



**Faculté des Sciences et Techniques,  
Campus Ilberg, Université de Haute-Alsace,  
Mulhouse**

Nous sommes ravies de vous accueillir à Mulhouse à la Faculté des Sciences et techniques située sur le campus Illberg de l'Université de Haute Alsace pour ce 20<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français des Argiles et l'Ecole Thématique portant sur les méthodes de caractérisation des minéraux argileux.

Les conférences plénières, conférences invitées des jeunes chercheurs, communications orales et présentations par affiche ainsi que les moments de convivialité permettront à tous les participants d'avoir des échanges fructueux et de tisser des liens.

Le colloque est organisé avec le soutien de l'Université de Haute-Alsace, de l'Institut Carnot MICA, de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et de la Région Grand Est.

Un grand merci aux membres de l'axe Transferts, Réactivité, Matériaux pour des Procédés Propres d'IS2M pour l'aide apportée à l'organisation

Bon colloque et bon séjour à Mulhouse.

Liva Dzene et Jocelyne Brendlé



Institut de Science  
des Matériaux de Mulhouse



# **Colloque Annuel du GFA**

## Programme mercredi 21 juin 2023

13:00 - 14:00	Conseil d'administration du GFA - Bureau GFA
14:00 - 14:20	Cérémonie d'ouverture du Colloque du GFA
14:20 - 15:20	CP1 Savoir-faire anciens appliqués au monde moderne M. Jaber, Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), CNRS UMR 8220, Institut Universitaire de France, Paris
15:20 - 15:40	Pause
15:40 - 15:55	O1 Characterization and formulation of egg-temple paint with sienna pigment F. Gerony <sup>1,2,*</sup> , L. de Viguier <sup>1</sup> , A.-L. Rollet <sup>2</sup> , L. Michot <sup>2</sup> , G. Mériguet <sup>2</sup> , M. Jaber <sup>1</sup> <sup>1</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, Sorbonne Université, CNRS, <sup>2</sup> Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, Sorbonne Université, CNRS, Paris
15:55 - 16:10	O2 Effet des D3E (cas des écrans TV) sur les propriétés physiques et mécaniques des céramiques poreuses à base d'argiles kaoliniques M. Mouafon <sup>1,2</sup> , N. Tessier-Doyen <sup>2</sup> , G. Lecomte-Nana <sup>2</sup> , D. Njoya <sup>1</sup> , C. Peyratout <sup>2</sup> , C. Njiomou Djangang <sup>1</sup> <sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé 1, B.P : 812 Yaoundé, Cameroun, <sup>2</sup> Institut de Recherche sur les Céramiques, UMRCNR 7315, Université de Limoges
16:10 - 16:25	O3 Etude structurale et physico-chimie des interactions entre une matrice Hydroxydes Doubles Lamellaires MgAl et des anions orthophosphate A. Jourdain <sup>1</sup> , U. Gro Nielsen <sup>2</sup> , C. Taviot-Guého <sup>1</sup> , V. Prévot <sup>1</sup> , C. Forano <sup>1</sup> <sup>1</sup> Université Clermont-Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Aubière, <sup>2</sup> University of Southern Denmark, Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, Odense, Denmark
16:25 - 16:40	O4 Assessment of hexavalent chromium interaction with Magnesium/Aluminum nitrated layered double hydroxide nanoparticles A. Fezraoui, D. Cornu, M. Hébrant, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), CNRS and Université de Lorraine, UMR7564, 54600, Villers-lès-Nancy
16:40 - 16:55	O5 Impact de métaux lourds sur le comportement superparamagnétique de Minéraux Biogéniques - Mustapha Abdelmoula M. Abdelmoula <sup>1</sup> , A. Zegeye <sup>2</sup> , T. Hautet <sup>3</sup> , <sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, UMR 7564, <sup>2</sup> Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS, Faculté des Sciences et Technologies, Vandoeuvre-Lès-Nancy, <sup>3</sup> Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, Nancy
16:55 - 17:15	Pause

17:15 - 17:45	C1N1 Mécanismes de sorption des gaz par les argiles: de l'analyse texturale aux nouvelles problématiques industrielles D. Grekov, IMT Atlantique, GEPEA, UMR CNRS 6144, Nantes, France
17:45 - 18:00	O6 Auto-assemblage de nanotubes d'imogolite par lévitation acoustique C. Hotton <sup>1</sup> , Thomas Bizien <sup>2</sup> , Erwan Paineau <sup>1</sup> , Cyrille Hamon <sup>1</sup> <sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Solides (LPS), UMR CNRS 8502, Université Paris-Saclay, Orsay, <sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette
18:00 - 18:15	O7 Etude par diffraction et spectroscopie d'absorption X de l'évolution structurale de nanotubes d'imogolite pendant un recuit thermique Y. Pan <sup>1</sup> , S. Rouzière <sup>1</sup> , E. Elkaim <sup>2</sup> , N. Trcer <sup>2</sup> , D. Vantelon <sup>2</sup> , P. Launois <sup>1</sup> , E. Paineau <sup>1</sup> , <sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, <sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette
18:15 - 18:30	O8 Voyage depuis les précurseurs moléculaires jusqu'aux nanocristaux d'imogolite et d'allophane P. Picot, T. Lange, F. Testard, F. Gobeaux, A. Thill, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, Gif-sur-Yvette
18:30 - 20:30	Session poster et apéritif dinatoire

## Session posters

P1	Etude du frittage de céramiques phyllosilicatées dans le contexte de la transition écologique Fleur Guillemain, Gisèle Lecomte-Nana, Youssef El Hafiane, Claire Peyratout, Agnès Smith IRCER - Axe 1 : procédés céramiques, Institut de Recherche sur les CERamiques, Limoges
P2	Mechanism study of natural surfactant modified bentonite: A view from pH selection Qiang Li, Berraud-Pache Romain, Souprayen Christelle, Maguy Jaber Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale(LAMS), Sorbonne Université CNRS UMR 8220, Paris
P3	Propriétés structurales et spectroscopiques d'un catalyseur supporté à base de nanoparticules de fer de structure coeur-coquille Mustapha Abdelmoula <sup>1</sup> , Christian Ruby <sup>1</sup> , Martine Mallet <sup>1</sup> , Jaafar Ghanbaja <sup>2</sup> , Romain Coustel <sup>1</sup> , Louis Scudiero <sup>3</sup> , Wei-Jyun Wang <sup>4</sup> <sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine, <sup>2</sup> Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, <sup>3</sup> Chemistry Department and Materials Science and Engineering Program, Washington State University, USA, <sup>4</sup> The Gene and Linda Voiland School of Chemical Engineering and Bioengineering, Washington State University, Pullman, USA
P4	Mise en évidence des propriétés antibactériennes des argiles N. Ben Haj Yahia <sup>1</sup> , J. Labille <sup>1</sup> , A. Schneider <sup>1</sup> <sup>1</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, <sup>2</sup> Mayoly, Isle sur la Sorgue
P5	Réactivité de la vermiculite lors de transferts sol/solution/plante du Cs et des nutriments Ca, Mg, K C. Latrille <sup>1</sup> , N. Léonhardt <sup>2</sup> <sup>1</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-chimie, Gif-sur-Yvette, <sup>2</sup> UMR7265 CEA-CNRS-Université Aix Marseille, CEA, St Paul Lez Durance
P6	Study of redox-active molecules encapsulated in Methyl Imogolite Fadwa Al Fadel Raad <sup>1,2</sup> , Sophie Le Caër <sup>1</sup> , Lorette Sicard <sup>2</sup> , Delphine Shaming <sup>2</sup> , Antoine Thill <sup>1</sup> <sup>1</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, NIMBE, LIONS, Gif-sur-Yvette, <sup>2</sup> Université Paris Cité, CNRS, ITODYS, UMR 7086, Paris

## Programme jeudi 22 juin 2023

08:30 - 09:30	CP2 Etude des relations entre les rayons ioniques des cations octaédriques et le paramètre cristallographique b de minéraux argileux et autres lamellaires S. Petit, A. Decarreau, B. Grégoire, E. Ferrage, IC2MP, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers
09:30 - 09:50	Pause
09:50 - 10:05	O9 Altération d'une smectite caractéristique de sol : effets de quelques ligands organiques D. Masson <sup>1</sup> , V. Robin <sup>1</sup> , E. Joussein <sup>1</sup> , F. Baron <sup>2</sup> E2Lim UR 24133, Université de Limoges
10:05 - 10:20	O10 Stability of an analcime-rich rock under acidic sulphate conditions F. Parrotin <sup>1,2</sup> , E. Tertre <sup>1</sup> , P. Sardini <sup>1</sup> , R. Chedozeau <sup>1</sup> , M. Descostes <sup>2</sup> , S. Billon <sup>1</sup> , <sup>1</sup> IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 / Université de Poitiers, <sup>2</sup> ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., Chatillon
10:20 - 10:35	O11 Co-évolution structurale d'un acide aminé et d'une smectite pendant sa formation R. Fkiri, B. Grégoire, F. Baron & C. Geffroy Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 CNRS - Université de Poitiers
10:35 - 10:50	O12 Effet de la saturation en eau sur la diffusion de l'eau et des solutés dans des milieux poreux modèles argileux L. Desert <sup>1,2,3</sup> , S. Savoye <sup>3</sup> , E. Ferrage <sup>1</sup> , P. Henocq <sup>2</sup> , C. Tournassat <sup>4</sup> , E. Tertre <sup>1</sup> , <sup>1</sup> IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 / Université de Poitiers, <sup>2</sup> Andra, <sup>3</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-Chimie, France <sup>4</sup> ISTO, Université d'Orléans
10:50 - 11:00	Pause
11:00 - 11:30	CINV2: "Apport de la spectroscopie infra-rouge in-situ à l'étude des propriétés des minéraux argileux" B. Grégoire, IC2MP, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers
11:30 - 12:30	Assemblée Générale du GFA
12:30 - 13:00	Remise de Prix et cérémonie de clôture
13:00 - 14:00	Panier repas

# **Ecole Thématique**

## Programme jeudi 22 juin 2023

14:00- 15:30	Ecole thématique: "Spectroscopie d'absorption X : une technique locale au service des matériaux argileux" Valérie Briois <i>Synchrotron SOLEIL, URI-CNRS, Saint-Aubin</i>
15:30 - 16:00	Pause
16:00 - 17:30	Ecole thématique: "La diffraction électronique : principe et avancées récentes" Anne-Claire Gaillot <i>Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), CNRS, Nantes Université</i>

**Résumés des contributions  
au Colloque du GFA**



**Résumés des conférences plénières  
et des conférences invitées**

## Les recettes anciennes dans un monde moderne

Maguy Jaber

*Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), CNRS UMR 8220, Paris,  
75005, France*

*Institut Universitaire de France, Paris, France*  
[maguy.jaber@sorbonne-universite.fr](mailto:maguy.jaber@sorbonne-universite.fr)

Regarder le passé pour se tourner vers le futur avec le recul et l'expérience accumulés par l'histoire conduit à une nouvelle démarche scientifique que nous appelons l'*archéomimétisme*, à l'instar des approches qui considèrent le vivant pour fabriquer des matériaux biomimétiques. L'approche archéomimétique consiste, dans un premier temps, à étudier des recettes anciennes dans divers domaines et de les appliquer dans le monde actuel. Par exemple, si l'on considère que les Mayas savaient dès le VIII<sup>e</sup> siècle préparer des pigments hybrides organiques-inorganiques qui sont stables et résistants à la lumière et aux solvants grâce au confinement de l'indigo dans les canaux d'un phyllosilicate fibreux (palygorskite), on peut envisager de développer de nouvelles méthodes de synthèse qui consistent à enrober la surface d'un mélange argile-molécule colorante par des organosilanes : cette pratique qui ne modifie pas la couleur finale du produit, aboutit à pouvoir fonctionnaliser le composé (hydrophobisation par exemple) tout en garantissant sa photo-stabilité chimique et thermique. Un autre exemple est celui des recettes des peintres pour les huiles siccatives qui peuvent servir à la fabrication de matrices argileuses utilisées comme boue de forage dans l'exploitation pétrolière. Nous voyagerons ainsi à travers différentes civilisations avec des visites et des revisites de procédés anciens de fabrication des matériaux.

## Generalized relationships between the ionic radii of octahedral cations and the $b$ crystallographic parameter of clay and related minerals

Sabine Petit, Alain Decarreau, Brian Gregoire, Eric Ferrage

*IC2MP, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France*  
[Sabine.Petit@univ-poitiers.fr](mailto:Sabine.Petit@univ-poitiers.fr)

Over several decades, a wealth of literature has been devoted to correlations between the chemistries of phyllosilicates and the values of their crystallographic unit-cell parameters. The  $c$  parameter is particularly used because it generally corresponds to the layer-to-layer distance, characteristic of the different families of phyllosilicates. The  $b$  parameter is also of interest because it allows measuring the lateral dimensions of the octahedral sheet. This unit-cell distance can be extracted from experimental XRD patterns from the (060;330) diffraction region and by attributing the main diffraction band observed to a (060) reflection leading to the relationship  $b = 6.d(060)$ .

The aim of this work is to explore the relationships between the mean ionic radius  $R$  of octahedral cations:  $R = \sum_{i=1}^n (r_i \cdot x_i)$  where  $r_i$  is the ionic radius of octahedral cation  $i$ ,  $r_i$  its molar fraction over  $n$  types of octahedral cations ( $\sum_{i=1}^n (x_i) = 1$ ), and the  $b$  parameter value (or equivalent) of the main phyllosilicates and hydroxides families.

The data are collected from literature and concern both natural and synthetic samples. Notably, the results are discussed in light of the dimensional misfit that often occurs between the tetrahedral and octahedral sheets of phyllosilicates. The  $b$  parameter values are clearly linked to  $R$  for many of the families of minerals studied. The  $b$  vs.  $R$  linear relations were interpreted mainly as resulted from the misfit accommodation by coupling more or less pronounced tetrahedral rotation and octahedral sheet flattening whatever the  $R$  value.

## Mécanismes de sorption des gaz par les argiles : de l'analyse texturale aux nouvelles problématiques industrielles

Denys I. Grekov

IMT Atlantique, GEPEA, UMR CNRS 6144, 44307, Nantes  
[denys.grekov@imt-atlantique.fr](mailto:denys.grekov@imt-atlantique.fr)

La surface spécifique, le volume poreux (porosité intra-particulaire et interfoliaire) et l'aspect ratio des particules des argiles sont déterminés par la cristallographie, la taille et l'empilement des feuillets phyllosilicates ainsi que la nature des cations compensateurs de charge. Ces éléments texturaux contrôlent les propriétés de transport et de sorption de nombreux systèmes argileux : roches hôtes des barrières géologiques, roches réservoirs et certains matériaux poreux à base des argiles.

Parmi de nombreuses techniques de caractérisation, la physisorption des molécules sondes est une des méthodes de référence ouvrant l'accès à une large gamme de propriétés texturales des solides poreux. Certains développements méthodologiques de la physisorption d'Ar à différentes températures, permettant de sonder les hétérogénéités de surface des systèmes argileux seront présentés [1]. Les relations entre la texture des argiles et leurs propriétés de sorption de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> seront démontrées par trois cas d'études liés à la problématique de transfert du <sup>14</sup>C sous forme gazeuse dans des barrières argileuses.

La première étude, qui s'intéresse aux argiles purifiées déshydratées, démontre que la surface spécifique contrôle la capacité d'adsorption des gaz alors que l'aspect ratio des particules détermine l'affinité des molécules à la surface [2]. Le rôle de l'accessibilité de la microporosité interfoliaire des argiles gonflables sur les capacités de sorption de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sera démontré par la deuxième étude [3]. Visant à mieux comprendre l'interaction de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> avec les barrières argileuses en conditions de saturation, la troisième étude démontre que la dissolution des gaz dans l'eau porale permet dans certains cas de décrire les équilibres dans les systèmes triphasés : argile/eau/CO<sub>2</sub> [4]. Cette étude met en évidence les phénomènes d'augmentation de la solubilité apparente du CH<sub>4</sub> dans de l'eau nano-confinée sous l'effet d'interaction des molécules de CH<sub>4</sub> dissout avec les parois des pores.

### Remerciements :

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une chaire industrielle (Stockage, porteur – B. Grambow) à IMT Atlantique financée par l'ANDRA, EDF et Orano.

### Références :

- [1] D. Grekov, P. Pré, B. Grambow, On the use of manometry method for measurement of gas adsorption equilibria and characterization of clay texture with Derivative Isotherm Summation, *Appl. Clay Sci.* **184** (2020) 105372. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105372>.
- [2] D.I. Grekov, A.G. Kalinichev, T. Suzuki-Muresan, P. Pré, B. Grambow, Direct Experimental Evidence of the Effects of Clay Particles' Basal-to-Lateral Surface Ratio on Methane and Carbon Dioxide Adsorption, *J. Phys. Chem. C* **125** (2021) 11499–11507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00039>.
- [3] D.I. Grekov, T. Suzuki-Muresan, A.G. Kalinichev, P. Pré, B. Grambow, Thermodynamic data of adsorption reveal the entry of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in a smectite clay interlayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2020) 16727–16733. <https://doi.org/10.1039/d0cp02135k>.
- [4] D.I. Grekov, J.C. Robinet, B. Grambow, Adsorption of methane and carbon dioxide by water-saturated clay minerals and clay rocks, *Appl. Clay Sci.* **232** (2023) 106806. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106806>.

## Apport de la spectroscopie infra-rouge in-situ à l'étude des propriétés des minéraux argileux

Brian Gregoire

*IC2MP, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France*  
[Brian.gregoire@univ-poitiers.fr](mailto:Brian.gregoire@univ-poitiers.fr)

La spectroscopie infrarouge offre la possibilité de fournir des informations à l'échelle moléculaire sur la structure et les propriétés des minéraux argileux ainsi que sur leurs interfaces avec des molécules organiques. En réalité, les spectres infrarouge ne donnent pas directement accès à ces informations puisque la fraction du rayonnement absorbé – permettant de sonder les modes de vibration propres de l'échantillon - est déterminée indirectement à partir du rayonnement transmis ou réfléchi selon la géométrie d'analyse (méthodes par transmission ou réflexion, respectivement). Autrement dit, les spectres infrarouge ne sont que la résultante complexe de la propagation du rayonnement et de son interaction avec les systèmes optiques et l'échantillon. Il est ainsi fréquent d'observer des décalages en nombre d'onde ou intensité, voire des bandes 'négatives' pour un même échantillon selon la méthode de préparation ou d'analyse, ce qui peut conduire à des interprétations erronées.

L'objectif de cette présentation est alors d'illustrer l'importance de la prise en compte des interférences optiques pour extraire les propriétés optiques des minéraux argileux. Les bénéfices de cette méthodologie, allant du choix du système optique d'analyse pertinent, jusqu'à la détermination des orientations moléculaires des minéraux argileux ou de molécules organiques à l'interface organo-minérale, seront illustrés à travers d'exemples.

## **Résumés des communications orales**

## Characterization and formulation of egg-*tempera* paint with sienna pigment

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

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

<sup>2</sup>Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, Sorbonne Université, CNRS, 4 place Jussieu, Paris, France

Courriel : [floriane.gerony@sorbonne-universite.fr](mailto:floriane.gerony@sorbonne-universite.fr)

Between the 13th and 15th centuries, in Italy, egg-*tempera* painting was the predominant technique before being superseded by oil paint. This practice consists in mixing pigments with an aqueous binder, in this particular case, egg yolk. Among the different types of pigments, painters were using natural earths as a first layer for painting flesh tones. Sienna has been known to be part of the painter's palette in the Middle Ages, and has been identified on artworks painted *a tempera*. It is mainly composed of clay minerals and iron oxides [1].

Ancient recipes have been collected in order to reconstitute paints in the laboratory according to medieval processes. Their properties (texture, stability, conservation) differ according to the ingredients and their proportions. The rheological characterization shows that our reconstructions have a shear thinning behavior. Due to the high proportion of swelling clay, the resulting paint is well homogeneous because the pigment is suspended in the binder. Adsorption isotherms of simplified systems combined with IR spectroscopy allow to study the adsorption of the binder on the pigment.

*Remerciements* : Cette étude a été financée par l'Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Université (OPUS).

*Références* :

[1] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, et P. Bezdička, « Clay and iron oxide pigments in the history of painting », *Applied Clay Science*, vol. 22, no 5, p. 223–236, avr. 2003, doi: 10.1016/S0169-1317(03)00076-0.

## Effet des D3E (cas des écrans TV) sur les propriétés physiques et mécaniques des céramiques poreuses à base d'argiles kaolinitiques

M. Mouafon<sup>1,2</sup>, N. Tessier-Doyen<sup>2</sup>, G. Lecomte-Nana<sup>2</sup>, D. Njoya<sup>1</sup> C. Peyratout<sup>2</sup>, C. Njiomou Djangang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé 1, B.P : 812 Yaoundé, Cameroun

<sup>2</sup>Institut de Recherche sur les Céramiques, UMRCNR 7315, Université de Limoges, 12 Rue Atlantis 87068 Limoges, France

Courriel : [mfonbebeto@gmail.com](mailto:mfonbebeto@gmail.com)

La forte croissance de la production des équipements électriques et électroniques (EEE) et leur faible durée de vie entraînent une augmentation du volume des déchets de ces équipements (D3E). En raison de la présence de substances dangereuses (comme par exemple le PbO) contenues dans les écrans TV, leur fin de vie peut entraîner des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas correctement traités [1]. Ce travail a pour objectif de proposer une solution visant la valorisation de ces déchets dans la production des utilitaires céramiques pour bâtiment. Elles sont élaborées mélange d'argiles kaolinitiques (MY3 et KG) de l'Ouest Cameroun [2] et de poudre d'écran TV (ETV) arrivé en fin de vie. Les proportions d'ETV utilisées sont comprises entre 0% et 20% en masse et le rapport en masse de MY3/KG = 2,33. Les supports céramiques sont obtenus par pressage uni-axial à 22 MPa et séchage à 100°C pendant 24h des différentes formulations. Le traitement thermique s'est effectué à 1200°C avec un palier de 2h. Les principales propriétés mesurées sont le retrait linéaire, la résistance à la corrosion, la microstructure (porosité, consolidation) et de propriétés mécaniques.

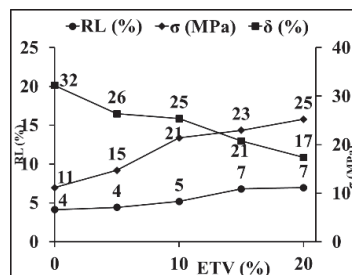


Figure 1. Variation du retrait (RL), de la porosité ( $\delta$ ) et de la résistance mécanique ( $\sigma$ ) en fonction du % de ETV.

Les résultats obtenus montrent que les céramiques élaborées avec les poudres d'écran TV sont plus résistantes au choc mécanique. L'augmentation du taux d'ETV contribue à la consolidation de la matrice céramique. Les valeurs obtenues varient entre 11,2 MPa (0% ETV) et 25,2 MPa (20% ETV). Les retraits linéaires obtenus sont relativement faibles et croissent avec le taux d'ETV ; soit une variation entre 4,1% (0% ETV) et 7,0% (20% ETV). La porosité décroît progressivement avec la croissance du taux d'ETV et varie entre 32% (0% ETV) et 17% (20% ETV). Les images MEB montrent des surfaces poreuses dominées par des cavités ouvertes pouvant être assimilées à des fissures. Malgré la faible dilatation, l'ajout d'ETV contribue à la consolidation des contacts intergranulaire et par conséquent une amélioration des propriétés mécaniques des produits céramiques élaborés.

### Remerciements :

Nous remercions le service DERCY du CNRS pour le financement du projet CeSTE-RMC (DSCA-2) entre l'IRCER (Limoges) et UY1 (Yaoundé).

### Références :

- [1] Ausset S. (2013) Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Thèse Doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, France.
- [2] Mouafon M., Lecomte-Nana G. L., Tessier-Doyen N., Njoya A., Njoya D. & Njopwouo D. (2021) Processing and characterization of low-thermal conductivity, clay-based ceramic membranes for filtering drinking water. *Clays and clay Minerals*, 3, 339-353.



## Etude structurale et physico-chimique des interactions entre une matrice Hydroxydes Doubles Lamellaires MgAl et des anions orthophosphate

A. Jourdain<sup>1</sup>, U. Gro Nielsen<sup>2</sup>, C. Taviot-Guého<sup>1</sup>, V. Prévot<sup>1</sup>, C. Forano<sup>1</sup>

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

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

Courriel : [alexandra.jourdain@uha.fr](mailto:alexandra.jourdain@uha.fr)

Le phosphore (P), qui est un nutriment essentiel à la croissance des plantes, est considéré comme une ressource critique par l'Union Européenne en raison de la disponibilité limitée du phosphate minéral et sa dissémination intensive cause une pollution importante des réservoirs d'eau. C'est pourquoi sa récupération pour l'assainissement des réservoirs d'eau et son recyclage deviennent importants.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) possèdent d'intéressantes propriétés d'échange anionique et une forte affinité pour les anions phosphates, ce qui en fait des matrices de choix pour la récupération et la réutilisation du phosphore [1][2]. Ainsi, de nombreux travaux de la littérature traitent des propriétés d'adsorption des phases HDL vis-à-vis des anions orthophosphate pour la dépollution ou la récupération de ces oxoanions [3]. Plus récemment, les phases HDL phosphatées ont également été étudiées afin d'envisager une dissémination plus raisonnée des nutriments dans les sols et notamment en tant que fertilisants à libération lente basés sur les propriétés d'échange anionique de ces composés lamellaires [1][2]. Quelle que soit l'application visée, une description approfondie de la structure des phases MgAl-HDL-phosphate est nécessaire pour permettre la compréhension des propriétés de ces matrices. Or dans la littérature, une multitude de structure différentes en DRX sont relatées pour des phases MgAl-HDL-phosphate, dont la description est souvent succincte. L'étude présentée ici vise en fonction des conditions de préparation mises en oeuvre, à proposer une description détaillée des caractéristiques structurales de différentes phases MgAl-HDL-phosphate et de leur comportement dans l'optique de mieux comprendre les interactions entre phosphate et HDL à l'aide d'une approche multi-technique (microscopie, DRX, ICP-OES, FTIR, RMN du solide, PDF...). Le travail présenté montre la complexité du mécanisme d'adsorption des phosphates par les HDL et confirme la diversité des structures obtenues (Figure 1).

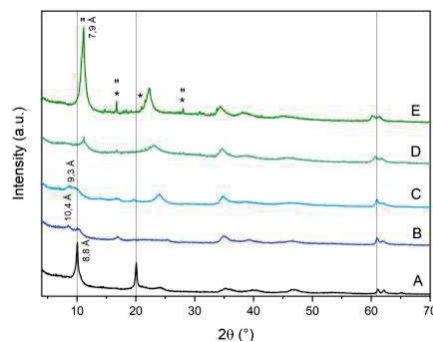


Figure 1. Diffractogrammes des Rayons X de phases phosphatées : Mg<sub>2</sub>Al grandes particules (~2 μm) A ; Mg<sub>2</sub>Al moyennes particules (~200 nm) B ; Mg<sub>2</sub>Al nanoparticules (~100 nm) C ; Mg<sub>3</sub>Al D ; Mg<sub>4</sub>Al E)

### Remerciements :

Cette étude a été financée par le Fond Européen de Développement Régional.

### Références :

- [1] Bernardo M.P. (2018) *Controlled Release of Phosphate from Layered Double Hydroxide Structures: Dynamics in Soil and Application as Smart Fertilizer*. ACS Sustainable Chem. Eng. [2] Everaert M., (2016) *Phosphate-Exchanged Mg-Al Layered Double Hydroxides: A New Slow Release Phosphate Fertilizer*. ACS Sustainable Chem. Eng. [3] Keyikoglu R., (2022) *Layered double hydroxides for removing and recovering phosphate: Recent advances and future directions*. Adv Colloid Interface Sci.

## Assessment of hexavalent chromium interaction with Magnesium/Aluminum nitrated layered double hydroxide nanoparticles

A. Fezraoui, D. Cornu\*, M. Hébrant

*Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), CNRS and Université de Lorraine, UMR7564, 54600, Villers-lès-Nancy, France*

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

Hexavalent chromium (Cr(VI)) is a hazardous substance. Since 1991, the US Environmental Protection Agency has established an upper limit contamination level of 100 ppb for total chromium in drinking water [1]. Layered double hydroxide (LDH) is one of the promising materials eliminating the water contaminants due to the high anionic exchange capacity [2, 3].

This research aims to synthesize nanoparticles of Al-Mg LDH intercalated with nitrate to understand the interaction between LDH and Cr(IV) based on spectroscopy and analytical measurements.

The LDH nanoparticles were produced utilizing a fast co-precipitation process assisted by hydrothermal treatment and characterized by a variety of characterization techniques (PXRD, Raman and IR spectroscopy, BET, SEM, Zeta potential, DLS and ICP). Various steps of the synthesis were adjusted to reduce the leaching of Mg and the formation of Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). The effects of those steps will be discussed.

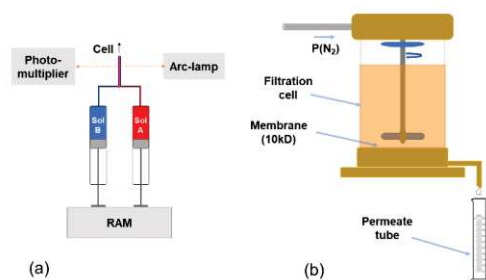


Figure 1. (a) Stopped-flow device and (b) ultrafiltration method assembly.

The adsorption of Cr(VI) was studied from both the thermodynamic and the kinetic points of view. Firstly, the stopped flow technique allowed to study the kinetics of adsorption of Cr(VI) on colloidal LDH nanoparticles. It is based on the observed change in absorbance during the adsorption. It allowed to distinguish two steps, an extremely fast one and a slower one, with a stopped-flow device at various LDH and Cr(VI) concentrations. The absorbance of the solution changes. The extremely fast step which takes place within the first milliseconds can be attributed to a surface adsorption driven by the strong electrostatic interaction ( $\zeta \sim +50$  mV). The second step, the absorbance keeps evolving for at least 40 minutes at pH = 4 showing that the reaction which continues could be attributed to an internal rearrangement. This spectrophotometric study also gives some insights on the Cr(VI) protonation state once adsorbed. This was done in two distinct pH media to compare the two primary forms of Cr(IV) in solution,  $\text{HCrO}_4^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Secondly, the ultrafiltration technique was used to determine the efficiency of Cr(VI) removal from the initial solution. After 7 minutes, the decontamination efficiency was examined in the range of Cr(VI) [2.5-12.5 mg/L] and achieved more than 99% with a concentration of 0.25 g/L of LDH. The ultrafiltration allowed at the same time to characterize the loss of LDH contents during the sorption process and to recover the LDH solid containing Cr(VI) which was characterized in order to investigate the structural and chemical modifications caused by this interaction.

### References:

- [1] M.-N. Georgaki and M. Charalambous, *J. Water Health*, 2023, doi: 10.2166/wh.2022.214, [2] S. Singh *et al.*, *Chemosphere*, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135804, [3] H. N. Tran *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, vol. 373, pp. 258–270, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.03.018.

## Impact de métaux lourds sur le comportement superparamagnétique de Minéraux Biogéniques

M. Abdelmoula<sup>1</sup>, A. Zegeye<sup>2</sup>, T. Hauet<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement, UMR 7564  
Université de Lorraine, 405 rue de Vandoeuvre, Villers-Les-Nancy, 54600, France

<sup>2</sup>Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS, Université de  
Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, Vandoeuvre-Lès-Nancy, France

<sup>3</sup>Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, Nancy, France

Courriel : [mustapha.abdelmoula@univ-lorraine.fr](mailto:mustapha.abdelmoula@univ-lorraine.fr)

Les dépôts naturels (*e.g.* les minerais, les sources chaudes) et les activités anthropiques (*e.g.* l'exploitation minière, les activités industrielles) ont conduit à une dispersion importante d'éléments potentiellement toxiques (EPTs), tels que l'antimoine (Sb), le plomb (Pb), Cadmium (Cd), Zinc (Zn) dans la lithosphère et sont susceptibles d'interagir par mécanisme de sorption avec les oxydes de fer naturels. En raison de leur grande aire spécifique, ces derniers sont perçus comme des pièges efficaces pour les contaminants dans les sols. La sorption et la co-précipitation sont considérées comme les processus prédominants par lesquels la plupart des métaux sont éliminés par les oxydes de fer.

Cependant, les EPTs co-précipités peuvent être libérés dans le milieu environnant comme résultat direct ou indirect de la réduction ferriréductrice, qui est un processus microbien qui joue un rôle géochimique significatif dans les systèmes naturels. Ainsi, dans les environnements réducteurs, le Fe(III) sert d'accepteur final d'électrons induisant sa transformation en Fe(II). On connaît relativement peu l'impact des EPTs sur la précipitation des minéraux biogéniques durant la bio-réduction d'oxydes de fer. Dans cet objectif, des ferrihydrites substituées en Sb ou en Pb [1-3], avec des rapports molaires EPT/(Fe + EPT) variables, ont été incubés en présence de *Shewanella oneidensis* MR-1 sous atmosphère N<sub>2</sub>.

Des études conjointes par spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques (SQUID), auxquelles se sont ajoutées des caractérisations structurales (DRX, Raman) ont mis en évidence un comportement superparamagnétique des minéraux secondaires biogénérés. Un mécanisme de transfert électronique Fe(II)-Fe(III), semble bio-catalyser la transformation de l'oxyde de fer en biominéraux secondaires. La magnétite est le principal précipité biogénique en l'absence d'EPTs, tandis que la rouille verte et la goethite se forment en leur présence avec des distributions respectives variables.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par le projet SIGMABIO (2018-2020) dans le cadre du programme Mirabelle+ de Lorraine Université d'Excellence.

### Références

- [1] Zegeye, A., Carteret, C., Mallet, M., Billet, D., Ferté, T., Chang, C.S. & Hauet, T., Abdelmoula, M. (2021) Effect of Sb on precipitation of biogenic minerals during the reduction of Sb-bearing ferrihydrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **309**, 96–111
- [2] Meite, F., Abdelmoula, M. ; Billard, P. ; Hauet, T., T & Zegeye, A. (2022) Pb-Bearing Ferrihydrite Bioreduction and Secondary-Mineral Precipitation during Fe Redox Cycling. *Minerals*, **12**, 610.
- [3] Meite, F., Abdelmoula, M. ; Billard, P. ; Hauet, T., Ferté, T. & Zegeye, A. (2022) Insight into the magnetic properties of Pb-doped iron oxide nanoparticles during Fe(III) bio-reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 *Chemical Geology*, **606** 1209.

## Auto-assemblage de nanotubes d'imogolite par lévitation acoustique

Claire Hotton<sup>1</sup>, Thomas Bizien<sup>2</sup> & Erwan Paineau<sup>1</sup>, Cyrille Hamon<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique des Solides (LPS), UMR CNRS 8502, Université Paris-Saclay, Batiment 510, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette, CEDEX, France

Courriel : [claire.hotton@universite-paris-saclay.fr](mailto:claire.hotton@universite-paris-saclay.fr)

L'auto-assemblage dirigé de cristaux liquides constitue une étape essentielle pour la conception de matériaux aux propriétés électriques, électrochimiques ou optiques améliorées [1]. Les techniques d'auto-assemblage induites par évaporation (EISA) sont probablement parmi les méthodes les plus étudiées pour organiser une suspension colloïdale en nano-assemblage [2]. La structure de ces assemblages ainsi que le type de dépôt dépendent sensiblement du mode d'évaporation du liquide. Typiquement, lorsqu'une goutte contenant des colloïdes sèche sur une surface solide, l'interface solide-liquide peut induire une dispersion non-uniforme connue sous le nom « d'effet tache de café » [3]. Pour éviter ces effets, la lévitation acoustique apparaît comme un outil prometteur pour l'auto-assemblage de cristaux liquides dans un environnement sans substrat et en obtenant un assemblage 3D, comparé au film 2D obtenu sur substrat solide [4]. Parmi les cristaux liquides, les nanotubes d'imogolite à double paroi (Ge-DWINTs) apparaissent comme un candidat prometteur permettant d'étudier l'auto-assemblage anisotrope de particules avec différents rapports d'aspect (longueur/diamètre) contrôlés par la méthode de synthèse [5]. Ces nanotubes forment ainsi des dispersions colloïdales stables présentant une riche diversité de phases cristal-liquides pour de faibles fractions volumiques avant la transition vitreuse [5]. Dans ce contexte, l'EISA par lévitation acoustique a été appliquée à des suspensions de Ge-DWINTs de différentes fractions volumiques initiales ( $\phi$ ) et pour différents rapports d'aspect des nanotubes (5, 65, 295). Nous avons comparé les assemblages obtenus par lévitation à ceux obtenus sur un substrat hydrophile (verre) et un substrat hydrophobe (Téflon/FC40). Au cours du processus d'évaporation sur un substrat hydrophile, il apparaît que l'organisation des nanotubes est piégée dans leur phase cristal-liquide ou isotrope initiale quel que soit la vitesse d'évaporation (rapide à température ambiante ou lente sous atmosphère humide). Par lévitation, les EISA produisent des gouttes 3D dont la forme, soit en « pancake » soit sphérique dépend uniquement du rapport d'aspect des nanotubes et est indépendante de la fraction volumique initiale. Les gouttes séchées présentent de la biréfringence même lorsque la suspension initiale était isotrope, ce qui promet une riche organisation des assemblages obtenus. D'autres expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permettront de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique initiale et du rapport d'aspect des Ge-DWINTs sur l'auto-assemblage et la direction préférentielle des nanotubes dans un confinement sphérique. De plus, l'étude de différents stades d'évaporation nous permet de fournir une exploration complète du diagramme de phase des Ge-DWINTs, en particulier pour des fractions volumiques importantes difficilement atteignable par des méthodes de concentration par stress osmotique.

### Références :

- [1] Thorkelsson, K.; Bai, P.; Xu, T. Self-Assembly and Applications of Anisotropic Nanomaterials: A Review. *Nano Today* **2015**, *10* (1), 48–66.
- [2] Zang, D.; Tarafdar, S.; Tarasevich, Y. Yu.; Dutta Choudhury, M.; Dutta, T. Evaporation of a Droplet: From Physics to Applications. *Physics Reports* **2019**, *804*, 1–56.
- [3] Li, Y.; Yang, Q.; Li, M.; Song, Y. Rate-Dependent Interface Capture beyond the Coffee-Ring Effect. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 24628.
- [4] Shi, Q.; Di, W.; Dong, D.; Yap, L. W.; Li, L.; Zang, D.; Cheng, W. A General Approach to Free-Standing Nanoassemblies via Acoustic Levitation Self-Assembly. *ACS Nano* **2019**, *13* (5), 5243–5250.
- [5] Paineau, E.; Rouzière, S.; Monet, G.; Diogo, C. C.; Morfin, I.; Launois, P. Role of Initial Precursors on the Liquid-Crystalline Phase Behavior of Synthetic Aluminogermanate Imogolite Nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *580*, 275–285.

## Etude par diffraction et spectroscopie d'absorption X de l'évolution structurale de nanotubes d'imogolite pendant un recuit thermique

Y. Pan<sup>1</sup>, S. Rouzière<sup>1</sup>, E. Elkaim<sup>2</sup>, N. Trcera<sup>2</sup>, D. Vantelon<sup>2</sup>, P. Launois<sup>1</sup>, E. Paineau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

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

Le traitement thermique est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour modifier la structure, la porosité et les propriétés de réactivité de surface des minéraux argileux. Néanmoins, peu d'études se sont intéressées au suivi *in situ* de l'évolution structurale au cours du recuit thermique. Nous avons récemment montré la présence de plusieurs étapes intermédiaires lors de la transformation en température de nanotubes d'imogolite synthétiques hydrophiles ; de composition nominale  $\text{Al}_2\text{GeO}_7\text{H}_4$ , notés Imo-GeOH [1].

Nous nous intéressons ici aux nanotubes d'imogolite dont le cœur est hydrophobe (Imo-Si(Ge)CH<sub>3</sub>, de composition nominale  $\text{Al}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_6\text{CH}_6$ ) dont le mode d'enroulement diffère de celui de leurs équivalents hydrophiles (Imo-Si(Ge)OH) [2]. Nous avons suivi la transformation en température de ces nanotubes par des mesures *in situ* de diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption X au synchrotron SOLEIL, nous permettant d'étudier l'évolution de l'ordre à longue distance et, localement, la coordination des atomes d'Al et de Si le cas échéant. Les tubes se déforment radialement du fait de la déshydroxylation et/ou déméthylation jusqu'à 500°C, des transformations structurelles plus complexes sont observées pour des températures plus élevées., conduisant à des états que nous nommons « méta-imogolite ». Elles s'accompagnent d'un changement de la coordination de l'Al, en coordination VI à température ambiante, avec une combinaison de sites Al<sup>IV</sup>, Al<sup>VI</sup> et probablement Al<sup>V</sup> (Fig. 1). Pour aller plus loin, nous avons réalisé une analyse quantitative par Résolution Multivariée de Courbes par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS) [3] mettant en évidence des phases intermédiaires (Fig. 1) et des températures de transformation différentes selon la nature des nanotubes. La compréhension des modifications structurales des nanotubes d'imogolite à haute température servira de base à l'étude des propriétés physico-chimiques des différents stades de la méta-imogolite.

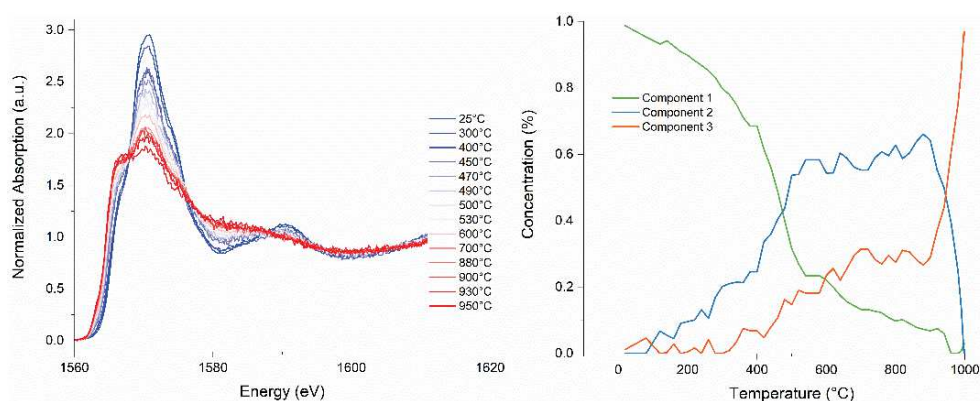


Figure 1. (Gauche) Evolution des spectres XANES de l'aluminium en fonction de la température pour des tubes Imo-GeCH<sub>3</sub>. (Droite) Analyse MCR-ALS correspondante.

### Références :

- [1] Monet G., Rouzière S., Vantelon D., Coelho Diogo C., Maurin D., Bantignies J.L., Launois P. & Paineau E. (2021) Mechanisms of structural reordering during thermal transformation of aluminogermanate imogolite nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, **125**, 12414-12423. [2] Monet G., Amara M.S., Rouzière S., Paineau E., Chai Z., Elliott J.D., Poli E., Liu L.M., Teobaldi, G. & Launois P. (2018) Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry. *Nat. Commun.*, **9**, 2033. [3] Ruckebusch C. & Blanchet L. (2013) Multivariate curve resolution: a review of advanced and tailored applications and challenges. *Anal. Chim. Acta*, **765**, 28–36.

## Voyage depuis les précurseurs moléculaires jusqu'aux nanocristaux d'imogolite et d'allophanes. Importance des états intermédiaires

P. Picot, T. Lange, F. Testard, F. Gobeaux, A. Thill

Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France

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

Les nanoparticules, souvent appelées proto-imogolites, ont été identifiées comme un intermédiaire dans le processus de formation des nanotubes d'imogolite dès 1979 [1,2]. Leur composition et leur structure sont désormais bien documentées dans le cas de l'imogolite synthétique. Les proto-imogolites ont une structure locale proche de celle de l'imogolite ce qui induit une courbure. Dans les premiers temps de la croissance, celles-ci sont « ouvertes », c'est à dire que les deux faces (interne et externe) aux caractéristiques physico-chimiques très distincts sont accessibles [3]. Au cours d'une phase de croissance, elles évoluent vers des nanocristaux (allophane, imogolite) [4]. La caractérisation et la quantification de ces proto-imogolites est cependant délicate. Leur mode de formation et l'impact de leurs caractéristiques au cours de la réaction constitue notre sujet d'étude. En utilisant la diffusion synchrotron des rayons X aux petits angles couplée à la spectroscopie Raman, nous observons que les proto-imogolites se forment lors de l'étape initiale de la co-précipitation des précurseurs moléculaires d'aluminium et de silicium grâce à un processus de réorganisation [5]. La forme des proto-imogolites initiales, avant l'étape de croissance, dépend des conditions de synthèse (Figure 1). Cette forme et notamment leur taille moyenne contrôle les caractéristiques du produit final. Nos observations tendent à confirmer qu'il existe une transition de courbure pour les proto-imogolites qui semble déterminer le type de nanocristal final (tube ou sphère). Nous montrons également à l'aide d'images cryo-TEM qu'à la fin de la phase de croissance, des nanostructures non tubulaires coexistent avec des nanotubes. Les méthodes permettant de les quantifier et les protocoles permettant de purifier les échantillons sont discutés.

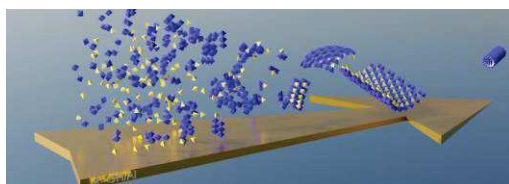


Figure 1. Évolutions des proto-imogolites au cours de la synthèse : du mélange des réactifs à l'étape de croissance. En bleu, les octaèdres d'aluminium et en jaune les tétraèdres de silicium (les oxygènes et les hydrogènes sont omis).

### Remerciements :

Cette étude a été financée par l'ANR BENALOR (ANR-20-CE09-0029).

### Références :

- [1] C. Levard and I. Basile-Doelsch. Geology and mineralogy of imogolite-type materials. *Developments in Clay Science*, 7:49–65, 2016
- [2] V.C. Farmer, A.R. Fraser, and J.M. Tait. Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9):1417–1420, 1979
- [3] G.I. Yucelen, R.P. Choudhury, A. Vyalikh, U. Scheler, H.W. Beckham, and S. Nair. Formation of single-walled aluminosilicate nanotubes from molecular precursors and curved nanoscale intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 133(14):5397–5412, 2011
- [4] P. Du, P. Yuan, A. Thill, F. Annabi-Bergaya, D. Liu, and S. Wang. Insights into the formation mechanism of imogolite from a full-range observation of its sol-gel growth. *Applied Clay Science*, 150:115–124, 2017.
- [5] P. Picot, T. Lange, F. Testard, F. Gobeaux, A. Thill, Evidence and importance of intermediate nanostructures in the journey from molecular precursors to allophane and imogolite nanocrystals. *Applied Clay Science*. accepted.

## Altération d'une smectite caractéristique de sol : effets de quelques ligands organiques

C. 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](mailto:delphine.masson@unilim.fr)

Les smectites di-octaédriques riches en fer sont omniprésentes dans la fraction fine des sols. De par leurs propriétés de sorption et leur grande surface spécifique, elles sont au centre des réactions biogéochimiques (e.g. mobilité des éléments métalliques, biodisponibilité des nutriments).

Néanmoins, l'étude de smectites naturelles des sols reste très complexe du fait de leur présence dans des mélanges et de leur potentielle inter-stratification. Le travail sur une smectite de synthèse  $(\text{Si}_{6.66}\text{Al}_{1.34})(\text{Al}_{1.90}\text{Fe}_{1.76}\text{Mg}_{0.32})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1.66}$  a permis de contrôler au mieux ses propriétés physico-chimiques (e.g. composition, cristallographie, taille) afin de se rapprocher d'une smectite de sol (i.e. haute charge tétraédrique, riche en fer, < 100 nm). Dans un premier temps, la cinétique de dissolution de la smectite synthétique a été mesurée à 25°C en réacteur ouvert sur une gamme de pH allant de 2 à 5.5 ( $\text{HNO}_3$ ). Les concentrations en Si, Al, Fe et Mg ont été suivies au cours du temps dans les solutions, en sortie de réacteur (colorimétrie et ICP-MS). Les vitesses de dissolution ont permis de montrer que la smectite de synthèse avait un comportement proche de celui des smectites naturelles [1]. Dans un deuxième temps, l'effet de l'ajout individuel de trois petits acides organiques (acétique, citrique, lactique) et un sidérophore (pyoverdine) présents naturellement dans les solutions de sol a été étudié (concentrations respectives de  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  M). Les expériences de dissolution ont été réalisées en réacteur fermé à 25 °C, sous agitation et à un pH proche de 4 (pH de sol acide ou sol rhizosphérique) pendant 3, 7, 15 et 30 jours. Les solutions ont été analysées après filtrations à 0,2µm et 10kDa, et le solide résiduel a été analysé par spectroscopie IR. Différents effets ont été observés en fonction du ligand utilisé. L'acide citrique et la pyoverdine montrent un effet promoteur significatif sur la dissolution du fer et de l'aluminium par la formation de complexes Fe(III)/Al(III)-ligand. A l'inverse, un effet inhibiteur sur la dissolution du fer a été observé en présence d'acide acétique. A 15 jours, la pyoverdine (chélateur du fer, connu pour avoir une capacité de séquestration), présente l'effet le plus puissant sur la dissolution du fer (augmentation de près d'un facteur 100 par rapport au témoin). Les différents effets observés sont liés à la forme du ligand en solution, à la valeur de pH d'étude (pKa) et à l'affinité du ligand pour le métal, i.e., acétate < lactate < citrate < pyoverdine. Pour chaque condition, la dynamique et la non-stoechiométrie des éléments dans chaque fraction aqueuse (<0,2µm et <10kDa) laissent suggérer la précipitation de nouvelles phases enrichies en fer et en aluminium comparées à la smectite initiale. L'utilisation de minéraux de synthèse s'est donc révélée pertinente pour étudier les mécanismes d'altération de la smectite en présence de ligands. Afin de se rapprocher des conditions naturelles, la suite de ces travaux consistera à l'étude des effets combinés de ces ligands lors de l'altération.

### Remerciements :

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

### Références :

[1] Gainey et al. Nontronite dissolution rates and implications for Mars. *GCA*. 2014, 126, 192–211.

## Stability of an analcime-rich rock under acidic sulphate conditions

F. Parrotin<sup>1,2</sup>, E. Tertre<sup>1</sup>, P. Sardini<sup>1</sup>, R. Chedozeau<sup>1</sup>, M. Descostes<sup>2</sup>, S. Billon<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France

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

The Abinky sedimentary formation is composed of massives analcimolites (i.e., a rock composed of analcime (over 70 wt%) and ferrous chlorite) that underlies the Tchirézrine 2 formation, known for hosting the Imouraren uranium (U) deposit (Niger). Tchirézrine 2 is mainly composed of sandstones which can contain analcime cement (>25 wt.%) as well as some sandstone analcimolitic levels. A potential project is under consideration by Orano to recover U from the Imouraren deposit by using a method based on an acidic leaching using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (In Situ Recovery<sub>[1]</sub>) of the sandstone aquifer. Consequently, study the stability of analcime-rich rocks under acidic sulfate conditions is the first step to understand and predict the mobility of water and solutes in these different geological formations submitted to such acidic gradients.

Analcime (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O) belongs to the zeolite group: a hydrated tectosilicate family presenting isomorphic substitutions of silicon by aluminum leading to a negative charge in the crystalline edifice. Such charge unbalance is compensated by hydrated Na<sup>+</sup> atoms in the structure, thus enabling cationic exchange properties. In addition to the high analcime content, the Abinky formation shows an uncommon petrographic organization of analcime with (i) different spherules with an analcime cortex and a chlorite core varying according to the depth (size, organization, color, shape ...) and (ii) automorphic crystals set in a chlorite cement. This study aims to understand the main reactions responsible of the proton consumption by analcime-rich blocks in acidic sulphate conditions. Previous studies performed with Abinky samples using powders (i.e., with particles having a ~ micron size fraction) in contact with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions showed that H<sup>+</sup>-for Na<sup>+</sup> exchange was the main reaction of the H<sup>+</sup> consumption for pH ranging from 3.6 to 6, with amount of exchanged Na<sup>+</sup> by H<sup>+</sup> up to 30 meq/100g for rocks characterized by 85 wt.% analcime. For experiments performed at the lowest pH (i.e., pH~3.6) the maximum amount of H<sup>+</sup> consumed by the rock dissolution was assessed to be equal to ~ 1.5×10<sup>-5</sup> H<sup>+</sup>/g, corresponding to ~ 0.13 wt.% of the powder dissolved (based on the total silicon content in the sample studied).

Then, to understand dissolution mechanisms at lower pH (i.e., pH<3.2) by using the initial organization of the analcime-rich rocks, blocks of these rocks were immersed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions (with initial pH from 2 to 4). Porosity distribution of the blocks before and after immersion in these acid solutions has been followed by autoradiography with samples impregnated by a <sup>14</sup>C-PMMA resin<sub>[2]</sub>; this method allowing to probe pores until nanometer sizes. The results show that the total porosity of the whole block before acidification can vary from 15% to 35%, and is correlated to the analcime and chlorite proportions, with the higher the analcime content is, the less porous the sample is. After acidification, results obtained by scanning electron microscope coupled with energy dispersal probe show localized dissolution of analcime as well as precipitation of neoformed phases (e.g., Si-amorphs and barite). Evolution of porosity distribution after acidification will be also discussed during this presentation.

### References :

- [1] Sereedkin 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 Geology Reviews* **79**, 500–514.
- [2] Prêt D, Sardini P., Beaufort D, Zellagui R, Sammartino S. (2004) Porosity distribution in a clay gouge by image processing of <sup>14</sup>C-PolyMethylMethAcrylate (<sup>14</sup>C-PMMA) autoradiographs: Case study of the fault of St. Julien (Basin of Lode`ve, France). *Applied Clay Science* **27**, 107-118



## Co-évolution structurale d'un acide aminé et d'une smectite pendant sa formation

R. Fkiri, B. Gregoire, F. Baron, C. Geffroy

*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 CNRS - Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86073, Poitiers, France*

Courriel : [rihab.fkiri@univ-poitiers.fr](mailto:rihab.fkiri@univ-poitiers.fr)

Les interactions organo-minérales impliquant les minéraux argileux gonflants sont au coeur des processus biogéochimiques régissant dans les environnements de surface actuels ou passés (sols, sédiments...) dans lesquels ces minéraux sont très abondants dans la fraction fine. Les propriétés physico-chimiques de ces minéraux ainsi que leur importante surface spécifique leur permettent d'adsorber et de concentrer les molécules organiques. De plus, leur propriété d'hydratation et la présence de fer structural, confèrent aux espaces interfoliaires des minéraux argileux de remarquables microenvironnements pouvant amener à des réactions de polymérisation et/ou d'oxydo-réduction impliquant des composés organiques. Contrairement au monde moléculaire, le monde minéral reste généralement perçu comme un simple support physique et non-évolutif. Pourtant, les expériences de synthèse ou de dissolution de ces minéraux en laboratoire enseignent à quel point ils sont réactifs et que leurs propriétés structurales et texturales dépendent des conditions environnementales. L'étude de l'évolution conjointe de minéraux argileux gonflants et de molécules organiques reste encore peu explorée. Notre étude modèle se focalise sur une smectite riche en fer ayant une composition chimique simple et sur une molécule organique simple, la glycine, qui est un acide aminé intéressant aussi bien pour la compréhension des interactions organo-minérales actuelles que pour les origines de la vie.

Le traitement hydrothermal de précurseurs de smectites ou de smectites cristallisées en présence de glycine a été réalisé à 150°C pendant 5 jours. La cristallographie des minéraux argileux après traitement hydrothermal a été caractérisée par DRX, analyses chimiques (MEB-EDX) et spectroscopie FTIR. La matière organique associée au solide a également été caractérisée par des techniques chromatographiques (GC-MS, LC-HRMS). Le traitement hydrothermal d'une solution de glycine en présence de précurseurs de smectite ferrique conduit à la formation de smectite présentant du fer ferreux et ferrique structural (Figure 1) ainsi que la formation de polymère de glycine. L'évolution structurale du minéral et la nature et la quantité d'espèces organiques ainsi formées sont fonction des conditions initiales de la synthèse, comme la concentration en glycine et la méthode de mise en contact entre l'organique et le minéral.

Ces résultats démontrent que la co-évolution d'une smectite et d'une molécule organique engendre des propriétés structurales singulières aussi bien pour le minéral que pour la molécule organique ouvrant la voie à de nouvelles perspectives de compréhension de ces interactions complexes.

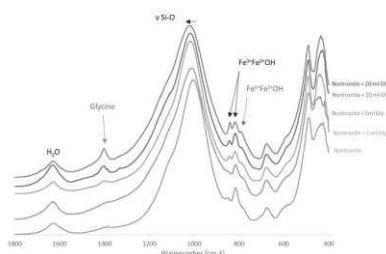


Figure 1. Spectre FTIR montrant la réduction du fer structurale de smectites ferriques en fonction de la quantité de glycine présente lors de la synthèse.

### Remerciements :

Cette étude a été financée par une bourse de thèse de l'Université de Poitiers.

## Effet de la saturation en eau sur la diffusion de l'eau et des solutés dans des milieux poreux modèles argileux

L. Desert<sup>1,2,3</sup>, S. Savoye<sup>3</sup>, E. Ferrage<sup>1</sup>, P. Henocq<sup>2</sup>, C. Tournassat<sup>4</sup>, E. Tertre<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers, France

<sup>(2)</sup> Andra, France

<sup>(3)</sup> Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-Chimie, France

<sup>(4)</sup> ISTO, Université d'Orléans, France

Courriel : [lucas.desert@cea.fr](mailto:lucas.desert@cea.fr)

De par leurs propriétés d'adsorption élevées et leurs très faibles perméabilités, les matériaux riches en minéraux argileux sont souvent utilisés comme barrière pour limiter la propagation des contaminants dans les milieux naturels. Dans certaines conditions, ces matériaux poreux argileux peuvent être partiellement saturés en eau, via, par exemple, des phénomènes de corrosion des composants métalliques utilisés dans un stockage de contaminants, qui vont conduire à la production de dihydrogène, induisant in fine une modification des propriétés de confinement de ces matériaux.

Ce travail vise à étudier expérimentalement l'effet de la saturation en eau sur la diffusion de l'eau et des solutés à travers des milieux poreux argileux monophasiques de complexité croissante et constitués de différents minéraux : kaolinite, illite, vermiculite ou smectite. La kaolinite étant un minéral argileux non gonflant et non chargé, la diffusion de l'eau et des solutés dans un milieu poreux constitué de ce type de particules ne s'opère que dans la porosité interparticulaire et n'est dépendant que de la géométrie du milieu. Pour un milieu poreux constitué de particules d'illite présentant une charge de surface, la mobilité des espèces aqueuses dans la porosité interparticulaire est influencée non seulement par la géométrie du milieu mais aussi par la charge de ces minéraux. Enfin, les minéraux argileux gonflants comme la vermiculite et la smectite présentent des charges de surface et les milieux poreux possèdent également une double porosité : (i) une porosité interparticulaire et (ii) une porosité interfoliaire où la mobilité de l'eau et des solutés est principalement contrôlée par des effets de surface.

Des expériences de diffusion ont été réalisées avec des traceurs de l'eau (HTO et HDO), des traceurs anioniques (<sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> et <sup>125</sup>I<sup>-</sup>) et un traceur cationique (<sup>22</sup>Na<sup>+</sup>) dans ces matériaux argileux compactés avec des valeurs de porosité interparticulaire similaires (25-29 %). La méthode osmotique a été utilisée pour imposer trois niveaux de saturation en eau pendant toute la durée des essais. Cette étude s'est concentrée sur l'acquisition de données avec des milieux poreux constitués d'illite et de vermiculite, des données de diffusion ayant déjà été obtenues avec des milieux constitués de kaolinite et de smectite [1,2]. Les résultats obtenus montrent que lorsque les matériaux argileux sont partiellement saturés en eau, il y a une évolution distincte de la diffusivité des traceurs selon le type de minéraux. Dans le milieu poreux non chargé, i.e., la kaolinite, l'eau et les ions se comportent de la même manière, tandis que dans les milieux chargés, des flux diffusifs accrus pour <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> et réduits pour les espèces anioniques par rapport à ceux des traceurs de l'eau sont mesurés. Pour le traceur cationique, la diminution significative des valeurs de diffusivité avec la saturation en eau des milieux poreux chargés est également associée à une baisse du coefficient de distribution,  $K_d$ , suggérant un effet de la saturation en eau qui limiterait l'accès aux surfaces chargées des particules argileuses. Enfin, la diminution de la saturation en eau de ces milieux chargés accentuerait l'exclusion anionique, car elle restreindrait les anions à ne diffuser que dans les pores les plus petits où l'influence des charges de surface est la plus grande.

### Références:

[1] Wang, J. Savoye, S. Ferrage, E. Hubert, F. Lefevre, S. Radwan, J. Robinet, J.C. Tertre, E. Gouze, P., 2022. Water and ion diffusion in partially-water saturated compacted kaolinite: Role played by vapor-phase diffusion in water mobility, *Journal of Contaminant Hydrology*, 248.

[2] Wang, J., 2022. Effet de la désaturation sur les propriétés de confinement des matériaux gonflants soumis à des fluides agressifs. Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier.

## **Résumés des posters**

## Étude du frittage de céramiques phyllosilicatées dans le contexte de la transition énergétique

F. Guillemin, G. Lecomte-Nana, Y. El Hafiane, C. Peyratout & A. Smith

*Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France*

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

Depuis quelques années, le développement durable et la transition écologique sont au coeur de nombreuses préoccupations. L'industrie, et plus particulièrement celle des céramiques doit suivre les évolutions sociétales et environnementales pour s'orienter vers « une économie compétitive à faible intensité de carbone à l'horizon 2050 ». Des questions environnementales concernant l'eau, les matières premières et les déchets doivent être traitées. Par ailleurs les émissions et la consommation d'énergie doivent être réduites tout en s'orientant vers l'utilisation d'énergies décarbonées [1].

Le présent travail de recherche porte sur le traitement thermique, étape déterminante du processus de formation des céramiques après la mise en forme. Cette étape garantit la consolidation du matériau et gouverne ses propriétés d'usage. L'exigence d'une énergie décarbonée implique le passage d'une cuisson en « four à gaz fossile » vers une cuisson en « four électrique », en « four à biogaz » ou basé sur « l'hydrogène vert ». Cette évolution peut modifier la cinétique et la nature des transformations à travers la variation de l'atmosphère environnante, l'apport d'éléments mineurs et les modes de transfert thermique. Une grande partie des céramiques silicatées de grande diffusion, mais également des céramiques techniques, sont à base de silicates et plus précisément de phyllosilicates [2]. Ce constituant majeur est une matière argileuse d'origine naturelle dans la plupart des cas. L'enjeu est donc de pouvoir anticiper les impacts de telles modifications, notamment sur les transformations physico-chimiques et les performances d'usage de ces céramiques silicatées.

Ces travaux s'intéressent à deux types de phyllosilicates : la kaolinite et l'illite. La kaolinite fait partie des minéraux argileux de type 1:1 : superposition d'une couche octaédrique  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}$  et d'une couche tétraédrique  $\text{SiO}_4$ . L'illite fait partie des minéraux argileux de type 2:1 : superposition d'une couche octaédrique  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}$  centrale et de deux couches tétraédriques  $\text{SiO}_4$  extérieures avec des ions potassium dans l'espace interfoliaire.

Deux matières premières modèles ont été sélectionnées pour cette étude : un kaolin, noté « CR », fourni par la société Imerys et une illite, notée « Illite ABM », fournie par la société Agrile du Bassin Méditerranéen. Le comportement au frittage de ces composés kaolinitiques et illitiques est étudié en présence d'ajouts maîtrisés de constituants fondants, sous contraintes (atmosphère et mécanique) et cycles thermiques contrôlés. Dans un premier temps, les atmosphères étudiées se basent sur les données recueillies dans la littérature concernant les biogaz : principalement leurs compositions et utilisations. L'impact de certains éléments mineurs telle que le fer et l'étain sont également étudiés en se basant sur les pressions partielles de dioxygène à partir des diagrammes d'Ellingham. Des analyses physico-chimiques telles que la fluorescence X, la diffraction des rayons X, la thermodilatométrie et la thermogravimétrie sont mises en oeuvre afin d'implémenter le socle de connaissance sur le comportement au frittage de ces types de phyllosilicates.

### Références :

[1] Furszyfer Del Rio D., Sovacool B., Foley A., Griffiths A., Bazilian M., Kim J. & Rooney D. (2022) *Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **157**, 112081.

[2] Caillère S., Rautureau M. & Hénin S. (2004) *Les argiles*. Septima.

## Mechanism study of natural surfactant modified bentonite: A view from pH selection

Qiang Li, Romain Berraud-Pache, Christelle Souprayen, Maguy Jaber\*

*Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), Sorbonne Université, CNRS UMR 8220, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France*

Courriel : [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 two pH reaction solutions, one acid (pH=1.0) and one basic (pH=9.0). 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 conformational arrangement of the loaded surfactant was evaluated, and the fluctuation in the lecithin molecular properties and the amount of interlayer cations in organoclay were assessed.

The experimental results indicated that the properties of lecithin are pH-dependent and affect the mechanism of lecithin intercalation into bentonite. The basal spacing of the organoclays increases regarding the surfactant concentration and the conformation of lecithin in the organoclay interlayer space undergoes a transition from flat-lying layer to a tilted paraffin-type-bilayer. This phenomenon happens for both pH but follows two different mechanisms. At pH=1.0, the phosphate groups of lecithin molecule are protonated, and lecithin exhibits cationic properties, which facilitated the exchange of cations with the interlayer of bentonite. This was confirmed by the dramatic decrease in the exchangeable ion content of organic bentonite. However, for organoclay prepared at pH=9.0, the variation of cation content in organic bentonite samples is rather limited. The reason for this result may be that lecithin molecule behaves zwitterionic properties at pH=9.0 solution. The negative phosphate groups of lecithin under alkaline condition is bound to the interlayer metal cations, and the positive quaternary amino groups is attached to the negative clay layer surface. The intercalation process is driven by an ion-dipole interaction. Organic bentonite modified by lecithin molecules is controlled by different modification mechanisms under various pH conditions. The effect of pH on the surfactant intercalation process and organoclay properties will provide new insights into the development of novel inorganic/organic hybrid materials.

## Propriétés structurales et spectroscopiques d'un catalyseur supporté à base de nanoparticules de fer de structure coeur-coquille

Mustapha Abdelmoula<sup>1</sup>, Christian Ruby<sup>1</sup>, Martine Mallet<sup>1</sup>, Jaafar Ghanbaja<sup>2</sup>, Romain Coustel<sup>1</sup>,  
Louis Scudiero<sup>3</sup>Wei-Jyun Wang<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement,  
UMR 7564 CNRS-Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, France

<sup>2</sup>Institut Jean Lamour UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, France

<sup>3</sup>Chemistry Department and Materials Science and Engineering Program,  
Washington State University, Pullman, WA 99164, USA

<sup>4</sup>The Gene and Linda Voiland School of Chemical Engineering and Bioengineering, Washington  
State University, Pullman, WA 99164, USA

Courriel : [christian.ruby@univ-lorraine.fr](mailto:christian.ruby@univ-lorraine.fr)

Les nanoparticules de fer zéro valent sont habituellement synthétisées par plusieurs méthodes telles que le mécano-broyage de granules de Fe<sub>0</sub>, la réduction de nanoparticules d'oxyde de fer par de l'hydrogène ou la réduction d'espèces ferreuses (Fe<sup>II</sup>) ou ferriques (Fe<sup>III</sup>) en solution [1]. Des nanoparticules Fe@FeO<sub>x</sub> ont été synthétisées par réduction d'un sulfate ferreux par du borohydrure de sodium. Les nanoparticules de ce support ont ensuite été dispersées dans une solution de méthanol en présence de H<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> pour les recouvrir de palladium (échantillon Fe@FeO<sub>x</sub>/Pd). Les propriétés catalytiques de ce nanomatériau ont été largement améliorées par comparaison avec celles du catalyseur métallique conventionnel à base de Pd<sub>0</sub> pour la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> et l'oxydation du formiate [2]. Les propriétés physico-chimiques de ces nanoparticules ont été étudiées conjointement par des caractérisations structurales (TEM) et spectroscopiques (XPS et spectrométrie Mössbauer). La structure coeur-coquille de Fe@FeO<sub>x</sub> (figure 1) est ainsi mise en évidence par TEM et est corrélée au comportement superparamagnétique des phases présentes. Une phase ferreuse de type Fe(OH)<sub>2</sub> est identifiée par spectrométrie Mössbauer, celle-ci coexiste au côté du mélange magnétite/maghémite également présent dans la couche d'oxyde. Une température de blocage assez basse (10 K) et les profils des spectres Mössbauer révèlent une relaxation superparamagnétique bien prononcée et confirment l'effet des atomes de palladium en surface sur les propriétés du nanomatériau Fe@FeO<sub>x</sub>/Pd [3].

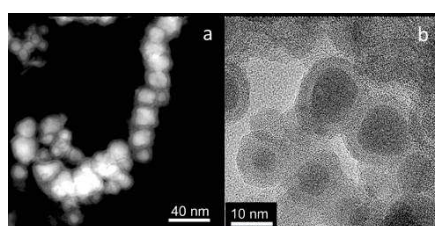


Figure 1. Images HAADF-STEM (a) et HR-TEM (b) des nanoparticules Fe@FeO<sub>x</sub>

### Références :

- [1] Zhao X., Liu W., Cai Z., Han B., Qian T. & Zhao D. (2016) An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation, *Water Research* **100**, 245-266.
- [2] Wang W. J., Roberts F., Peterson S., Ha S., Scudiero L., Coustel R., Mallet M., Abdelmoula M., Ruby C. (2022) Iron-iron oxide supported palladium catalyst for the interconversion of formate and carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal* **427**, 131763.
- [3] Abdelmoula M., Ruby C., Mallet M., Ghanbaja J., Coustel R., Scudiero L., Wang W. (2023) Identification of a Fe(OH)<sub>2</sub>-like phase in the core-shell structure of nano-zero-valent Fe and its evolution when interacting with Pd<sub>2+aq</sub> ions by Mössbauer spectroscopy, XPS, and TEM. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **172**, 111066.

## Mise en évidence des propriétés antibactériennes des argiles

N.Ben Haj Yahia<sup>1</sup>, J.Labille<sup>a</sup>, A.Schneider<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France*

<sup>2</sup>*Mayoly, Isle sur la Sorgue, France*

Courriel : [benhajyahia@cerege.fr](mailto:benhajyahia@cerege.fr)

La contamination et les infections associées causées par des micro-organismes pathogènes ont depuis longtemps été reconnues comme une menace sérieuse pour la qualité des soins de la santé humaine. Avec la propagation rapide de la résistance aux antimicrobiens due à un usage excessif des antibiotiques<sup>(1)</sup>, un intérêt croissant a été porté au développement de nouveaux agents antibactériens. Certains minéraux argileux, tels que la kaolinite, le talc, les smectites (montmorillonite, saponite et hectorite), la palygorskite et la sépiolite, ont été étudiés par les chercheurs comme des traitements alternatifs possibles en raison de leur grande surface spécifique, de leurs caractéristiques rhéologiques optimales et de leurs capacités élevées d'adsorption et d'échange de cations<sup>(2),(3)</sup>. L'interaction chimique des minéraux argileux avec les bactéries, en revanche, a été moins étudiée.

L'objectif principal de notre projet est d'établir les potentialités de différents types d'argiles en ce qui concerne leur éventuelle activité antibactérienne. Différents mécanismes tels que la génération d'espèces réactives de l'oxygène par réaction de Fenton, ou la libération d'ions bactéricides, seront étudiés. Différentes sources d'argile ont été sélectionnées dans le monde entier, en fonction de leur composition minéralogique, de leur teneur en fer naturel ou de leurs impuretés minérales telles que les oxydes de manganèse ou la pyrite. Les argiles ont d'abord été caractérisées en termes de minéralogie et de composition élémentaire. Certaines argiles modifiées ont également été préparées en échangeant le cation interfoliaire avec du fer à différents états d'oxydation.

Les résultats préliminaires ont montré une dégradation de 50% d'une sonde fluorescente organique (Rhodamine) par la montmorillonite après un dopage en fer, et jusqu'à 90% lorsque cela était suivi de la réduction du fer. Cela suggère une amplification de la réaction de Fenton induite par la réactivité du Fe(II). Ainsi pour comprendre cette interaction entre les minéraux argileux et la sonde organique, il sera essentiel d'étudier le rôle des ROS produits par les argiles chargées en fer.

Ce poster présentera les principaux objectifs et les premiers résultats obtenus dans le cadre de ce projet de thèse.

(1) Prestinaci, F.; Pezzotti, P.; Pantosti, A. Antimicrobial Resistance: A Global Multifaceted Phenomenon. *Pathog. Glob. Health* **2015**, *109* (7), 309–318.

(2) Viseras, C.; Lopez-Galindo, A. Pharmaceutical Applications of Some Spanish Clays Žsepiolite, Palygorskite, Bentonite/: Some Preformulation Studies. **1999**.

(3) Massaro, M.; Colletti, C. G.; Lazzara, G.; Riela, S. The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. *J. Funct. Biomater.* **2018**, *9* (4), 58.

## Réactivité de la vermiculite lors de transferts sol/solution/plante du Cs et des nutriments Ca, Mg, K

C. Latrille<sup>1</sup>, N. Léonhardt<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-chimie, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>UMR7265 CEA-CNRS-Université Aix Marseille, CEA, 13108 St Paul Lez Durance, France

Courriel : [christelle.latrille@cea.fr](mailto:christelle.latrille@cea.fr)

Suite à l'accident nucléaire de Tchernobyl ou Fukushima, la contamination des sols par le radiocésium est une préoccupation majeure pour la santé humaine. Le césium peut être absorbé par les plantes et entrer dans la chaîne trophique. Les techniques de phytoremédiation sont alors développées pour minimiser le transfert par les plantes, afin de réduire les risques environnementaux.

Les interactions sol/solution /plante mettent en jeu des transferts de nutriments concomitants à celui d'un contaminant. Les transferts cationiques sont régis par les besoins de la plante et la biodisponibilité de ces éléments dans la solution interstitielle. La composition de cette dernière dépend de la capacité de rétention du sol vis-à-vis de ces éléments et de la capacité d'absorption de la plante. Généralement, seuls les transferts de contaminant sont ciblés pour évaluer les risques environnementaux. Néanmoins, il est à ce jour reconnu que le Cs entre dans la plante par des systèmes de transport du K. Toutefois, peu d'études considèrent le rôle compétiteur des autres éléments majeurs (Ca et Mg) sur les transferts du K et du Cs.

Cette étude vise à comprendre les transferts sol/solution/plante du Cs et des cations majeurs Ca, Mg, K dans des conditions physico-chimiques qui exacerbent ou inhibent le transfert du K dans la plante. A ces fins, trois lignées ont été sélectionnées chez *Arabidopsis thaliana*, porteuses ou non d'un transporteur de K et montrant une forte capacité d'absorption et de transpiration. Deux solutions nutritives ont été formulées dans lesquelles les concentrations en K varient. Des cultures de ces plantes ont été réalisées dans un mélange de sable et vermiculite conditionnée aux solutions nutritives de fond. La composition en Ca, Mg, K et Cs a été déterminée dans la plante, la solution et la vermiculite. La réactivité des trois compartiments du système sol /solution /plante a été évaluée par des bilans de masse sur ces éléments. Les résultats ont montré que la vermiculite contrôle la libération du Cs et des cations majeurs en solution par échange cationique. La variation de la composition du cortège échangeable sur la vermiculite dépend de l'absorption et rejet de cations dans la solution qui sont imposés par la plante.

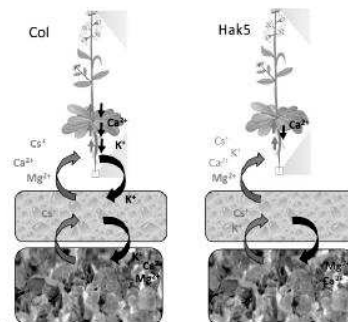


Figure 1. Illustration schématique des transferts de Ca, Mg, K et Cs entre la plante (Col et HAK5), la solution et la vermiculite.

Cette étude permet de mieux comprendre les interactions complexes qui se produisent dans la rhizosphère et d'améliorer nos connaissances pour le développement des approches de phytoremédiation.

*Remerciements* : Cette étude a été financée par le projet PIA Démeterre et le CEA. Nous remercions J. Dubus pour la réalisation des expériences.



## Study of redox-active molecules encapsulated in Methyl Imogolite

Fadwa AlFadel Raad<sup>1,2\*</sup>, Sophie Le Caër<sup>1</sup>, Lorette Sicard<sup>2</sup>, Delphine Shaming<sup>2</sup>, & Antoine Thill<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Université Paris Cité, CNRS, ITODYS, UMR 7086, 15 rue J.-A. de Baïf, F-75013 Paris, France

Courriel: [fadwa.alfadelraad@cea.fr](mailto:fadwa.alfadelraad@cea.fr)

Imogolite is a natural aluminosilicate nanotube consisting of a rolled gibbsite sheet with silanol groups covering the inner surface of the nanotubes [1]. By replacing the Si-OH groups with Si-CH<sub>3</sub>, hybrid methylated imogolite Imo-CH<sub>3</sub> is obtained, where the cavity becomes hydrophobic, while the outer surface retains its hydrophilic properties [2]. These hybrid nanotubes are receiving increasing attention due to their Janus properties. Previous studies have shown that hybrid imogolites dispersed in water are able to encapsulate organic molecules inside their hydrophobic cavity [3],[4]. The encapsulation of ferrocene (Fc) and ferrocene-methanol (FcMeOH) inside Imo-CH<sub>3</sub> in anoxic conditions were performed and the electrochemical behavior of these redox probes was studied.

The encapsulation of Fc and FcMeOH was achieved by adding powder directly to the Imo-CH<sub>3</sub> suspension. The Fc@Imo-CH<sub>3</sub> and FcMeOH@Imo-CH<sub>3</sub> suspensions were measured by UV-vis absorption, inductively coupled Plasma mass spectrometry (ICP-MS) and Small Angle X-ray scattering (SAXS) techniques. The increase in internal electronic density observed by SAXS confirms the encapsulation of both redox probes inside the nanotubes. By varying the amount of Fc and FcMeOH in contact with the nanotubes from very low to saturation, the adsorption isotherms could be measured. The encapsulated suspensions were filtered to obtain the remaining aqueous Fc and FcMeOH. The amount of Fc and FcMeOH in the filtrate were determined and subtracted from the initial concentration to determine the amount of encapsulated species.

It is known that Fc and FcMeOH undergo a rapid and reversible one-electron RedOx reaction. To study their electrochemical behavior during encapsulation inside the nanotubes, cyclic voltammograms of Fc@Imo-CH<sub>3</sub> and FcMeOH@Imo-CH<sub>3</sub> at different stages of encapsulation were recorded and analyzed. The interpretation of the results involves separating the electrochemical activity taking place inside and outside the nanotubes. In both cases, two coupled processes occur; the diffusion of the charged species near the electrode, followed by an electron exchange at the electrode. In the case of aqueous Fc and FcMeOH, the two species diffuse and once in contact with the electrode, undergo oxidation. In the case of Fc@Imo-CH<sub>3</sub> and FcMeOH@Imo-CH<sub>3</sub>, the nanotubes diffuse close to the electrode, and the encapsulated species is oxidized by the loss of an electron through the imogolite wall barrier. The quantitative interpretation of our results requires testing several hypotheses and modelling the cyclic voltammetry of the electrochemical system.

### References :

- [1] P. D. G. CRADWICK, V. C. FARMER, J. D. RUSSELL, C. R. MASSON, K. WADA, and N. YOSHINAGA, "Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure," *Nat. Phys. Sci.* 1972 240104, vol. 240, no. 104, pp. 187–189, Dec. 1972, doi: 10.1038/physci240187a0.
- [2] I. Bottero, B. Bonelli, S. E. Ashbrook, and P. A. Wright, "Synthesis and characterization of hybrid organic / inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 744–750, 2010, doi: 10.1039/c0cp00438c.
- [3] M. S. Amara et al., "Hybrid, tunable-diameter, metal oxide nanotubes for trapping of organic molecules," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 1488–1494, 2015, doi: 10.1021/cm503428q.
- [4] R. Nasi et al., "Hybrid organic-inorganic nanotubes effectively adsorb some organic pollutants in aqueous phase," *Appl. Clay Sci.*, vol. 186, no. October 2019, p. 105449, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105449.

**Ecole Thématique**

**Résumés des cours**

## Spectroscopie d'absorption X : une technique locale au service des matériaux argileux

Valérie Briois

Synchrotron SOLEIL, UR1-CNRS, Route Départementale 128, 91190 Saint-Aubin  
Courriel : briois@synchrotron-soleil.fr

La spectroscopie d'absorption X repose sur la mesure du coefficient d'absorption d'un matériau traversé par les rayons X, selon la loi de Beer Lambert, à des énergies caractéristiques des éléments chimiques au sein du matériau, appelées seuils d'absorption. Elle met en œuvre l'excitation d'un électron de cœur de l'élément par absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  vers les niveaux électroniques vides et ce dans le cadre de la règle de sélection dipolaire électrique  $\Delta l = \pm 1$ .

Le spectre de la Figure 1 (a), enregistré au seuil K du chrome pour une phase hydroxyde double lamellaire (HDL), présente une brutale discontinuité du coefficient d'absorption à  $E_0 = 5989$  eV, appelé seuil, qui correspond à l'excitation d'un électron  $1s$  ( $l=0$ ) du chrome vers les états de symétrie  $p$  ( $l=1$ ). Ce spectre est communément divisé en deux régions : les structures de seuils ou *XANES* (X-ray Absorption Near Edge Structures) et les structures *EXAFS* (Extended X-ray Absorption Fine Structures). Le photoélectron est caractérisé par une énergie cinétique,  $E_c = h\nu - E_0$ . Pour de faibles valeurs de  $E_c$ , le photoélectron possède un long temps de vie, et donc un libre parcours moyen dans la matière de plusieurs dizaines d'angströms. Il peut alors être diffusé par des atomes localisés à grande distance de l'atome absorbant ou diffusé plusieurs fois par ses voisins proches : c'est le régime de diffusion multiple. La partie du spectre, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà du seuil comprenant éventuellement un pré-seuil, le seuil et le domaine de la diffusion *informations électroniques et stéréochimiques sur l'atome absorbant* multiple constitue le spectre *XANES*. Pour des valeurs de  $E_c$  plus élevées, la durée de vie du photoélectron est faible et les processus de diffusion simple sont majoritaires. Cette région qui s'étend de 50 eV à 1000 eV ou plus au-delà du seuil est appelée spectre *EXAFS*. Son analyse permet d'accéder par Transformée de Fourier à une Pseudo-Fonction de Distribution Radiale autour de l'atome absorbant (Figure 1b) dans l'espace des distances donnant accès au nombre de voisins, leurs natures chimiques, les distances atome absorbant-voisins et le désordre dans les couches de voisins, soit des informations sur la *structure locale autour de l'atome absorbant*. Ainsi la première contribution intense de la Figure 1(b) correspond à la première sphère de coordination de 6 atomes d'oxygène autour du Chrome et la seconde aux seconds voisins cationiques dans la structure HDL, ici le zinc, toutes deux modélisables dans une approche de diffusion simple. Dans le cas de géométrie lamellaires type HDL, des effets de diffusion multiple sont exacerbés pour la contribution  $P_4$  par l'alignement des cations éloignés avec l'atome absorbant.

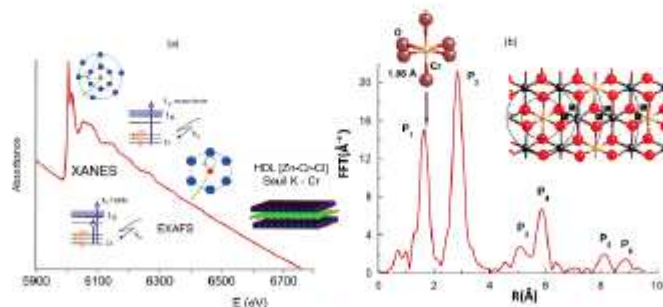


Figure 1. (a) Spectre d'absorption enregistré au seuil K du Chrome d'une phase hydroxyde double lamellaire [Zn-Cr-OH] et (b) Pseudo-Fonction de Distribution Radiale de son signal EXAFS.

Dans ce cours, nous présenterons les fondements physiques de la technique, le principe de son analyse et de sa mise en œuvre avant d'illustrer ses atouts pour l'étude des matériaux par quelques exemples d'études impliquant des matériaux lamellaires synthétiques ou naturels.

## La diffraction électronique : principe et avancées récentes

Anne-Claire Gaillot

*Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), Nantes Université, CNRS, 2 rue de la  
Houssinière, 44000 Nantes, France*  
[Anne-Claire.Gaillot@univ-nantes.fr](mailto:Anne-Claire.Gaillot@univ-nantes.fr)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation largement utilisée pour déterminer la structure cristallographique et la nature des défauts structuraux de composés cristallisés, mais également pour identifier et quantifier les phases présentes notamment dans des mélanges parfois complexes de minéraux argileux. Celle-ci nécessite néanmoins des monocristaux de large taille ou, dans le cas d'une poudre, ne donne accès qu'à des informations statistiques. La diffraction électronique s'avère une technique complémentaire intéressante offrant l'accès à une analyse à plus faible échelle des phases présentes dans un mélange. Elle permet également l'étude de monocristaux submicrométriques pour lesquels la structure cristallographique, les défauts structuraux mais aussi un éventuel ordre cristallographique à longue distance peuvent être déterminés.

Le principe général de la diffraction de Bragg, et les spécificités de la diffraction des électrons par rapport à celles des rayons X, seront tout d'abord présentés. Les différentes techniques classiques (SAED, CBED,  $\mu$ -ED) disponibles dans un microscope électronique en transmission, leurs potentialités et leurs limitations seront illustrées sur des exemples de caractérisation de minéraux argileux et oxydes. Enfin, une présentation sera faite des développements récents, à la fois technologiques pour l'acquisition des données, mais également au niveau des traitements informatiques des données expérimentales. Ceux-ci ont permis l'émergence de nouvelles techniques de diffraction électronique, telles que la précession électronique couplée à la tomographie ou la cartographie, qui élargissent désormais les possibilités offertes par la diffraction électronique et relance l'intérêt pour cette technique de caractérisation.