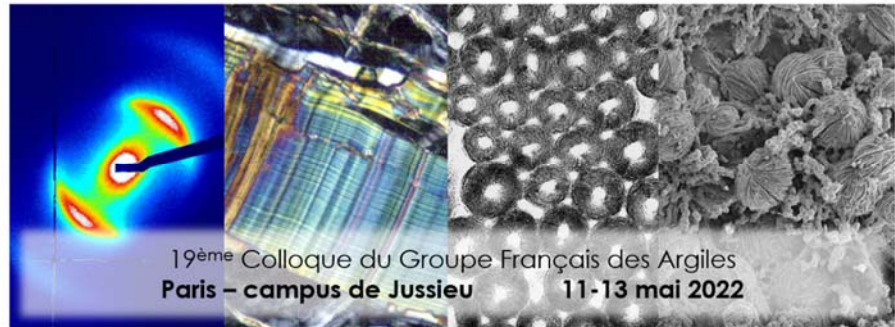


19<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français des Argiles (Paris – 2022)



# 19<sup>ème</sup> colloque du GFA

11-13 mai 2022  
Campus de Jussieu (Paris)

## Préambule

Le 19<sup>ème</sup> colloque du Groupe Français des Argiles se tiendra du 11 au 13 mai 2022 à Paris sur le campus de Jussieu de Sorbonne Université. Trois conférences invitées sont programmées lors de colloque :

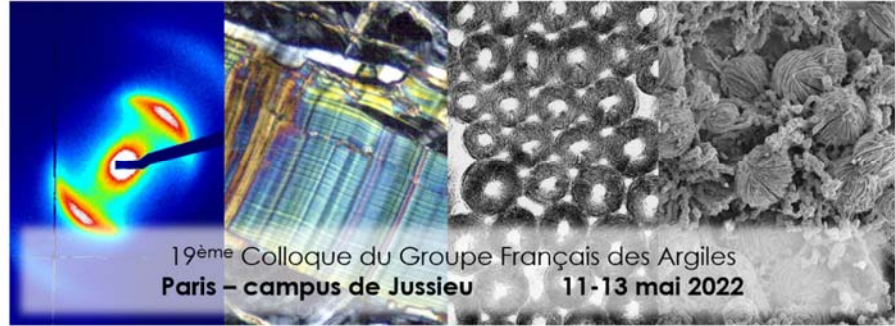
- **Brigitte Zanda** (IMPMC & MNHN, Paris) : Formation et évolution du système solaire : ce que nous apprennent les météorites
- **Alejandro Fernandez-Martinez** (ISerre, Grenoble) : A nanoscale view on the crystallization pathways, the structure and the hydration properties of calcium silicate hydrates
- **Jean-Michel Pereira** (Laboratoire Navier, Marne-la-Vallée) : Géomécanique des argiles : couplages multiphysiques et microstructure

Ces interventions sont complétées par un certain nombre de communications orales et des présentations par affiche couvrant un large spectre des domaines d'activités autour des argiles au sens large. Une attention particulière a été portée aux jeunes chercheuses et chercheurs pour la présentation de leurs travaux de recherche. Vous trouverez ci-après l'ensemble des résumés de la conférence.

Le comité local d'organisation

# Programme

Mercredi 11 mai	Jeudi 12 mai	Vendredi 13 mai
	09:00 - 10:00	09:00 - 10:00
	Conférence invitée <b>A. Fernandez-Martinez</b>	Conférence invitée <b>J.-M. Pereira</b>
	10:00 - 10:20	10:00 - 10:20
	<i>Pause café (20 min)</i>	<i>Pause café (20 min)</i>
	10:20 - 10:40	10:20 - 10:40
	M. Reymond	D. Gargouri
	10:40 - 11:00	10:40 - 11:00
	S. Vydellingum	A. Thill
	11:00 - 11:20	11:00 - 11:20
	S. Le Caër	W. N'cho
	11:20 - 12:30	11:20 - 11:40
	Séssion poster	G. Lecomte-Nana
		Remise de prix & clôture du colloque
	12:30	
	Pause déjeuner	
14:00 - 14:20	14:00 - 14:20	
Ouverture du colloque	Table ronde "jeunes" pour les activités du GFA	
14:20 - 15:20	14:20 - 14:40	
Conférence invitée <b>B. Zanda</b>	14:40 - 15:00	
15:20 - 15:40	15:00 - 15:20	
F. Parrotin	L. Guerin	
15:40 - 16:00	15:20 - 15:40	
J. N. Nouping Fekoua	A.-N. Rollet	
16:00 - 16:30	15:40 - 16:00	
<i>Pause café (30 min)</i>	A. Jourdain	
16:30 - 16:50	16:00 - 16:30	
D. Masson	<i>Pause café (30 min)</i>	
16:50 - 17:10	16:30 - 16:50	
L. Dzene	M. Bouebdellah	
17:10 - 18:30	16:50 - 17:10	
CA GFA	A. Abi Khalil	
	17:10 - 17:30	
	D. Cornu	
	17:30 - 18:30	
	AG GFA	
	A partir de 19:00	
	Buffet de gala	



**Mercredi 11 mai 2022**

**CONFERENCE INVITEE - Formation et évolution du système solaire :  
ce que nous apprennent les météorites**

B. Zanda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Muséum national d'Histoire naturelle, Sorbonne Université, CNRS – UMR 7590, 61 rue Buffon, 75005, Paris*

<sup>2</sup>*Institut de Mécanique Céleste et de Calcul des Éphémérides, Observatoire de Paris, CNRS – UMR 8028, 77 avenue Denfert-Rochereau, 75014, Paris, France*

Courriel : [brigitte.zanda@mnhn.fr](mailto:brigitte.zanda@mnhn.fr)

Ce n'est qu'à l'aube du XIX<sup>e</sup> siècle que les météorites deviennent des objets de science. Il faudra encore attendre plus d'un siècle pour qu'elles commencent à révéler leurs secrets, lesquels sont loin d'être tous élucidés. En effet, ces fragments de corps planétaires du Système solaire nous renseignent sur la nature physico-chimique des corps dont elles proviennent, sur leur géologie de surface et même sur leur évolution interne, éléments que nous tentons de reconstituer à partir d'informations parcellaires. Mais les météorites sont avant tout des sondes du temps : la grande majorité provient de corps qui n'ont que très peu évolué depuis leur genèse il y a près de 4,57 milliards d'années. En les étudiant, il est donc possible de tenter de reconstituer les différentes étapes qui ont procédé à la formation du Soleil et de son cortège planétaire, en s'appuyant aussi sur des observations astronomiques et de la modélisation. Nous ne disposons cependant que d'un faible nombre d'échantillons au regard de la variété des corps planétaires connus, et leur origine n'est généralement pas parfaitement établie – d'où l'intérêt évident des missions spatiales de retours d'échantillons. De plus, si l'évolution des petits corps du Système solaire a été de relativement courte durée, elle n'en a pas moins pu être significative, chocs répétés, métamorphisme thermique et altération aqueuse, voire même fusion partielle pour certains, ont provoqué des transformations minérales qui oblitèrent les caractéristiques initiales de ces corps, surtout lorsque leurs effets sont cumulés.

De par leur variété et leur abondance, les météorites restent néanmoins les meilleurs témoins de la formation du Système solaire qui nous soient accessibles. C'est notamment en datant certains de leurs composants formés à haute température (les inclusions réfractaires) que l'on a pu déterminer l'âge de ce dernier. Parmi les autres composants de haute température se trouvent également les « chondres », structures sphériques caractéristiques des météorites primitives (les chondrites) et qui peuvent constituer jusqu'à 90% de la masse de celles-ci. Les chondres ont des âges voisins de ceux des inclusions réfractaires et témoignent de processus de haute température qui se sont produits dans le disque protoplanétaire, mais il n'existe pas de consensus à l'heure actuelle concernant les mécanismes physiques à l'origine de ces processus. On ignore notamment si les chondres sont des produits dérivés de la formation des premiers corps planétaires (formés par exemple lors de collisions) ou si, au contraire, c'est leur fusion et leur accumulation qui a permis de déclencher l'accrétion de ces corps. La réponse qui sera apportée à cette question sera déterminante pour notre vision des premières étapes de la formation du Système solaire, mais cette réponse reste évasive jusqu'à présent – et les observations astronomiques de systèmes planétaires en formation ne sont pas encore assez résolues pour permettre de la déterminer. Chondres et inclusions réfractaires sont sertis dans un matériau à grain fin, la matrice, que l'on peut, en première approximation, considérer comme dérivée de la poussière fine qui se trouvait dans le disque protoplanétaire. Riche en composés volatils, cette matrice fine contient des composés organiques synthétisés dans le disque et/ou hérités du matériel interstellaire à l'origine de ce disque. Elle recèle aussi des grains micrométriques d'origine présolaire : leurs compositions isotopiques directement issues de la nucléosynthèse stellaire démontrent qu'ils se sont condensés au voisinage d'étoiles disparues, avant d'être éjectés dans le milieu interstellaire. L'étude de la formation de ces divers constituants des chondrites et la détermination des processus à l'origine de roches similaires mais de compositions minéralogiques, chimiques et isotopiques variées est une source d'information inestimable sur la genèse du Soleil et de son cortège planétaire, mais elle ne se laisse pas déchiffrer sans résistance !

## Relationship between cation exchange capacities and petrography of analcime rich rocks considered for solute confinement

F. Parrotin<sup>1</sup>, S. Billon<sup>1</sup>, B. Dazas<sup>1</sup>, S. Savoye<sup>2</sup>, M. Descostes<sup>3</sup> & E. Tertre<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 / Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude du Comportement des Radionucléides, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France

Courriel : [flora.parrotin@univ-poitiers.fr](mailto:flora.parrotin@univ-poitiers.fr)

The Abinky sedimentary formation is a formation very rich in analcimes (> 75 wt%), where the rock is called analcimolite [1]. The origin of analcimolite is still unclear (or remains to be established), but the most likely assumption considers the diagenetic evolution of volcanic ash. The Abinky is the layer underlying the Tchirézine-2 formation, which hosts the Imouraren uranium deposit (Niger). The rocks of Tchirézine 2 are mainly sandstones which can also contain significant amount of analcime (>10 wt%), and some analcimolitic facies that present higher analcime proportion (range 10-50 wt%). Analcimes in these rocks occur under different forms/habits: spherules, euhedral crystals and cement.

A potential project is under consideration by Orano to recover U from the Imouraren deposit by using a method based on an acidic and oxidized leaching (In Situ Recovery) [2] of the sandstone aquifer. Then, assess the confinement properties of analcimolite is crucial to understand and predict the mobility of water and solutes in these different geological formations.

Analcime belongs to the hydrated tectosilicate family of the zeolites, which are mesoporous minerals. Zeolites present isomorphic substitutions of silicon by aluminum, inducing a deficit of positive charge compensated by cations and leading then to cation exchange properties. The reactivity of some natural (clinoptilolite, chabazite...) and synthetic zeolites has been studied for a wide range of applications (water treatment, catalysis, gas separation). However, studies relative to the reactivity of analcime, a zeolite naturally charged with sodium (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) are scarce. Thus, in order to bring some information about the confining properties of rocks rich in analcime, the objective of this study is to understand the link between the Cation Exchange Capacities (CEC) of these rocks with their (i) mineralogy and (ii) the organization and crystalline chemistry of the analcime present inside.

Fourteen samples of analcimolites from both Abinky and Tchirézine 2 were collected from four different boreholes at depths between 134 and 166 meters and presenting analcime content between 10-95 wt%. CEC as well as mineralogy were obtained for rocks grounded in suspension by using a microsinning-mill equipment, and then calcium saturated (dialysis was performed to remove soluble salts). CEC were obtained at neutral pH and are measured by perform NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-for-Ca(II) exchange, with aqueous calcium measured by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). Mineralogy quantification was obtained by X-ray diffractometry on disorientated powders containing standard mineral and by using a Rietvelt method (BGMN with Profex interface; [3]). Finally, petrography included chemical micro-analyses were performed on thin sections by using scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectrometry (EDS).

First results show that two populations of analcimolite, with positive correlations between CEC and content of analcime, can be discriminated. This presentation will try to propose a scenario to explain the occurrence of these two populations. One possible interpretation could be a variation in the crystal-chemistry of analcime crystals due to the geological story of the formations.

[1] Billon S. & Patrier-Mas P. (2019). Diagenetic and hydrothermal history of the hosting formation of the imouraren uranium deposit (Tchirezrine 2 formation – Tim Mersoï basin, Niger). *Journal of African Earth Sciences* 160, 103637.

[2] Sereckin M., Zabolotsky A. & Jeffress G. (2016). In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics. *Ore Geol. Rev.* 79, 500–514.

[3] Doebelin N. & Kleeberg R. (2015). Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* 48, 1573–1580.

## Mousses géopolymères à base de latérite dans les conditions drastiques

J.N. Nouping Fekoua<sup>1,2,3</sup>, A. Gharzouni<sup>1</sup>, B. Nait-Ali<sup>1</sup>, L. Ouamara<sup>1</sup>, E. Kamseu<sup>3</sup> & S. Rossignol<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges, IRCER-UMR 7315 CNRS, 14 rue Atlantis, 87068, Limoges Cedex, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé1, Faculté des Sciences, 812, Yaoundé, Cameroun*

<sup>3</sup>*Laboratoire des Matériaux, Mission de Promotion des Matériaux Locaux, MINRESI-MIPROMALO, 2396, Yaoundé, Cameroun*

Courriel : [joelle-nadia.nouping-fekoua@unilim.fr](mailto:joelle-nadia.nouping-fekoua@unilim.fr) / [noupiming@yahoo.fr](mailto:noupiming@yahoo.fr)

La valorisation des matériaux locaux dans la construction de logements et de bâtiments publics dans les pays en émergence est une nécessité dans une perspective de développement durable. Au Cameroun, la latérite est une ressource locale abondante et facilement accessible qui peut être utilisée pour le développement de matériaux légers ayant des propriétés remarquables mais qui jusqu'ici ont été réalisés à partir du métakaolin. Par ailleurs, le métakaolin étant difficilement accessible sur le territoire Camerounais, il serait intéressant de mettre sur pied un modèle. L'objectif de cette étude est relatif à la faisabilité et à la caractérisation des mousses géopolymères à base de latérite ou d'un mélange modèle (métakaolin-hématite) en fonction de différentes conditions comme la tenue au feu et les cycles gel - dégel afin de suivre la stabilité des échantillons synthétisés.

Les mousses de types géopolymères ont été synthétisées à partir d'une source aluminosilicatée (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite), d'une solution de silicate alcaline, d'un tensioactif et de la poudre d'aluminium métallique à température ambiante puis placées à l'étuve à 75°C pendant 24h. Les données structurales (diffraction des rayons X et spectroscopie IRTF) ainsi que la détermination des données relatives à la conductivité thermique et à la résistances mécaniques des mousses ont été évaluées. Les résultats montrent que la latérite et le mélange métakaolin-hématite permettent l'élaboration des matériaux géopolymères de type mousses, qui sont caractérisés par leurs faibles conductivités thermiques (90 mW/m) et qui peuvent être utilisés comme matériaux isolants. Le traitement en cycle gel-dégel n'affecte pas les propriétés thermiques et mécaniques. Le traitement en température (1175 °C) améliore la résistance mécanique passant de 0.3 à 1 MPa tout en préservant la conductivité thermique.

### *Remerciements :*

Cette étude a été financée par l'Agence Universitaire de la Francophonie (subvention N° 0950740/DRACGL2018).

## Altération de smectites ferrifères de synthèse : effets de la cristallogénie sur les cinétiques de dissolution et mécanismes associés

D. Masson<sup>1</sup>, V. Robin<sup>1</sup>, E. Joussein<sup>1</sup> & F. Baron<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E2Lim UR 24133, Université de Limoges, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

<sup>2</sup>IC2MP UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, rue M. Brunet, 86022 Poitiers Cedex, France

Courriel : delphine.masson@unilim.fr

Les smectites di-octaédriques de haute charge et riches en fer sont omniprésentes dans la fraction fine des environnements de surface (sols et sédiments) [1]. De par leur grande capacité d'échange cationique et leur grande surface spécifique, elles sont au centre des réactions biogéochimiques prenant place dans ces environnements (e.g. mobilité des éléments métalliques, biodisponibilité des nutriments). Si plusieurs études de l'altération des smectites à des valeurs de pH de sols acides ou de sols rhizosphériques (pH de 3 à 6) ont mis en évidence un effet de la cristallogénie sur les taux de dissolution [2,3], le rôle exact de la quantité, la localisation et/ou la nature des substitutions hétérovalentes a été peu discuté. Les smectites naturelles étant très complexes, le travail sur des smectites de synthèse a permis de contrôler au mieux leurs propriétés physico-chimiques (e.g. cristallogénie, taille) [4] afin d'étudier plus finement l'effet de leur cristallogénie sur leur réactivité. Ainsi, les cinétiques de dissolution de trois smectites synthétiques riches en fer et ayant des cristallogénies simples ((Si<sub>7.4</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.6</sub>)(Fe<sup>3+</sup><sub>3.4</sub>Mg<sub>0.6</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>Na<sub>1.2</sub>; (Si<sub>6.86</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>1.14</sub>)(Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>Na<sub>1.14</sub>; (Si<sub>7.34</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.66</sub>)(Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>Na<sub>0.66</sub>) ont été mesurées à 25°C en réacteur ouvert sur une gamme de valeurs de pH allant de 1.9 à 5.5 avec une solution d'HNO<sub>3</sub>. Les concentrations en Si, Fe et Mg ont été suivies au cours du temps dans les solutions en sortie de réacteur. Le solide en fin d'expérimentation a été analysé par spectrométrie IR, DRX et MET. Selon les conditions, des phénomènes d'adsorption du fer libéré lors de la dissolution sont mis en évidence, ainsi que la formation de phases néoformées riches en fer. Les vitesses de dissolution ( $v$  en mol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) basées sur les concentrations en Si ne montrent aucun effet majeur de la cristallogénie mais diminuent avec l'augmentation du pH. Pour la smectite ayant la plus basse charge, la relation entre les vitesses de dissolution et la distance à l'équilibre suit une tendance attendue qui peut être modélisée. Cependant pour les smectites à plus forte charge, il a été observé une modification de la cristallogénie du solide résiduel, avec une perte préférentielle du fer tétraédrique. De ce fait, la relation ( $v=f(\Delta G)$ ) obtenue est plus complexe et impossible à modéliser de la même façon. Ces résultats montrent que ces phases très réactives sont fortement instables dans les conditions testées et évoluent d'un point de vue cristallogénie en quelques jours pour s'accommoder aux conditions environnementales. Ces minéraux de faible taille (<50 nm) s'altèrent plus rapidement que de nombreux minéraux smectitiques de référence souvent issus de bentonite. Le contrôle possible de leur taille et de leur cristallogénie en fait alors un modèle intéressant et nécessaire. Néanmoins afin d'améliorer la compréhension des mécanismes se déroulant aux interfaces solide/solution dans les sols, une étude est en cours sur des smectites de synthèse ayant une cristallogénie se rapprochant des phases smectitiques de sols (présence d'Al tétraédrique).

### Remerciements :

Etude financée par la Région Nouvelle Aquitaine (projet MobiMet) et le programme EC2CO (projet ALMA)

### Références :

- [1] Robert et al. Crystallochemistry, Properties and Organization of Soil Clays Derived from Major Sedimentary Rocks in France. *Clay Miner.* **1991**, 26 (3), 409–420.
- [2] Parrello et al. Siderophore-Mediated Iron Dissolution from Nontronites Is Controlled by Mineral Crystallochemistry. *Front. Microbiol.* **2016**, 7.
- [3] Gainey et al. Nontronite dissolution rates and implications for Mars. *GCA.* **2014**, 126, 192–211.
- [4] Baron et al. Influence of Aqueous Si and Fe Speciation on Tetrahedral Fe(III) Substitutions in Nontronites: A Clay Synthesis Approach. *Clays Clay Miner.* **2016**, 64 (3), 230–244.



## Synthèse de minéraux argileux riches en fer dans le système FeO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

L. Dzene<sup>1</sup>, P. Dutournié<sup>1</sup>, A. Doggaz<sup>1</sup>, J.M. Le Meins<sup>1</sup>, J. Brendlé<sup>1</sup>, C. Martin<sup>2</sup> & N. Michau<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Science de Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, Cedex, France*

<sup>2</sup>*Andra, R&D division, Materials & Waste packages Department, 1 : 7 rue Jean Monnet, F-92298 Châtenay-Malabry, Cedex, France*

Courriel : [liva.dzene@uha.fr](mailto:liva.dzene@uha.fr)

Les minéraux argileux riches en fer de type 1:1 (serpentes) sont présents dans différents environnements géologiques tels que les fonds marins ou peuvent se former à l'interface entre les matériaux riches en fer et les déchets vitrifiés dans les formations géologiques profondes d'implantation des centres de stockage de déchets radioactifs [1]. Des minéraux argileux synthétisés riches en fer sont utilisés comme modèles aux minéraux formés naturellement afin d'étudier les propriétés thermodynamiques nécessaires à la modélisation du comportement à long terme de ces formations. Il a été rapporté précédemment que la synthèse hydrothermale est la méthode la plus utilisée et que le pH est le paramètre clé régissant la nature des produits synthétisés [2]. Par conséquent, cette étude vise à trouver des conditions de pH optimales favorisant la formation de minéraux argileux de type 1:1.

Les expériences ont été réalisées en faisant varier le pH initial de 8.50 à 11.50 avec un rapport molaire (Fe/Si)<sub>ini</sub> = 1.50. La température et la durée du traitement hydrothermal ont été fixées respectivement à 160 °C et 2 jours. Le pH et le potentiel redox ont été mesurés à chaque étape de la préparation du précurseur et après synthèse. Les produits ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X.

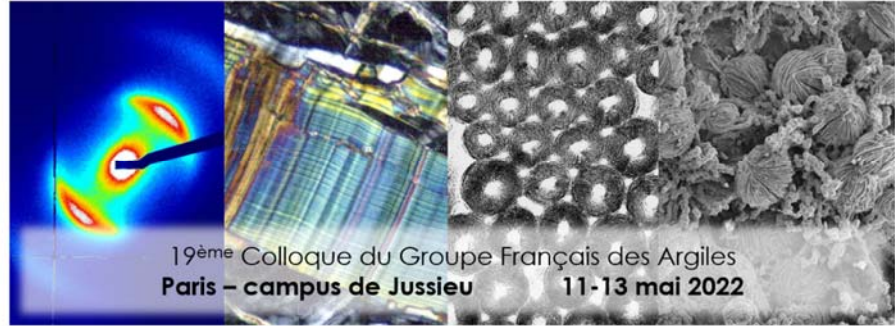
Les résultats ont montré 3 zones de prédominance distinctes qui se différençaient par l'évolution du pH et du Eh après le traitement hydrothermal. La première zone à pH<sub>ini</sub> > 11.00 a favorisé la formation de minéraux argileux de type 2:1 et 1:1. La deuxième zone de pH<sub>ini</sub> d'environ 10.00 correspondait à la formation de minéraux argileux de type 1:1. Dans la troisième zone, où pH<sub>ini</sub> < 9.60, une majorité d'oxydes de fer a été obtenue. Afin de mieux comprendre le processus sélectif de formation de ces matériaux, des investigations supplémentaires ont été menées telles que l'étude de l'étape de vieillissement des précurseurs et des concentrations des espèces dissoutes de silice.

### Remerciements :

Cette étude a été menée dans un cadre du projet collaboratif entre le CNRS et l'ANDRA.

### Références :

- [1] Dzene L., Brendlé J., Limousy L., Dutournié P., Martin C. & Michau N. (2018) Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, **166**, 276-287.
- [2] Boumaïza H., Dutournié P., Le Meins J.M., Limousy L., Brendlé J., Martin C., Michau N. & Dzene L. (2020) Iron-rich clay mineral synthesis using design of experiments approach. *Applied Clay Science*, **199**, 105876.



**Jeudi 12 mai 2022**

## CONFERENCE INVITEE - A nanoscale view on the crystallization pathways, the structure and the hydration properties of calcium silicate hydrates

Lina Atar Bouzouaid, Rogier Besselink, Alexander E. S. Van Driessche, C. Labbez, B. Lothenbach, S. Bureau, N. Findling, V. Magnin, M. La Bella, C. Giacobbe, A. Fernandez-Martinez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTERre, Grenoble, France

Courriel : [Alex.Fernandez-Martinez@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:Alex.Fernandez-Martinez@univ-grenoble-alpes.fr)

Calcium silicate hydrates (C-S-H) are the main binding phase of Portland cement. In spite of more than one century of intensive use, mechanistic details about the nucleation and growth of these hydrates remain elusive. Indeed, the study of nucleation from solution is a difficult experimental task given the nanoscopic sizes of the first nuclei and their short lifetimes. The classical view of the nucleation process is that depicted by the classical nucleation theory, by which the first nuclei formed already have the atomic structure of the final crystals. It has been only in recent years that deviations from this theory have been reported for many mineral phases, which has resulted in what is known as ‘non-classical’ nucleation pathways in which nanoparticulated or amorphous intermediates are important players during the nucleation process. A study of non-classical nucleation pathways of C-S-H will be reported during the first part of this presentation. [1]

In the second part, recent advances in our understanding of the structure of C-S-H and of adsorbed water films will be presented. C-S-H is a disordered, nanocrystalline phase which exhibits variable stoichiometry. This has prevented accurate crystallographic descriptions of its structure, which has also resulted in animated debates in the literature. Recent work seems to converge towards a picture where a defective-tobermorite model could serve to explain most of the structural and mechanical properties of this nanoscopic phase.

### *Remerciements :*

This work has been funded by NANOCEM and by ANR ‘NUANCE’ (ANR-17-CE08-0057). We thank the ESRF, APS, SOLEIL and ALBA for beamtime allocations.

### *Références :*

- [1] Nina Krautwurst, Luc Nicoleau, Michael Dietzsch, Ingo Lieberwirth, Christophe Labbez, Alejandro Fernandez-Martinez, Alexander van Driessche, Bastian Barton, Sebastian Leukel and Wolfgang Tremel. (2018) Two-Step Nucleation Process of Calcium Silicate Hydrate, the Nano-Brick of Cement. *Chemistry of Materials*, **30** (9), pp 2895–2904.

## Assessment of <sup>226</sup>Ra colloidal transport in mining context

M. Reymond<sup>1</sup>, M. Descostes<sup>2,3</sup>, M. Muguet<sup>2</sup>, C. Besançon<sup>2</sup>, M. Leermakers<sup>4</sup>, C. Beaucaire<sup>5</sup>, S. Billon<sup>1</sup>, P. Patrier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire IC2MP, Université de Poitiers UMR 7285, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106  
86073, Poitiers cedex 9, France

<sup>2</sup>Orano Environmental R&D Dpt, 125 avenue de Paris, 92320, Châtillon, France

<sup>3</sup>Centre de Géosciences, MINES ParisTech, PSL University, 35 rue St Honoré, 77300  
Fontainebleau, France

<sup>4</sup>Analytical, Environmental & Geo-Chemistry (AMGC), Vrije Universiteit Brussels (VUB),  
Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium

<sup>5</sup>Consultant, 21540 Chevannay, France

Courriel : marine.reymond@univ-poitiers.fr

<sup>226</sup>Ra is one of the radionuclides resulting from the disintegration of <sup>238</sup>U. Due to its half-life (1600 y) and its high specific activity (3.7 x 10<sup>10</sup> Bq/g), <sup>226</sup>Ra is found at the ultra-trace level in the natural environment (usually below 1 Bq/L, *i.e.* 10<sup>-13</sup> mol/L). Because of its decay in <sup>222</sup>Rn, a radioactive gas with a shorter half-life (3.8 days) which is difficult to control and dangerous for humans when inhaled [1], <sup>226</sup>Ra is subject to a dedicated monitoring in surface waters especially in the context of uranium mining.

In natural waters, radionuclides occur in dissolved, colloidal or particular forms. Due to the size of colloids, generally ranging between 1 nm and 1 µm and their high specific surface areas [2], the colloidal fraction could be involved in the transport of trace elements, including radionuclides in the environment.

The colloidal fraction is not always easy to determine and few existing studies focus on <sup>226</sup>Ra. In the present study, a complete multi-disciplinary approach is proposed to assess the colloidal transport of <sup>226</sup>Ra. It includes water sampling by conventional filtration (0.2µm) and the innovative Diffusive Gradient in Thin Films technique [3] to measure the dissolved fraction (<10nm), from which the colloidal fraction could be estimated. Suspended matter in these waters were also sampled and characterized mineralogically by X-Ray Diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. All of these data, which were acquired on a rehabilitated former uranium mine, allowed to build a geochemical model using the geochemical calculation code PhreeqC to describe, as accurately as possible, the colloidal transport of <sup>226</sup>Ra.

Colloidal transport of <sup>226</sup>Ra was found, for some of the sampling points, to account for up to 95% of the total <sup>226</sup>Ra measured in water. Mineralogical characterization and associated geochemical modelling highlight the role of barite, a barium sulfate mineral well known to trap <sup>226</sup>Ra into its structure [4], [5]. Barite was shown to be responsible for the colloidal <sup>226</sup>Ra fraction despite the presence of kaolinite and ferrihydrite, which are also known to retain <sup>226</sup>Ra by sorption.

### References :

- [1] IRSN, Fiche de radioprotection: nucléides-radium, 2014.
- [2] Missana T. & al. (2004). Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science*, 26, 137-150.
- [3] Leermakers M. & al. (2016). DGT as a useful monitoring tool for radionuclides and trace metals in environments impacted by uranium mining: Case study of the Sagnes wetland in France. *Chemosphere*, 155, 142-151.
- [4] Doerner H.A. & Hoskins WM. M. (1925). Co-precipitation of radium and barium sulfates. *Journal of the American Chemical Society*, 47, 662-675.
- [5] Brandt F. & al. (2015). Replacement of barite by a (Ba,Ra)SO<sub>4</sub> solid solution at close-to-equilibrium conditions: A combined experimental and theoretical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 155, 1-15

## Milieux poreux multi-structurés formés par mélange de feuillets d'argiles et nanosphères

S. Vydelingum<sup>1</sup>, P. Levitz<sup>1</sup>, L. Michot<sup>1</sup>, N. Malikova<sup>1</sup> & P. Rabu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

<sup>2</sup>Laboratoire IPCMS, Université de Strasbourg, 23 Rue du Lœss Bâtiment 69, 67200, Strasbourg, France

Courriel : [sivagen.vydelingum@sorbonne-universite.fr](mailto:sivagen.vydelingum@sorbonne-universite.fr)

La compréhension du transport moléculaire/colloïdal et l'organisation de structure multi-échelles sont fondamentales dans l'étude des sols naturels. Les argiles et les silices sont deux composants essentiels des sols naturels [1]. Nous avons donc choisi de travailler sur un système modèle formé de feuillets d'argiles (200-330 nm en extension latérale) et de nanosphères de silice (30-300 nm de diamètre), pour développer une méthodologie et des outils de caractérisation de structure multi-échelles qui pourraient constituer une première étape dans l'étude des sols.

Des films autoportés sont produits par évaporation passive à partir de suspensions aqueuses de feuillets/sphères. Si les propriétés en suspensions de ces mélanges ont été caractérisées dans la littérature [2][3], seules quelques expériences traitent de dépôts autoportés d'argiles [4]. En variant la taille des feuillets et/ou sphères, le ratio en nombre de feuillets/sphères et la charge de surface des sphères, différents agencements relatifs entre les nanoparticules peuvent être envisagés: démixtion entre feuillets et sphères, inclusion de petites sphères entre feuillets d'argiles et recouvrement de grosses sphères par des feuillets de petite taille.

L'étude multi échelle que nous avons effectuée sur ces systèmes se fonde sur la combinaison de techniques d'imageries: TXM (Tomography X-ray Microscopy) et TEM (Transmission Electron Microscopy) et d'une technique de diffusion, le SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Dans l'espace direct, le TXM sonde une échelle spatiale allant de la dizaine de nanomètres à 20-40 micromètres alors que le TEM explore la gamme s'étendant de l'angström à la centaine de nanomètres. Dans l'espace réciproque, le SAXS procure des informations du nanomètre au micromètre [5].

Par SAXS, nous avons pu (i) caractériser les interactions croisées feuillets-sphères au sein des films, (ii) analyser le pic d001 d'empilement des feuillets d'argiles et (iii) quantifier l'orientation des feuillets d'argiles au sein des films en calculant le paramètre d'ordre nématique  $S$  (Figure 1). Par ailleurs, une confrontation des données obtenues dans les espaces réciproque et direct a pu être faite en calculant par transformée de Fourier des courbes de diffusion à partir des images de TXM et TEM. Des essais mécaniques en traction ont aussi été effectués afin de tenter de faire un lien entre orientation des feuillets à l'échelle microscopique et résistance des films mécanique à l'échelle macroscopique.

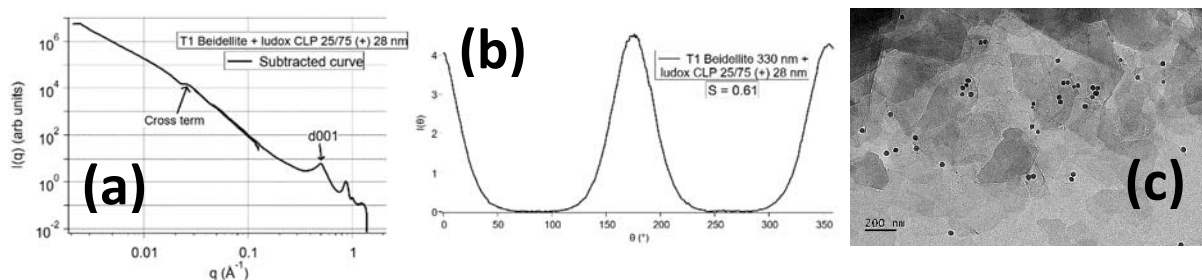


Figure 1. (a) SAXS terme croisé feuillets-sphères et d001, (b) SAXS profil azimutal : orientation des feuillets, (c) image TEM de projection 0°.

### Références :

- [1] F. Attou and al, 1998. *European Journal of Soil Science*.
- [2] Bailey, L ; Lekkerkerker, HN N. W. ; Maitland. *Soft Matter* 2015.
- [3] Doshi and al, Structure of Colloidal Sphere-Plate Mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* 2011.
- [4] Carrier and al, Effect of Water on Elastic and Creep Properties of Self-Standing Clay Films. *Langmuir* 2016.
- [5] Michot and al, Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study, *Langmuir* 2013.

## Radiolyse de l'eau confinée dans des nanotubes d'aluminosilicate : mise en évidence des effets de séparation de charges

M.-C. Pignié<sup>1</sup>, V. Shcherbakov<sup>2</sup>, Th. Charpentier<sup>1</sup>, C. Carteret<sup>3</sup>, S. Denisov<sup>2</sup>, M. Mostafavi<sup>2</sup>,  
A. Thill<sup>1</sup> & S. Le Caër<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup> Institut de Chimie Physique, CNRS–Université Paris Saclay, Bâtiment 349, 91405 Orsay, France

<sup>3</sup> Université de Lorraine, CNRS, LCPME, 54000 Nancy, France

Courriel : [sophie.le-caer@cea.fr](mailto:sophie.le-caer@cea.fr)

Les nanotubes d'imogolite sont des co-photocatalyseurs potentiellement prometteurs [1]. En effet, ces argiles sont décrites comme présentant une polarisation de paroi leur permettant de séparer les porteurs de charges photo-générés. Afin d'étudier ces phénomènes expérimentalement et en détails, nous avons utilisé la radiolyse (i.e. l'interaction entre les rayonnements ionisants et la matière), qui est un outil pour générer des charges (électrons et trous) et étudier leur devenir.

Cette étude a été menée en fonction de la teneur en eau de ces nanotubes inorganiques. Deux types de nanotubes d'aluminosilicate ont été étudiés : l'un est hydrophile sur ses surfaces externe et interne (IMO-OH), alors que l'autre présente une cavité interne hydrophobe due aux liaisons Si-CH<sub>3</sub> (IMO-CH<sub>3</sub>), la surface externe restant hydrophile. Des expériences de radiolyse pulsée picoseconde ont démontré que les électrons sont efficacement transférés à l'extérieur des nanotubes. Des mesures de production de gaz ont mis en évidence que, pour les échantillons d'imogolite contenant très peu de molécules d'eau sur les surfaces externes (environ 1% de la masse totale), des électrons quasi-libres sont formés. Ils s'attachent à une molécule d'eau, générant un anion radicalaire de l'eau, qui conduit *in fine* à la formation de dihydrogène. Lorsque davantage de molécules d'eau externes sont présentes, des électrons solvatés, précurseurs du dihydrogène, se forment.

En revanche, les trous se déplacent vers la surface interne des tubes. Ils conduisent principalement à la formation de dihydrogène et de méthane dans IMO-CH<sub>3</sub> irradié.

L'attachement de l'électron quasi-libre à l'eau est un processus très efficace qui rend compte de la production élevée de dihydrogène pour de faibles valeurs d'humidité relative. Lorsque la teneur en eau augmente, la solvation des électrons est prépondérante par rapport à l'attachement aux molécules d'eau. La solvation des électrons conduit donc à la production de dihydrogène, quoique dans une moindre mesure que lorsque les précurseurs sont les électrons quasi-libres.

Nos expériences démontrent donc la séparation de charge spontanée induite par la courbure dans ces nanotubes inorganiques [2], ce qui en fait des co-photocatalyseurs potentiels très intéressants.

### Références :

[1] Poli E., Elliott J.D., Ratcliff L.E., Andrinopoulos L., Dziedzic J., Hine N.D.M., Mostofi A.A., Skylaris C.-K., Haynes P.D. & Teobaldi G. (2016) The potential of imogolite nanotubes as (co-)photocatalysts: a linear-scaling density functional theory study. *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 074003.

[2] Pignié M.-C., Shcherbakov V., Charpentier T., Moskura M., Carteret C., Denisov S., Mostafavi M., Thill A. & Le Caër S. (2021), Confined water radiolysis in aluminosilicate nanotubes: the importance of charge separation effects. *Nanoscale*, **13**, 3092-3105.

## **Wettability of clay surfaces and its implication on the status of water in unsaturated porous media**

L. Guerin<sup>1</sup>, L. Michot<sup>1</sup>, E. Ferrage<sup>2</sup>, F. Claret<sup>3</sup> & V. Marry<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire PHENIX, Sorbonne-Université, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

<sup>2</sup>Laboratoire IC2PM, Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86000 Poitiers, France

<sup>3</sup>BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, Orléans, 45060, France

While clays have been extensively studied under saturated conditions, studies in unsaturated media remain rare. However, in the context of radioactive waste storage in deep geological formation, partially saturated transient conditions appear during the operation phase of the storage areas for high-level radioactive waste and after the closure phase by thermal effect and by the release of H<sub>2</sub> gas by radiolysis. In order to provide a multiscale vision of the mechanisms of water and solutes diffusion, from the scale of the clay layer to that of the stacking of clay particles under various conditions of partial water saturation, understanding the physical and chemical processes at the origin of the liquid / gas surface tension and the contact angle at the solid / liquid / gas interface within unsaturated nanoporous clayed materials is necessary. It is especially important to better understand the role of the crystallochemistry of clay minerals and the nature of the charge-compensating cations on the surface's wettability.

Molecular simulations have the advantage of offering a detailed view of the physicochemistry of these systems at the atomic level, but they rely on the reliability of the force field used to describe interatomic interactions. In this study we perform angle experiments in solid/water/air and solid/oil/water interfaces on cleaved clays surfaces with different crystallographic structures and counter-ions [1-2]. Clays were chosen according to the location of their negative charge (tetrahedral layer or octahedral layer), their hydroxyde or fluorine content, and according to whether or not single-crystal exist. Experimental contact angles are compared to those obtained by molecular dynamic simulations of a water drop on clay surfaces, with the commonly used forcefield ClayFF and the polarisable forcefield PIM (Polarizable Ion Model) currently being developed in the PHENIX laboratory [3].

### *Références :*

[1] Rotenberg et al (2011), *JACS* 133, 20521-20527.

[2] Ballah, Chamerois, Durand-Vidal, Malikova, Levitz and Michot (2016), *Colloids and Surfaces A* 511, 255-263.

[3] Tesson, Louisfremea, Salanne, Boutin, Ferrage, Rotenberg and Marry (2018), *J. Phys. Chem. C* 122, 2490-24704.

## Apport de la relaxométrie RMN pour l'étude de la dynamique de l'eau dans des dispersions de phyllosilicate : cas de la céladonite et de la glauconite

A. Fanost<sup>1,2</sup>, M. Jaber<sup>2</sup>, L. de Viguerie<sup>2</sup>, J.-P. Korb<sup>1</sup>, P. E. Levitz<sup>1</sup>, L. J. Michot<sup>1</sup>, G. Mériquet<sup>1</sup> & A.-L. Rollet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, laboratoire PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, PHENIX, F-75005 Paris, France

<sup>2</sup> Sorbonne Université, CNRS, laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, F-75005 Paris, France

Courriel : [anne-laure.rollet@sorbonne-universite.fr](mailto:anne-laure.rollet@sorbonne-universite.fr)

La dynamique de l'eau dans des dispersions de terres à forte contenance en phyllosilicate a été étudiée en utilisant la relaxométrie RMN à champ variable. Cette dernière permet de regarder ces processus sur 5 à 6 ordres de grandeurs temporelles, ce qui est particulièrement pertinent sur des mélanges complexes [1]. Les modélisations théoriques effectuées jusqu'à présent pour analyser les données de relaxométrie RMN ont été dédiées au phyllosilicate synthétique exempt d'atomes paramagnétiques. Cependant, les phyllosilicates naturels contiennent de telles espèces en quantité faible à très élevée, comme dans le cas de la céladonite et de la glauconite qui sont les minéraux principaux de nos terres. En conséquence, les modèles disponibles dans la littérature ne sont pas adaptés aux produits naturels. Dans cette étude, nous avons mis en œuvre un nouveau modèle analytique permettant d'analyser les profils de relaxométrie RMN pour ces systèmes complexes et d'extraire des temps dynamiques caractéristiques (temps de diffusion et de résidence). De plus, notre approche permet désormais de différencier la contribution des surfaces basales et latérales des phyllosilicates (figure 1). Les surfaces explorées par l'eau ont ainsi été déduites sans connaissance préalable détaillée de la relaxivité de surface. Elles se sont avérées conformes à la texture macroscopique du mélange (pâteux / liquide) [2]. Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour les dispersions d'argile, car elle pourrait permettre de comprendre pourquoi deux phyllosilicates similaires, ici la céladonite et la glauconite, avec à peu près la même surface, présentent des différences significatives dans leurs propriétés rhéologiques.

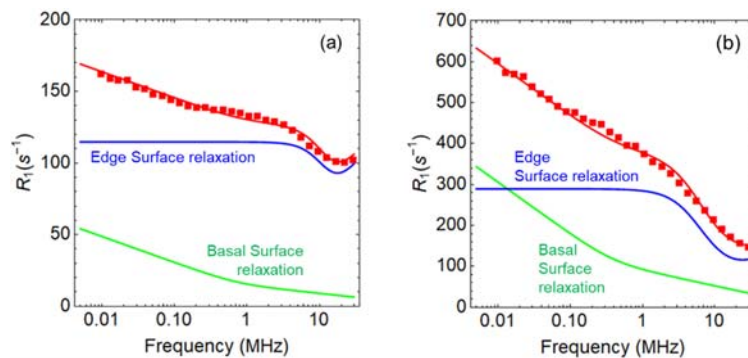


Figure 1. Profils expérimentaux de relaxation RMN (symbole) terre verte de Bohême (a) et de Chypre (b) avec le meilleur ajustement (ligne rouge) pour  $\Phi_V = 0.27$ . Les contributions à la relaxation de la surface basale (ligne verte) et de la surface de bord (ligne bleue) sont également tracées.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par l'Observatoire des Patrimoines of Sorbonne Université (OPUS).

### Références :

- [1] Korb J.-P. (2018) Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **104** 12–55.
- [2] Fanost A., Jaber M., Korb J.-P., Levitz P. E., Michot L. J., Mériquet G. & Rollet (2021) Green Earth pigments dispersions: water dynamics at the interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **581**, 644–655.



## Impact des paramètres physico-chimiques sur les propriétés de relargage contrôlé de phosphate par des Hydroxydes Doubles Lamellaires

A. Jourdain<sup>1</sup>, K. Thingholm Bünning<sup>2</sup>, U. Gro Nielsen<sup>2</sup>, V. Prévot<sup>1</sup>, C. Forano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, CNRS, INP  
Clermont, 24, Avenue Blaise Pascal, 63178, Aubière, France*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, Southern Denmark University, Campusvej  
55, 5230 Odense, Denmark*

Courriel : alexandra.jourdain@doctorant.uca.fr

Le phosphore (P), nutriment en ressource limitée, est nécessaire dès les premiers stades de développement de la plante, à l'instar de l'azote (N) et du potassium (K). Une carence en P de la plante inhibe sa croissance et affaiblit sa fructification. C'est pourquoi les apports d'engrais phosphatés sont généralement introduits en quantités supérieures à l'absorption par la plante. Le phosphore résiduel, à long terme, s'accumule et peut être entraîné, par lixiviation, vers les réservoirs d'eau, causant des pertes en ressource et conduisant à des phénomènes de pollution. Afin d'éviter ces effets néfastes, des travaux de recherches se tournent vers des stratégies de fertilisation des sols plus responsables et durables et vise le développement de fertilisants à relargage contrôlé [1]. Dans ce contexte, l'utilisation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) apparaît très prometteuse [2-3]. Ces matériaux argileux 2D de composition versatile, grâce à leurs capacités d'échange anionique élevée et leur grande affinité pour les anions ortho-phosphates, sont des candidats de choix pour l'adsorption et la désorption des ions phosphates [2].

L'objectif de cette étude est d'acquérir une meilleure compréhension de l'impact de la formulation et des paramètres physico-chimiques sur les cinétiques et les mécanismes de relargage des ions phosphates par des matériaux HDL-PO<sub>4</sub>.

Plusieurs précurseurs HDL Mg<sub>2</sub>Al-X (X = Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de taille de particules variables ont été intercalés par des anions phosphates et caractérisés par une approche multi-techniques (DRX, SSNMR, FTIR, microscopie, ICP-AES). Les cinétiques de relargage des HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de ces phases ont été étudiées en faisant varier des paramètres tels que le rapport solide/liquide, le pH, la température et les interférences chimiques.

Afin de décrire précisément les mécanismes de relargage, une caractérisation des phases solides avant et après relargage a été effectuée, montrant notamment que la capacité de relargage est fortement conditionnée par le rapport solide/liquide.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par l'Union Européenne dans le cadre d'un financement de Fonds Européens de Développement Régional (FEDER).

### Références:

- [1] Withers, P. J. A., van Dijk, K. C., Neset, T. S. S., Nesme, T., Oenema, O., Rubæk, G. H., Schoumans, O. F., Smit, B., Pellerin, S. (2015)., *Ambio*, **44**, 193–206.
- [2] Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.-P., De Vos, D., Smolders, E. (2016)., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 4280–4287.
- [3] Borges, R., Wypych, F., Petit, E., Forano, C., Prévot, V. (2019). *Nanomaterials*, **9**, 183.

## Etude de l'efficacité d'un hydroxyde double lamellaire à base de Zn et de Ga pour la photodégradation du bisphénol A

M.Bouebdellah, M.Brigante, J.Mailhot, C.Forano & V.Prevot

*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, CNRS, INP  
Clermont, 24, Avenue Blaise Pascal, 63178, Aubière, France*

Courriel : [Marwa.bouebdellah@uca.fr](mailto:Marwa.bouebdellah@uca.fr)

Les argiles anioniques ou hydroxydes doubles lamellaires (HDL) possèdent une structure en feuillet de type brucitique. La substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents confère à ces matrices des propriétés d'échange anionique ainsi qu'une large versatilité de composition chimique. Les propriétés physico-chimiques spécifiques de ces matrices trouvent un intérêt dans plusieurs domaines d'application tels que la catalyse où ils sont considérés comme des matériaux photocatalytiques très prometteurs. Ces matrices 2D sont également très étudiées en tant que précurseurs d'une large variété d'oxydes mixtes ayant des surfaces spécifiques élevées et présentant des propriétés de semi-conducteurs aux performances catalytiques ajustables [1].

Dans cette présentation, les propriétés structurales, physico-chimiques et la réactivité d'une phase HDL ZnGa obtenue par voie époxyde seront exposées. Une attention particulière sera portée à l'influence des conditions de synthèse sur la pureté et sur les propriétés de surface de cette matrice grâce à une approche multi-technique (XRD, IR, microscopie, ATG et BET...). L'efficacité de cette phase HDL et de ses dérivés calcinés vis-à-vis de la photodégradation du Bisphénol A (BPA) en solution aqueuse sera, par la suite, détaillée.

La voie époxyde repose sur l'utilisation d'un époxyde en solution hydro-alcoolique qui part ouverture du cycle, induit une augmentation spontanée du pH dans le milieu réactionnel. Cette augmentation provoque l'hydrolyse et la condensation des cations métalliques en solution et conduit à la formation de réseaux d'hydroxydes [2 ;3]. En présence de sels de Zinc et de Gallium, une phase HDL ZnGa-Cl pure et bien cristallisée a pu être synthétisée. Les propriétés photocatalytiques de cette phase ont été observées après une calcination modérée de la matrice. Les pourcentages de photodégradation du BPA dépendent fortement de paramètres tels que, le pH, la concentration en photocatalyseur ou encore la nature de l'anion interlamellaire de l'HDL précurseur. L'ajout d'oxydants dans le milieu réactionnel tel que le persulfate accroît l'efficacité de la photodégradation et met en évidence un effet synergique. Le mécanisme de photodégradation mis en jeu a pu être étudié grâce à l'introduction dans le milieu de différents pièges à radicaux.

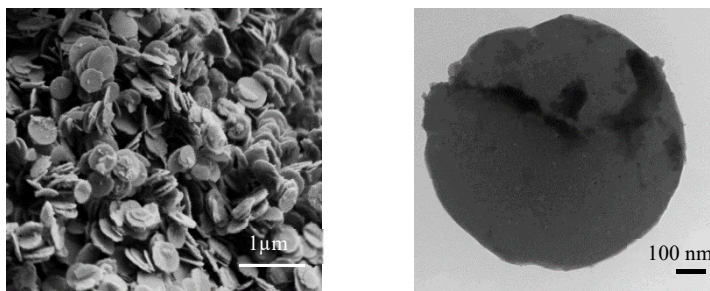


Figure 1. Images MEB et TEM de la phase HDL ZnGa-Cl synthétisée par voie époxyde.

### Références :

- [1] Guanhua, Z., Xueqiang, Z. et al (2020) Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants : A review, *Chemical Engineering Journal*, 392, 123684.
- [2] Tokudome, Y., Morimoto, T., et al. (2016). Layered Double Hydroxide Nanoclusters: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically Active Colloids toward Green Chemistry. *ACS Nano*, 10 (5), 5550-5555.
- [3] Victor, O., Matias, J. (2013). One Pot Synthesis of  $Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot 1.5H_2O$  Layered Double Hydroxides: The Epoxide Route. *Langmuir*, 29 (39), 12104-12109.

## Composé hybride formé de Chitosane/Hydroxydes double lamellaire/Oxyde graphitique pour le captage des polluants de l'eau

A. Abi.Khalil<sup>1,2</sup>, S. Delpeux<sup>2</sup>, S. Betelu<sup>1</sup>, F. Muller<sup>2</sup> & A. Seron<sup>1</sup>

<sup>1</sup> BRGM, 3 av. Claude-Guillemain, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>2</sup> ICMN, 1 Rue de la Ferrollerie, 45100 Orléans, France

Courriel : a.abikhalil@brgm.fr

Diverses industries telles que les industries de traitement de surface des métaux, les industries agro-alimentaires, et bien d'autres génèrent des effluents pollués par des éléments traces inorganiques anioniques et cationiques et des éléments majeurs tels que ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ...  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les métaux ne sont pas biodégradables, ces éléments sont souvent très concentrés dans les effluents industriels et doivent donc tous être traités avant leur rejet dans l'environnement. La synthèse de matériau composite pour le piégeage des métaux cationiques et des polluants des eaux minérales est donc d'un intérêt primordial pour la conservation des ressources en eau.

La présente étude est dédiée au développement de composites innovants impliquant des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) pour la capture d'anions et de l'oxyde graphitique (OG) pour la capture de cations métalliques, dispersés dans une matrice de chitosane. Les composites en forme de billes ont été conçues pour être facilement manipulables et avoir des propriétés macroscopiques homogènes en termes de forme, de diamètre, de composition et de formulation.

$\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ont été sélectionnés comme polluants cibles.

L'OG a été préparé par oxydation du graphite à l'aide de  $\text{KMnO}_4$  dans un mélange acide. Les HDLs avec différents rapports de cations Co/Fe, de 2/2 à 10/2, ont été synthétisés en utilisant la méthode de co-précipitation à pH variable [1]. La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la Spectroscopie d'Absorption Atomique ont démontré l'obtention de HDLs purs et cristallisés avec les rapports souhaités. La sélectivité et les performances de capture d'anions ont été le critère pour sélectionner le rapport Co/Fe optimal.

Pour l'élaboration du composite OG/HDL/Chitosane, la poudre de chitosane a d'abord été solvaté dans une solution d'acide acétique. La poudre d'OG et les précurseurs d'HDLs (solution de sels métalliques) ont ensuite été ajoutés et vigoureusement mélangés au gel de chitosane réticulé. Le mélange a été transféré, goutte à goutte, dans une solution alcaline (NaOH) pour former les billes souhaitées. La formation de phases HDLs dans les composites a été vérifiée par analyse DRX sur des billes séchées et broyées. Les performances de piégeage ont été déterminées par chromatographie ionique et spectroscopie d'absorption atomique pour quantifier respectivement la diminution des concentrations d'anions et de cations dans les solutions en fonction de la durée de contact avec les adsorbants. La capacité de piégeage des ions et les effets compétitifs ont été étudiés en utilisant chaque composant élémentaire (GO, LDH et Chitosane) puis des billes composites.

Cette étude a été financée par BRGM et région centre val de Loire.

### Références :

[[1] F. Delorme, A. Seron, B. Vergnaud, P. Galle-Cavalloni, V. Jean-Prost, and J. Manguin, "Evidence of the influence of the cationic composition on the anionic affinity of layered double hydroxides," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 15, pp. 5273–5279, Aug. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7318-5.

## Synthèse et caractérisation d'un nouvel hydroxyde double lamellaire monométallique à base de Mn

D. Cornu<sup>1\*</sup>, R. Coustel<sup>1</sup>, G. Renaudin<sup>2</sup>, G. Rogez<sup>3</sup>, P. Durand<sup>4</sup>, A. Renard<sup>1</sup>, C. Carteret<sup>1</sup> & C. Ruby<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, CNRS, LCPME, F-54000 Nancy, France

<sup>2</sup> Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>3</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, F-67000 Strasbourg, France

<sup>4</sup> Université de Lorraine, CNRS, CRM2, F-54000 Nancy, France

Courriel : [damien.cornu@univ-lorraine.fr](mailto:damien.cornu@univ-lorraine.fr)

Les HDL monométalliques sont synthétisés en utilisant uniquement un élément pour le cation divalent et pour le cation trivalent. Les HDL au fer et au cobalt sont bien connus pour la réduction du nitrate ou pour la fabrication de condensateurs respectivement. Néanmoins, du fait du fort potentiel réducteur du couple  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , les ions nitrates sont réduits en ammonium et non en diazote comme espéré pour des applications de traitement de l'eau.

Du fait du plus faible potentiel réducteur du  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ , les HDL monométalliques à base de manganèse sont une solution potentielle pour cette application. Pour la première fois, un HDL de ce type a été synthétisé [1]. Les mesures DRX avec la méthode de Rietveld (Figure 1) montre qu'il s'agit d'un analogue des HDL au fer (rouille verte). Cet HDL Mn a aussi été caractérisé par les spectroscopies Raman et XPS. Ses propriétés magnétiques ont été étudiées par SQUID et montrent un ordre ferromagnétique en dessous de 17 K. Enfin, un diagramme de Pourbaix du Mn intégrant cet HDL a été établi. La réduction du nitrate en diazote par l'HDL  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  est thermodynamiquement possible.

La réactivité de ce matériau pour la réduction du nitrate est limitée, mais la synthèse peut être modifiée pour obtenir un HDL mixte à base de fer et de manganèse, où le fer et le manganèse peuvent également se trouver à l'état d'oxydation +II et +III. Ces matériaux mixtes ont également été étudiés par Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  en plus des autres méthodes de caractérisation.

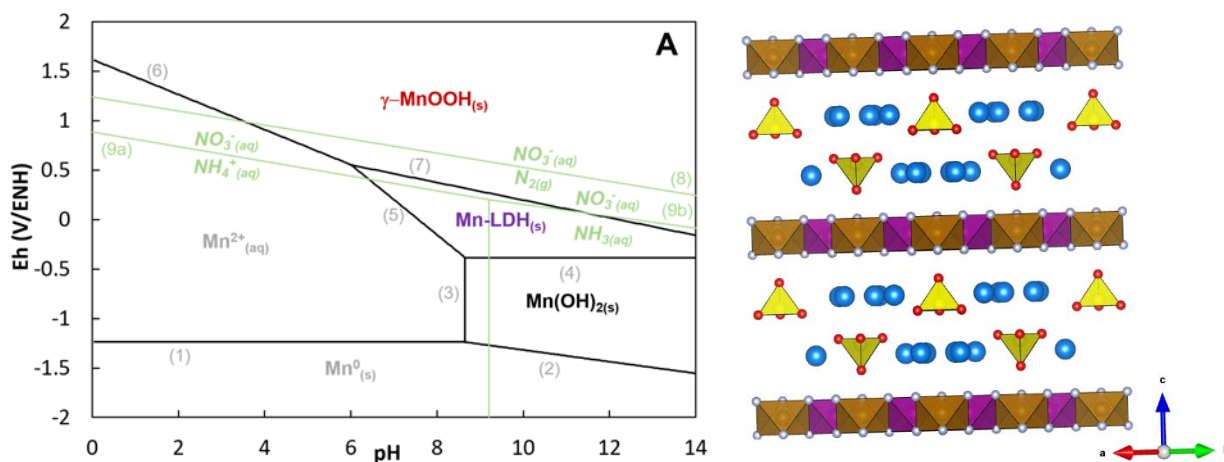
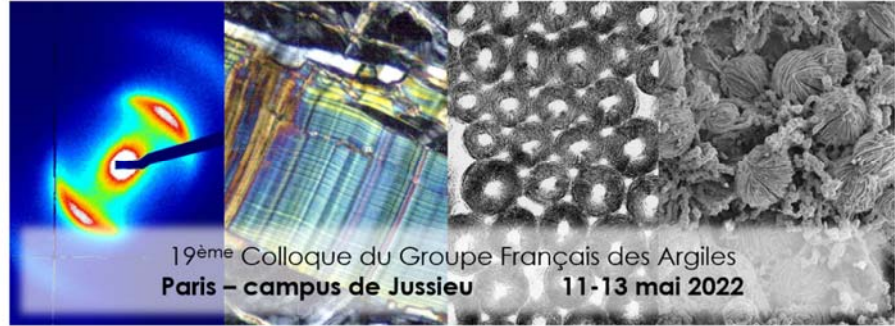


Figure 1. À gauche : diagramme de Pourbaix du Mn intégrant le nouveau matériau HDL-Mn.

À droite : Structure cristalline de  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})_6][\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Les octaèdres bruns et violets représentent les cations  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  hydroxylés. Les sphères bleues représentent les molécules d'eau et les pyramides jaunes sont les anions sulfate

### Références :

- [1] D. Cornu, R. Coustel, A. Renard, P. Durand, C. Carteret, et C. Ruby, « Synthesis and Characterization of a New Monometallic Manganese Layered Double Hydroxide with Unique Redox Properties », oct. 2020, doi: 10.26434/chemrxiv.13033718.v1.



**Vendredi 13 mai 2022**

## CONFERENCE INVITEE - Géomécanique des argiles : couplages multiphysiques et microstructure

J.M. Pereira

*Navier, Ecole des Ponts, Univ Gustave Eiffel, CNRS, Marne-la-Vallée, France*

Courriel : [jean-michel.pereira@enpc.fr](mailto:jean-michel.pereira@enpc.fr)

Les matériaux argileux sont rencontrés dans de nombreuses applications d'ingénierie, notamment en Génie Civil et Construction. Ils interviennent soit en tant que matériaux en place (sols et roches) avec lesquels il faudra composer, soit en tant que matériaux d'apport utilisés pour leurs propriétés intrinsèques spécifiques (faible perméabilité, gonflement, etc.). Même lorsqu'on s'intéresse principalement au comportement mécanique de ces matériaux, il est évident que leurs propriétés physico-chimiques jouent un rôle fondamental. Les conditions environnementales, notamment de température et d'humidité, revêtent également une importance particulière sur le comportement mécanique, via des couplages plus ou moins complexes.

Les interactions à l'échelle moléculaire entre particules d'argile, d'une part, et entre particules et les fluides les entourant, d'autre part, constituent une caractéristique essentielle du comportement de ces matériaux, qui les différencient des autres géomatériaux granulaires (sables, par exemple). Ces interactions ont un impact significatif sur le comportement macroscopique des argiles, celui qui intéresse l'ingénieur. Historiquement, les développements en géomécanique n'ont pas directement tenu compte de ces interactions, pour des raisons essentiellement pratiques. Toutefois, des propriétés observées à des échelles intermédiaires entre l'échelle moléculaire et l'échelle dite de l'ingénieur ont été et sont toujours utilisées. En particulier, la courbe de rétention d'eau (isotherme d'adsorption) joue un rôle important sur le comportement mécanique mais aussi sur les propriétés de transport au sein du milieu poreux. Par ailleurs, cette courbe est reliée à la distribution de la taille des pores, et donc à la microstructure du matériau.

L'effet de la température et de l'humidité sur ces propriétés intermédiaires est un révélateur du comportement microscopique. Dans cette présentation, nous allons explorer l'influence de sollicitations thermo-hygro-mécaniques sur le comportement de matériaux argileux, rencontrés dans diverses applications d'ingénierie. En parallèle, nous mettrons en avant les changements observés au niveau de la microstructure, via la distribution de la taille des pores. Nous discuterons également de quelques tentatives récentes de relier les différentes échelles citées plus haut.

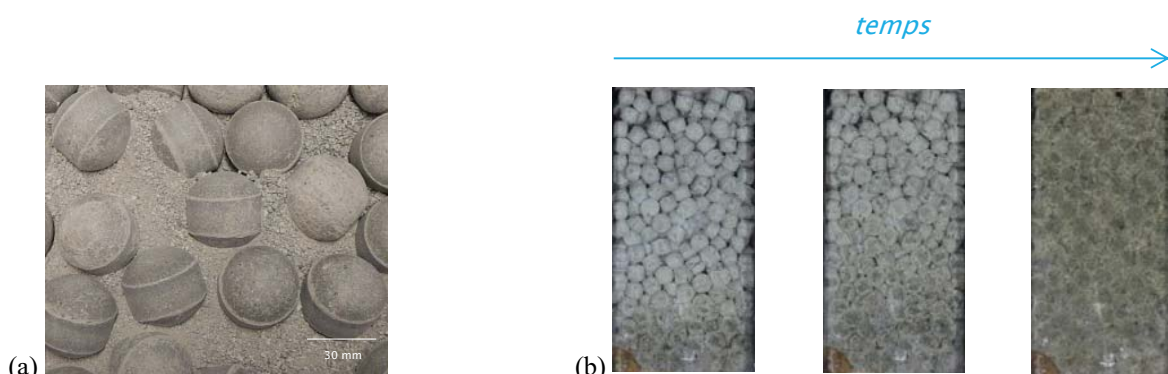


Figure 1. (a) Illustration d'un mélange de pellets et de poudre de bentonite envisagé comme matériau de scellement pour le stockage géologique de déchets radioactifs et (b) évolution du mélange pendant son humidification par le bas de l'échantillon [1,2].

### Références :

- [1] Dardé B. (2019) *Etude expérimentale et numérique du comportement hydromécanique des matériaux à base de pellets d'argile gonflante*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- [2] Dardé B., Tang A. M., Pereira J. M., Dangla P., Roux J. N., Chabot B., Talandier J. & Vu M. N. (2022) Influence of Heterogeneities of Density on the Hydromechanical Behaviour of Pellet-Based Bentonite Materials in Imbibition Experiments. *Applied Clay Science* **216** (January): 106353.

## Functionalization of imogolites by metal nanoparticles: Safe by Design approach for Copper

D. Gargouri<sup>1</sup>, A. Filoramo<sup>1</sup>, F. Testard<sup>1</sup> & A. Thill<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CEA/CNRS/NIMBE 91191, Gif-Sur-Yvette, France

Courriel : [dorra.gargouri@cea.fr](mailto:dorra.gargouri@cea.fr)

With the development of nanomaterials and the increasing level of their complexity, there is a need for tools able to guide the management and evaluation of their toxicity. In the framework of European project HARMLESS, high aspect ratio (HAR) hybrid multi-component systems have been developed and will be tested in a safe by design approach (SbD). The chosen nanomaterials consist of nanotubes covered by spherical copper or copper oxide nanoparticles. The nanotubes are aluminosilicate clays, called imogolites (Imo), easily synthesized by sol-gel methods [1]. These nanotubes can be obtained with different level of complexity; the outer layer is made of alumina while either OH or CH<sub>3</sub> group covers the inner core. One important characteristic of these tubes is their monodisperse pore size. The surface functionalization of these nanomaterials is often applied to vary their versatile properties and enriching the range of potential applications [2]. The external surface imogolites can be adjusted by using functionalization processes which have to be performed cautiously [3] and demonstrations of imogolites decorated by Au, Ag or Pt nanoparticles have been reported [4,5].

In our study, we target and characterize imogolites with an external surface functionalized by isotropic copper nanoparticles (Cu NPs) (Figure 1). The size and morphology of the Cu NPs can be modulated through two approaches: microwave irradiation [6] and radiolysis. Our first results show that microwave irradiation produces spherical nanoparticles with optimum size of 40 nm, while radiolysis produce faceted particles. The characterization of those nanomaterials (SAXS, AFM, TEM, SEM, cryoTEM, UV-Vis, IR) is discussed in relation with their reactivity.

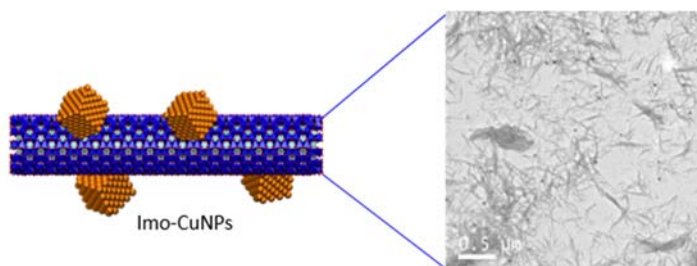


Figure 1. TEM image of imogolites functionalized by Cu NPs

### Remerciements :

This study was financed by European project HARMLESS. <https://www.harmless-project.eu/>

### Références :

- [1] Yuan P., Thill A. & Bergaya F. *Nanosized Tubular Clay Minerals; Halloysite and Imogolite*. From molecular Precursor to Imogolite Nanotubes. Vol. 7(18), 429-457.
- [2] Ma W., Yah W. O., Otsuka H. & Takahara A. (2012) *Application of imogolite clay nanotubes in organic-inorganic nanohybrid materials*. J. of Mat. Chem., 22(24), 11887-11892.
- [3] Lange T., Charpentier T., Gobeaux F., Charton S., Testard, F. & Thill, A. (2019) *Partial Transformation of Imogolite by Decylphosphonic Acid Yields an Interface Active Composite Material*. Langmuir, 35(11), 4068-4076.
- [4] Liz-Marzan L. M. & Philipse A. P. (1995) *Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers*. The Journal of Physical Chemistry, 99(41), 15120-15128.
- [5] Yoshiyuki K., Kohta F. & Kazuyuki K. (2012) *Uniform and high dispersion of gold nanoparticles on imogolite nanotubes and assembly into morphologically controlled materials*. Appl. Clay Sci. 55, 10-17.
- [6] Zhu H., Zhang C. & Yin Y. (2004) *Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation*. J. Cryst. Growth, 270, 722-728.

## NANOTUBES D'IMOGOLITE ASSOCIES A DES NANOPARTICULES D'OR. IMPACT DU MODE DE PREPARATION SUR LA REACTIVITE SOUS ECLAIREMENT UV ET VISIBLE.

Sabyasachi Patra<sup>1,2</sup>, Fabienne Testard<sup>1</sup>, Sophie Le Caër<sup>1</sup>, Frédéric Gobeaux<sup>1</sup>, Lorette Sicard<sup>3</sup>,  
Antoine Thill<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>Radiochemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai – 400085, India

<sup>3</sup>Université de Paris, ITODYS, CNRS, UMR 7086, 15 rue J.-A. de Baïf, F-75013 Paris, France

Courriel : [antoine.thill@cea.fr](mailto:antoine.thill@cea.fr)

L'imogolite est un nanocrystal de forme tubulaire qui se forme naturellement lors de l'altération de roches volcaniques. Récemment, nous avons confirmé expérimentalement que ce nanotube possède une polarisation permanente [1,2]. Cette polarisation a pu être quantifiée expérimentalement par XPS [3]. Nous avons pu également proposer un positionnement des niveaux d'énergie et une mesure du band gap de ce matériaux. Cette polarisation s'avère utile pour générer des réactions d'oxydation à l'intérieur des nanotubes et de réduction à l'extérieur sous éclairnement UV [4].

Nous avons voulu explorer l'impact du couplage entre ce matériaux photo actif sous UV et des nanoparticules d'or. L'association entre des nanoparticules métalliques et un semiconducteur est connue pour améliorer les propriétés photocatalytiques de tels systèmes hybrides. Cette amélioration est expliquée par des phénomènes de « band bending », par un couplage plasmonique ou les deux selon les systèmes.

L'or est d'abord associé à l'imogolite à pH basique afin de recouvrir le matériaux d'une couche homogène. La présence de cette couche sur les tubes précurseurs a été confirmé par SAXS. Les systèmes hybrides imogolite/or ont été fabriqué à partir de ces tubes précurseurs soit sous UV soit par radiolyse. Le système hybride a été caractérisé par SAXS, TEM, UVvis et XPS. Nous obtenons un couplage entre les nanotubes et des nanoparticules plasmoniques d'or de ~5 nm par radiolyse et ~10nm par UV. L'analyse XPS du matériaux hybride révèle que le mode d'attachement entre l'or et les nanotubes est très différent pour les deux modes de préparation.

La réactivité sous rayonnement UV et visible a ensuite été mesuré en suivant la quantité de gaz (notamment H<sub>2</sub>) produit sous irradiation en fonction du temps d'exposition. Les deux systèmes hybrides permettent de produire du gaz a des rendements jusqu'à 3 % alors que les systèmes isolés (or, imogolite) sont très peu efficaces.



Figure 1. Reduction of gold through UV illumination of an hybrid imogolite dispersion.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par le DIM RESPORE (projet GRANITE), le CEA (projet PHOTOTUBE) et l'ANR BENALOR (ANR-20-CE09-0029).

### Références :

[1] Picot, P., Gobeaux, F., Coradin, T., Thill, A. Applied Clay Science, 2019 178, 105133.

[2] Pignié, M.-C., et al. Nanoscale 2021 13 (5), 3092.

[3] Pignié, M.-C., et al. Nanoscale, 2021 13 (46), 19650.

[4] Patra, S., Schaming, D., Picot, P., Pignié, M.-C., Brubach, J.-B., Sicard, L., Le Caër, S., Thill, A. Environmental Science: Nano 2021, 8 (9), 2523.



## Réactivité des différents mélanges de métakaolin

W. N'cho<sup>1</sup>, A. Gharzouni<sup>1</sup>, J. Jouin<sup>1</sup> & S. Rossignol<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*IRCER : Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR CNRS 7315), Centre Européen de la Céramique 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex, France.*

Courriel : [wilfried-cyrille.n-cho@unilim.fr](mailto:wilfried-cyrille.n-cho@unilim.fr)

Les géopolymères sont des matériaux obtenus à partir d'une solution de silicate alcalin et de sources d'aluminosilicates. Parmi ces dernières, le site d'extraction, la composition ou le mode de calcination, influencent la réactivité. Certains paramètres restent à contrôler concernant l'influence d'un mélange de source d'aluminosilicate sur les propriétés des géopolymères. Ce travail consiste à mélanger différents métakaolins, afin d'évaluer la réactivité et de comprendre l'influence des données des différents sources d'aluminosilicates. Les différents mélanges ont été caractérisés par mesures de mouillabilité, de la taille des particules, de la surface spécifique et du potentiel zêta. Les données structurales ont été obtenues à partir des mesures de diffraction des rayons X, et de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN 27Al). Les différents résultats ont révélé que les valeurs obtenues pour les différents mélanges étaient comprises entre celles des différents métakaolins de référence. Enfin, quel que soit le métakaolin ou le mélange, la réactivité dépend du nombre de mole d'aluminium introduites.

**Mots clés :** métakaolin, géopolymère, mouillabilité, réactivité, potentiel zêta, mélange

## Etude comparative des propriétés d'usage de céramiques silicatées : mise en forme par coulage en bande conventionnel et coulage en bande-congélation

K. Barry<sup>1,2</sup>, G. L. Lecomte-Nana<sup>1</sup>, P. Letang<sup>1</sup>, M. Seynou<sup>2</sup>, P. Blanchart<sup>1</sup>, C. Peyratout<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IRCER (UMR CNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, Limoges, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM) Université Ouaga I  
Professeur Joseph KI ZERBO, 03 BP 7021, Ouagadougou, Burkina Faso

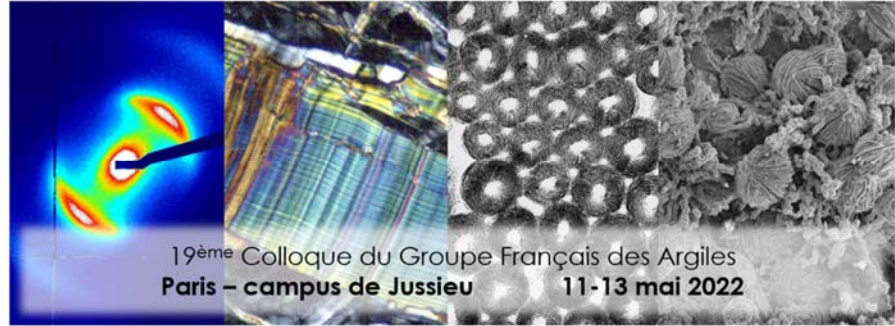
Courriel : [gisele.lecomte@uniim.fr](mailto:gisele.lecomte@uniim.fr)

Les argiles sont majoritairement constituées de minéraux argileux, dont la plupart appartiennent à la famille des phyllosilicates. Les kaolins et halloysites [1] suscitent un intérêt grandissant pour l'élaboration de matériaux durables. Ces matières premières argileuses sont largement utilisées pour la mise en forme de céramiques dites « conventionnelles ou silicatées ». Les propriétés finales obtenues après frittage dépendent de la nature chimique des constituants de ces minéraux argileux et de leurs proportions relatives, ainsi que de la présence de phases secondaires et des procédés mis en œuvre pour élaborer ces produits céramiques. Le procédé de coulage en bande congélation (noté FTC) est une technique de mise en forme par voie liquide découle du coulage en bande conventionnel (noté TC) et du coulage congélation [2,3]. Pour cette étude, les produits sont congelés à des températures inférieures à - 20 °C ce qui entraîne la formation de cristaux de glace d'épaisseur de l'ordre de quelques microns. La morphologie particulière de ces argiles peut permettre d'obtenir des produits texturés, présentant des propriétés d'usage intéressantes pour des applications techniques, et ce à partir du procédé de coulage en bande-congélation [4,5].

Trois matières premières argileuses ont été utilisées, notées KCR (fournie par Imerys), HCR (provenant du Cameroun) et KORS (provenant du Burkina Faso) respectivement. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la morphologie initiale des particules argileuses et/ou du procédé de mise en forme sur les propriétés structurales, mécaniques et thermiques des produits frittés à 1200°C et/ou à 1300°C. Les argiles KCR et KORS sont essentiellement constitués de kaolinite (plaquettes hexagonales) tandis que HCR est essentiellement composé d'halloysite à morphologie sphéroïdale et tubulaire. De plus KORS et HCR contiennent des teneurs intéressantes en oxydes métalliques. Les valeurs de porosité après mise en forme FTC et TC, et avant frittage, sont comprises entre 70 et 80% (FTC) et entre 30 et 40% (TC). Le frittage à 1200°C entraîne une diminution significative de ces valeurs pour les échantillons issus du TC en dessous de 10%. Cependant les valeurs de porosité d'échantillons issus du FTC ont tendance à augmenter légèrement (de 75 à 80%). Les valeurs de résistances mécanique en flexion biaxiale montrent que les échantillons frittés, issus aussi bien du TC que du FTC, évoluent dans le sens croissant : KORS- HCR < KHCR < KCR. Cette tendance est partiellement corrélée aux valeurs de taux de porosité. Les phases cristallines et la génération d'une phase amorphe impactent également cette évolution des valeurs de résistance mécanique. La déstructuration de l'agencement des plaquettes apportée à travers le FTC comparativement au TC conduit à une forte diminution des propriétés mécaniques ainsi que des valeurs de conductivité thermique.

### Références :

- [1] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvau, B. (2005) Halloysite clay minerals—A review. *Clay Miner.*, **40**, 383–42
- [2] De Marcos A., (2015) Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux, thèse de l'Université de Limoges.
- [3] Rachadel P. L., Souza D. F., Nunes E. H. M., Deniz da Costa J. C., Vasconcelos W. L., Hotza D., (2017) A novel route for manufacturing asymmetric BSCF-based perovskite structure by tape and freeze casting method, *J. the European Ceramic Society*, **37**, 5249–5257.
- [4] Lecomte-Nana G., Mokrani A., Tessier-Doyen N., Boussois K., Goure-Doubi H., (2013) *Ceramics International*, **39**, 9047-9053
- [5] Houta N., Lecomte-Nana G.-L., Tessier-Doyen N., Peyratout C., (2014) Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. **425**, 67–74



# POSTERS

## Les argiles dans la peinture *a tempera*

F. Gerony<sup>1,2</sup>, L. de Viguerie<sup>1</sup>, A.-L. Rollet<sup>2</sup>, G. Mériguet<sup>2</sup> & M. Jaber<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France  
Courriel : [floriane.gerony@sorbonne-universite.fr](mailto:floriane.gerony@sorbonne-universite.fr)

Entre le XIII<sup>e</sup> et le XV<sup>e</sup> siècle en Italie, la peinture *a tempera* était la technique picturale dominante, avant d'être supplantée par la peinture à l'huile à la Renaissance. Le terme *tempera* désigne une pratique de peinture où de l'œuf (principalement le jaune) est utilisé comme liant. Des recettes anciennes ont été rassemblées afin de reconstituer des peintures en laboratoire selon les procédés médiévaux. Leurs propriétés (texture, aspect, conservation) diffèrent selon les ingrédients et leurs proportions.

La terre de Sienne est un pigment connu pour faire partie de la palette du peintre au Moyen-Âge, et qui a été identifié sur des œuvres peintes *a tempera*. Il peut exister sous forme brute ou calcinée. Il est constitué majoritairement de minéraux argileux (des dérivés de la kaolinite essentiellement) et d'oxydes de fer. De fait, lors de la calcination de la terre de Sienne, on assiste à un changement de couleur (d'ocre à rouge-brun), qui correspond à la transition goethite-hématite entre 250 et 300 °C, mise en évidence par analyse thermogravimétrique. Du fait de la forte proportion en argile, on obtient une peinture bien homogène car le pigment est en suspension dans le liant aqueux.

La rhéologie (Figure 1) montre que nos reconstitutions ont un comportement de fluide rhéofluidifiant à seuil. Grâce à la relaxométrie-RMN, deux populations de protons ont été mises en évidence : ceux de l'eau et ceux *a priori* des protéines lipidiques du jaune d'œuf. L'emploi de ces deux techniques, combinées à la spectroscopie IR, permet une caractérisation aux échelles mésoscopique et macroscopique. Les recherches se poursuivent afin de préciser l'organisation et la nature des interactions entre le pigment et le liant et leur possible évolution au cours du séchage.

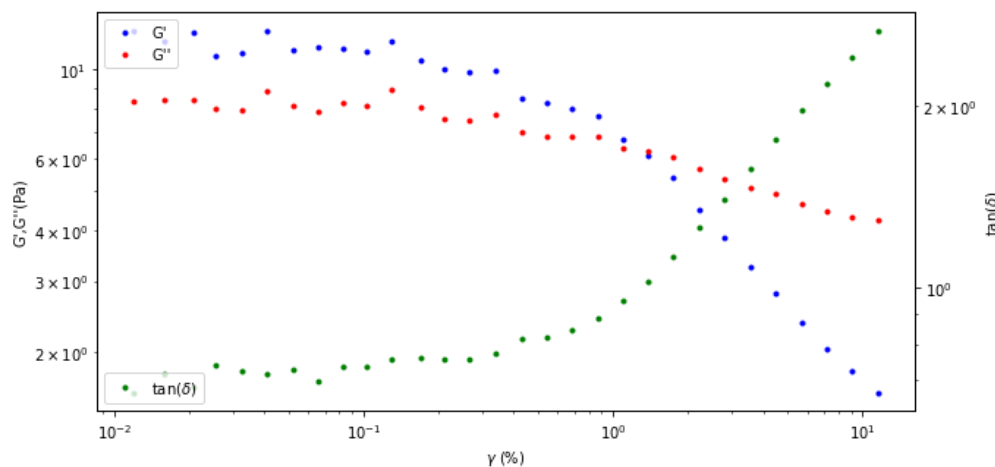


Figure 1 : Étude par rhéologie d'une préparation de peinture *a tempera* à base de terre de Sienne naturelle. En cisaillement oscillatoire à une fréquence de 1 Hz, module élastique  $G'$ , module visqueux  $G''$  et facteur d'amortissement  $\tan(\delta) = G''/G'$  mesurés par balayage en déformation.

## DNA readily intercalates smectites

S. Jelavić, N. Findling, M. Lanson, B. Lanson

*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTerre, F-38000 Grenoble, France.*

Courriel : stanislav.jelavic@univ-grenoble-alpes.fr

Environmental DNA (eDNA) contains information about past and present organisms [1]. Unprotected by the cell, eDNA quickly degrades but the intercalation of DNA in smectite can preserve DNA by disrupting the enzymatic molecular recognition and by physically shielding DNA from environmental hazards such as heat, humidity and UV light. At neutral pH, DNA intercalation in smectite is unfavourable because of electrostatic repulsion between negatively charged layers and the phosphate backbone of DNA [2], limiting smectite's suitability as a DNA stabiliser. There are a few reports of successful DNA intercalation in smectite but no systematic study has ever been conducted. In the present work, we adsorbed double stranded DNA to various smectites at pH 7 in NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions and monitored the intercalation using X-ray diffraction. We show that double stranded DNA intercalates in a variety of smectites but the capacity for intercalation depend on the smectite species (Figure 1). Our results suggest that smectites can stabilise DNA at solution conditions so far considered unfavourable for DNA intercalation and imply that the detailed analysis of clay minerals is an essential step for evaluating the preservation potential of eDNA in soils and sediments.

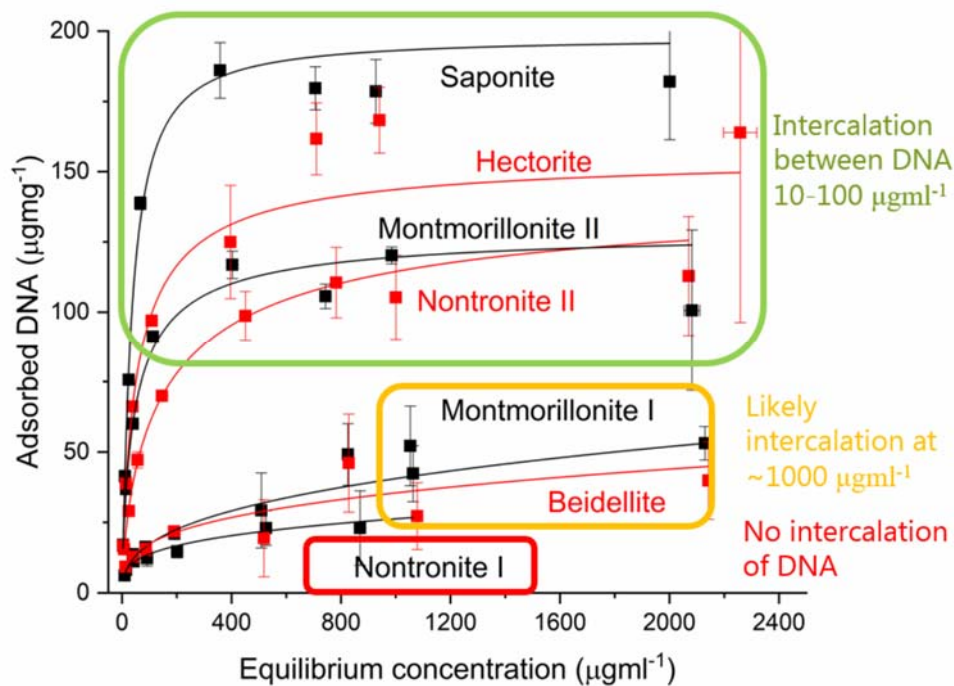


Figure 1. Adsorption isotherms of DNA on various smectites. Intercalation confirmed with XRD and indicated by a square.

### Remerciements :

SJ was funded by French Government through MOPGA Postdoctoral Programme (reference number 3—5402234721).

### Références :

- [1] Taberlet P, Coissac E, Hajibabaei M, & Rieseberg LH (2012) Environmental DNA. *Molecular Ecology* **21**, 1789–1793.
- [2] Greaves MP & Wilson MJ (1969) The adsorption of nucleic acids by montmorillonite. *Soil Biology and Biochemistry*, **1**, 317–323.gm

## Mechanism of intercalation of lecithin into bentonite under acidic and alkaline conditions

Qiang Li<sup>1</sup> & Maguy Jaber<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), Sorbonne Université, CNRS  
UMR 8220, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France  
E-mail : [qiang.li@sorbonne-universite.fr](mailto:qiang.li@sorbonne-universite.fr)

The modification of clay mineral by organic molecules is one of the most widely studied organic-inorganic hybrid materials. Traditionally, organoclays are synthesized by the cation exchange reaction of clay minerals with quaternary ammonium surfactants. However, the full potential of organoclays is yet to be developed. The introduction of natural biosurfactants into clay minerals will have a great potential to expand application fields of organoclays. Soybean lecithin is a natural bio-surfactant and environment-friendly modifier whose main component is phosphatidylcholine (PC). In this work, bentonite was modified with soybean lecithin at different amount of cation exchange capacity (CEC) of bentonite under acidic (pH=1) and alkaline (pH=9) conditions (Figure 1). The resulting organic bentonite was investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric (TG) analysis. The mechanism of lecithin intercalation under acidic (pH=1) and alkaline (pH=9) was also discussed.

The speciation of lecithin is pH dependent. At pH=1, phosphate groups of lecithin molecule are protonated, lecithin exhibits cationic properties that facilitate the exchange with the interlayer cations of bentonite. This was confirmed by the dramatic decrease in the exchangeable ion content of organic bentonite. However, for organoclay prepared at pH=9, the variation of cation content in samples is rather limited. The reason for this result may lie in the negative charge of the phosphate group, which forms an internal salt structure with the trimethylamine due to steric effects. Thus, lecithin exhibits zwitterionic properties at pH=9 solution. Moreover, during the reaction, the negative phosphate groups bound to the interlayer metal cations, and the positive quaternary amino groups connect to the negative clay layer surface. The intercalation process is driven by an ion-dipole interaction. In addition, the organic bentonites prepared at pH=9 have weaker hydrophobicity compared to those prepared at pH=1.

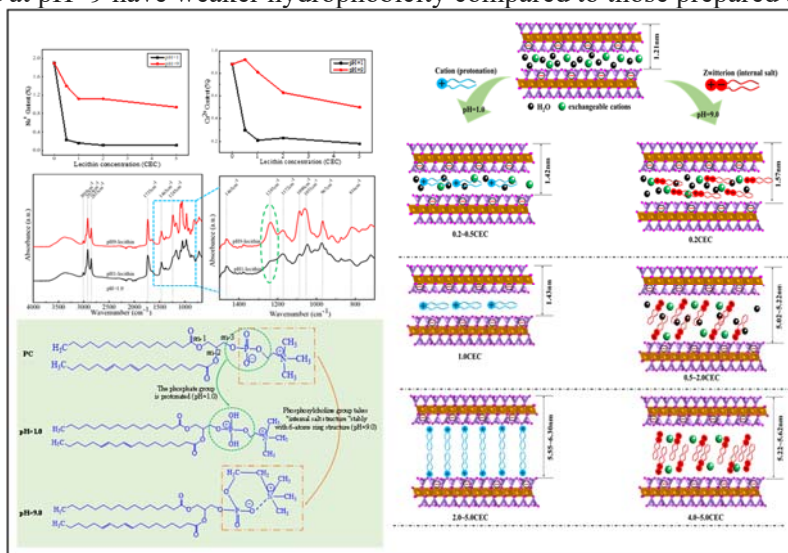


Figure 1. The change of phosphatidylcholine structure and diagram of the intercalation processes of organic bentonite under acidic (pH=1) and alkaline (pH=9) conditions

## Optimisation de la consolidation des matériaux élaborés à partir d'un mélange argile kaolino-illitique-déchet agricole

R. D. Serewane<sup>1,2</sup>, G. L. Lecomte-Nana<sup>1</sup>, C. Peyratout<sup>1</sup>, B. Naït-Ali<sup>1</sup>, G. Tchangbedji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IRCER (UMR CNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, Limoges, France

<sup>2</sup> Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, 01 BP 1515 Lomé 01 Togo

Courriel : [gisele.lecomte@uniim.fr](mailto:gisele.lecomte@uniim.fr)

La gestion finale des déchets est devenue une préoccupation croissante de la population ces dernières années. L'augmentation du degré de développement de la civilisation et de la technologie a augmenté les quantités, les propriétés et la nocivité des déchets générés [1]. Aujourd'hui, la réglementation impose la valorisation de ces déchets afin de limiter les quantités mises en décharge et de préserver les ressources naturelles en matières premières. C'est ainsi que, ces dernières années, la prise de conscience de l'importance de la préservation de l'environnement s'est répandue dans le monde et plus particulièrement au sein des entreprises de fabrication de produits céramiques traditionnels [2].

Dans cette étude, des quantités différentes (0 à 10% en masse) de poudre d'un déchet agricole (peaux de plantain) ont été mélangées avec une argile kaolino-illitique de Centrafrique (KO) afin d'observer l'impact sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux élaborés. L'approche expérimentale de cette étude est la détermination du taux optimal du déchet à ajouter pour avoir des meilleures caractéristiques mécaniques et thermiques des matériaux obtenus. L'argile et le déchet ont subi des caractérisations physicochimiques, minéralogiques et thermiques. Des pastilles de 25 mm de diamètre ont été confectionnées par pressage uniaxiale sous une contrainte de 24 MPa à partir du mélange argile-déchet et aussi sans ajout du déchet, puis ont été séchées et frittées entre 1000 et 1200°C pendant 1h. A l'issue des essais de frittage, des mesures de propriétés d'usage (résistance en compression, porosité, conductivité thermique) ont été effectuées afin de mettre en évidence l'incidence de ce déchet organique sur ces céramiques silicatées.

Les résultats obtenus, sans ajout du déchet, pour la résistance à la compression à 1000°C est de  $8,4 \pm 0,5$  MPa et une conductivité thermique de  $0,49 \pm 0,02$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour une porosité apparente de  $37 \pm 1\%$ . Pour la résistance à la compression en fonction du taux d'incorporation de déchet MP (1, 3, 5, 7 et 10% en masse) et après un frittage à 1000°C pendant 1h, nous avons observé une augmentation de la résistance à la compression de 33 et 19% pour des taux d'incorporation de 3 et 5% en masse de MP respectivement par rapport à la valeur obtenue sans ajout de MP à 1000°C ( $8,4 \pm 0,5$  MPa). Cependant la conductivité thermique varie très peu avec l'ajout de MP. Pour le reste des formulations étudiés, l'ajout de MP engendre une diminution des propriétés mécaniques liée à une augmentation du taux de porosité. Pour une teneur supérieure à 5% en masse de MP, nous pouvons envisager l'utilisation de ce déchet pour la production de céramiques silicatées poreuses.

L'incorporation de ce déchet entre 3 et 5% en masse dans notre matière première argileuse a permis non seulement d'améliorer les propriétés des céramiques élaborées mais également d'économiser de l'énergie (diminution de la température de frittage,  $\Delta T$  entre 100 à 150°C) et de contribuer à la protection de l'environnement par la valorisation des déchets biodégradables.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par le SCAC de Bangui (Ambassade de France) en République centrafricaine et l'Ecole Doctorale SIMME de l'Université de Limoges

## Adsorption de polymères non-ioniques modèles sur des nanotubes d'imogolite à base de germanium

G. Cavallaro<sup>1</sup>, G. Lazzara<sup>1</sup>, F. Pignon<sup>2</sup>, L. Chiappisi<sup>3</sup> & E. Paineau<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics and Chemistry, University of Palermo, 90128 Palermo, Italie*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Rhéologie et Procédés, Univ. Grenoble Alpes, 38000 Grenoble*

<sup>3</sup>*Institut Laue Langevin, 38000 Grenoble*

<sup>4</sup>*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay*

Courriel : [erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr](mailto:erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr)

Les nanotubes d'imogolite (NTI) sont des minéraux argileux tubulaires, naturellement présents dans les sols d'origine volcanique. Contrairement à l'halloysite, les NTI peuvent être facilement synthétisés par des méthodes hydrothermales. La structure de ces nanotubes est assez unique, formée d'une couche externe de type gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sur laquelle vient se positionner au niveau de la cavité octaédrique des unités tétraédriques isolés  $(\text{MO}_3)\text{X}$  (avec  $\text{M} = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$  et  $\text{X} = -\text{OH}, -\text{CH}_3, \dots$ ) formant la paroi interne des nanotubes. Un avantage intéressant de ces nanostructures est la forte densité de groupes hydroxyles sur la surface externe ( $\sim 18 \text{ OH}/\text{nm}^2$ ), offrant différentes possibilités d'adsorption de polymères pour la réalisation de nanocomposites avec des propriétés mécaniques, optiques ou électriques renforcées [1,2]. Cependant, les mécanismes d'interactions entre les nanotubes et les polymères restent largement inexplorés.

Nous avons étudié l'adsorption de polymères non-ioniques avec des poids moléculaires variables sur la surface externe de NTI double parois à base de germanium [3]. Le polyéthylène glycol (PEG) a été choisi comme polymère non ionique modèle puisqu'il est hydrosoluble et fréquemment ajouté en présence de minéraux argileux. Les mécanismes d'interactions entre les nanotubes et le polymère ont été déterminés grâce à des mesures de nanotitration calorimétrique isotherme (ITC). La modélisation des mesures de nano-ITC nous a permis de quantifier la variation standard de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie libre lors de l'adsorption des PEGs. Leur affinité avec la surface des nanotubes est dominée par une contribution enthalpique. Nous avons également mis en évidence que le mécanisme d'adsorption dépend de la longueur et du poids moléculaire du PEG. Dans la gamme des ratios PEG/INT étudiée, nous avons estimé que plus de 95 % du PEG est adsorbé dans le cas d'une chaîne longue (PEG20k) contre 40% pour un polymère 10 fois plus faible en terme de poids moléculaire. Le rôle joué par ce paramètre sur l'adsorption du PEG a un impact important sur les propriétés d'écoulement des complexes résultants en raison des différentes interactions et conformations du polymère à l'interface avec les nanotubes. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives tant sur la compréhension des interactions entre les polymères et ces nanotubes modèles que sur le développement de nanocomposites polymères/NTI.

### Remerciements :

Ce projet a bénéficié d'un temps de faisceau (projet 9-12-557) sur la ligne D11 de l'Institut Laue Langevin.

### Références :

- [1] Ma W., Yah W.O., Otsuka H. & Takahara A. (2012) Application of imogolite clay nanotubes in organic-inorganic nanohybrid materials. *J. Mater. Chem. A*, **22**, 11887
- [2] Lee W.J., Paineau E., Anthony D.B., Gao Y., Leese H.S., Rouzière S., Launois P. & Shaffer M.S.P. (2020) Inorganic nanotube mesophases enable strong self-healing fibers. *ACS Nano*, **14**, 5570-5580.
- [3] Cavallaro G., Lazzara G., Pignon F., Chiappisi L. & Paineau E. (2021) Effect of polymer length on the adsorption onto aluminogermanate imogolite nanotubes. *Langmuir*, **37**, 9858-9864.