



Journée Scientifique

de l'École Doctorale

Science, Ingénierie et Environnement

Mardi 21 Mai 2019

Recueil des résumés

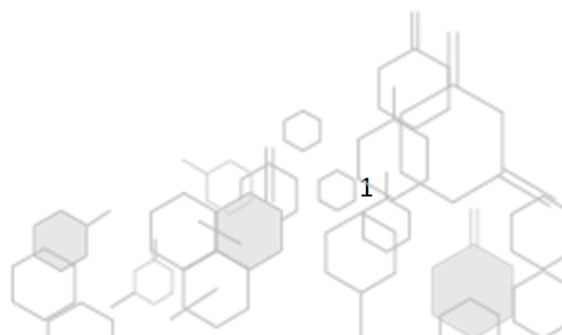


Table des matières

EXAFS STUDY OF HIGH PERFORMANCE MAGNETIC NANOSTRUCTURED RARE EARTH INTERMETALLIC ALLOYS (PRCO ₃ AND PR ₂ CO ₇) IMPROVED BY TRANSITION METAL SUBSTITUTION AND LIGHT ATOM INSERTION.....	5
T. Bartoli, A. Michalowicz, J. Moscovici and L. Bessais	5
DEVELOPPEMENTS THEORIQUES DE NOUVEAUX DISPOSITIFS DE DETECTION DE GAZ.....	6
Mohamed Bensifia, Céline Leonard	6
STRUCTURE-ELECTROCHEMISTRY RELATIONSHIPS OF LIN _x MN _{2-x} O ₄ (0 ≤ X ≤ 0.5) SPINEL OXIDE FAMILY FOR LITHIUM-ION BATTERY	7
Ankush Bhatia ¹ , Barbara Laik ¹ , Nicolas Emery ¹ , Jean Pierre Pereira Ramos ¹ , Rita Baddour Hadjean ¹	7
CONTACT AND MECHANICAL AGING IN DENSE COLLOIDAL AQUEOUS SUSPENSIONS.	8
F. Bonacci ^a , J. Goyon ^a , A. Lemaitre ^a , E.M Furst ^b , X. Chateau ^a	8
EVOLUTION ET CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR MARS A L'AIDE DE L'INSTRUMENT MOMA (MARS ORGANIC MOLECULE ANALYZER) POUR LA FUTURE MISSION SPATIALE EXOMARS 2020 DE L'ESA (AGENCE SPATIALE EUROPEENNE).	9
N. Chaouche-Mechidal, F. Stalport, H. Cottin, et l'équipe MOMA	9
PRESSURE RESPONSE OF THE METAL-ORGANIC FRAMEWORK MIL-101 FILLED WITH METAL NANOPARTICLES.....	10
Anna Celeste ^{1;2*} , Abdelmalek Malouche ¹ , C. Zlotea ¹ and F. Capitani ²	10
UTILISATION DE LA METHODE WAVE FINITE ELEMENT POUR LE CALCUL DE LA REPOSE DYNAMIQUE DE ZONES DE TRANSITION POUR DE VOIES DE CHEMIN DE FER SOUMISES A DES CHARGES MOBILES.....	11
B. Claudet, T. Hoang, D. Duhamel, G. Foret.....	11
VALIDATION DES MODELES DE RETENTION DE LA POLLUTION PARTICULAIRE DANS LES EQUIPEMENTS DE RESEAU DE VENTILATION	12
Delphine Costa, Jeanne Malet, Evelyne Géhin	12
EVALUATION DES DEPERDITIONS THERMIQUES DANS UN PAROI PAR THERMOGRAPHIE INFRAROUGE ACTIVE.....	13
Adrien FRANCOIS	13
CARACTERISATION BIOMECHANIQUE DE L'INTERFACE OS-IMPLANT.....	14

Manon Fraulob, Sophie Le Cann, Guillaume Haiat.....	14
REFLECTION OF AN ULTRASONIC WAVE FROM THE BONE-IMPLANT INTERFACE: A NUMERICAL STUDY.....	15
Yoann Hériveaux, Vu-Hieu Nguyen, Guillaume Haiat	15
SOURCE DISTRIBUEE DE GLYCINE DANS LA COMETE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO.....	16
Hadraoui K. katia.hadraoui@lisa.u-pec.fr , Cottin H. , Ivanovski S. L. , Zapf P. , Altwegg K. , Benilan Y. , Biver N. , Della Corte V. , Fray N. , Merouane S. ,Rotundi A. , Zakharov V.	16
EVOLUTION OF AMMONIA AND AMMONIUM PARTICLES ANALYZED BY REMOTE SENSING FROM FROM GROUND AND SATELLITES.....	17
Kutzner Rebecca (Supervised by Pascale Chelin and Juan Cuesta)	17
NANOCAPSULES STIMULI-REPOUNDANTES : UNE APPROCHE INNOVANTE POUR LA DELIVRANCE CONTROLEE DE (MACRO-)MOLECULES THERAPEUTIQUES	18
Fannie Le Floch, Benjamin Carbonnier, Sabrina Belbekhouche	18
DEVELOPPEMENT DE SURFACE AUTONETTOYANTE A BASE DE NANOSTRUCTURES DE ZNO POUR POUR LA DEPOLLUTION DE L'AIR PAR EFFET PHOTOCATALYTIQUE SOUS LUMIERE UV ET VISIBLE 19	
Marie Le Pivert, sous la direction de Prof. Yamin Leprince.....	19
CARACTERISATION DE LA POLLUTION DE PROXIMITE ET MODELISATION MULTI AGENTS DE L'EXPOSITION A LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE EN ILE-DE-FRANCE : APPLICATION AUX SITUATIONS ACTUELLES, SCENARII ENERGETIQUES ET D'AMENAGEMENT URBAIN.	20
Inès Makni, Isabelle Coll.....	20
NANOSTRUCTURES DE ZNO DOPE POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU EN LUMIERE UV ET VISIBLE	21
Nathan Martin, sous la direction de Yamin Leprince	21
FUNCTIONAL MATERIALS: MULTI-PRINCIPAL ELEMENT ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE.....	22
Jorge Montero, Claudia Zlotea.....	22
THIXOTROPIE ET « STRAIN HARDENING » DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE NOIR DE CARBONE	23
Elie N'gouamba, Laurent Tocquer, Julie Goyon et Philippe Coussot	23
INTERACTIONS ENTRE VOIRIE ET RESEAUX ENTERRES – MODELISATION SIG DE LA VOIRIE	24
Antonin Pavard.....	24

ASSOCIATION VEGETAL – LIANT MINERAL : CARACTERISATION DES EXTRACTIBLES ET CONSEQUENCES SUR LES PERFORMANCES DES MATERIAUX.....	25
Raphaël Pellet¹, Sandrine Marceau¹, Dinazer Diafi¹, Arezki Tagnit-Hamou², Fabienne Farcas¹	25
ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET MICROSTRUCTURALES D'ALLIAGES A HAUTE HAUTE ENTROPIE DE MELANGE RENFORCES PAR PRECIPITATION.....	26
T. RIEGER, M. LAURENT-BROCQ, J.-M. JOUBERT, L. PERRIERE, I. GUILLOT, J.-P. COUZINIE	26
THREE-DIMENSIONAL MODELLING AND SATELLITE REMOTE SENSING FOR ASSESSING THE WATER QUALITY OF A MEDITERRANEAN RESERVOIR.....	27
Najwa Sharaf^{1,2}, Ali Fadel², Bruno J. Lemaire¹, Kamal Slim³, Brigitte Vinçon-Leite¹	27
ANALYSE MULTI-ECHELLE POUR LA SIMULATION RAPIDE DES FLUX DE POLLUTION ET THERMIQUES EN MILIEU URBAIN	28
Benjamin Streichenberger, Rachida Chakir, Patrice Chatellier	28
DESIGN OF NOVEL BIPOROUS BIOINSPIRED POLYMERIC MATERIALS.....	29
Vierajitha Srikanthan^{1,2}, Benjamin Le Droumaguet¹, Olivier Pitois², Philippe Cousot², Daniel Grande¹	29
DIMENSIONNEMENT A L'EFFORT TRANCHANT DES STRUCTURES EN BETON ARME EN SITUATIONS ACCIDENTELLES	30
Amal WAHBI, Duc Toan PHAM, Ghazi HASSEN, Denis GARNIER, Patrick de BUHAN	30
STUDY OF INTERACTION BETWEEN HYDROGEN AND ULTRA-DISPERSED METAL FOR HETEROGENEOUS CATALYSIS	31
LIU Wang (doctorant en 1^{ère} année de thèse), ZLOTEA Claudia (directrice de thèse)	31

EXAFS study of high performance magnetic nanostructured rare earth intermetallic alloys (PrCo₃ and Pr₂Co₇) improved by transition metal substitution and light atom insertion

AUTEURS

T. Bartoli, A. Michalowicz, J. Moscovici and L. Bessais

LABORATOIRE

Université Paris-Est, ICMPE, (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

Résumé

Permanent magnet nano-crystalline rare earth and transition metal intermetallic alloys, such as PrCo_{3-x}Fe_x and Pr₂Co_{7-x}Fe_x, synthesized by high energy milling, present high performance intrinsic magnetic properties such as large magneto-crystalline anisotropy and important magnetization at saturation at room temperature, and excellent extrinsic properties such as high coercivity [1,2]. These exceptional intrinsic properties are due to the coexistence of both 3d and 4f electrons while extrinsic behavior depend on the microstructure. The magnetic properties are also enhanced by the partial substitution of cobalt by iron and by insertion of hydrogen or carbon. While the long-range order obtained by standard x-ray powder diffraction is commonly used to describe the structure and to understand the exceptional properties of these materials, it is necessary to get a better knowledge of the local environment around each component, using local probes. In the iron-substituted materials presented here, the purpose is to find if the substitution of cobalt by iron occurs in all the transition metal crystalline sites or is specific to a particular site. Since the relative concentration in iron is not favorable to Mössbauer studies (especially for Pr₂Co_{7-x}Fe_x), the substitute site was characterized by EXAFS at the Fe K edge, in transmission (PrCo_{3-x}Fe_x) or fluorescence modes for Pr₂Co_{7-x}Fe_x [3]. We also present our results for the EXAFS study of the local distortions induced by the insertion of hydrogen or carbon in Pr₂Co₇, which leads to higher Curie temperatures.

[1] K. Younsi, V. Russier and L. Bessais, N. Mliki, A. Michalowicz, and E. Fonda. *J. Appl. Phys.*, **2010** 107, 083916.

[2] R. Fersi, N. Mliki, L. Bessais, R. Guetari, V. Russier and M. Cabié. *J. Alloys Compd.*, **2012** 522, 14–18.

[3] R. Bez, R. Fersi, K. Zehani, J. Moscovici, L. Bessais, N. Mliki, A. Michalowicz, and E. Fonda. *J. Alloys Compd.*, **2016** 666, 317–326.

MOTS CLÉS (3 à 6 mots clés)

Magnetic rare earth compounds, EXAFS study, local structure, magnetic applications, light atom insertion
Ecole doctorale, sciences, ingénierie, environnement

Développements théoriques de nouveaux dispositifs de détection de gaz

Auteurs

Mohamed Bensifia, Céline Leonard

Laboratoire: Modélisation et Simulation Multi Echelle, UMR 8208 CNRS

Résumé

Ce travail est mené dans le cadre du projet impulsion Isite FUTURE "CAPTEUR", qui vise à développer expérimentalement et théoriquement une nouvelle génération de capteur de gaz fiables et sélectifs à base de nanotubes de carbone (NTC) fonctionnalisés. Les NTC présentent des caractéristiques excellentes pour la détection des gaz ^[1]. Plusieurs types de NTC mono parois existent, le dispositif expérimental repose sur l'utilisation de NTC semi-conducteurs. De plus, la molécule d'imidazole ^[2] ayant une interaction forte avec le CO₂, le système NTC(5,5)-imidazole-CO₂ a été choisi comme système test pour mettre en place la méthodologie théorique. La modélisation théorique d'un tel dispositif implique une description précise de l'interaction des molécules avec la surface du nanotube de carbone, deux codes de calcul basés sur la DFT sont employés : CRYSTAL ^[3] et GAUSSIAN ^[4], en se utilisant la méthode ONIOM pour l'optimisation de géométrie.

Le type de liaison le plus pertinent entre l'imidazole et le NTC est recherché (Liaison-H, van der Waals, π -stacking). Afin de comprendre l'effet de la fonctionnalisation du NTC par l'imidazole et de l'interaction de l'ensemble avec le CO₂, les diagrammes de bande, les niveaux de Fermi et les densités d'états (DOS) du NTC, NTC-imidazole et NTC-imidazole-CO₂ ont été déterminés.

En perspective, pour une modélisation réaliste, il est proposé d'utiliser une méthode plus approximative et mais précise à la fois comme la DFTB. Egalement, d'autres NTC semi-conducteurs, d'autres molécules fonctionnalisantes (triazol, bisalophen, dipyrin phenol) et d'autres gaz polluants seront testés (NO₂, NH₃...) selon les suggestions de nos collaborateurs expérimentateurs (F. Bouanis, IFSTTAR).

Mots clés: NTC fonctionnalisé, Imidazole-CO₂, DFT, ONIOM

[1] Magadur, G., Bouanis, F., Norman, E., Guillot, R., Lauret, J., Huc, V., Cojocar, C. and Mallah, T. (2012). Electrical-field-induced structural change and charge transfer of lanthanide-salophen complexes assembled on carbon nanotube field effect transistor devices. *Chemical Communications*, 48(72), p.9071.

[2] Hochlaf, M. (2017). Advances in spectroscopy and dynamics of small and medium sized molecules and clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(32), pp.21236-21261.

[3] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, 114, 1287-1317.

[4] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Structure-Electrochemistry Relationships of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel oxide family for Lithium-ion battery

Ankush Bhatia¹, Barbara Laik¹, Nicolas Emery¹, Jean Pierre Pereira Ramos¹, Rita Baddour Hadjean¹

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, ICMPE/GESMAT, UMR 7182 CNRS-Université Paris Est
Créteil, CNRS 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

E-mail: bhatia@glvt-cnrs.fr

There is growing interest in lithium ion batteries for new applications such as electric vehicles and stationary energy storage. For such large scale applications, high energy density and low cost cathode materials are mandatory [1]. With a high operating voltage around 4.7 V and a practical capacity of about $\sim 130 \text{ mAhg}^{-1}$ comparable to that of LiCoO_2 ($\sim 140 \text{ mAhg}^{-1}$) and LiFePO_4 ($\sim 160 \text{ mAhg}^{-1}$), spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) is a promising cathode material for the next generation of lithium ion batteries [2]. In spite of the crucial role of Ni substitution on the structure and performance of LNMO, this issue is little addressed in the literature [3]. In this work, the structure – electrochemistry relationships of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel oxide family is investigated in details. A series of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials with various molar ratio of Ni/Mn have been synthesized by co-precipitation route followed by annealing at different temperatures (700°C to 900°C). The effect of Ni/Mn molar ratio and heat treatment temperature on the structure and electrochemical performance are explored. The electrochemical study reveals that the Ni content has a beneficial impact on the working potential and the total discharge capacity. The capacity of the 4 V plateau decreases with the Ni content while the capacity of the 4.7 V plateau increases, in good agreement with the relative amounts of Mn^{3+} and Ni^{2+} redox species in the samples (Figure 1a). We show that whatever the temperature of the heat treatment, the cubic lattice parameter is found to decrease with the Ni content. Furthermore, thanks to Raman spectroscopy, we have been able to follow the ordering process as a function of the Ni content and temperature. It is demonstrated for the first time that a wide ordered domain ($0.4 \leq x \leq 5$) occurs for samples synthesized at 700°C while $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ samples synthesized at 900°C all exhibit disordered Fd-3m spinel structure (Figure 1b). The shape of the electrochemical profile is also strongly related to the ordered-disordered character of the material.

[1] Y.C. Jin, C.Y. Lin, J.G. Duh, *Electrochimica Acta* (2012), 69, 45-50

[2] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, A. Groult, C.M. Julien, J.B. Goodenough and K. Zaghib, *RSC Adv*(2014), 4,154-167

[3] W. Ren, R. Luo, Z.S. Liu, X.Y. Tan, Z.Y. Fu, S.J. Liao, *Ionics* (2014), 20, 1361-1366

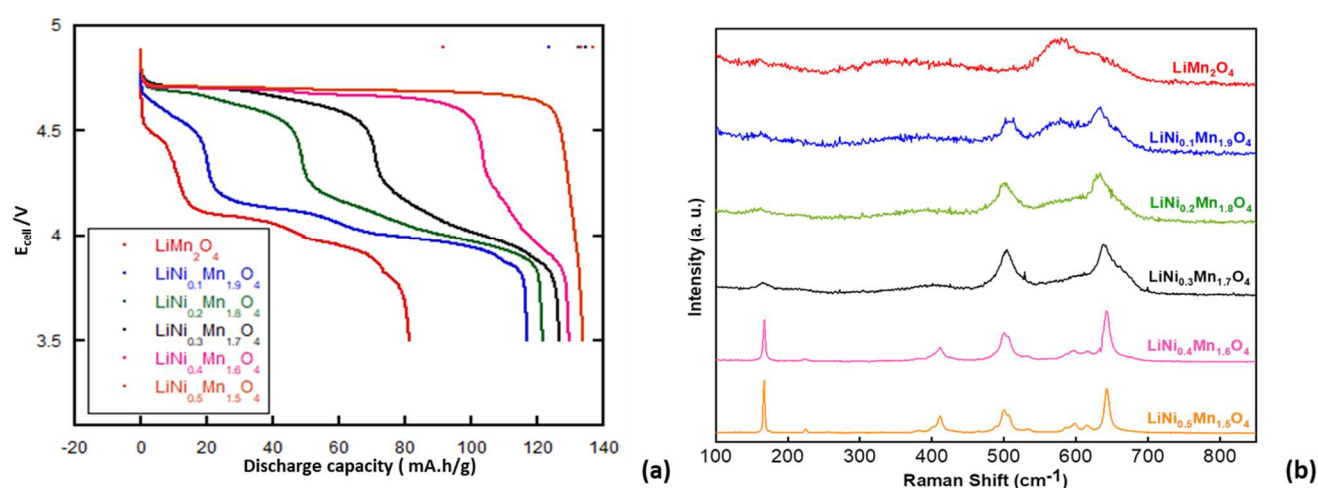


Figure 1. (a) Galvanostatic discharge profile (b) and Raman spectra of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthesized at 700°C

Keywords – Li-ion batteries, Raman spectroscopy, Electrochemical performance, High operating cathode material

Contact and mechanical aging in dense colloidal aqueous suspensions.

AUTEURS

F. Bonacci^a, J. Goyon^a, A. Lemaitre^a, E.M Furst^b, X. Chateau^a

LABORATOIRE

^a Laboratoire Navier, ENPC, IFSTTAR, CNRS UMR 8205, Marne-La-Vallée, France

^b Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Allan P. Colburn Laboratory, University of Delaware.

Résumé

Aging is a widespread phenomenon found in the soft glassy state. Understanding its origin and its impact on the mechanical properties is thus of critical importance, both from a physical and a technological point of view. Until now, its characterization in dense colloidal suspensions remains elusive, especially for strong irreversible bonds. Moreover, the aging processes is generally understood as the result of microstructure restructuring, but the possibility of a direct coupling between strengthening of the bonds and mechanical aging of macroscopic suspensions has never been investigated.

In this work, we measure by rheometry the shear modulus of dense hydrophilic silica suspensions flocculated by the addition of a divalent salt, at moderate concentrations. We find that, for suspensions of particles of different sizes a , at volume fractions ϕ ranging from 29 to 40%, the macroscopic shear modulus G' asymptotically grows in time.

Concomitantly, using a confocal microscopy, we take different snapshots of the suspension at various times in the macroscopic aging regime. By tracking the positions of the particles, we find that all the particles that can be imaged at the three considered times remain essentially fixed at the same positions. This demonstrates that the network morphology is constant during mechanical aging.

We carry out Optical Tweezers experiments using the method of Pantina and Furst, which consists in assembling an odd number of particles into a rod and performing three-point bending tests. Such experiments, replicated at various times after the formation of the particle rods, yield the following observations:

- Once formed, a rod remains stable for hours: this proves that particles form cohesive contacts that do not break by thermal activation.
- Under loading, rods bend according to the Euler-Bernoulli equation (see **Fig.4**), while DLVO forces cannot account for the measured curvature.
- The bending modulus grows over time.

From the bending modulus data, we derive the single bond bending stiffness of two particles k_0 , as a function of aging time. Lastly, by plotting G' vs k_0 data at the same aging time, we find that in the explored ionic strength conditions, macroscopic aging can be attributed solely to the progressive stiffening of the contacts, the microstructure being essentially constant shortly after cessation of shearing. This is established by the nearly perfect linear relationship between the two quantities measured at the same time.

This lead us to write a simple expression for the macroscopic shear modulus:

$$G'(t) = \frac{S(\phi)}{a} k_0(t)$$

with S a time independent dimensionless quantity, characteristic of the structure.

Our findings contradict the usual interpretation of aging as a structural evolution (hopping) towards equilibrium, driven by thermal motion.

MOTS CLÉS colloidal suspensions, aging, rolling resistance, adhesion, shear modulus, micro-mechanics

Evolution et caractérisation de la matière organique sur Mars à l'aide de l'instrument MOMA (Mars Organic Molecule Analyzer) pour la future mission spatiale Exomars 2020 de l'ESA (Agence Spatiale Européenne).

AUTEURS

N. Chaouche-Mechidal, F. Stalport, H. Cottin, et l'équipe MOMA

LABORATOIRE

LISA - Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université Paris Diderot

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

La matière organique est aujourd'hui activement recherchée sur Mars dans le cadre des missions spatiales martiennes. Plusieurs sources sont à l'origine de la présence de molécules organiques à sa surface. Les sources exogènes (comètes, météorites...) sont des sources avérées, apportant une grande diversité de composés organiques. Les sources endogènes sont des sources plus hypothétiques qui auraient engendré, par différents mécanismes (synthèses hydrothermales, atmosphériques, ou encore biologiques), la synthèse de molécules organiques.

A ce jour, seulement quelques composés ont été détectés par l'instrument SAM (*Sample Analysis at Mars*) à bord de l'astromobile *Curiosity* de la mission *MSL (Mars Science Laboratory)*. Ces composés organiques, essentiellement chlorés et soufrés, ne sont pas reliés directement à un processus de formation particulier ou bien à une des sources citées précédemment. Cette observation pourrait s'expliquer par une évolution des molécules organiques dans un environnement martien peu ou pas favorable à leur préservation. En effet, la surface oxydante de Mars et la présence de rayonnements énergétiques peuvent engendrer leur dégradation.

L'objectif principal de la future mission martienne *Exomars 2020* est la recherche de la matière organique à l'aide de l'instrument *MOMA (Mars Organic Molecule Analyzer)*, un instrument couplant un système d'extraction de la matière organique par pyrolyse et/ou dérivatisation chimique, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de Masse (CPG-SM). Une des particularités de la mission sera la possibilité de collecter des échantillons jusqu'à 2 mètres de profondeur pour les analyser.

Pour préparer au mieux les futures analyses *in situ* de cette mission des tests seront réalisés en laboratoire sur des appareils CPG-SM commerciaux dans des conditions analytiques proches de celles de l'instrument *MOMA* afin d'étudier des 'échantillons analogues martiens' contenant des molécules organiques susceptibles d'être présentes sur Mars. Pour finir une réplique de l'instrument *MOMA*, disponible en laboratoire, fera également l'objet de tests pour l'étude des performances analytiques de l'instrument.

Ces travaux permettront d'interpréter au mieux les résultats obtenus lors de la mission et faciliteront la lecture des chromatogrammes et spectres de masse des futures analyses *in situ* dans le but final de caractériser la matière organique présente sur Mars et son origine.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Mars – Matière Organique – Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de Masse – Exomars 2020 – instrument MOMA

Pressure response of the metal-organic framework MIL-101 filled with metal nanoparticles

Auteurs

Anna Celeste^{1,2*}, Abdelmalek Malouche¹, C. Zlotea¹ and F. Capitani²

LABORATOIRE

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS UMR 7182, UPEC, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

²Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, 91192 Saint-Aubin, Gif sur Yvette Cedex, France

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Metal–Organic Frameworks (MOFs) form a versatile class of porous crystalline hybrid materials where metal ions are connected by organic ligands. Due to the large variety of metals and organic linkers that can be used, MOFs have a large physical and chemical tunability. This allows the design of specific nanometer-scale framework geometries with desired pore structures. For these reasons, MOFs have represented so far the ideal materials for a large number of applications such as gas storage, gas/liquid separation, drug delivery, catalysis, etc [1].

Their tunable and porous nature makes these materials suitable for confining nanometric objects. The insertion of guest nanoparticles (NPs) within porous MOFs represents an effective way to stabilize them and fine-tune the functionality of the host [2]. The porous host can interact with the confined particles due to chemical bonding and steric effects. This interaction can be altered by an external pressure by modifying the balance between weak (i.e. Van der Waals) and strong (covalent) interactions and modify the overall surface-to-volume ratio, thus modifying both the chemical reactivity and the mechanical properties [3].

Among all the MOFs, the mesoporous chromium(III) terephthalate MIL-101 has a rigid zeotype crystal structure with two types of quasi-spherical cages, with pore diameters close to 29 and 34 Å [4]. Recently, we have successfully embedded Pd NPs with an average diameter of 1 nm (around 30-40 atoms per cluster) into MIL-101 for the first time with high metal loadings, up to 20 wt% (i.e. the Pd to sample mass) [5].

Here, we investigate the effect of high pressure on empty MIL-101 and x-Pd@MIL-101 with 5 – 20 wt% by synchrotron based X-ray diffraction (XRD) and infrared (IR) spectroscopy in the 0-10 GPa pressure range. To the best of our knowledge, this is the first time that a mesoporous MOF such as, MIL-101, is studied at high pressure. Despite the large pores diameters, empty MIL-101 shows a high structural stability under compression with the lack of amorphisation in the pressure range explored, although signs of disorder and strain are detected. IR measurements show that the vibrational modes of the organic linker are still present up to 10 GPa, thus confirming the endurance of the molecular structure. From a preliminary analysis, the presence of Pd nanoparticles inside the pores of the MOF slightly reduces the compressibility of the host framework.

[1] G. Férey, Chem. Soc. Rev. 37, 191–214 (2008).

[2] C. Roesler, R. A. Fischer, Crystengcomm 17, 199–217 (2015).

[3] P. Ramaswamy et al., J. Mater. Chem. A 5, 11047–11054 (2017).

[4] G. Férey et al., Science 309, 2040 (2005).

[5] A. Malouche et al., J. Mater. Chem. A 5, 23043–23052 (2017).

MOTS CLES (3 à 6 mots clés) : high pressure, metal organic framework, nanoparticles

Utilisation de la méthode Wave Finite Element pour le calcul de la réponse dynamique de zones de transition pour de voies de chemin de fer soumises à des charges mobiles

AUTEURS

B. Claudet, T. Hoang, D. Duhamel, G. Foret

LABORATOIRE

Laboratoire Navier (équipe MSA)

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Le comportement dynamique des zones de transitions pour les voies de chemin de fer est l'objet de nombreuses études analytiques comme numériques. La présente étude présente les derniers développements de la méthode Wave Finite Element (WFE), développement qui permettent de simuler efficacement le comportement des zones de transitions. Nous considérons une zone de transition entre deux zones semi-infinies et périodiques, ces deux zones pouvant être de natures différentes ou non (par exemple, une voie ballastée et une voie sur dalle). Le chargement dû au train est représenté par un ensemble de charges concentrées se déplaçant à une vitesse constante. La méthode WFE est appliquée pour lier le chargement appliqué aux déplacements au bord de chaque zone semi-infinie. La relation d'équilibre (dynamique) de la zone de transition est alors utilisée pour fermer le système et ainsi obtenir l'équation dynamique de l'ensemble de la voie. Par rapport à une méthode élément finis, cette technique permet de limiter les degrés de liberté à ceux de la zone de transition. Les résultats obtenus par cette méthode sont validés pour le cas d'une zone contenant un support cassé ainsi que pour le cas d'une transition entre deux zones différentes. Dans le premier cas, les résultats sont comparés à des résultats obtenus à l'aide d'une méthode semi-analytique. Dans le deuxième cas, nous avons vérifié que, suffisamment loin de la zone de transition, la méthode donne des résultats similaires aux résultats analytiques correspondant à une voie uniforme.

MOTS CLES Wave Finite Element, Zones de transition, Dynamique ferroviaire, Charges mobiles

Validation des modèles de rétention de la pollution particulaire dans les équipements de réseau de ventilation

AUTEURS

Delphine Costa, Jeanne Malet, Evelyne Géhin

LABORATOIRES

Centre d'Études et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) - EA 3481 – (UPEC)
Laboratoire d'Expérimentations et de Modélisation en Aérodispersion et Confinement (LEMAC) – (IRSN)

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

La sûreté nucléaire repose en partie sur la maîtrise des transferts de contamination dans les installations et sur la maîtrise des rejets à l'environnement. Afin d'améliorer l'estimation du terme source à l'environnement, il est essentiel de pouvoir quantifier les dépôts de contamination particulaire au sein des gaines et des équipements des réseaux de ventilation. Pour cela, un banc d'essai à échelle 1, appelé DIESE (Dépôt dans les Installations, les Equipements et les Sondes d'Echantillonnage), a été mis en place à l'IRSN.

La première phase de la thèse consiste à définir les essais en choisissant notamment les singularités à étudier et la métrologie.

Peu d'études traitent, en effet, du dépôt d'aérosols dans les singularités comme les coudes, les réductions et les registres. De plus, les débits d'écoulement étudiés sont importants et impliquent que les concentrations injectées en aérosol soient élevées ou que la mesure de dépôt soit très sensible : l'instrumentation choisie conditionnera la taille et la nature des particules qui seront injectées dans DIESE, donc le système d'injection.

Les différentes techniques de mesure de dépôt sont étudiées et se répartissent entre les mesures de concentration (fluorimétrie, techniques optiques) et les mesures de masse directes (pesée) ou indirectes (capteur résistif par exemple). Un des outils les plus facilement mis en œuvre a déjà été utilisé à l'IRSN et repose sur le phénomène d'extinction de la lumière sur une cellule photovoltaïque. La tension produite par la cellule diminue en fonction de la masse déposée sur sa surface. Des essais préliminaires sur la technique choisie sont prévus dans des conditions maîtrisées pour une phase de mise au point avant son implantation dans DIESE.

La seconde phase de la thèse comprendra des expériences sur le dépôt dans DIESE et des calculs CFD. Les résultats obtenus seront comparés pour valider les modèles de dépôt d'aérosols à l'échelle industrielle, ces modèles étant généralement validés à plus petite échelle.

Des calculs CFD supplémentaires seront réalisés pour la troisième phase sur des singularités similaires à celles étudiées dans la seconde phase, mais dont on fera varier certains paramètres géométriques (angle d'un coude par exemple). Ceci permettra d'obtenir des abaques de dépôt dans un type de singularité. Ils pourront être, à terme, utilisés dans SYLVIA, logiciel OD permettant d'étudier le comportement des réseaux de ventilation en situation normale, dégradée ou accidentelle.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Dépôt, aérosol, ventilation, turbulence

Evaluation des déperditions thermiques dans un paroi par thermographie infrarouge active

AUTEURS

Adrien FRANCOIS

LABORATOIRE

Laboratoire CERTES : Centre d'Etudes et de Recherches en Thermique, Environnement et Systèmes

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Dans le cadre de la réduction des émissions de gaz à effet de serre, les réglementations thermiques fixent régulièrement de nouvelles exigences en termes d'isolation des bâtiments, neufs ou en rénovation. Or, les performances thermiques réelles des édifices sont en général mal évaluées et bien loin des prédictions théoriques. Cela est notamment dû au fait qu'il est impossible de garantir une isolation continue sur une façade. En effet, de nombreux éléments de la paroi créent localement des déperditions supplémentaires. On y retrouve par exemple la rupture d'isolation au niveau d'un plancher, les ouvrants, ou encore les systèmes mécaniques de fixation des isolants qui sont souvent métalliques. Ces irrégularités sont regroupées sous l'appellation "pont thermique".

Le but de ma thèse de mettre au point une méthode de mesure in-situ rapide et fiable des déperditions dues à ces ponts thermiques. En effet, il existe à l'heure actuelle très peu de techniques pour mesurer ces pertes. D'une part, les méthodes classiques se basent sur des simulations numériques qui nécessitent une connaissance précise de la typographie du bâtiment ainsi que les propriétés thermiques des matériaux utilisés. D'autre part, les méthodes de mesure trouvées dans la littérature assument la plupart du temps qu'un régime stationnaire est atteint, hypothèse rarement vérifiée in-situ.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, le bâtiment est sollicité thermiquement et sa réponse dynamique est observée avec une caméra thermique (principe de la thermographie dite "active"). La thermographie infrarouge a l'avantage d'être une méthode de mesure sans contact qui permet d'établir une cartographie des déperditions sur une zone étendue. En couplant ces mesures de surface à des méthodes dites « inverses » ainsi qu'à une modélisation des transferts de chaleur, il est possible d'estimer les propriétés thermiques structurelles des parois et des ponts.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Déperditions thermiques, bâtiment, thermographie infrarouge, méthodes inverses

Caractérisation biomécanique de l'interface os-implant

AUTEURS

Manon Fraulob, Sophie Le Cann, Guillaume Haïat

LABORATOIRE

Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelles (MSME équipe Bioméca)

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Les implants sont utilisés en chirurgie orthopédique et dentaire. Cependant, les implantations échouent à cause d'un manque de stabilité primaire, juste après la pose, ou d'un manque de stabilité secondaire, après quelques semaines de cicatrisation. L'étude des propriétés biomécaniques de l'interface os-implant permet de mieux comprendre et d'évaluer la stabilité des implants. Un modèle animal a été développé avec des implants en forme de pastilles et en alliage de titane Ti6Al4V pour étudier les propriétés de l'os néoformé et de l'interface os-implant. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre, comme la nanoindentation et la spectroscopie Raman. La nanoindentation permet de déduire le module d'indentation en étudiant l'évolution de la force subie lors du déplacement de la pointe de l'indenteur au cours de la charge puis de la décharge. La spectroscopie Raman fournit des spectres de diffusion par la matière avec des pics correspondant aux vibrations et rotations des molécules et renseignant alors sur des propriétés structurales comme le degré de minéralisation par exemple. Ces deux méthodes ont été appliquées à un même échantillon obtenu après implantation de la pastille dans un métatarse de brebis suivi de 10 semaines de cicatrisation. Les modules d'indentation sont en moyenne de 12.16 GPa dans l'os néoformé alors que sa valeur moyenne est de 16.83 GPa dans l'os mature. Les mêmes localisations ont aussi été analysées par spectroscopie Raman et certains pics caractéristiques sont mis en évidence pour l'os néoformé et pour l'os mature. Par conséquent, la nanoindentation comme la spectroscopie Raman permettent de différencier os néoformé et os mature grâce à leurs différences de comportement mécanique et physique. Par la suite, la caractérisation de l'interface os-implant est à poursuivre par d'autres méthodes expérimentales comme le clivage mécanique, la diffusion des rayons X aux petits angles, la diffusion Brillouin ou encore par simulation numérique.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Interface os-implant ; ostéointégration ; os ; propriétés biomécaniques ; nanoindentation ; spectroscopie Raman remodelage osseux

Ecole doctorale, sciences, ingénierie, environnement

Reflection of an ultrasonic wave from the bone-implant interface: a numerical study

AUTEURS

Yoann Hériveaux, Vu-Hieu Nguyen, Guillaume Haïat

LABORATOIRE

Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS

Résumé

Quantitative ultrasound has been shown to be useful to characterize [1] and stimulate osseointegration phenomena at the bone-implant interface (BII). However, the interaction between an ultrasonic wave and the BII remains poorly understood and depends on parameters that may vary simultaneously such as bone geometrical and material properties. Experimental approaches remain limited to understand the ultrasonic response of the BII. This study aims at investigating the main determinant of the ultrasonic response of the BII using a two-dimensional finite element model.

The implant surface roughness was modeled by a sinusoidal function with varying amplitude and spatial frequency. A soft tissue layer was considered between bone and the implant in order to model non-mineralized fibrous tissue that may be present at the BII in the case of non-osseointegrated implants. Different parameters such as the roughness of the implant surface, the thickness of the soft tissue layer, bone properties and the frequency of the emitted wave were varied. The interface roughness was considered at two different scales, denoted as microscopic and macroscopic, which correspond to the implant surface roughness and to the implant geometry respectively.

The results obtained for microscopic interface roughness for all values of the amplitude of the sinusoidal roughness h are qualitatively comparable. The reflection coefficient increases as a function of the thickness of the soft tissue layer W from 0.55 ($W=0$) to reach a maximum value of 0.88 for $W=100 \mu\text{m}$ at a frequency of 10 MHz. However, the reflection coefficient starts increasing for smaller values of W when considering lower values of h . For macroscopic roughness interfaces, the reflection coefficient first increases as a function of W/h and then reaches constant values above around $W/h=1.1$. Nevertheless, the values obtained for $W/h = 0$ and for $W/h=1.1$ depend on h . High roughness may also cause multiple scattering, a phenomenon that consistently impact the ultrasonic response. Increasing the frequency leads to a better sensitivity on changes of periprosthetic bone tissue, but only for low values of W . It may though lead to phase shifting for macroscopic interface roughness.

The present study confirms the experimental results obtained previously showing the influence of interface properties and of the implant geometry on the ultrasonic response of the BII [2]. The results are in qualitative agreement with previous numerical studies considering fully bonded dental implant and neglecting microscopic roughness [3]. A limitation consists in the relatively simple geometrical modeling of the implant surface. However, the results lead to a better understanding of the interaction between ultrasound and the BII.

References :

- [1] Vayron et al. (2014), *Ultrasound Med Biol*.
- [2] Mathieu et a. (2012), *Ultrasound Med Biol*.
- [3] Vayron et al. (2016), *J Acoust Soc Am*.

MOTS CLES : bone-implant interface, rough interface, osseointegration, quantitative ultrasound, finite element modeling

Source distribuée de glycine dans la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

Hadraoui K. katia.hadraoui@lisa.u-pec.fr , Cottin H. , Ivanovski S. L. , Zapf P. , Altwegg K. , Benilan Y. , Biver N. , Della Corte V. , Fray N. , Merouane S. , Rotundi A. , Zakharov V.

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Présentes depuis la création du Système Solaire, les comètes sont au cœur des études permettant la compréhension des processus physico-chimiques ayant eu lieu lors de la formation de notre Système Solaire. Elles ont pu apporter sur la Terre primitive des composés organiques, et ainsi favoriser l'apparition de la vie. C'est grâce à des observations depuis la Terre et des missions spatiales qu'il est devenu possible de mesurer la composition de ces petits corps. Un grand nombre des molécules observées dans l'environnement cométaire provient directement de la sublimation des glaces du noyau, cependant la distribution de certaines d'entre elles est plus complexe. On parle alors de l'existence d'une source distribuée.

La glycine a pu être mesurée épisodiquement dans l'atmosphère de la comète 67P/Churyumov Gerasimenko pour la première fois par l'instrument ROSINA (Rosetta Orbiter Spectrometer Ion and Neutral Analysis) à bord de la sonde Rosetta. Celle-ci présente un profil de distribution particulier. Afin d'interpréter ces observations, nous avons développé un modèle numérique appliqué dans un premier temps à la production de formaldéhyde dans les atmosphères cométaires que nous avons validé sur un cas connu concernant la comète 1P/Halley déjà traité de façon algébrique par le passé. Nous avons ensuite étendu ce modèle au cas de la glycine afin d'étudier sa distribution dans l'atmosphère de la comète 67P lorsqu'elle se trouvait à 2 UA du Soleil. Trois cas ont été considérés : d'une part (i) la glycine émise directement et uniquement à partir du noyau, d'autre part (ii) de la glycine présente sous forme gazeuse émise à partir de la sublimation de glycine à l'état solide sur les particules éjectées du noyau et enfin (iii) de la glycine présente sous forme gazeuse émise à partir de la sublimation des glaces d'eau présentes sur les particules éjectées du noyau. Les deux derniers cas correspondant ainsi à des sources distribuées.

Une source unique à partir du noyau n'explique pas le profil de densité mesurée par l'instrument ROSINA. La meilleure hypothèse correspond à ce qu'on appelle une source distribuée de glycine par sublimation de glace d'eau à partir des particules dans l'atmosphère. La présence de quelques centaines de ppb (170 ppb en masse) de glycine dans les glaces d'eau a été calculée, et s'avère être en accord avec la distribution observée.

Mots clés : 67P/Churyumov-Gerasimenko – Astrochimie – Source distribuée - Glycine

Evolution of ammonia and ammonium particles analyzed by remote sensing from ground and satellites

AUTEURS

Kutzner Rebecca (Supervised by Pascale Chelin and Juan Cuesta)

LABORATOIRE

LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques)

Résumé

Large ammonia (NH_3) emissions are at the origin of several major spring smog events over Paris, as occurred in 2014. About 96 % of ammonia emissions are attributed to the agricultural sector, other sources are linked to traffic and industrial activities. Due to its very high reactivity with sulfates and nitrates it can form ammonium sulfate or ammonium nitrate particles which can be transported over long-range distances. Through deposition or chemical transformation into the gas-phase, ammonia damages ecosystems by eutrophication or acidic rain and/or human health by respiratory diseases. A major effort of the European Union is done for reducing nitrogen emissions for over 18 years. However, its impact for improving air quality is difficult to see, partly due to a so called ammonia gap, consisting on a lack of significant reduction in ammonia concentrations.

Due to its large chemical reactivity, in situ measurements of ammonia are a challenging task. This is not only due to its rapid change between gas and particle phases, but also its 'sticky' nature. Indeed, ammonia is trapped at the inlet or within the sampling tube, which distorts or delays sampling. Remote sensing is an alternative to in-situ instruments. This approach uses thermal infrared radiance measurements performed by ground-based instruments or satellite sensors, such as the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI). This last one observes the Earth from a polar orbit onboard the European MetOP satellites, offering global coverage twice daily (around 9h30 and 21h30 local time). In addition, ground-based remote sensing allows the observation of the daily evolution of ammonia during daytime at a given site and also the validation of satellite measurements. This is the case of the OASIS (Observations of the Atmosphere by Solar Infrared Spectroscopy) observatory, located on the roof of the University of Paris-East, Créteil. Similarly, to IASI, OASIS also measures atmospheric spectra of thermal infrared radiance which can be used to retrieve ammonia concentrations in the atmospheric column by an inversion procedure. OASIS-based retrievals of ammonia offer a typical time resolution of about 10 minutes during daytime, which make them highly complementary to satellite measurements (typically twice daily).

Up to now, most studies on ammonia based on remote sensing, both from satellite and ground-based instruments, focus on the annual and seasonal cycle of ammonia, but very few explore its diurnal evolution. During my PhD, I analyze the main factors driving the ammonia evolution during the day, for the first time using remote sensing. This study also uses other in situ and remote sensing measurements of the chemical composition of the atmosphere and meteorological conditions in order to investigate the link between ammonia volatilization and emissions, meteorological conditions and atmospheric dilution.

In a second stage of my PhD, I will develop a new approach to observe ammonium particles from remote sensing using IASI measurements. If time allows it, this approach will be applied to OASIS measurements as well. New co-located observations of both ammonia and ammonium particles offer a great potential for investigating the gas-particle equilibrium between these species, which is a key mechanism for improving our understanding of major pollution events during spring over Europe.

Mots clés (INFRARED SPECTROSCOPY, REMOTE SENSING, AMMONIA, AMMONIUM PARTICLES)

Nanocapsules stimuli-répondantes : une approche innovante pour la délivrance contrôlée de (macro-)molécules thérapeutiques

Auteurs

Fannie Le Floch, Benjamin Carbonnier, Sabrina Belbekhouche

LABORATOIRE

Université Paris Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

Résumé

Certains composés chimiques à fort potentiel thérapeutique ne peuvent être exploités du fait de leurs propriétés physico-chimiques, qui restreignent leur devenir in vivo. Leur piégeage au sein de vecteurs particulières type « principe actif/transporteur » et répondant à un environnement spécifique, permet de les administrer efficacement et durablement (quantité requise de principe actif, ciblage spécifique...) réduisant ainsi les risques toxiques liés à leur délivrance systémique.

Dans ce contexte, de nouveaux nanovecteurs ont été développés via des procédés physico-chimiques simples, efficaces et industrialisables. Leur élaboration est basée sur l'utilisation de gabarits de taille, de composition chimique et d'état de charges contrôlés. Une approche « couche-par-couche » a été envisagée en vue de conférer des propriétés spécifiques aux vecteurs. Ainsi, des polyélectrolytes de charge opposée ont été successivement adsorbés sur des gabarits via des interactions électrostatiques. Les gabarits sont ensuite sélectivement retirés sans impacter la stabilité colloïdale des vecteurs finaux, obtenus sous forme de capsules (Figure 1). Le contrôle des conditions physico-chimiques au cours de cet assemblage multicouche aura un impact direct sur l'efficacité d'incorporation des vecteurs au sein de cellules et sur le relargage du principe actif.

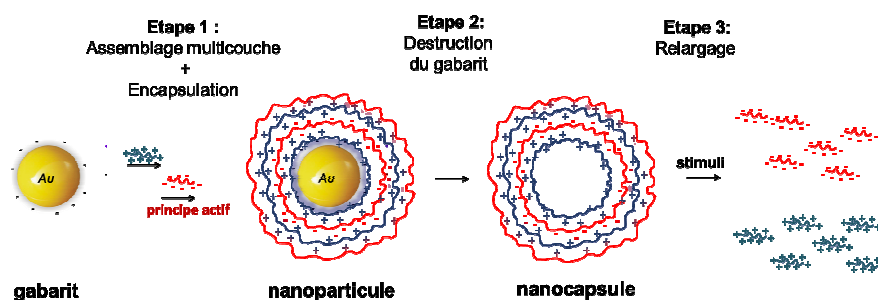


Figure 1 : Processus d'élaboration de nanocapsules stimuli-répondantes, par couche par couche de polyélectrolytes de charge opposée. En bleu, le polycation et en rouge, le polyanion. Dans ce cas des capsules (chitosan-ADN)_n, l'ADN est à la fois le polyanion et le principe actif. Il est piégé lors de l'assemblage multicouche et est relargué sous l'effet d'un stimulus.

Un des enjeux est de contrôler la délivrance de composés thérapeutiques via un stimulus environnemental, tel qu'un stress oxydatif. Les polysaccharides, macromolécules biocompatibles et biodégradables, apparaissent comme des candidats d'intérêt pour la construction de ces vecteurs du fait de leur charge potentielle et leur fonctionnalisation chimique aisée et spécifique (présence de fonctions hydroxyle, amine...) en vue d'apporter un caractère « stimuli-répondant ».

Lors de cette présentation, l'accent sera mis sur la stratégie globale d'élaboration de capsules à base de chitosan (polysaccharide cationique) et d'ADN (polyanion et principe actif), ainsi que sur la modification chimique du chitosan via la chimie des thiols dans le but de conférer un caractère stimuli-répondant à un stress oxydatif. Les thiols présentent la particularité de former des ponts disulfure, stables en milieu extracellulaire et facilement réduits au sein des cellules. Trois voies de fonctionnalisation du chitosan seront discutées: (i) oxydative, (ii) enzymatique et (iii) addition d'un composé thiolé.

MOTS CLES délivrance contrôlée – vecteur - nanocapsule - stimuli-répondant

Développement de surface autonettoyante à base de nanostructures de ZnO pour la dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lumière IV et Visible

AUTEURS

Marie Le Pivert, sous la direction de Prof. Yamin Leprince

LABORATOIRE

Laboratoire ESYCOM

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Les polluants rejetés par le trafic routier, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide, ont un impact néfaste sur notre santé et notre écosystème : cancer, morts prématurées, pluies acides, etc. En fonction des conditions climatiques, cette pollution va être localisée et concentrée ou bien à l'inverse va s'étendre géographiquement par voie aérienne ou par lixiviation vers les eaux et les sols. Il est donc primordial de traiter cette pollution directement à la source, c'est-à-dire directement sur la route afin d'éviter son accumulation et/ou sa propagation.

Mon sujet de thèse au laboratoire ESYCOM s'inscrit dans cette optique de dépollution et a pour sujet « Développement de surface autonettoyante à base de nanostructures de ZnO pour la dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lumière UV et visible ». Derrière ce long titre se cache une idée simple, qui est de développer la route du futur capable de dégrader et de minéraliser les polluants grâce à un semi-conducteur photoactivée par la lumière du soleil. Naturellement, les jours de pluie seront bénéfiques afin que la surface s'auto-nettoie, cependant il ne faudrait pas ainsi créer un déplacement de la pollution à cause des lixivias des routes. C'est pourquoi, l'étude de la dépollution de l'eau grâce aux mêmes nanostructures de ZnO est également étudiée.

Le choix de l'oxyde de zinc (ZnO) comme matériau dépolluant se justifie en plusieurs points. Il est non-toxique, biocompatible, peu coûteux et permet la dépollution de l'air et de l'eau. De plus, sa synthèse sous forme de nanostructures par croissance hydrothermale est connue et contrôlée en plus d'être respectueuse de l'environnement.

Un objectif de ce projet est de synthétiser des nanostructures sur des supports non idéaux de type matériaux du génie civil et de procéder à un scale-up de la méthode de synthèse.

Un des autres objectifs de ce projet est de modifier les nanostructures de ZnO en les dopant afin d'étendre la gamme lumineuse nécessaire à la photoactivation. Un dopage consiste à introduire des défauts ou d'autres éléments (Fer, Argent, Carbone) dans le ZnO afin que celui-ci ait ses bandes énergétiques modifiées et donc qu'il puisse absorber plus de lumière (UV vs UV + visible).

Enfin l'objectif final est de tester l'efficacité des échantillons à dépolluer l'air et l'eau, ainsi que leurs résistances et leurs durabilités.

MOTS CLES

Ecole doctorale, sciences, ingénierie, environnement, dépollution de l'air, nanostructures, oxyde de zinc, semi-conducteur

Caractérisation de la pollution de proximité et modélisation multi agents de l'exposition à la pollution atmosphérique en Ile-de-France : Application aux situations actuelles, scénarii énergétiques et d'aménagement urbain.

AUTEURS

Inès Makni, Isabelle Coll

LABORATOIRE

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Conseil départemental du Val-de-Marne (CD94)

Résumé

Les stratégies de gestion de qualité de l'air doivent être mises de façon à ce qu'elles améliorent la qualité de vie des habitants. Il est donc très important de considérer l'exposition de la population aux polluants atmosphériques. Deux grandes méthodes de caractérisation de l'exposition existent. La première consiste à croiser des cartes de concentrations avec des cartes de densité de population, la seconde croise des cartes de concentrations avec le temps passé par les habitants dans les différents microenvironnements au cours de leur journée. Cette deuxième méthode est plus précise puisqu'elle prend en compte les variations de concentrations trouvées entre les lieux visités.

Pour cela, il faut, dans un premier temps, avoir accès aux gradients de concentrations retrouvés au niveau de la rue en zones urbaines. Des modèles de qualité de l'air permettent d'y avoir accès mais nécessitent d'importants temps de calculs et leurs applications à des scénarii prospectifs est très souvent compliqué. D'autres modèles, moins précis à l'échelle locale, permettent d'avoir accès aux concentrations sur de grands domaines spatiaux et temporels. C'est sur ce dernier type de modèle que l'étude porte, une méthode de descente en échelle a été développée afin d'affiner les concentrations kilométriques du modèle CHIMERE pour atteindre l'échelle de la rue. Cet affinement des concentrations commence par l'analyse des différences observées entre le modèle et la mesure avant de corriger les données modélisées en prenant en compte l'hétérogénéité des émissions retrouvée au sein des rues, leur confinement et les vitesses de vents. Une équation est dérivée de cette phase d'apprentissage et permet d'obtenir des résultats très satisfaisants pour une année complète sur l'Île-de-France. Cette approche permet d'avoir accès des à des cartes de concentrations fine échelle grâce à CHIMERE sans qu'il ait besoin de temps de calculs supplémentaires. Dans un second temps, il faut coupler ces cartes de concentrations avec des matrices de mobilité de la population. Ces matrices de mobilité sont fournies par un modèle d'émission (OLYMPUS) basé sur les activités des individus. Le but est de pouvoir représenter les niveaux d'exposition d'un individu en fonction des différents lieux visités et du temps passé dans chacun d'entre eux. Ces représentations pourront, notamment, mettre en avant les inégalités d'exposition liées, par exemple, aux classes sociales des individus.

Cette méthode d'évaluation de l'exposition sera par la suite appliquée à des scénarii d'aménagement urbain et de politique publique liés à l'arrivée prochaine de stations du Grand Paris Express dans le département du Val-de-Marne.

MOTS CLES

Pollution atmosphérique, Pollution urbaine, Exposition, Modèle de qualité de l'air, Descente en échelle.

Nanostructures de ZnO dopé pour la dépollution de l'eau en lumière UV et visible

AUTEUR

Nathan Martin, sous la direction de Yamin Leprince

LABORATOIRE

Laboratoire d'Electronique, Systèmes de communication et Microsystèmes (ESYCOM)

Résumé

La pollution de l'eau est un problème majeur, dont l'ampleur continue de croître avec l'augmentation de la population humaine. Afin de pouvoir subvenir aux besoins de toutes et tous dans le futur, il est important de développer dès aujourd'hui des solutions de dépollution de l'eau peu coûteuses, efficaces et sans danger pour l'environnement. Dans ce cadre la photocatalyse des espèces polluantes à l'aide de nanofils de ZnO, procédé permettant la minéralisation des espèces polluantes, en utilisant l'irradiation UV, apparaît comme une solution prometteuse.

Un des derniers obstacles empêchant l'utilisation du ZnO comme photocatalyseur en lumière solaire est sa grande énergie de bande interdite (~3,37 eV), qui empêche d'utiliser des photons autres que ceux du spectre UV, soit uniquement 5% de la lumière solaire.

Heureusement, doper les nanostructures à l'aide d'ions de métaux de transition permet de diminuer l'énergie de bande interdite du ZnO, et donc, d'augmenter la quantité de photons utilisables, c'est-à-dire les performances des échantillons.

Quatre métaux de transitions ont été testés : le fer, l'argent, l'étain et le cobalt. Le fer, l'argent et le cobalt ont permis d'augmenter les performances photocatalytiques des échantillons, tandis que le dopage à l'étain a entraîné une destruction des nanofils, ce qui a empêché les tests photocatalytiques.

Chaque échantillon a de plus été observé au MEB, et étudié en spectroscopie UV-visible et de photoluminescence.

Le fer et l'argent étant les éléments les plus respectueux de l'environnement, il a été choisi de se concentrer sur eux pour la suite des travaux. Ils ont ainsi été sélectionnés pour des tests de stabilité au cours du temps, afin de tester si l'utilisation successive des échantillons dégradait leur efficacité. Il a été démontré que recuire les échantillons après utilisation permet de maintenir un niveau d'efficacité comparable à celui de l'échantillon utilisé pour la première fois.

Afin de prolonger l'étude des échantillons, une nouvelle méthode de synthèse a été développée, en utilisant un autoclave plutôt que les réacteurs habituels, pour mieux contrôler les paramètres de croissance. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons plus grands que la méthode habituelle, tout en conservant la morphologie des nanofils, et en réduisant le temps de croissance.

Enfin, des études ont été menées pour créer un réacteur de dépollution, qui pourrait servir de démonstrateur pour l'efficacité de nos nanofils. La première piste envisagée est la piste de la microfluidique, en partenariat avec l'entreprise Eden Microfluidics.

Les résultats obtenus en microfluidiques pour le moment sont encourageants, même si des études de débit doivent encore être réalisées pour vérifier que le réacteur permet de dépolluer un débit de liquide suffisant, et que l'étude de la photocatalyse en elle-même n'a pas encore été effectuée. Pour cela, il faudra effectuer une croissance *in situ* dans le réacteur.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Nanofils, ZnO, dépollution de l'eau, photocatalyse, dopage

Functional materials: Multi-Principal Element Alloys for hydrogen storage

AUTEURS

Jorge Montero, Claudia Zlotea

LABORATOIRE

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (UMR7182), 2-8 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France.

Résumé

The main drawback for the development of hydrogen as a clean energy carrier is its safe and efficient storage. As compared to high-pressure gas tanks or liquid hydrogen tanks, hydrogen in metal hydrides, is one of the safest and most compact methods to store hydrogen. Multi-Principal-Element Alloys (MPEAs) belong to a new metallurgical paradigm based on the alloying of four or more elements with equal concentrations. Most of the reports concerning these alloys describe their structure, microstructure, and mechanical properties, whereas functional properties such as hydrogen sorption, are only scarcely investigated. We present here the study of the hydrogen absorption properties of MPEAs based on refractory metals with promising hydrogen storage capacity (max. 2.7 wt% at room temperature). The alloys TiVZrNb-*Me* (*Me* = Mg, Al, Ta, Mo) have been synthesized by high-energy ball milling under a protective atmosphere. Subsequently, the alloys are exposed to high H₂ pressure to form the hydride and quantify the hydrogen uptake. A second synthetic approach produces direct metal hydrides by ball milling under high hydrogen pressure. All the alloys synthesized under inert conditions adopted a single-phased body-centered cubic (*bcc*) structure. The hydride formation in these alloys occurs in a single-step transformation, in contrast to conventional *bcc* alloys that follow a two-phase transformation [1]. The hydride phase adopts a body-centered tetragonal (*bct*) structure for both synthetic methods. The hydrogen absorption/desorption is completely reversible and the capacities vary between 2 and 3 wt% at room temperature.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Hydrogen storage, Hydride, Alloy

References

[1] C.Zlotea et al. Journal of Alloys and Compounds, 775, 667-674 (2019).

Thixotropie et « strain hardening » des suspensions aqueuses de noir de carbone

AUTEURS

Elie N'gouamba, Laurent Tocquer, Julie Goyon et Philippe Coussot

LABORATOIRE

Laboratoire Navier

Résumé

Les suspensions de noir de carbone (CB) sont utilisées comme support des solutions électrolytiques dans les batteries à flux de circulation, car les particules au-dessus d'une certaine concentration forment un réseau améliorant potentiellement la conductivité électrique de l'électrolyte et conduisant à une contrainte seuil évitant la sédimentation des grosses particules électrochimiques. Jusqu'ici, la plupart des études rhéologiques ont porté sur des suspensions de particules de CB dans l'huile, et des comportements originaux ont été observés : rhéoépaississement aux forts gradient de cisaillement, ou encore plus remarquable de l'antithixotropie. Ces comportements originaux semblent associer à la morphologie spécifique et aux caractéristiques colloïdales des particules de CB : particules fractales submicrométriques interagissant par le biais des forces attractives de Van der Waals.

Nous nous concentrons ici sur les suspensions aqueuses de CB dans lesquelles on rajoute du CaCl_2 . La mauvaise dispersion de CB dans l'eau est corrigée par l'ajout de gomme arabique. Nous montrons que nous obtenons ainsi essentiellement un fluide à seul thixotrope « standard ». D'après les tests de fluage, ces matériaux présentent une transition solide-liquide sous la forme d'une bifurcation de viscosité associée à une liquéfaction rapide du matériau au-delà d'une déformation critique donnée. Cela implique qu'aucun écoulement en régime permanent n'est possible en dessous d'un taux de cisaillement critique, dont la valeur augmente avec le temps de repos après le précisaillement.

Plus remarquable en revanche, est le comportement de ces suspensions dans le régime solide, qui semble dépendre fortement de l'histoire des déformations. Nous suivons ce comportement à travers le module élastique (mesuré sous de petites déformations), qui fournit des informations de base sur la résistance de la structure. Ce module élastique, mesuré en même temps que différentes contraintes appliquées au système par le biais de tests assez originaux de superpositions, augmente avec la contrainte appliquée, d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10, à l'approche de la déformation critique. Nous suggérons que ce comportement de « strain hardening » résulte de la forme fractale des agrégats de CB, qui tendent à s'interpénétrer pour les grandes déformations et à amener le matériau dans un état plus bloqué.

MOTS CLES : suspensions aqueuses, noir de carbone, thixotropie, strain hardening

Ecole doctorale, sciences, ingénierie, environnement

Interactions entre voirie et réseaux enterrés – Modélisation SIG de la voirie

AUTEURS

Antonin Pavard

LABORATOIRE

Institut de Recherche en Constructibilité (IRC), Ecole Spéciale des Travaux Publics (ESTP-Paris)

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

La densification des sous-sols urbains en réseaux de distribution, conduit à de nombreuses interventions. Celles-ci impactent généralement la voirie, à savoir l'ensemble de l'infrastructure routière, tant dans sa composante verticale qu'horizontale. Outre les coûts financiers, chaque intervention peut fragiliser la structure et gêner les usagers.

Cette thèse vise à optimiser les interventions par l'intermédiaire d'une meilleure gestion des données spatiales relatives à la voirie. Elle s'appuie, pour cela, sur une modélisation adaptée à la gestion de cette infrastructure intégrant les réseaux de distribution. La démarche s'articule autour de quatre axes :

- 1- Une analyse sémantique des éléments constitutifs de la voirie, pour simplifier la vision de l'infrastructure des différents acteurs.
- 2- Une étude des avantages et limites des données existantes pour la gestion de l'infrastructure.
- 3- Une modélisation SIG de l'infrastructure (verticale et horizontale) pour aider les collectivités à la production de données.
- 4- Une analyse des interactions spatiales entre voirie et réseaux, pour ouvrir les discussions sur les choix constructifs.

Ce poster présentera le 3ème axe. Les données spatiales sur la route, exploitables dans des Systèmes d'Information Géographique (SIG), sont souvent des représentations linéaires de la route. Plus précisément, les voies de communication y sont modélisées sous forme de sommets (intersections routières), et d'arrêtes (tronçons routiers).

Pour optimiser les interventions sur voirie, ces bases de données (BD) sont insuffisantes et inadaptées, elles ne permettent pas de :

- prendre en compte tous les objets constituant la voirie ;
- saisir des emprises au sol, ni des portions de sous-sol nécessaires pour décrire sa structure.

Il convient de s'appuyer sur une représentation compatible avec une approche surfacique et volumique. Pour cela, le travail sera réalisé en deux étapes :

- La réalisation d'une modélisation de l'emprise horizontale de la voirie en s'appuyant sur :
 - o une analyse des données spatiales disponibles ;
 - o la mise en œuvre et la comparaison de différentes méthodes de construction de données sur la voirie.
- L'intégration de l'emprise en sous-sol, en relation avec le mode de collecte et la modélisation des informations sur la structure.

Ces travaux de modélisation SIG constituent un préalable pour optimiser les interventions, et permettre de répondre à des questions métiers telles que les choix constructifs pour la voirie, en analysant les relations entre déformations et présence ou absence de réseaux en-dessous.

MOTS CLES Voirie, Réseau de distribution, Modélisation, Bases de données, SIG

Ecole doctorale, sciences, ingénierie, environnement

Association végétal – liant minéral : caractérisation des extractibles et conséquences sur les performances des matériaux

AUTEURS

Raphaël Pellet¹, Sandrine Marceau¹, Dinazer Diafi¹, Arezki Tagnit-Hamou², Fabienne Farcas¹

LABORATOIRE

¹ Université Paris Est, CPDM/MAST/IFSTTAR, 77447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

² Cement and Concrete Research Group, Department of Civil Engineering, Université de Sherbrooke, 2500, Boulevard de l'Université, Sherbrooke, QC, J1K 2R1, Canada

Résumé (ENVIRON 3 000 SIGNES)

Les matériaux biosourcés intègrent de la biomasse, généralement issue des plantes, au sein de leur composition, ils sont utilisés pour différentes applications dans le génie civil. Cependant, les mécanismes sous-jacents de l'association entre les végétaux et les liants minéraux ne sont pas bien connus et soulèvent des problèmes de durabilité ou de résistance mécanique. Ces pertes de performances sont, dans plusieurs études, attribuées comme conséquence de la fabrication, notamment lors du durcissement du liant minéral. En effet, plusieurs études montrent l'implication des molécules issues du végétal en tant que retardateurs de prise.

Ces molécules, aussi appelées extractibles, proviennent de la lixiviation de la plante par l'eau utilisée lors de la fabrication. Les principales molécules identifiées comme retardateurs de prise sont les sucres et quelques acides organiques. Cependant, plusieurs études suggèrent que d'autres molécules issues de la plante, tel que les polyphénols, ont également une influence sur la prise du liant minéral. De plus, la composition chimique des plantes est soumise à une grande variabilité en fonction de la variété, des conditions de cultures, de la saison, ...

L'effet des extractibles sur le retard de prise du liant minéral varie en fonction du type de molécule. En effet, des études ont montré que les polyphénols agissent différemment des sucres sur le liant minéral. Pour comprendre l'effet de ces molécules dans la prise du liant minéral, une caractérisation des extractibles issues de la plante est nécessaire. Une caractérisation du type de structure impliqué dans le retard de prise permettra de d'identifier les mécanismes influençant significativement sur le retard de prise du liant minéral.

La caractérisation des extractibles se fera à l'aide de techniques et méthodes d'analyses chimiques et biochimiques tel que la chromatographie et la spectrophotométrie. Dans un premier temps, la chromatographie permettra d'identifier les molécules ou classes de molécules impliquées dans la prise du liant minéral. Dans un deuxième temps, des méthodes d'analyses par spectrophotométrie seront utilisées pour fournir des outils d'analyses simples dans l'identification de matières végétales susceptible de provoquer un retard de prise lors de leur utilisation.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés)

Matériaux biosourcés, caractérisation chimique, liant minéral, végétaux, mécanismes de prise, biochimie

Etude des propriétés thermodynamiques et microstructurales d'alliages à haute entropie de mélange renforcés par précipitation

AUTEURS

T. RIEGER, M. LAURENT-BROCQ, J.-M. JOUBERT, L. PERRIERE, I. GUILLOT, J.-P. COUZINIE

LABORATOIRE

ICMPE-CNRS (UMR 7182), Thiais

Résumé

L'objectif principal de l'étude s'inscrit dans le cadre de la recherche et du développement d'une nouvelle classe d'alliages métalliques pour les turbines à basse pression présentes dans le dernier étage des turboréacteurs. Pour ces applications, les alliages subissent des sollicitations mécaniques en conditions extrêmes, entre 800 et 1000°C, qui nécessitent une bonne tenue en fluage et une bonne résistance à l'oxydation.

Parmi les solutions matériaux envisagées, les Alliages à Haute Entropie (AHE) font partie des pistes explorées. En effet, ils sont maintenant considérés comme de potentiels candidats pour des applications à haute température. Cependant, et en dépit d'un fort durcissement induit par la présence d'éléments différents, la tenue mécanique des solutions solides concentrées seules semble insuffisante pour des applications dans la gamme 800 – 1000°C. Dans le cadre de l'ANR TURBO-AHEAD, une stratégie visant à durcir ces solutions solides cfc par précipitation d'une phase ordonnée de structure L12 (Ni,Co)₃(Ti,Al) est envisagée. L'étude porte sur le système sénaire Ni-Co-Cr-Fe-Al-Ti.

La stratégie de conception d'alliage a été effectuée à l'aide de calculs thermodynamiques massifs basés sur la méthode Calphad. L'étendue du domaine biphasé cfc + L12 pour le système sénaire a été évaluée dans le domaine de températures d'intérêt. A partir de ces simulations, des compositions d'intérêt ont été élaborées puis caractérisées pour valider les calculs thermodynamiques. Par la suite, une étude cinétique de la précipitation a été réalisée afin d'évaluer la stabilité des précipités à haute température. Les propriétés mécaniques seront finalement étudiées afin de conclure sur le potentiel des AHEs durcis par précipitation en tant que matériaux structuraux pour l'aéronautique.

MOTS CLES

Alliage à haute entropie, durcissement par précipitation, microstructures, Calphad

Three-dimensional modelling and satellite remote sensing for assessing the water quality of a Mediterranean Reservoir

AUTEURS

Najwa Sharaf^{1,2}, Ali Fadel², Bruno J. Lemaire¹, Kamal Slim³, Brigitte Vinçon-Leite¹

LABORATOIRE

¹LEESU, Ecole des Ponts, AgroParisTech, UPEC, UPE, Champs-sur-Marne, France

²National Center for Remote Sensing, National Council for Scientific Research (CNRS), Beirut, Lebanon

³Laboratory of Microorganisms and Food Irradiation, LAEC, Lebanese Atomic Energy Commission, National Council for Scientific Research (CNRS), Beirut, Lebanon

Résumé

Mediterranean reservoirs are strategic water resources, particularly for drinking water supply. Hydrodynamics is one of the main drivers of their water quality. For management and planning purposes, an accurate understanding of their hydrological and thermal regime is required in particular for waters affected by harmful algal blooms. When in situ data are scarce and missing data interrupts the time-series, this limitation can be overcome by three-dimensional modelling coupled to satellite remote sensing images covering the whole surface domain. The objective of this work is to reproduce and understand the impact of hydrodynamics on cyanobacteria dynamics at Karaoun Reservoir, Lebanon through a 3D hydrodynamic model, Delft3D, in combination with satellite remote sensing images. Simulations of the water level and of water temperature during 2017 spring to autumn period were performed. The model results were compared with thermistor measurements recorded in 2017, and showed minor discrepancies. Water surface temperature was retrieved from Landsat 8 and corrected for atmospheric interferences. Remote sensing estimations of surface water temperature were compared to in situ observations and model simulations with overall good agreement. The model reproduced well water temperature, stratification, mixing processes and water level fluctuations. Simulations of cyanobacteria biomass in 2017 were also compared to field measurements and were found to be well represented. This study demonstrated the importance of satellite remote sensing as an additional source of data for integration into 3D modelling. Results will further help understand the driving factors of ecosystem dynamics at Karaoun Reservoir.

MOTS CLÉS

CYANOBACTERIA, REMOTE SENSING, THREE DIMENSIONAL HYDRODYNAMIC-ECOLOGICAL MODEL, MEDITERRANEAN RESERVOIR

Analyse multi-échelle pour la simulation rapide des flux de pollution et thermiques en milieu urbain

AUTEUR

Benjamin Streichenberger, Rachida Chakir, Patrice Chatellier

LABORATOIRE

Laboratoire instrumentation, simulation et informatique scientifique (LISIS), IFSTTAR Marne-la-Vallée

Résumé de la thèse :

Cette thèse a pour objectif d'obtenir un outil de simulation rapide pour la cartographie des flux de pollution et thermiques en milieu urbain. L'outil sera ensuite validé à partir de données recueillies préalablement sur l'EquipEx Sense-City, qui est une enceinte climatique permettant de tester en milieu réaliste des capteurs pour instrumenter et piloter la ville.

Dans cette thèse, nous associerons des méthodes de réduction de modèles, les méthodes des bases réduites, avec des méthodes d'assimilation de données pour des modèles physiques avancés.

Nous testerons nos méthodes numériques tout d'abord à l'échelle du quartier dans un environnement relativement contrôlé, grâce à la chambre Sense-City. Puis nous passerons à l'échelle de la ville, à des distances plus grandes de l'ordre de plusieurs kilomètres.

Au début, nous ferons des simulations rapides de l'écoulement dans la chambre climatique en utilisant une approche des bases réduites peu intrusive, puis nous essaierons de valider les modèles et la méthode numérique avec les données de Sense-City.

Ensuite, pour les modèles de qualité de l'air et les modèles de transfert de chaleur, nous calculerons dans chaque cas une bibliothèque de solutions en suivant le même schéma : méthodes des bases réduites associées à l'utilisation de données physiques (recueillies sur les capteurs de Sense-City).

Un champ de pollution ou de température (avec des paramètres) quelconque(s) sera alors obtenu en tant que combinaison des solutions pré-calculées de la bibliothèque. Cela permettra la diminution du coût de simulation lié à l'utilisation de ces modèles physiques détaillés.

A l'échelle de la ville, pour obtenir nos champs de concentration ou de température, nous chercherons à combiner les méthodes des bases réduites avec des méthodes d'assimilation de données. Un exemple d'une telle association est la méthode Parametrized-Background Data-Weak (ou PBDW).

Ces méthodes donneront des résultats précis et permettront dans une certaine mesure de corriger les erreurs de modèle. De plus, ce sera l'occasion de les comparer avec des méthodes d'assimilation de données plus classiques.

MOTS CLES

Méthodes des bases réduites, Assimilation de Données, Sense-City, CFD, Qualité de l'air, Température

Design of Novel Biporous Bioinspired Polymeric Materials

AUTEURS

Vierajitha Srikanthan^{1,2}, Benjamin Le Droumaguet¹, Olivier Pitois², Philippe Coussot², Daniel Grande¹

LABORATOIRE

¹ Université Paris-Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS - UPEC, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

² Université Paris-Est, Laboratoire Navier, UMR 8205, ENPC, IFSTTAR, CNRS, 6-8 Avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, F-77455 Marne La Vallée Cedex 2, France

Résumé

Devising model polymeric porous media exhibiting the specific properties of wood during imbibition, drying and filtration constitutes an interesting challenge. The main objectives of this work consist to reinforce the understanding of the physical phenomena and to provide new porous structures with original properties. The novelty of this approach lies in the use of tailor-made biporous bioinspired materials, which intends to reproduce several complex aspects of the wood structure at the origin of physical processes. In this context, polymer fibers used to form oriented tubular pores upon suitable etching will be aligned to present a periodic template in a mold that will be filled with a polymerization mixture constituted of a porogenic solvent to generate the second porosity level. Upon polymerization and subsequent extraction of the polymer fibers and of the porogenic solvent, aligned tubular anisotropic macropores and nanopores will be generated. To this purpose, bio-based monomers arising from lignin have been synthesized to mimic wood structure: syringyl methacrylate for hardwood, guaiacyl methacrylate and vanillin methacrylate for softwood. In this context, nanoporous materials were prepared to clearly identify the effect of different experimental parameters on their porous features, namely the porogenic solvent polarity, the monomer nature and the solvent to co-monomers volume ratio. For each polymeric framework, the porosity ratio, pore volume and pore size distribution were carefully determined by mercury intrusion porosimetry (MIP). Different conclusions could thus be settled. First, the more hydrophobic the solvent, the smaller the pore size of the resulting porous materials (from 7,5 μm to 100 nm). Moreover, the pore volume, as expected, increased with the solvent to co-monomers volume ratio from 34% to 86%. Scanning electron microscopy micrographs of the different porous materials confirmed also the values obtained by MIP. To conclude, these results permitted to finely tune the lower porosity level of doubly porous materials designed to mimic wood structures. Finally, the characterization of these biporous materials and their transfer properties will be soon investigated.

MOTS CLES (3 à 6 mots clés) : Bioinspired polymeric materials, biporous materials, transport properties

Dimensionnement à l'effort tranchant des structures en béton armé en situations accidentelles

AUTEURS

Amal WAHBI, Duc Toan PHAM, Ghazi HASSEN, Denis GARNIER, Patrick de BUHAN

LABORATOIRE

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), Laboratoire Navier

Résumé

Tandis que le dimensionnement des structures en béton armé à la flexion composée s'est largement développé, il n'en est pas de même pour l'effort tranchant en présence d'un effort axial. Historiquement, l'influence des efforts axiaux sur la résistance à l'effort tranchant des poutres était ignorée, ce qui a conduit à quelques incidents comme celui du "Wilkins Air Force Depot" aux États-Unis en 1955. Cet entrepôt était dimensionné avec l'ancien code américain, qui ne prenait pas en compte à l'époque l'influence des efforts axiaux concomitants. Depuis, la communauté scientifique a commencé à s'intéresser à ce phénomène qu'on rencontre généralement en situations accidentelles (dans le cas d'un incendie ou d'un séisme). Actuellement, les codes de construction sont très sécuritaires à ce sujet et proposent une prise en compte des efforts axiaux concomitants par des approches empiriques ou semi-empiriques qui ne couvrent pas toutes les configurations possibles. De plus, si on compare les codes de constructions de différents pays (Eurocode, code américain, code canadien), on trouve qu'il y a de grandes différences entre les exigences formulées. En effet, plusieurs facteurs n'ont pas permis une unification de la méthode de dimensionnement vis-à-vis de ce type de sollicitations combinées : d'abord sur le plan théorique, en raison des nombreux paramètres entrant en jeu qui alourdissent l'analyse, à savoir l'état des champs de contrainte, la participation des armatures longitudinales et transversales et les fissures dans le béton dues à la traction. Ensuite, sur le plan expérimental, les études s'avèrent difficiles en raison de la multiplicité des mécanismes de rupture. Des essais ont été réalisés à travers le monde, mais les résultats dispersés n'ont pas pu être recalés précisément avec un modèle théorique ou numérique existant.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la thèse, qui a pour objectif de déterminer des règles fiables de dimensionnement des structures en béton armé vis-à-vis de ces sollicitations composées, à visée applicative pour l'ingénieur. Il s'agit d'abord de développer un modèle théorique basé sur la théorie du Calcul à la rupture, une méthode rapide et rigoureuse qui permet de déterminer directement les charges de ruine d'une structure à partir de la compatibilité entre l'équilibre de celle-ci et la résistance des matériaux constitutifs, sans avoir recours à leur loi de comportement. Le nouveau modèle ainsi développé, sera validé par la suite par une campagne expérimentale.

MOTS CLES

Effort tranchant, effort axial, béton armé, calcul à la rupture.

Study of interaction between hydrogen and ultra-dispersed metal for heterogeneous catalysis

AUTEURS

LIU Wang (doctorant en 1^{ère} année de thèse), ZLOTEA Claudia (directrice de thèse)

LABORATOIRE

ICMPE

Abstract

The project of this thesis aims at the preparation of new catalysts based on metals “ultra-dispersed” in the form of subnanometric particles down to isolated atoms, supported on mesoporous materials (Fig 1) and their interaction with hydrogen. The materials will be characterized by advanced in situ/operando techniques, e.g., transmission electron microscopy, X-ray diffraction and synchrotron X-ray absorption spectroscopies (XAS). The hydrogen sorption properties which are strongly linked to catalytic reactivity will be studied. Finally, the catalyst will be used in the preferential oxidation of CO in H₂ (CO-PROX) reaction, which is a considerable subject area of research with implications for fuel cell design. The second reaction is the hydrogenation of CO₂ to methanol which is a promising way to reduce net CO₂ emissions while producing valuable fuels.

The present work reports on the synthesis and hydrogen sorption properties of composites obtained by dispersion of metal nanoparticles on two porous carbon hosts: High Surface Area Graphite (HSAG) and Activated Carbon (AC) with different textural properties.

Pd nanoparticles and Pd-Zn intermetallic nanoparticles are formed with tunable average size (from 1.2 nm to 3.6 nm depending on the carbon host and the reduction temperature) by a direct incipient wetness impregnation method followed by reduction under H₂/Ar at 300 – 600 °C.^[1] The structure of carbon is preserved after synthesis, irrespective of the Pd or Pd-Zn content, as confirmed by XRD.

The hydrogen interaction with Pd and Pd-Zn intermetallic is studied by in situ XRD and pressure-composition-isotherm (PCI) measurements.^[2] Pd nanoparticles form a hydride phase whereas Pd-Zn intermetallic nanoparticles do not absorb hydrogen under ambient temperature and pressure condition. These materials will be tested in hydrogenation of butadiene and studied by operando XAS at Synchrotron Soleil.^[3]

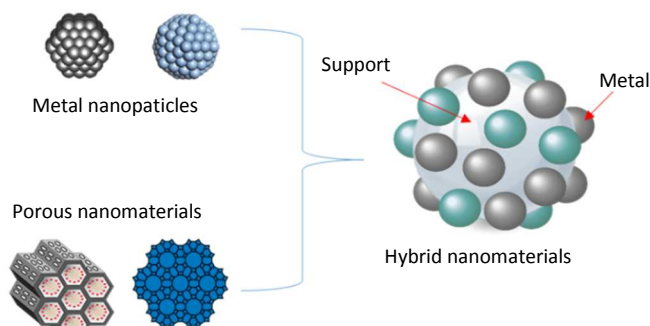


Fig 1. Schematic representation of synthesized materials.

MOTS CLÉS :

Ultra-dispersed, Pd nanoparticles, Pd-Zn intermetallic, hydrogen interaction, heterogeneous catalysis

[1] S. Bastide, C. Zlotea, M. Laurent, M. Latroche, C. Cachet-Vivier, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 706, 33.

[2] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3294.

[3] F. Morfin, L. Blondeau, K. Provost, A. Malouche, L. Piccolo, C. Zlotea, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 2707.