## Laboratoire de Chimie et de Physique Approches Multi-échelles des Milieux Complexes(LCP-A2MC-EA 4632)



es activités de recherche de l'antenne de Saint-Avold du LCPA2MC sont centrées principalement sur:

- la dépollution en phase aqueuse ou gazeuse par adsorption et/ou catalyse (activité principale)
- la valorisation thermochimique de la biomasse.

## "Une implication dans les programmes de recherche d'envergure"

"Historiquement, les travaux de recherche de l'équipe de Saint-Avold en dépollution ont été initiés dans le cadre d'actions mettant en jeu des collaborations sur le plan national et international telles que les PICS (1992 – 1998) et un GDRE « Adsorbants carbonés et environnement » CNRS-PAN (Académie Polonaise des Sciences) (1998 – 2002). Ces collaborations se sont poursuivies dans le cadre d'un Jumélage CNRS-PAN « Matériaux carbonés et catalytiques pour l'environnement » (2002-2006). Le Laboratoire intervint dans ce jumelage sur trois axes : adsorbants carbonés, deSuie et deNOx. La thématique deNOx sources fixes s'inscrit dans le cadre d'un contrat ADEME-Gaz de France et d'un *projet Eurêka "Stationocat"* (2005-2008). Depuis 2006, les activités en dépollution se poursuivent dans u n GDRI intitulé « Catalysis for Environment : Clean and sustainable Energy and Fuels». L'équipe intervient sur trois thématiques sur six que compte ce groupe de recherche international (Autriche, Brésil, France, Italie, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Espagne, Vietnam). Ces trois thématiques sont le deNOx, l'oxydation catalytique des suies, et le traitement catalytique de l'eau. Le Laboratoire est impliqué dans l'ANR « Charco » dont la thématique est la séquestration du dioxyde de carbone. Actuellement le Laboratoire participe à *l'ANR "Mire"* et au *projet européen* "PASSAM" sur la mitigation des rejets iodés volatils lors d'accidents nucléaires graves.

Sur la thématique biomasse, le laboratoire a également été impliqué dans différents réseaux de recherche et de transfert de technologie et de recherche (projets *INCO-Copernicus "Bioval"*, *NATO*, centre d'excellence *CONBIOT*, *ACI "Biomasters*").

# **Dépollution**: "de la nature des interfaces molécule/matériau... jusqu'au procédé"

#### ne approche multi-échelle des surfaces solides et de leur réactivité

#### Formulation/synthèse d'adsorbants et de catalyseurs:

- formulation sur mesure en fonction des effluents à traiter
- post-fonctionalisation des solides (mx carbonés, silices mésoporeuses, oxydes...)
- préparation des catalyseurs supportés

### Caractérisation macroscopique des propriétés d'adsorption des solides :

- phase gazeuse: isothermes et cinétiques d'adsorption, texture poreuse (BET, distribution en taille des pores)
  - phase liquide: isothermes, cinétiques et effet du pH

#### Caractérisation des sites actifs de surface (acido-basiques, oxydoréduction):

- spéciation des espèces de surface par spectroscopies IR de molécules sondes adsorbées (CO, NO, pyridine...)
- stabilité thermique et force relative des sites (TPD, ATG)
- caractérisations de solides par DR-UV-Vis, Raman, DRX

### Caractérisation de l'adsorbat en tant qu'intermédiaire réactionnel:

- Etude des liaisons chimiques à l'interface solide-gaz (IR-DRIFTS)
- Aspects quantitatifs, cinétiques et compétitifs de l'adsorption en milieu réactif complexe (courbes de percée...)

#### Chimie théorique / Modélisation moléculaire :

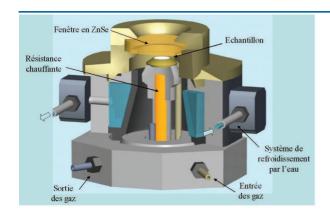
- Calculs *ab initio* périodiques (surface, VASP) et moléculaire (Gaussian) prise en compte de P et T dans les calculs DFT (post-trait. statistique), détermination des mécanismes réactionnels et des énergies d'activation.

#### Mise en place de tests de réactivité (adsorption, catalyse):

- interprétation fine des résultats feedback sur formulation
- détection des intermédiaires/mécanismes

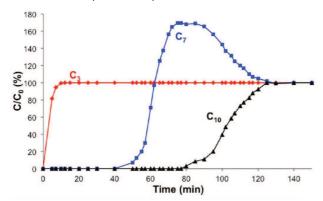
#### La spectroscopie infrarouge:

## "Un outil au service de la réactivité des solides"



## Etude des interfaces solide-gaz en f(t, T°, atmosphère)

Le suivi spectrocinétique de l'adsorption et de la transformation des molécules adsorbées est réalisé par IR en réflexion diffuse (DRIFTS) *in situ*.

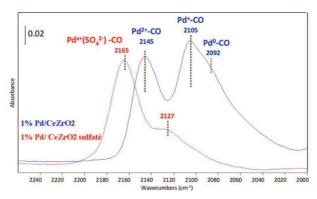


## Adsorption en phase liquide - propriétés vibrationnelles

La Réflexion Totale Atténuée (ATR) et/ou la DRIFTS permettent d'étudier les interfaces solide-iquide et la fonctionnalisation des solides.

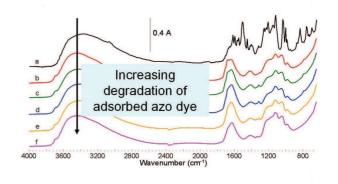
#### Caractérisation des sites acidebase et redox de surface

Les spectres IR-DRIFTS de molécules sondes à l'état adsorbé donnent des informations indirectes sur la nature des sites présents sur les surfaces solides.

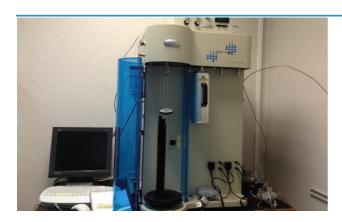


#### Analyse des gaz réactifs et des produits gazeux de réaction

Une cellule gaz (parcours optique 2 m) couplée à un spectromètre FTIR nous permet de détecter et quantifier les gaz émis en entrée/sortie de réacteur.

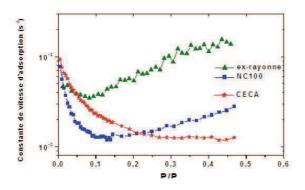


## La sorptiomètrie par gravimétrie ou volumétrie



## iQ Quantachrome: caractérisation de la texture poreuse

BET, distribution en taille des pores TPD, TPR...

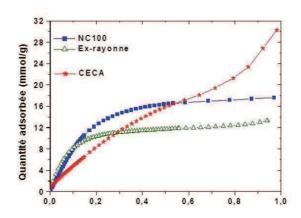


#### Distribution en taille des pores

Echantillon de SBA-15, synthétisé au laboratoire

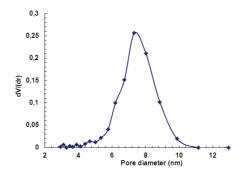
#### ▼ Isothermes d'adsorption en mode statique et dynamique

Exemple: adsorption du méthanol à 25°C sur des matériaux carbonés



#### ◀ Etude des cinétiques d'adsorption

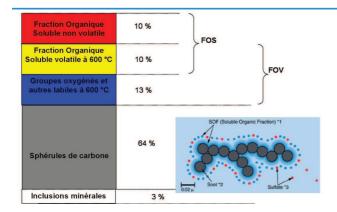
Obtention d'informations sur les phénomènes d'adsorption (mécanismes d'adsorption, diffusion interne dans les pores de l'échantillon...).





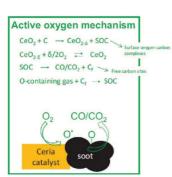
"Les suies diesel représentent un problème majeur pour la santé humaine et le climat. 42000 morts/an en France leur sont imputées. Elles sont le 2ème contributeur au réchauffement global après le CO<sub>2</sub>."

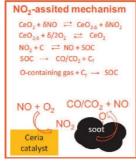
## La catalyse pour "brûler" les particules diesel



La caractérisation des suies diesel et de leurs fractions organiques

Nous avons utilisé la pyrolyse couplée à la GC-MS pour décrire l'effet d'un catalyseur d'oxydation au platine sur la composition chimique des suies diesel.



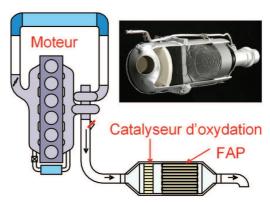


## Réactivité de NO<sub>2</sub> avec d'autres formes allotropiques du carbone

L'identification par spectroscopie IR et TPD des complexes azotés et oxygénés à la surface du diamant, de charbons et des nanotubes est réalisée in situ.

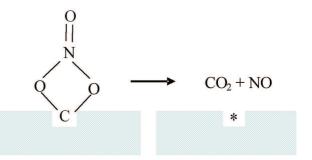
#### Etude de la combustion catalysée des suies dans les Filtres à Particules

La détermination par thermogravimétrie des cinétiques d'oxydation des suies en absence/présence d'un catalyseur et de NOx a permis à Renault de développer son modèle de FAP commercial.



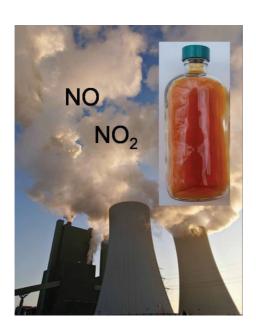
Rôle des catalyseurs à base de cérium dans la combustion des suies

En collaboration avec l'Université d'Alicante, nous avons mis en évidence les mécanismes d'oxydation des suies par la cérine (CeO<sub>2</sub>) en présence de NOx.





# La réduction sélective des oxydes d'azote (NOx) en présence d'hydrocarbures



### Post-traitement des NOx issus des sources fixes

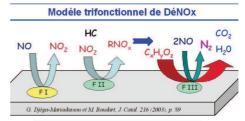
La réduction catalytique sélective (SCR) des NOx en présence d'HC contenus dans les effluents des chaudières industrielles est une technologie prometteuse puisqu'elle permet d'éliminer deux polluants simultanément (les NOx étant transformés en N<sub>2</sub>) sans coût additionnel (ex: injection d'ammoniac).

En partenariat avec l'ADEME, GdF-Śuez et le LRS (UPMC), nous avons formulé, caractérisé et testé une série de catalyseurs à base de Pd et de cérine-zircone modifiée pour la SCR des NOx par le méthane (chaudière gaz naturel).

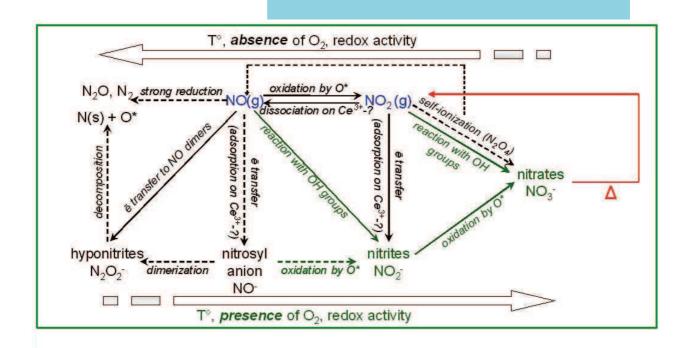
### Post-traitement des NOx issus des sources mobiles

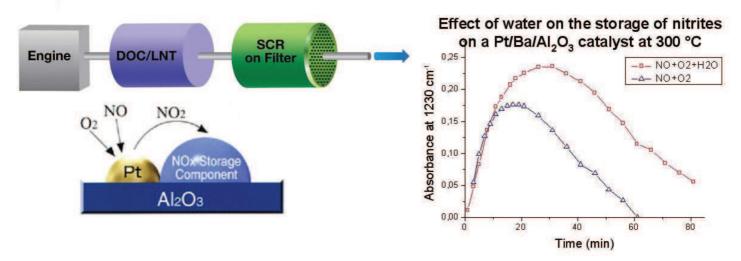
L'éthanol est un réducteur potentiellement intéressant pour le traitement des NOx issus des véhicules utilisant des carburants biosourcés. En collaboration avec l'IST de Lisbonne, nous étudions l'effet du support (cérine-zircone, zéolithe, alumine) sur le comportement de catalyseurs à l'argent dans le cadre de la SCR des NOx à l'éthanol.

Les mécanismes du "DéNOx" (transformation catalytique des NOx en N2) sont étudiés par IR-DRIFTS dans des conditions "operando".









L'étude, notamment par spectroscopie IR, des mécanismes d'adsorption des NOx est fondamentale pour expliquer la réactivité de catalyseurs destinés à leur post-traitement (SCR, pièges à NOx, FAP...).

La figure ci-dessus précise les mécanismes de réactivité des NOx sur des oxydes CeZrO<sub>2</sub>.

es pièges à NOx sont une technologie concurrente aux catalyseurs SCR pour l'élimination des NOx issus des sources mobiles.

En collaboration avec le LGRE de l'UHA (Mulhouse), nous étudions les effets respectifs de l'eau et des particules carbonées sur le stockage des NOx sous fome de nitrites et nitrates dans des catalyseurs modèles de type Pt/Ba/Al2O3 ou des catalyseurs commerciaux (DPNR de Toyota).

## "Les phénomènes d'adsorption au service du piégeage des hydrocarbures imbrûlés ..."

Les gaz d'échappement Diesel sont réputés nocifs en raison de l'émission de polluants tels que les oxydes d'azote (NOx), les particules fines (PM), le monoxyde de carbone (CO) ou bien encore les hydrocarbures imbrûlés (HC). Depuis 1993, l'Union Européenne contraint ainsi les constructeurs automobiles à diminuer ces émissions au travers des différentes normes Euro de plus en plus contraignantes.

De nos jours, la majorité de ces polluants sont éliminés efficacement par les systèmes de post-traitement catalytique. Cependant, les catalyseurs d'oxydation des HC (DOC) sont "actifs" uniquement lorsque la température des gaz d'échappement dépasse les 250-300°C, ce qui ne permet pas de traiter la pollution générée par les hydrocarbures imbrûlés lors des phases de démarrage à froid.

Une méthode prometteuse consiste à piéger sur un adsorbant microporeux de type **zéolithe** (du grec zeô ou zein: « bouillir » et (lithos) : « la pierre ») l'intégralité des HC imbrûlés émis à T<250°C. Les HC adsorbés sont ensuite traités par le catalyseur d'oxydation (DOC), lorsque celui-ci devient actif à T>250°C.

Dans notre cas, un mélange modèle constitué (propène, toluène, décane) d'inhibiteurs (eau, CO, NO) a été utilisé pour imiter la composition chimique d'un effluent diesel. La méthodologie expérimentale a consisté à corréler les résultats des courbes de percée/TPD et des tests cold-start avec paramètres structuraux chimiques des zéolithes. Nous avons pu montrer qu'il était possible d'ajuster sur mesure certaines caractéristiques des zéolithes, comme le rapport Si/Al, la topologie poreuse et la nature du cation compensateur pour optimiser le piégeage et l'élimination des HC.









La période de démarrage à froid ("cold-start" en anglais) correspond aux 120 premières secondes après le démarrage du moteur, c'est à dire lorsque les gaz d'échappement sont encore froids.

Environ 80% de la totalité des HC imbrûlés résiduels sont émis pendant cette période.







## Formulation des adsorbants

- Structure
- Nature du cation
- Mélanges



## **Evaluation des propriétés spécifiques**

- structurales / texturales
- acido-basiques, rédox



Compréhension des mécanismes



#### **Tests d'adsorption**

- Courbes de percée
- Cinétique
- Capacités d'adsorptions
- Role des contaminants



#### Tests de stabilité

- Influence de la température
- Influence de l'irradiation

#### **Financements**

- Projet européen PASSAM (Passive and Active Systems on Severe Accident source term Mitigation)
- Programme Investissements d'Avenir ANR MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement)







#### "... et de la sûreté nucléaire"

En cas d'accident nucléaire grave, certains composés volatils comme I2 et CH3I ne seraient pas piégés par le filtre U5 qui est le dispositif actuel pour retenir les radionucléides dans l'enceinte de confinement de la centrale. Or ces composés sont très nocifs à cause de leur radioactitivé.

En collaboration avec l'IRSN, l'UCCS de Lille ainsi que de nombreux partenaires français et européens, nous avons pour objectif de développer des filtres innovants dont les propriétés auront été ajustées sur mesure pour fonctionner dans les conditions accidentelles (T = 80-150°C, atmosphère humide et irradiée).

Au laboratoire, nous étudions et évaluons l'adsorption de ces espèces iodées sur différents matériaux poreux commes les zéolithes.

Certaines caractéristiques des zéolithes peuvent être modifiées pour optimiser l'efficacité du piégeage :

- Structure (MFI, FAU, MOR ...)
- Rapport Si/Al (nombres de sites d'adsorption et hydrophobicité)
- Nature du cation compensateur (Ag, Ni, Pb ...)

Ces adsorbants, évalués à l'aide d'essais paramétriques pendant lesquels ils sont soumis à un flux gazeux contenant une concentration donnée d'espèces iodées volatiles (I2 et/ou CH3I), sont optimisés selon la démarche scientifique présentée dans le schéma ci-dessus.

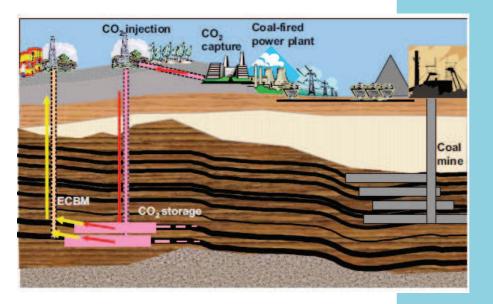
## La séquestration du CO<sub>2</sub> dans les veines de charbon

L'effet de serre, qui contribue au réchauffement climatique, est l'objet de préoccupations de plus en plus Ēn effet, grandes. certains impliqués dans ce processus, tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), vu leurs concentrations augmenter à cause de l'activité humaine. Une des voies de recherche envisagées pour réduire la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère est le stockage du CO2 dans les veines de charbon.

Les objectifs de cette étude sont :

• la détermination des capacités d'adsorption du CO<sub>2</sub> en fonction des propriétés pétrographiques et physicochimiques des charbons.

- l'identification des mécanismes de sorption de mélanges gazeux ou encore du CO2 sur le charbon, en présence de l'humidité et du gaz endogène du gisement (méthane)
- l'explication des mécanismes de sorption des gaz (et en particulier du CO2) sur le charbon dans les gisements ennoyés (totalement ou partiellement)
  Ce thème est intégré dans le projet CHARCO labellisé par l'ANR intitulé "Expérimentation et Modélisation de l'échange de gaz dans les charbons en vue d'une séquestration du CO2" (2006-2010).



Les partenaires de cette ANR sont:

le BRGM l'INERIS l'ISTO le LAEGO TOTAL comme partenaire industriel.

# Traitement de l'eau par le procédé Fenton en phase hétérogène

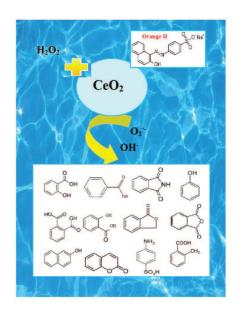


## La pollution de l'eau : un signal d'alarme

Aujourd'hui, les colorants constituent une véritable industrie (production mondiale 800 000 t/an dont 60-70% sont des colorants azoïques). Durant la dernière décennie, il a été montré qu'une dégradation presque totale des colorants azo peut être obtenue par le procédé Fenton en phase hétérogène. Cette technologie s'appuie sur la réaction entre un agent oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et un métal de transition supporté (Fe, Cu, Mn, Co..) afin de générer des radicaux (OH·, O<sub>2</sub>·-) ayant un pouvoir oxydant élevé.

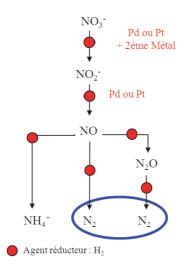
#### Les nanoparticules d'oxyde de cérium comme réactif de Fenton

Au laboratoire, nous étudions la dégradation de différents colorants modèles (Orange II, vert de malachite...) en présence d'oxydes mixtes à base de cérium et/ou de fer supporté. Les modes d'adsorption des colorants (par interactions électrostatiques) et de l'eau oxygénée (formation des espèces peroxydes) sont mis en évidence par des techniques spectroscopiques. Les mécanismes de dégradation sont étudiés grâce à un suivi des intermédiaires en HPLC, GC/MS, DRIFTS et DR-UV-Vis.





# **Utilisation des matériaux carbonés** pour le traitement des effluents aqueux



Supports: Matériaux carbonés

#### Réduction catalytique des nitrates dans les eaux de consommation

Etude de la relation entre la structure physico-chimique et l'activité (et la sélectivité) du catalyseur (platine, palladium, cuivre) dans la réduction des nitrates (catalyseur supporté sur des charbons actifs).

Cette thèse s'est déroulée en cotutelle avec University of Technology, Department of Coal and Petroleum de Wroclaw (Pologne)

#### Adsorption des acides humiques sur charbon actif et/ou argile

Cette étude qui vient de débuter au laboratoire s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle avec la Côte d'Ivoire.

L'objectif est de réduire la quantité d'acide humique présent dans les eaux de consommation en utilisant des matériaux du pays comme les noix de coco (pyrolysées et activées afin d'obtenir des charbons actifs, l'argile...).

L'influence de divers paramètres comme la fonctionnalité de la surface, la porosité, les matières minérales sera étudiée.

#### Valorisation de la biomasse

## Etude de la pyrolyse des composants

- Analyses des différentes fractions (solide, liquide et gaz)
- Paramètres thermiques (débit, température, vitesse...) et effet sur les rendements
- Paramètres cinétiques de la dégradation (énergie d'activation, ordre de la réaction...)
- Mécanismes de dégradation
- Influence d'un catalyseur

## Etude de biomasses réelles à l'échelle du laboratoire et pilote

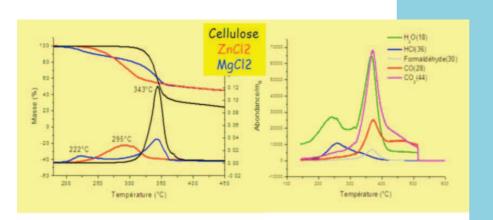
- Etude de mélange bois/plastiques - Etude de la combustion de la biomasse

Projet Copernicus BIOVAL NETWORK: « Etude du comportement thermique et valorisation des déchets du bois » (2001)

**Projet FLORBIO** « Faisabilité d'une filière de valorisation de la biomasse en Moselle-Est » (2005-2006)

**Projet OTAN** sur la copyrolyse des déchets plastiques et de la biomasse (2004-2005)

**ACI Biomasters** "Etude des mécanismes primaires de pyrolyse du bois" (2005-2008à)



Etude des mécanismes primaires de pyrolyse de la cellulose par Analyse thermogravimétrique (ATG) et Pyrolysespectromètrie de masse (Py- MS): étude de l'influence des minéraux

## **Thèses**



e laboratoire forme chaque année des doctorants et accueille des stagiaires de master ainsi que des chercheurs invités étrangers. Actuellement, 5 thèses sont en cours au laboratoire.

## Thèses soutenues dans le domaine de la dépollution et de la valorisation de la biomasse

Gisèle FINQUENEISEL "Préparation et caractérisation d'adsorbants carbonés ex-lignites pour la dépollution des eaux et des fumées" (1998)

Bruno AZAMBRE "Etude de l'oxydation de solides carbonés ex-cellulose et de leurs interactions avec des sels de cuivre supportés" (2000)

Laurent COSSARUTTO « Etude des mécanismes d'adsorption des Carbones Organiques Volatils sur cokes actifs » (2000)

Nicolas MARIN « Etude du comportement thermique et valorisation des déchets du bois » (2001)

Christelle VAGNER «Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse » (2003)

Bartosch GRZYB "Mechanism of co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile" (2003) Cotutelle de thèse avec l'Université de Wroclaw - Pologne

Salvatore COLLURA «Réactivité des suies diesel sous atmosphères oxydantes » (2004)

Laila ZENBOURY (2009) "Réduction Catalytique Sélective des NOx par le méthane sur des catalyseurs supportés sur cérine-zircone modifiées"

Anissa KHELFA « Biomasse : Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée » (2009)

Pryianka GHEEK « Réduction catalytique des nitrates dans les eaux de consommation » (2010) Co-tutelle de thèse avec l'Université de Wroclaw - Pologne

Alexandre WESTERMANN «Elimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques» (2013)

# Bilan des 20 ans et présentation de l'équipe actuelle du LCP-A2MC, site de Saint-Avold

- -3 HDR
- 76 articles
- 1 article de revue dans un livre
- 11 proceedings ( > 6 pages)
- 6 conférences invitées;
- 52 communications orales avec actes et posters dans des congrès internationaux et français
- 50 présentations en anglais dans des réseaux de recherche européens
- 2 ANR, 3 projets européens, ...

En 2014, l'antenne du LCPA2MC, implantée au département chimie à Saint-Avold est constituée de 5 enseignants-chercheurs:
Bruno AZAMBRE, Maître de Conférences, HDR;
Michael BADAWI, Maître de Conférences;
Gisèle FINQUENEISEL, Professeur des Universités;
René GRUBER, Professeur émérite des Universités;
Thierry ZIMNY, Professeur des Universités

5 thèses en cours: H. ISSA HAMOUD; M. CHEBBI; M. MATAR; S. GUEU et A. FILLIUNG



#### de gauche à droite:

- G. Finqueneisel
- H. Issa Hamoud
- A. Westermann
- M. Matar
- T. Zimny
- B. Azambre
- S. Gueu
- M. Chebbi
- M. Badawi