.Vallières,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, 54000 Nancy

<sup>b</sup> Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN), Gif-sur-Yvette, 91192

<sup>c</sup> UMR 6614 CORIA, CNRS, INSA de Rouen, 76801 Saint Etienne du Rouvray BP12

Lors d'un incendie dans une installation nucléaire de base (INB), les filtres à très haute efficacité (THE) sont colmatés en conditions humides par des suies. Les développements actuels menés sur un modèle de colmatage de ces filtres, utilisé par l'IRSN dans un code de calcul, visent à prendre en compte les phénomènes de sorption/condensation de l'eau sur le dépôt de suies. L'objectif de cette communication est de mettre en évidence le caractère hydrophile de ces nanoparticules carbonées, issues d'une combustion incomplète d'un mélange complexe de matériaux tels que des polymères, des solvants ou des huiles hydrauliques. Pour ce faire, des isothermes expérimentales de sorption de l'eau (cf. figure 1) ont été obtenues pour des suies issues d'essais d'incendie dans des installations de l'IRSN et mettent en évidence un caractère hydrophile différent selon le combustible d'origine des suies. Ces données seront confrontées prochainement à un modèle de sorption/condensation récemment développé [1].

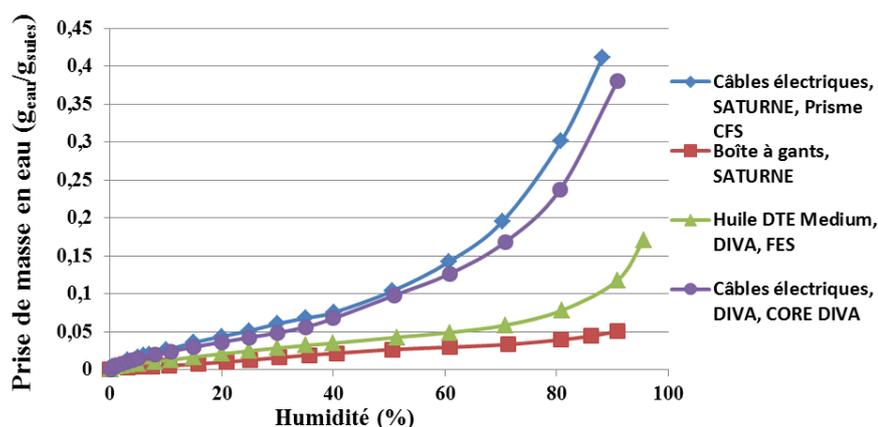
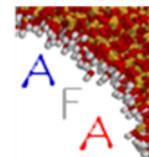


Fig. 1. Isothermes expérimentales d'adsorption de l'eau sur différentes suies

Référence(s) :

[1] Ribeyre, Q., Grévilot, G., Charvet, A., Vallières, C., & Thomas, D. *Chem Eng Sci*, **113**, 1-10 (2014).



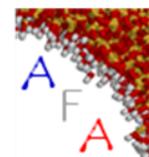
## Tuning the Interfacial Properties of Mesoporous Ionosilicas: Effect of Cationic Precursor and Counter Anion

Ut Dong Thach, **Philippe Trens\***, Benedicte Prelot, Jerzy Zajac and Peter Hesemann

*Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM-ENSCM, , C.C. 1502 Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France*

\* *philippe.trens@enscm.fr*

Ionosilica are mesoporous silica-based hybrid material containing covalently bound ionic groups. The mixed ionic mineral nature confers particular properties to these materials. Here, we focus on the tailoring of the interfacial properties of ionosilicas. Three materials were synthesized from three different oligosilylated ammonium precursors. Furthermore, anion exchange allowed replacing the halide in the parent ionosilicas against more hydrophobic anions e.g. thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) and bis-trifluoromethanesulfonimide ( $\text{NTf}_2^-$ ). Both the constitution of the ammonium substructure of the precursor and the nature of the counter anion allow controlling the interfacial properties in terms of hydrophilicity modulation and affinity towards solvents. Although all studied ionosilica are highly hydrophilic mesoporous materials, significant differences between the materials were observed. The hydrophilicity can be fine tuned either by the use of more hydrophobic ammonium precursors or the incorporation of hydrophobic anions. We show that ionosilicas combine high porosity, regular architecture on the mesoscopic level with an unmatched chemical versatility, induced by the high variability and the high number of homogeneously distributed ionic species. Ionosilicas appear as highly adaptable materials and can be considered as 'designer materials'. These porous phases are interesting for their potential for applications in catalysis, sorption and separation.



## Carboxylic Acids as Green Corrosion Inhibitors of Aluminium: a First Principle Study

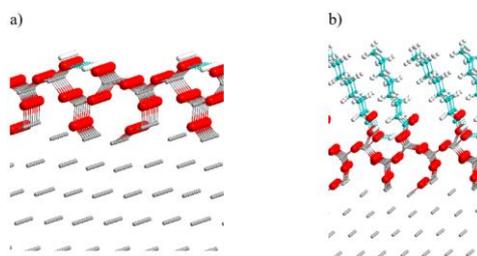
P. Cornette,<sup>1</sup> A. Hemeryck,<sup>2-3</sup> D. Costa,<sup>1</sup> P. Marcus<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech (UMR 8247),  
Equipe de Physico-Chimie des Surfaces, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

<sup>2</sup> CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

During the initiation of localized corrosion of Al or Al alloys, an oxide film is generally present on the surface. In a previous work<sup>1</sup> we showed that the oxide layer may have a protective character against the cathodic reduction of O<sub>2</sub>, when the oxide film is thick enough to act as a barrier for electron transfer from the metal to the surface. In contrast, an ultrathin film (that represents a model of the first moments of passive film growths, or a zone where the passive film is thinner) does not inhibit the O<sub>2</sub> reduction.<sup>1</sup> In the present work, two different ultrathin films<sup>1-2</sup> ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ) were considered; they differ by their O:Al ratio, their surface hydroxyl density and the surface Al atom coordination. Both supported ultrathin films (see an example Figure 1a) are reactive towards O<sub>2</sub>, as suggested by their low electron workfunction (3-3.6 eV).

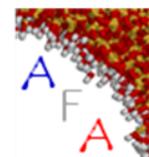


**Fig. 1.** Ultrathin O-rich oxide AlO<sub>2</sub> film on Al(111)(from ref 2), a) hydroxylated b) hydroxylated with formation of a full layer of C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-COOH carboxylates.

Then we model the adsorption of linear carboxylic acids (CA) ((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)-COOH, with n = 0, 3, 7) on the oxide films at different coverages, from 1/4 to full monolayer (Figure 1b). Formation of the CA layer is energetically favourable and increases the electronic workfunction by 0.2-0.3 eV. The oxide films covered with CA become unreactive towards O<sub>2</sub>, which cannot anymore approach the oxide surface. These results suggest that a full layer of carboxylic acids blocks the cathodic corrosion initiation.

[1] D. Costa, T. Ribeiro, F. Mercuri, G. Pacchioni and P. Marcus, *Advanced Materials Interfaces*, [Volume 1,\(3\)](#), 2014

[2] C. Lanthony, J. M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, A. Hemeryck, A. Estève *J. Chem. Phys.* 137, 094707 (2012)



## Les Oxydes d'Azote Comme Adsorbats pour la Caractérisation de Surfaces d'Oxydes : Cas de la Zircone et de matériaux associés

C. THOMAS

*Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France*

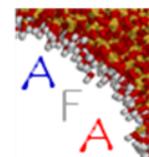
La caractérisation de surfaces d'oxydes est particulièrement difficile en raison de la multiplicité des espèces présentes en surfaces (groupes OH, anions ( $O^{2-}$ ) et cations  $Zr^{4+}$  dans le cas de  $ZrO_2$ ). Cette caractérisation est d'autant plus difficile lorsqu'il s'agit de surfaces comprenant de multiples oxydes et/ou que des oxydes poreux sont utilisés, ce qui est typiquement le cas auquel nous avons été confrontés dans cette étude. Les surfaces d'oxydes multiples sont généralement caractérisées à l'aide de méthodes physico-chimiques (XPS, ISS, HRTEM, XRD). Ces méthodes sont cependant inadaptées à la caractérisation d'oxydes déposés dans un support poreux et/ou lorsque la taille des domaines cristallins des oxydes constitutifs sont trop faibles. La caractérisation d'oxydes, comme  $ZrO_2$ , par adsorption de molécules sondes classiques, telles que CO ou  $CO_2$ , a montré ses limitations [1] et le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de surfaces d'oxydes est du plus grand intérêt.

Dans ce travail, l'adsorption d'oxydes d'azote suivie de leur thermodésorption en température programmée sera utilisée comme méthode originale ( $NO_x$ -TPD) pour la caractérisation de surfaces de  $ZrO_2$  dans des matériaux  $WO_x$ - $ZrO_2$  et  $ZrO_2$ /SiO<sub>2</sub>-SBA-15. Une analyse critique des résultats de  $NO_x$ -TPD confrontée aux nombreux travaux rapportés antérieurement dans la littérature a permis d'apporter les premiers arguments pour le choix de la méthode de calcul de la densité surfacique en W pour ces matériaux, et ainsi de réconcilier des résultats rapportés antérieurement pouvant apparaître à première vue comme incohérents [2]. Cette méthode a été utilisée avec succès pour la caractérisation du système  $ZrO_2$  supporté sur silice mésoporeuse (SBA-15) et a permis d'estimer la surface exposée de  $ZrO_2$  dans ces matériaux [3]. A ma connaissance, aucune autre technique ne permet à ce jour d'obtenir une telle donnée pour ce type de matériaux.

[1] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Langmuir* **17**, 4297 (2001).

[2] C. Thomas, *J. Phys. Chem. C* **115**, 2253 (2011).

[3] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9731 (2010).



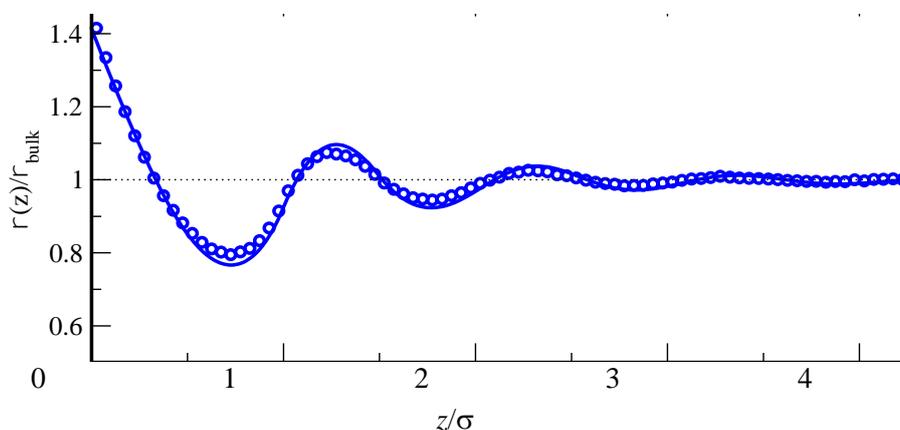
## Description d'un fluide en milieu inhomogène avec la Théorie de la Mesure Fondamentale généralisée

T. Bernet,<sup>a</sup> F. Plantier,<sup>a</sup> M. M. Piñeiro,<sup>b</sup> C. Miqueu,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LFC-R, UMR5150, Univ. Pau et Pays de l'Adour, 64600, Anglet, France

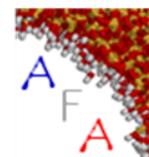
<sup>b</sup> Departamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo, E-36310 Vigo, España

L'étude théorique de la physisorption d'un fluide liée au confinement dans des micropores nécessite une description générale d'un fluide dans un milieu inhomogène. Plusieurs modèles statistiques ont été développés dans la littérature en assimilant les molécules à des sphères dures [1, 2]. C'est le cas de la FMT (*Fundamental-Measure Theory*), qui permet de décrire un fluide en milieu inhomogène, en prenant en compte l'influence de la géométrie du milieu contenant le fluide. Nous proposons de généraliser la FMT dans le but de prendre en compte les interactions attractives des molécules constituant le fluide adsorbé, afin d'en améliorer la description théorique. Nous proposons alors une nouvelle fonctionnelle de densité d'énergie libre, généralisant la FMT aux potentiels d'interaction en puits carrés, dans une formulation compatible avec l'équation d'état SAFT-VR (*Statistical Associating Fluid Theory*) décrivant le milieu homogène pour ce même potentiel. L'étude de l'adsorption est alors permise en incorporant la nouvelle fonctionnelle dans la DFT classique (*Density-Functional Theory*), permettant d'obtenir les profils de densité à l'intérieur des micropores. Les résultats obtenus sont confrontés à de nouvelles simulations de type Monte Carlo, pour valider le modèle à l'échelle du pore (voir Fig. 1), dans la continuité de récents travaux [4].



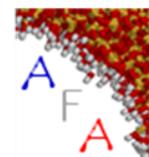
**Fig. 1.** Profil de densité normalisé obtenu à partir de la théorie (lignes) et de la simulation Monte Carlo (cercles), à une compacité de 0,25. Le diamètre de la molécule est noté  $\sigma$ .

- [1] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 980 (1989).
- [2] E. Kierlik, M. L. Rosinger, *Phys. Rev. A*, **42** (6), 3382 (1990).
- [3] A. Gil-Villegas *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **106** (10), 4168 (1997).
- [4] C. Malheiro *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 140 (13), art. no. 4869996 (2014).



# Journées Scientifiques de l'Association Française de l'Adsorption

**Recueil de résumés des présentations poster**



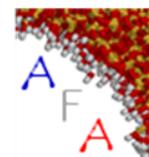
## Synthèse et caractérisation de la cancrinite à partir d'une argile naturelle et application pour la dépollution des eaux usées riches en du plomb et cadmium

L.Aloui<sup>1,2</sup>, C. Chassigneux<sup>1</sup>, V.Wernert<sup>1</sup>, O.Schäf<sup>1</sup>, F.Ayari<sup>2</sup>, D.Ben Hassen-Chehimi<sup>2</sup>, R.Denoyel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille University, CNRS, MADIREL UMR 7246, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>2</sup>University of Carthage, Faculty of sciences Bizerte, LACReSNE, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie.

La pollution des eaux est l'une des inquiétudes majeures en terme d'environnement et donc de qualité de vie. Il faut donc rechercher des méthodes de dépollution peu onéreuses et de mise en œuvre facile. L'objectif de cette étude est d'éliminer les métaux lourds ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) des eaux usées par adsorption sur des zéolithes synthétisées à partir d'argile prélevée en Tunisie essentiellement composée de kaolinite, d'illite et de quartz. Cette argile a été utilisée comme précurseur pour la synthèse des zéolithes par voie hydrothermale. L'argile est tout d'abord calcinée à 650 °C puis transformée en phase amorphe par calcination à 650°C en présence de NaOH à différentes concentrations (0,66 M, 1 M et 4 M). Cette phase amorphe a été utilisée comme réactif pour la synthèse des zéolithes par voie hydrothermale sous une pression de 1 kbar à différentes températures en présence d'eau pendant 21 jours. Les zéolithes synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie infrarouge (IR). Avec des rapports NaOH /AC de 0,66 et 1 un mélange de zéolithes a été obtenu (AC : argile calcinée). Avec un rapport de NaOH/AC égale à 4 et à des températures de synthèse allant de 160 à 305°C nous avons obtenu une zéolithe de type cancrinite (CAN) bien cristallisée avec un rapport Si/Al=1,5. En diminuant la température de synthèse (95-160°C) la pureté de CAN diminue avec la présence de thermonatrite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Les résultats obtenus par (IR) montrent que la présence des carbonates provenant du  $\text{CO}_2$  atmosphérique au cours des synthèses favorise la formation des CAN. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption du plomb et du cadmium sur l'argile naturelle et sur la CAN synthétisée ont été déterminées par la méthode des restes en réacteur fermé à 25°C. Les cations métalliques sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Les énergies d'adsorption ont été déterminées par microcalorimétrie. Les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les argiles et les zéolithes sont très rapides. L'équilibre est atteint en moins de 5 minutes. Les résultats montrent que la cancrinite a une meilleure affinité vis-à-vis de Cd(II) et Pb(II) que l'argile brute.



## Utilisation de la DFT pour le piégeage sélectif de composés iodés par les zéolithes en cas d'accident nucléaire grave

S. Chibani<sup>a,b</sup>, M. Chebbi<sup>a</sup>, T. Bučko<sup>b</sup>, S. Lebègue<sup>c</sup>, J.-F. Paul<sup>d</sup>, L. Cantrel<sup>e</sup>, **M. Badawi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Université de Lorraine, Laboratoire LCP-A2MC- EA n°4362, Institut Jean-Barrisol FR2843 CNRS, Rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold, France, michael.badawi@univ-lorraine.fr*

<sup>b</sup> *Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius, University and Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia.*

<sup>c</sup> *Université de Lorraine, Laboratoire CRM2 UMR 7036, CNRS, France*

<sup>d</sup> *Université de Lille 1, Unité de Catalyse et du Chimie du Solide UMR CNRS 8181*

<sup>e</sup> *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSN-RES, 13115 Saint-Paul Lez Durance*

Lors d'un accident nucléaire grave avec perte de confinement, des radionucléides, résultant de la fission du combustible, peuvent être relâchés à l'extérieur dans des quantités importantes. Les espèces iodées radioactives volatiles telles que  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{I}_2$  contribuent à des conséquences radiologiques à court terme [1]. Il faut donc améliorer les systèmes de filtration existants pour éviter ces rejets. L'objectif est donc de piéger ces composés iodés dans les conditions d'un accident grave, pour une température d'environ 100 °C et en présence de « contaminants » gazeux:  $\text{H}_2\text{O}$  (40-100%),  $\text{CO}$  (20%), et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ou  $\text{Cl}_2$  (0,01%) [2,3]. Les zéolithes sont de bons candidats pour être utilisés comme dispositifs de filtrage car elles sont stables à haute température et sous irradiation, et offrent de grandes capacités d'adsorption. Dans ce cadre, les calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) peuvent aider à cibler les formulations zéolitiques permettant de limiter la compétition à l'adsorption des contaminants vis-à-vis des espèces iodées. Nous avons ainsi étudié l'influence de la nature du cation compensateur de charge ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ , cations alcalins) sur l'adsorption sélective de  $\text{I}_2$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  par DFT périodique incluant les forces de dispersion [4] pour les structures faujasite (FAU) et mordénite (MOR).

Les résultats montrent que l'incorporation de cations  $\text{Ag}^+$  dans les zéolithes de structure mordénite [2] et faujasite [3] limite les effets inhibiteurs potentiels des molécules présentes dans l'atmosphère de confinement (excepté  $\text{CO}$ ) sur l'adsorption des espèces iodées. La diminution du rapport Si / Al dans la mordénite à l'argent limite fortement l'effet inhibiteur potentiel de  $\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{CO}$  sur l'adsorption de  $\text{I}_2$  et  $\text{ICH}_3$  et permet une dissociation spontanée de  $\text{I}_2$  conduisant à la formation de complexes  $\text{AgI}$  [5]. Enfin, nous montrerons à partir de simulations par dynamique moléculaire ab initio le mécanisme de formation de clusters d' $\text{AgI}$  pouvant garantir un piégeage durable des espèces iodées.

### Références

- [1] B. Xerri, S. Canneaux, F. Louis, J. Trincal, F. Cousin, M. Badawi, L. Cantrel, *Comput. Theor. Chem.* 990 (2012) 194.
- [2] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bučko, M. Badawi, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 244705.
- [3] M. Chebbi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, *Micro. Mesopor. Mater.* 239 (2017) 111.
- [4] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J.G. Angyan, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 4293.
- [5] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, *PCCP* (2016) 18 (2016) 25574.

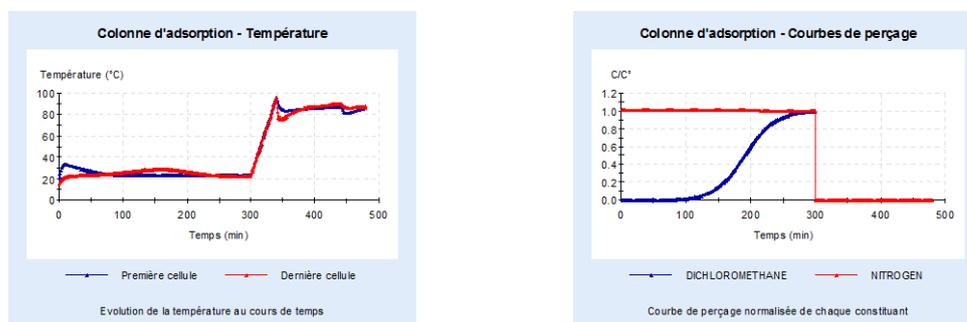
## Simulation de procédés d'adsorption : récupération de COV avec ProSim DAC

O. Baudouin<sup>1</sup>, S. Déchelotte<sup>1</sup>, P. Leurent<sup>1</sup>, R. Sardeing<sup>1</sup>, G. Turzo<sup>1</sup>, B. Wincure<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ProSim SA, Immeuble Stratège A, 51 rue Ampère, F-31670 Labège, France

<sup>2</sup> ProSim, Inc., 325 Chestnut street, suite 800, Philadelphia, PA 19106, USA

ProSim DAC est un logiciel de simulation dynamique pouvant modéliser des procédés d'adsorption cycliques (TSA, PSA, VTSA ...). Cet outil d'aide à la décision permet de mener une analyse approfondie des opérations d'adsorption solide-gaz telles que la purification de l'hydrogène, la séparation isotopique, le contrôle des émissions de COV, la récupération de solvants... Le logiciel peut également être utilisé pour la sélection des adsorbants optimaux, la conception et l'amélioration des cycles d'adsorption/régénération et l'amélioration des conditions générales d'exploitation des procédés. L'utilisateur est en mesure de tester rapidement l'effet des modifications du procédé sur ses performances. Le logiciel est principalement utilisé dans le traitement de l'air, l'industrie nucléaire ou les études utilisant l'hydrogène. Plusieurs exemples d'application du logiciel dans le domaine du traitement des COV sur charbons actifs seront présentés : récupération d'acétone, dichlorométhane (DCM) et éthyle formate par procédé TSA [1], récupération de DCM par procédé VTSA [2] ainsi que l'intensification d'un procédé TSA de récupération de DCM grâce à une pompe à chaleur [3].

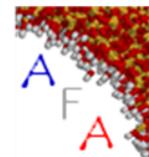


**Fig. 1.** Courbes de percée et de température dans un procédé VTSA

[1] Ramalingam S. G., Pré P., Giraudet S., Le Coq L., Le Cloirec P., Baudouin O., Déchelotte S., *J. Hazard. Mater.* **221-222**, 242-247 (2012)

[2] Ramalingam S. G., Saussac J., Pré P., Giraudet S., Le Coq L., Le Cloirec P., Nicolas S., Baudouin O., Déchelotte S., Medevielle A., *J. Hazard. Mater.* **198**, 95-102 (2011)

[3] Kane A., Giraudet S., Vilmain J.-B., Le Cloirec P., *J. Env. Chem. Eng.* **3 (2)**, 734-743 (2015)



## The use of Calcium alginate-Activated carbon as composite for methylene blue removal in a fixed-bed column

B. Bestani<sup>a</sup>, A. Boucherdoud<sup>a,b</sup>, N. Benderdouche<sup>a</sup>

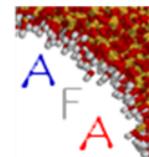
<sup>a</sup>Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (S.E.A.M.M), Faculté des Sciences et de la technologie BP 227 Mostaganem 27000 Algérie,  
E-mail : [bestanib@yahoo.fr](mailto:bestanib@yahoo.fr)

<sup>b</sup>Centre universitaire Ahmed Zabana de Relizane, Département de chimie 48000, Relizane-  
Algérie

Composite adsorbent Calcium alginate /activated carbon were prepared with the Calcium alginate and Merck activated carbon by ionic gelation method to study the effect of alginate matrix on the adsorption of methylene blue. Four adsorbents were prepared at different ratio ALG/AC. The adsorbent was characterized by FT-IR .Several adsorption experiments were conducted to study the effects of ratio ALG/AC, bed height, flow rate and initial dye concentration on the adsorption of methylene blue in the fixed bed column. The results showed that the amount of dye absorbed increases with increasing bed height and decreases with increasing ratio of ALG / AC, flow rate and the initial concentration

[1] Bestani. B, Benstaali. B, Benderdouche. N, Belhakem. M, *Bioresour. Technol.* **99**, 8441- 8444 (2008).

[2] Gongga. J. L, Zhanga. Y. L, Y. J, Guang-Ming Zeng, Cuia. G. H, *Appl. Surf. Sci.* **330**, 148–157 (2015)



## Valorisation de la drêche comme déchet pour la récupération d'un colorant en milieu aqueux par adsorption

B. Bestani<sup>a</sup>, O. Douinet<sup>a</sup>, N. Benderdouche<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (S.E.A.M.M), Faculté des Sciences et de la technologie BP 227 Mostaganem 27000 Algérie,  
E-mail : [bestanib@yahoo.fr](mailto:bestanib@yahoo.fr)

Les effluents aqueux chargés en colorants provenant de certaines industries sont des sources importantes de pollution continue de l'eau. Le rouge Congo faisant partie de la catégorie anionique azoïque est de plus en plus utilisée dans l'industrie l'industrie textile est caractérisé par sa toxicité, il est mutagène, cancérigène et peut provoquer des risques majeurs à la vie aquatique.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le Rouge Congo par adsorption sur support obtenu à partir d'un déchet agro-alimentaire (la drêche), où le critère principal du choix de ce dernier repose surtout sur des considérations purement économiques.

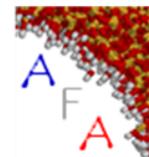
Les résultats expérimentaux ont montré que l'utilisation de la drêche pour l'élimination du Rouge Congo permet d'atteindre une capacité de fixation de l'ordre de 43,29 mg/g à l'état brut et 117,65 mg/g après activation par l'acide sulfurique (40%).

Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir et moins bien pour le modèle de Freundlich.

Les charbons actifs préparés à base de la drêche peuvent être valorisés pour une application dans les stations de dépollution des eaux usées.

### Références:

- [1] Bestani. B, Benstaali. B, Benderdouche. N, Belhakem. M, *Bioresour. Technol.* **99**, 8441- 8444 (2008).
- [2] M. Sassi, B. Bestani, N.Benderdouche. A. Hadj Said, E. Guibal *Desalination Journal*, **262**, 243-250 (2010).
- [3]Attouti Salima, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche, Laurent Duclaux *Water Research*, **47**, 3375-3388 (2013).



## Exploration of porous MOFs as water-mediated proton conductors.

P.G. Mileo<sup>1</sup>, V. Ortiz<sup>1</sup>, D. Damasceno Borges<sup>1</sup>, R. Semino<sup>1</sup>, **S Devautour-Vinot<sup>1</sup>**, G. Maurin<sup>1</sup>, F. Paesani<sup>2</sup>, T. Kundu<sup>3</sup>, N. Stenou<sup>3</sup>, F. Nouar<sup>4</sup>, C. Serre<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, Université Montpellier, place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France*

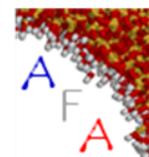
<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, United States*

<sup>3</sup>*Institut Lavoisier, UMR 8180, Université de Versailles St Quentin en Yvelines 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France*

<sup>4</sup>*Institut des Matériaux Poreux de Paris, FRE IMAP 2000, ENS ESPCI, 24, rue Lhomond - 75005 Paris, France*

Solid-state proton conductors operating at low temperature are particularly desirable for mobile instruments in the field of electrochemical devices including fuel cells, redox flow batteries, water electrolyzers or sensors. In this context, a variety of solid electrolytes have been explored, such as Nafion based polymers or more recently hybrid Metal-Organic Frameworks. Resulting from this systematic study, the key features that control the proton conduction are nowadays relatively well identified. This requires the presence of acidic protons within an appropriate topology of the solid that facilitates charge transport intrinsically through the material framework itself, and/or through some carrier-mediated pathway, such as water loaded into the pores. However, understanding the molecular mechanism and pathway of proton conduction and the sequential structure-property relationship is still needed for the design of new materials with improved performances.

In this context, we screened the proton conducting performances of a range of porous Metal Organic Frameworks (MOFs) showing distinct features including (i) linkers grafted with acidic functions (-COOH) or hydrophobic (-CF<sub>3</sub>) groups (ii) water coordinated to metal centers and (iii) structural defects. For comparison, the three-dimensional open framework titanium hydrogen phosphate [Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] was equally investigated. This work has been achieved using a subtle combination of Complex Impedance Spectroscopy, Quasi-Elastic Neutron Scattering, forcefield and quantum-based molecular simulations (Monte Carlo and Molecular Dynamics). This joint experimental-modelling approach was successfully employed to determine the proton conduction performances of this series of porous solids and to follow the mobility of both the water carriers and the proton excess for providing an unambiguous microscopic picture of the mechanism at the origin of the properties of these hybrid solids.



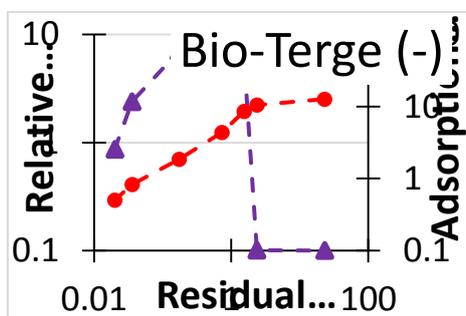
## Contrôle de la rhéologie d'une pâte de ciment par adsorption de tensioactifs

Blandine FENEUIL,<sup>a</sup> Olivier PITOIS,<sup>a</sup> Nicolas ROUSSEL,<sup>a</sup>

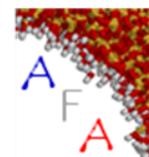
<sup>a</sup> Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS, Ecole des Ponts ParisTech, IFSTTAR

Les mousses de ciment soulèvent actuellement beaucoup d'intérêt du fait de leur faible demande en matière première, de leur faible conductivité thermique et d'un rapport résistance mécanique / densité favorable. Selon leur mode de fabrication, ces mousses peuvent mettre en jeu des tensioactifs, des molécules amphiphiles qui stabilisent les interfaces eau-air.

Nous nous sommes intéressés à l'effet de ces molécules sur les pâtes de ciment. Nous avons mesuré leur adsorption sur les grains de ciment et constaté que les molécules adsorbées modifient les interactions entre les grains de ciment, et par conséquent changent la rhéologie de la pâte. Aux faibles concentrations en tensioactif, les molécules s'adsorbent par interaction électrostatique sur la surface des grains de ciment, leurs chaînes hydrocarbonées tournées vers la solution, ce qui engendre des forces hydrophobes attractives entre les grains de ciment. Aux fortes concentrations en tensioactif, des agglomérats de molécules se forment à la surface des grains de ciment, d'où une fluidification de la pâte due à la répulsion stérique entre les grains.



**Fig. 1.** Comparaison de l'isotherme d'adsorption du Bio-Terge® AS-40K et de la contrainte seuil d'une pâte de ciment. Sur l'axe des abscisses, la concentration résiduelle est normalisée par la concentration micellaire critique du Bio-Terge dans une solution interstitielle de ciment



## Inadequation of OFAST in flexible porous materials

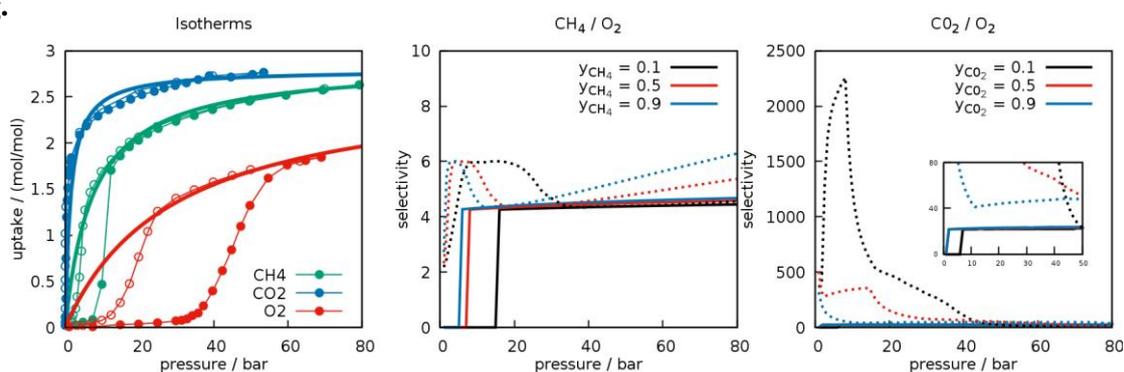
G. Fraux<sup>a</sup>, A. H. Fuchs<sup>a</sup>, F.-X. Coudert<sup>a</sup>

<sup>a</sup>PSL Research University, Chimie ParisTech, CNRS -- Institut de Recherche de Chimie Paris

Highly flexible nanoporous materials, for example exhibiting gate opening or breathing behavior, are often presented as candidates for separation processes due to their supposed high adsorption selectivity. But this view, based on “classical” considerations of rigid materials and the use of the Ideal Adsorbed Solution Theory[1] (IAST), does not hold in the presence of framework deformations. We revisited some results from the published literature and show how proper inclusion of framework flexibility in the osmotic thermodynamic (Osmotic Framework Adsorbed Solution Theory[2]) ensemble drastically changes --- and oftentimes reverses --- the conclusions, in contrast to what intuition and IAST would yield. In all the cases, the IAST method does not reproduce the gate-opening behavior in the adsorption of mixtures, and may overestimates the selectivity by up to two orders of magnitude.

Fig.

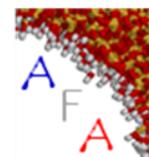
1.



Isotherms (from [3]) and predicted selectivity using IAST (dashed lines) and OFAST (plain lines) in the  $\text{Cu}(\text{dhbc})_2$  (4'-4 bipy) MOF.

Références :

- [1] Myers, A. L. & Prausnitz, J. M. *AIChE* **11**, 121–127 (1965).
- [2] Coudert, F.-X. *Phy. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10904 (2010).
- [3] Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G. & Kitagawa, S, *Ang. Chem. Int. Ed.* **42**, 428–431 (2003).



## How can Metal-Organic Frameworks melt ?

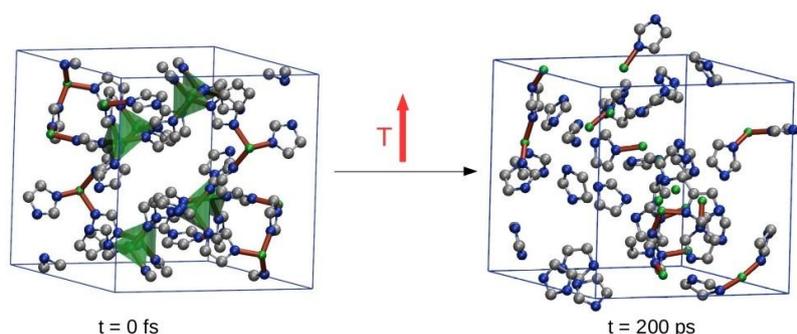
Romain Gaillac<sup>a,b</sup>, Pluton Pullumbi<sup>b</sup>, François-Xavier Coudert<sup>a</sup>

<sup>a</sup> PSL Research University, Chimie ParisTech – CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Paris-Saclay Research Center, Air Liquide, France

Metal-organic frameworks (MOFs) [1], materials where metals are mixed with organic ligands have been mostly studied as crystalline. More recently amorphous MOFs have been suggested as candidates for reversible gas storage, harmful substances encapsulation, optically or electronically active glasses [2]. Some Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), a subgroup of particularly stable MOFs, have been shown to undergo thermal amorphization by melting and quenching without change in their chemical composition [3].

According to the crystalline structure and experimental conditions, melting and quenching ZIFs in order to get amorphous phases led to a diversity of behaviors [3, 4, 5]. The properties of the liquid phase, either in terms of structure or dynamics, are essentially unraveled. We performed first principles molecular dynamics simulations to get a better insight on the melting process.

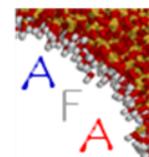


**Fig. 1.** Two snapshots of the dynamics at high temperature: the coordination bonds (in red) between N atoms (blue) and Zn atoms (green) are shown along with the C atoms (gray). The configuration after 200 ps shows how much the initial tetrahedral network is disorganized.

In order to probe the already proposed mechanism of bond reconstruction during amorphization [3, 5], we performed statistical analyses of the coordination network at different temperatures, in particular in the liquid state, similarly to what has been done before for water reorientation [6, 7]. As a consequence, our work unravels the processes at stake at the microscopic level during thermal-induced amorphization in ZIFs.

### Références :

- [1] Coudert F.-X., Fuchs A. H., *Coord. Chem. Rev.* **307**, 211 (2015)
- [2] Bennett T. D., Cheetham A. K., *Acc. Chem. Res.* **47**, 1555–1562 (2014)
- [3] Bennett T. D. et al., *Nat. Commun.* **6**, 8079 (2015)
- [4] Umeyama D. et al., *Chem. Commun.* **51**, 12728–12731 (2015)
- [5] Umeyama D., Horike S., Inukai M., Itakura T., Kitagawa S., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 864–870 (2015)
- [6] Laage, D. & Hynes, J. T., *Science* **311**, 832–835 (2006).
- [7] Laage, D. & Hynes, J. T., *J. Phys. Chem. B* **112**, 14230–14242 (2008).



## Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : « Energie Bleue » et désalinisation de l'eau.

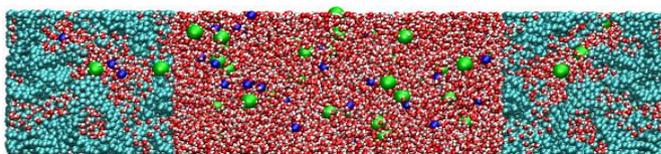
N. Ganfoud,<sup>a</sup> M. Simoncelli,<sup>a</sup> M. Salanne,<sup>a,b</sup> B. Rotenberg,<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR PHENIX

<sup>b</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimie de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459

Lors du contact de l'eau douce avec l'eau salée, une quantité considérable d'énergie est dissipée [1]. Inversement, la désalinisation de l'eau de mer est très coûteuse de point de vue énergétique. Les procédés actuels exploitant cette différence de pression osmotique reposent sur le transport à travers des membranes et présentent un rendement peu élevé. Une nouvelle approche a été proposée récemment [2] pour récupérer cette « énergie bleue », grâce à la charge/décharge d'électrodes à forte/faible concentration en sel. L'utilisation d'électrodes de carbone nanoporeux semble une piste prometteuse, mais les modèles traditionnels (Poisson-Boltzmann, ...) pour déterminer les quantités pertinentes ne peuvent être utilisés dans ce cas où les interactions au niveau moléculaire jouent un rôle essentiel.

Nous proposons de surmonter cette difficulté grâce aux simulations de dynamique moléculaire des électrodes de carbone nanoporeux [3,4] en présence d'un électrolyte aqueux. Nous évaluerons en particulier la quantité de charge stockée (capacité électrique) et la quantité d'ions adsorbée dans l'électrode en fonction de la différence de potentiel entre les électrodes, ainsi que les coefficients de diffusion de l'eau et des ions et la résistance électrique de la solution dans les électrodes. Ces simulations nous permettront également de comprendre les mécanismes microscopiques conduisant au stockage de la charge, l'effet de la structure de l'électrode de carbone, de la concentration en sel dans l'électrolyte et de la nature chimique du sel.



**Fig. 1.** Deux électrodes nanoporeuses de carbones (cyan) maintenues à une différence de potentiel et plongées dans un électrolyte, (ions en bleu et vert, dans l'eau en rouge).

- [1] R.E. Pattle, *Nature* **174**, 660 (1954).
- [2] D. Brogioli, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 058501 (2009).
- [3] C. Merlet et al. *Nature Materials* **11**, 306 (2012).
- [4] C. Merlet et al. *Nature Commun.* **4**, 2701 (2013).

## Characterization of hierarchical X-zeolites for xylene separation

Medeiros-Costa, I.C.<sup>a</sup>, Laroche, C.<sup>a</sup>, Perez-Pellitero, J.<sup>a</sup> and Coasne, B.<sup>b</sup>

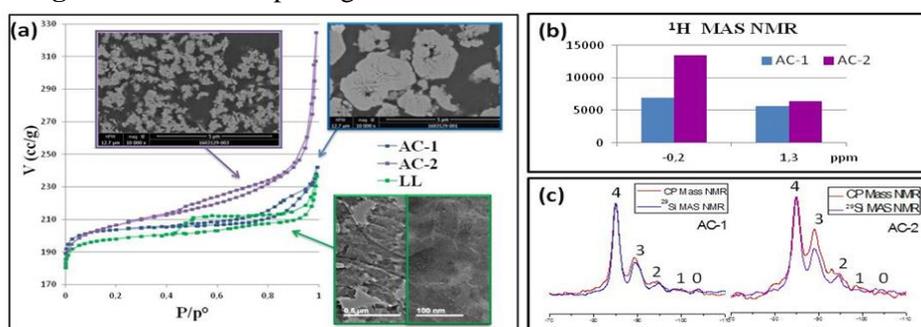
<sup>a</sup> IFPEN Lyon - Direction Catalyse et Séparation - 69360 Solaize

<sup>b</sup> Université Joseph Fourier Grenoble - UMR 5588 - 38402 Saint Martin d'Heres

e-mail: izabel-cristina.medeiros-costa@ifpen.fr

The productivity of adsorption based xylene separation processes is related to both transport and selectivity properties of the used faujasitic adsorbents. In an attempt to enhance intra-crystalline transport, we propose the use of hierarchical zeolites. In the present study, two types of NaX hierarchical zeolites are considered in order to explore different types of porous networks (meso and/or macro) and external surface amounts, i.e. Agglomerated Crystals (AC) and Layer-Like zeolite (LL) [1]. When dealing with xylene separation, the question arises of the impact of an increasing external surface area of the zeolite. On the one hand the creation of a new domain of pores with meso or macro scale is expected to enhance the access to micropores[2]. On the other hand, the impact on the selectivity still remains unknown. As pointed out by Bellat et al.[3] the difference in polarity among xylene isomers may be at the origin of a change in the nature of the surface selectivity (from pX to mX e.g). Therefore the hierarchical zeolites have been characterized in order to assess both the quantity and the quality of the external surface as well as other relevant features for the application (Figure1). Textural data are obtained from N<sub>2</sub> sorption and mercury porosimetry to evaluate the external surface area, microporous volume and pore size distribution. The meso/macro pores distribution is also analyzed from SEM and TEM images on polished sections. The quality of the surface was investigate through IR and proton NMR analysis. These techniques provided a direct measurement of the amount of silanol groups on the outer surface of the crystals or at defects. By comparing <sup>29</sup>Si MAS NMR and <sup>1</sup>H→<sup>29</sup>Si CP MAS NMR spectra, it was possible to relate the amount of silicon atoms involved either in silanol bonding type or in the bulk crystal. Since the explored features are directly linked to both transport and selectivity properties, the characterization described here allows a step forward on the evaluation of hierarchical zeolites as potential adsorbents for xylene separation.

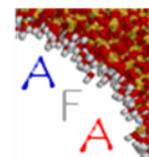
**Fig. 1.** Textural/ morphological and NMR characterization



[1] A. Inayat, C. Schneider and W. Schwieger. Chem. Commun., 51, 279-281(2015)

[2] D.Mehlhorn,A.Inayat,W.Schwieger,R.Valiullin and J.Kärger,ChemPhysChem,15,1681-1686 (2014)

[3] J.-P. Bellat, E. Pilverdier, M.-H. Simonot-Grange, and S. Jullian. Microp Materials, 9, (1997)



## Reactive Transport of Asphaltenes in Nanoporous Materials

André MORGADO LOPES,<sup>a</sup> Véronique WERNERT,<sup>a</sup> Loïc SORBIER,<sup>b</sup> Vincent LECOCQ,<sup>b</sup> Renaud DENOYEL<sup>a</sup>

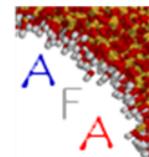
<sup>a</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>b</sup> IFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize, France

Asphaltenes are found in the heavier fractions of the crude oil distillation. These are macromolecules which tend to form aggregates of even greater size. This complicates the accurate prediction of their transport behavior. Understanding the transport phenomena in different media is key: these properties depend on a large amount of factors such as the size of the molecule relative to the medium, the topology (including porosity, tortuosity and connectivity) and surface interactions such as adsorption among others. The objective of this study is to develop a predictive model that can provide quantitative information on the transport and adsorption properties of these asphaltene molecules through an alumina bed. Initially inverse size exclusion chromatography (ISEC) is used with polymers of different sizes, relating their hydrodynamic radius to the duration of their journey through the alumina bed. Non-adsorbing conditions isolate the transport phenomena while adsorbing conditions (through the use of a different solvent) account for the adsorption process in a non-activated support. The ISEC technique can be used in dynamic or static conditions [1, 2]. The basis for both relies on the fact that molecules of smaller sizes penetrate further into the intricate porous network, thus taking more time to navigate the chromatographic setup, while larger molecules traverse much faster, through the interparticular porosity. In dynamic conditions the concentration gradients between the stationary and mobile phases using the general rate model are adapted into the van Deemter equation through the retention time and variance of the elution peak. The static (or peak parking) method uses Einstein's law of diffusion to calculate the self-diffusion term of the van Deemter equation. Both give access to efficient diffusion coefficients that can be compared to calculated values derived from structural parameters. The transport phenomena have been studied in non-adsorbing conditions in a commercially alumina column and the results will be presented and discussed. The adsorption isotherm as well as kinetics with synthesized asphaltenes in commercial porous alumina powder have also been determined. These asphaltenes have also been introduced into both home-made and commercial chromatographic columns in order to estimate the surface diffusion coefficient.

### References:

- [1] V. Wernert, R. Bouchet, R. Denoyel, *Anal. Chem.*, **82**, 2668-2679 (2010)
- [2] V. Wernert, R. Bouchet, R. Denoyel, *J. Chrom. A*, **132**, 179-185 (2014)



## Mécanismes d'action des agents réducteurs de retrait dans les matériaux cimentaires

H. Rahoui,<sup>a</sup> I. Maruyama,<sup>b</sup> M. Mosquet<sup>c</sup>, J.-M. Pereira,<sup>a</sup> M. Vandamme<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université Paris-Est, Laboratoire Navier (ENPC/IFSTTAR/CNRS),  
6-8 Av. B. Pascal, 77420 Champs-sur-Marne, France*

<sup>b</sup> *Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,  
ES Building, No. 546, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan*

<sup>c</sup> *LafargeHolcim Centre de Recherche,  
95, rue du Montmurier, 38291 Saint-Quentin Fallavier, France*

Le retrait du béton peut induire des fissurations, ce qui nuit à la performance structurelle et à la durée de vie des infrastructures de génie civil. Les agents réducteurs de retrait (shrinkage reducing admixtures en anglais, noté SRA) permettent de limiter le retrait observé lors du séchage du matériau. Ces molécules organiques, composées en général d'éthers de glycols, peuvent réduire le retrait de séchage à 28 jours jusqu'à 50%. Leur capacité à réduire la tension de surface, et par conséquent la dépression capillaire induite par le séchage, est le mécanisme le plus souvent proposé pour expliquer leur effet réducteur de retrait. Cependant, l'expérience montre que la performance de ces molécules n'est pas nécessairement corrélée à leur capacité à réduire la tension de surface.

Dans le cadre de ce travail, la performance des SRAs est étudiée, et ce grâce à une campagne expérimentale exhaustive de séchage de pâtes de ciment à des teneurs en SRA et en alcalins variables. Des échantillons de pâtes de ciment d'une épaisseur de seulement 3 mm sont préparés, cette géométrie permettant de réduire le temps de séchage nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des isothermes de retrait de séchage et de sorption sont actuellement en cours d'acquisition, et sont complétés par une caractérisation des propriétés microstructurales et mécaniques des échantillons. Par la suite, le premier retrait de séchage irréversible sera modélisé, et ce, en tenant compte des mécanismes d'actions du SRA considéré.

## Adsorption d'hydrogène à température ambiante sur des charbons activés produits à partir de noyaux d'olives

A. Jeder,<sup>a</sup> S. Schaefer,<sup>b</sup> G. Sdhanghi,<sup>b</sup> MT. Izquierdo,<sup>c</sup> G. Maranzana,<sup>d</sup> A. Ouederni,<sup>a</sup> A. Celzard,<sup>b</sup> and V. Fierro,<sup>b</sup>

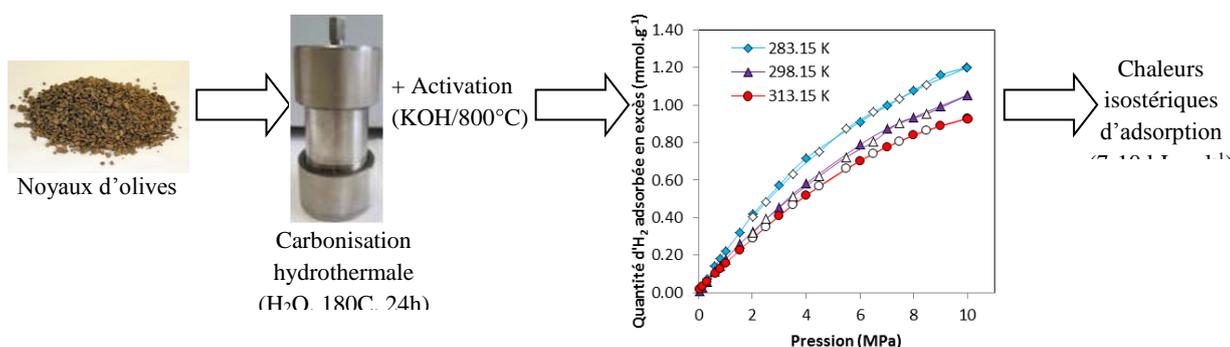
<sup>a</sup> Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, 6072 Zrig Eddakhlania (Tunisie)

<sup>b</sup> Institut Jean Lamour (IJL), 88026 Epinal (France)

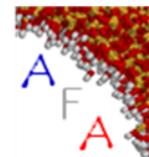
<sup>c</sup> Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, 50018 Saragosse (Espagne)

<sup>d</sup> Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, LEMTA, 54518 Vandœuvre-lès-Nancy (France)

Les noyaux d'olives, produits connexes de l'industrie de l'huile d'olive, constituent une importante source de biomasse valorisable par différents procédés. Actuellement, ils sont principalement utilisés en tant que combustible. Leur valorisation sous forme de charbons activés pourrait constituer un levier d'action important tant dans le domaine de l'environnement, de par leurs propriétés d'adsorption de composés potentiellement toxiques, que dans le secteur économique pour lequel ils constitueraient une importante source de revenus et de développement. Les charbons activés sont ici envisagés à des fins de stockage phase-solide de l'hydrogène. Au-delà de l'intérêt économique et technologique de ces matériaux, l'étude de leurs propriétés d'adsorption d'hydrogène à température ambiante constitue un objectif de ce travail. Les noyaux d'olives contenant des minéraux, il est possible que ces derniers aient un impact positif (physisorption polarisée/améliorée) sur les mécanismes d'adsorption se déroulant à la surface des charbons activés finaux. Ce mécanisme sera étudié en considérant les chaleurs isostériques d'adsorption. Ici, les charbons activés seront synthétisés en utilisant une étape hydrothermale, et donc une partie de l'étude se focalisera sur l'étude de ce procédé (**Figure 1**).



**Figure 1** : Synthèse et caractérisation de charbons activés à partir de noyaux d'olives pour le stockage de l'hydrogène



LISTE DES PARTICIPANTS

Nom	Prénom	Labo	Établissement	Email

