

Elaboration de matériaux zéolithiques pour la décontamination moléculaire en orbite

Guillaume Rioland

CCT Matériaux
7 juillet 2016

Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC)
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M)



Directeurs de thèse : Jean Daou et Joël Patarin

Promoteur CNES : Delphine Faye

Sommaire

- **Introduction**
- **Une première solution : les billes zéolithiques**
- **Une alternative plus intéressante : les pastilles zéolithiques**
- **Conclusion et perspectives**

➤ **Introduction**

➤ Une première solution : les billes zéolithiques

➤ Une alternative plus intéressante : les pastilles zéolithiques

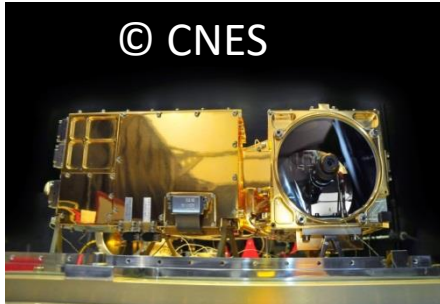
➤ Conclusion et perspectives

La contamination moléculaire en orbite

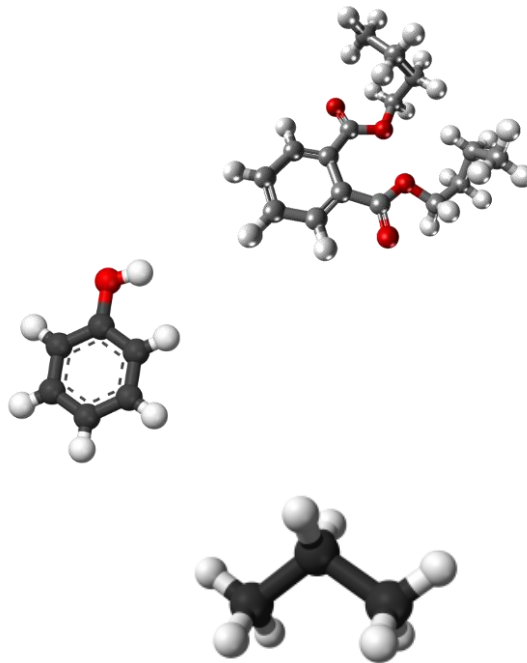
Satellites en orbite (-120°C / $+150^{\circ}\text{C}$, $\leq 10^{-8}$ Pa)

**Dégazage de molécules polluantes provenant des matériaux constitutifs
d'un satellite**

Condensation/réémission sur les surfaces sensibles (optiques...)

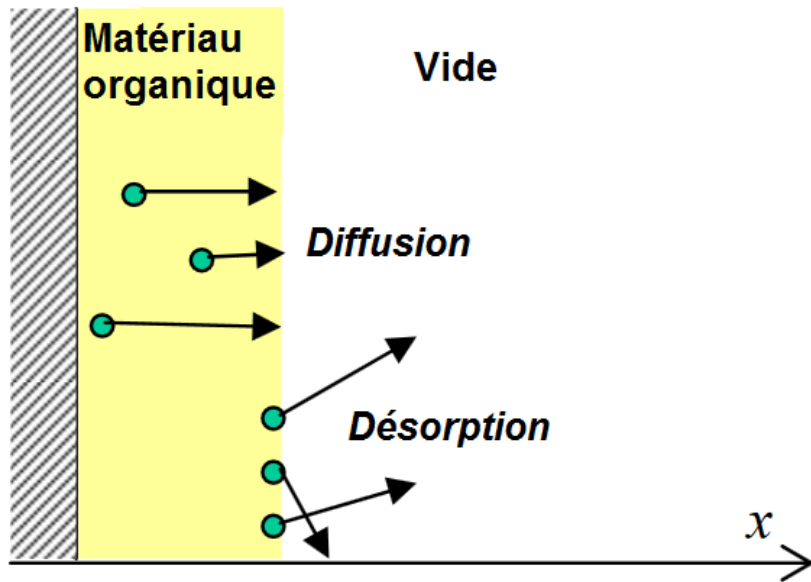


**Dégradation
des performances**



La contamination moléculaire en orbite

Sources de contamination : dégazage des matériaux polymères, procédures de fabrication / qualification / intégration, jets de propulseurs, érosion des matériaux...



- *Transport direct*
- *Réflexions*
- *Collisions*

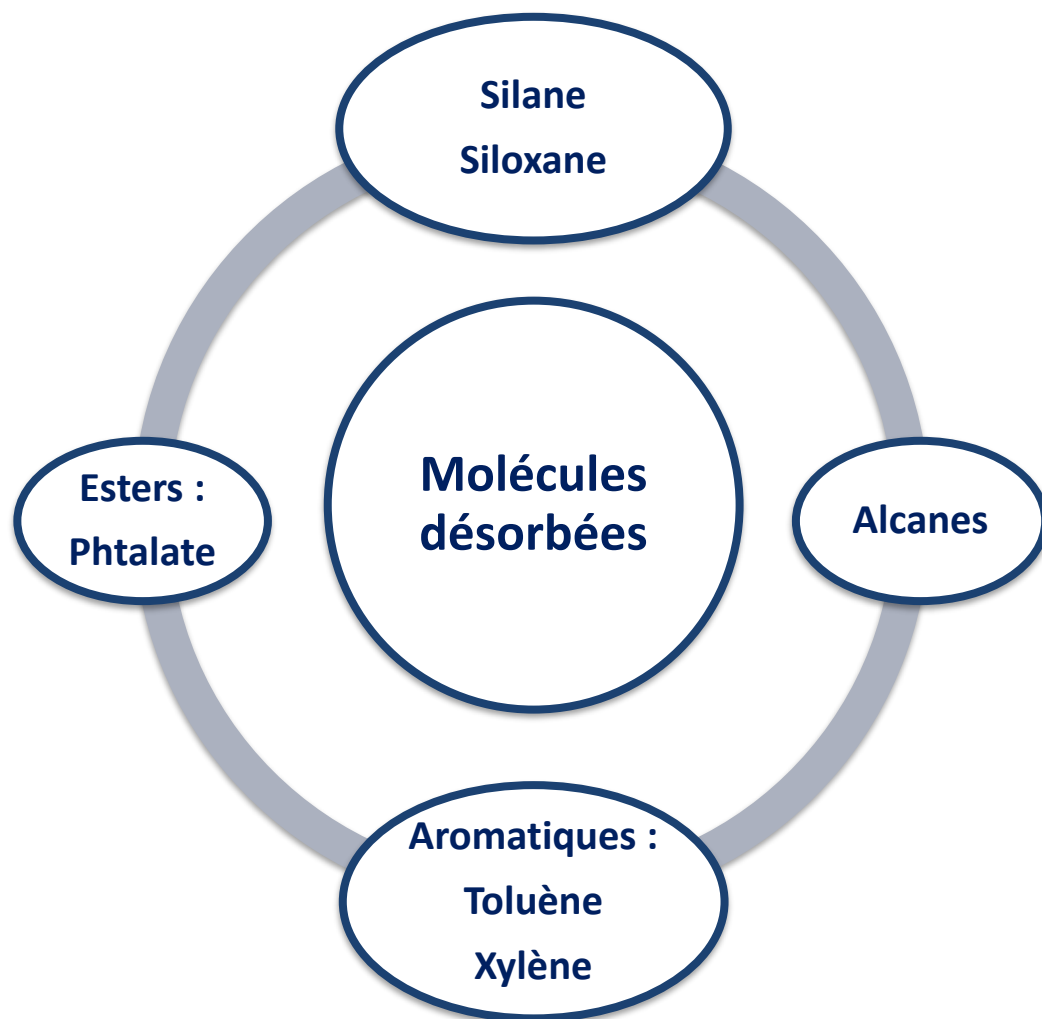


**Dépôt moléculaire
sur la surface d'un miroir**

Incident remarquable :

- **Télescope Hubble : caméra WFPC-1 UV perdue à la suite d'une contamination et d'une exposition aux UV**

Espèces chimiques fréquemment issues du dégazage sous vide des matériaux polymères constitutifs des satellites :



*Tests d'adsorptions de COV :
molécules linéaires, cycliques
et ramifiées*

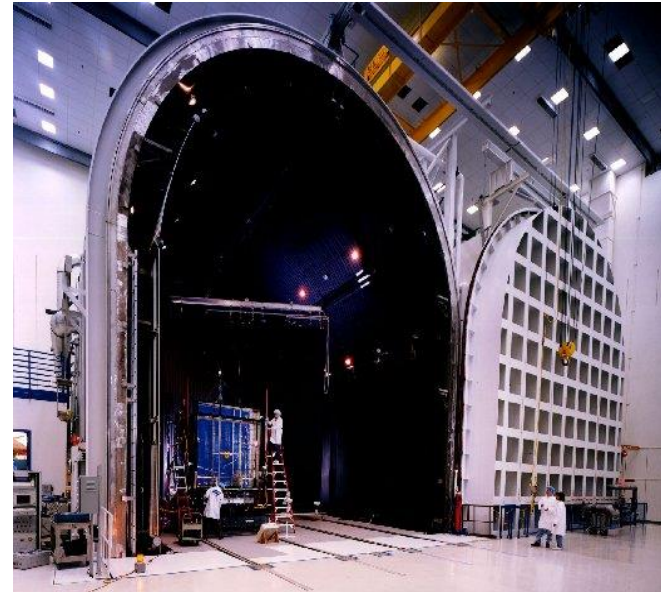
Méthodes conventionnelles de prévention des risques de contamination

- Pré-dégazage de la charge utile et / ou de la plate-forme (cycles thermiques sous vide secondaire)
- Sélection stricte des matériaux de construction sur critères normalisés



Coûteux en temps et en argent

Efficacité limitée



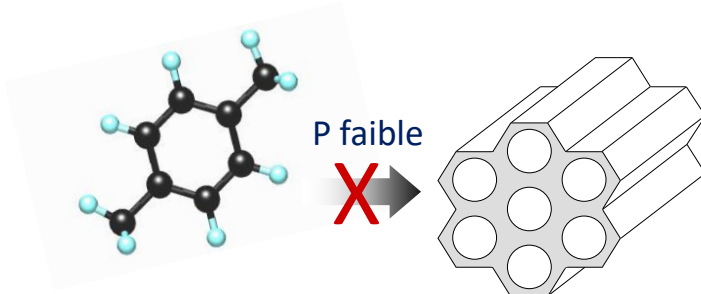
Utilisation d'adsorbants moléculaires

~~Charbons actifs~~

~~Alumines poreuses~~

~~Silices mésoporeuses~~

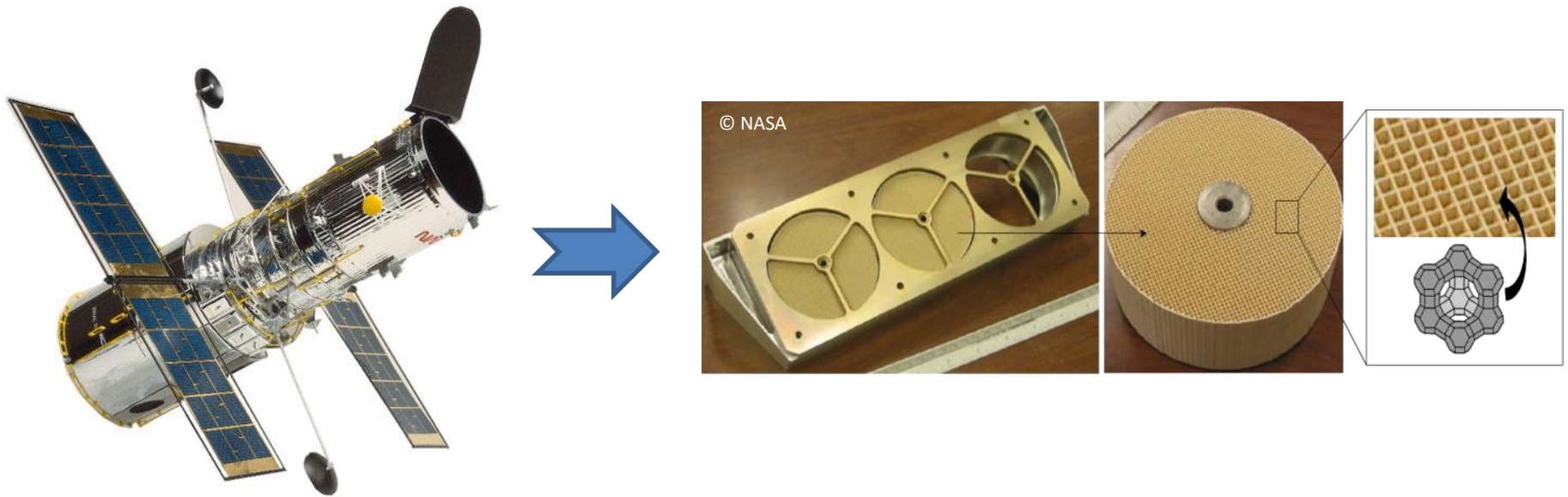
Zéolithes



H. Kirsch,
Thèse UHA – CNES, 2005

Utilisation de zéolithe en prévention des risques de contamination

Etude comparative entre **charbon actif** et différentes **zéolithes** pour la mission **Hubble**
Zéolithe de type FAU retenue

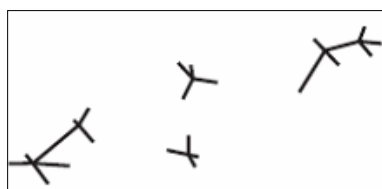


Réduction de 40 % de la contamination

Les zéolithes comme adsorbants moléculaires dans les satellites



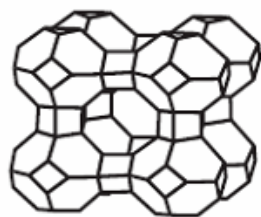
Nanoporeux = micro- méso- macroporeux avec une taille de pore maximale de 100 nm*



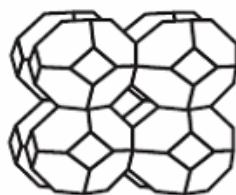
Tétraèdres TO_4
 $\text{T} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{III}}$



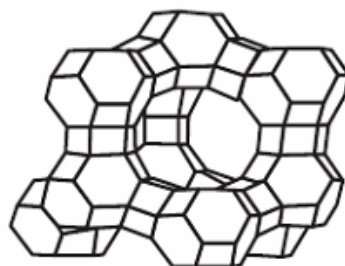
- Échange d'ions
- Séparation
- Catalyse
- Adsorption



LTA



SOD



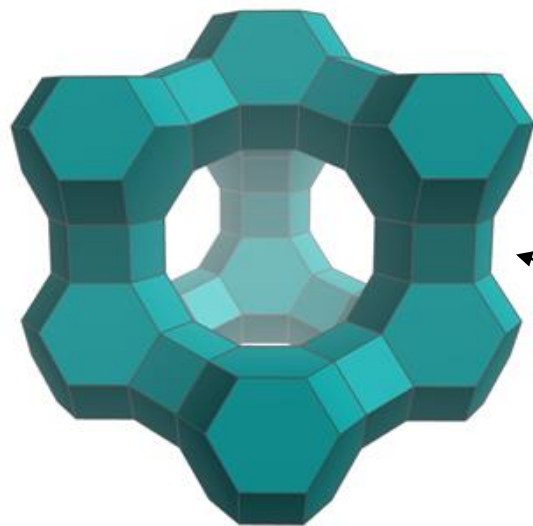
FAU

- Pores de dimensions moléculaires
- Sélectivité de taille et de forme
- Grande surface spécifique

Zéolithes sélectionnées : LTA, FAU, MFI et *BEA

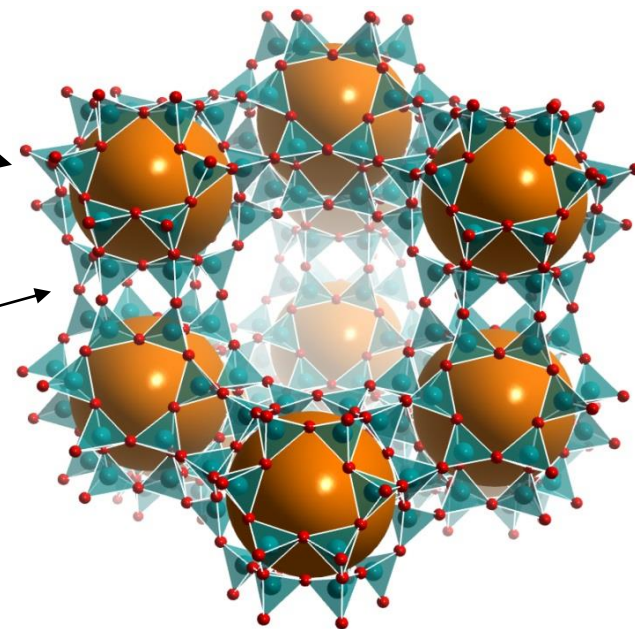
Les zéolithes comme adsorbants moléculaires dans les satellites

Un exemple : la zéolithe de type FAU

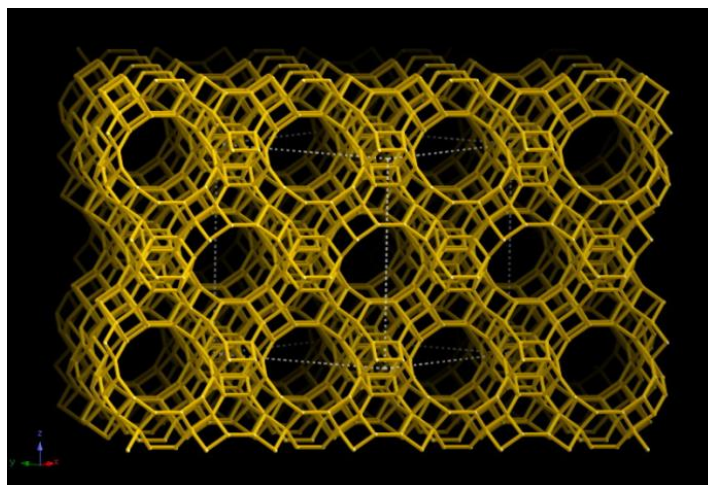


Cages sod
(24 TO_4)

Unités de
construction
d6R



Projection selon [110]



Ouverture en taille de
pores (12 TO_4) : $7,4 \text{ \AA}$

Supercage : 13 \AA

Mises en forme



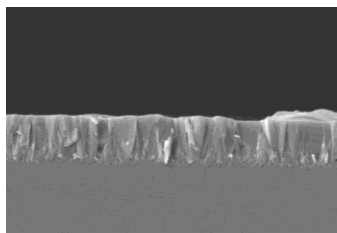
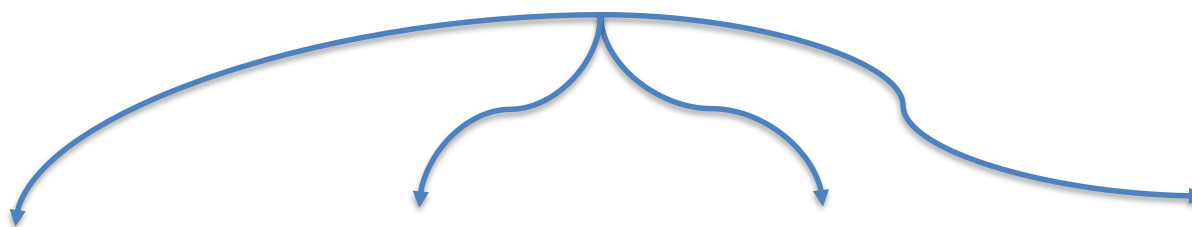
Synthèse de zéolithe sous forme de poudre



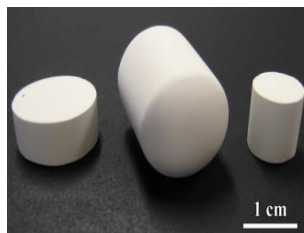
Contamination particulaire



Mises en forme de poudres zéolithiques : travaux de thèse



Films



Pastilles



Billes



Peintures



N.Lauridant

Thèse UHA – CNES, 2012

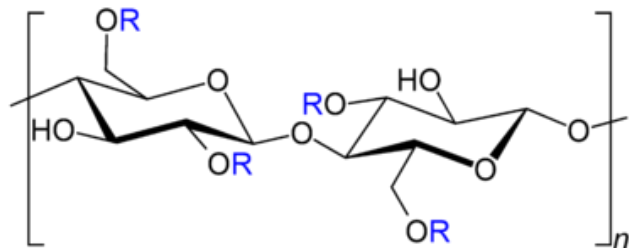
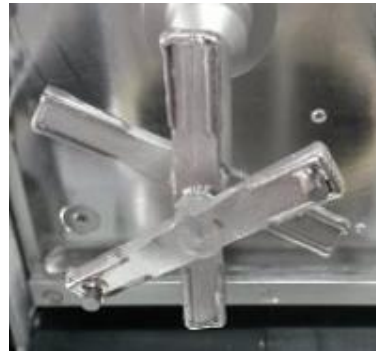
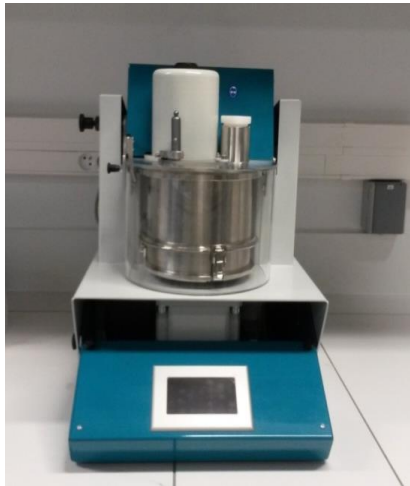
Travaux de formulation, d'optimisation, de caractérisation etc.

Sommaire

- Introduction
- **Une première solution : les billes zéolithiques**
- Une alternative plus intéressante : les pastilles zéolithiques
- Conclusion et perspectives

Les billes zéolithiques

Mélangeur / malaxeur sélectionné : large éventail de tailles de billes en grande quantité

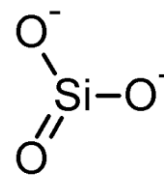


$\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$

Carboxyméthylcellulose (CMC)

ou

2Na^+



et zéolithe de type FAU

Silicate de sodium (Na_2SiO_3)

Les billes zéolithiques

✓ **5 % en masse** de CMC ou Na_2SiO_3

✗ **Tamissage** obligatoire

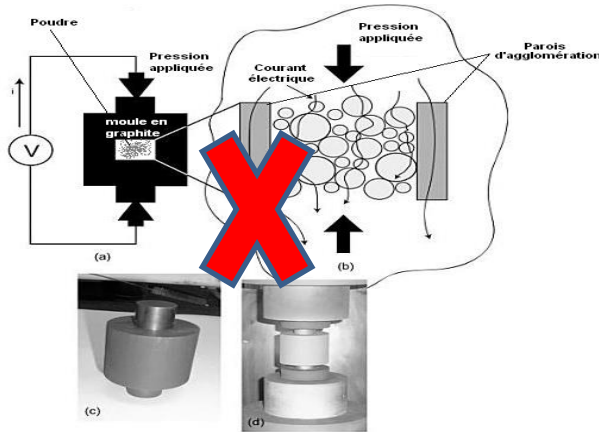
✗ **Résistance mécanique trop faible** ➡ risque de contamination particulière lors de la phase de lancement

Autre mise en forme envisagée : les pastilles zéolithiques

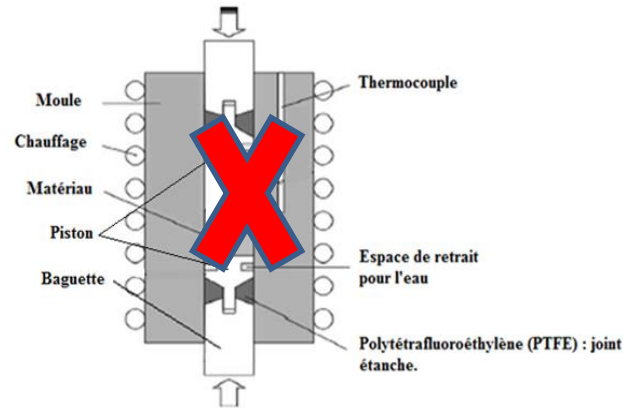
Sommaire

- Introduction
- Une première solution : les billes zéolithiques
- **Une alternative plus intéressante : les pastilles zéolithiques**
- Conclusion et perspectives

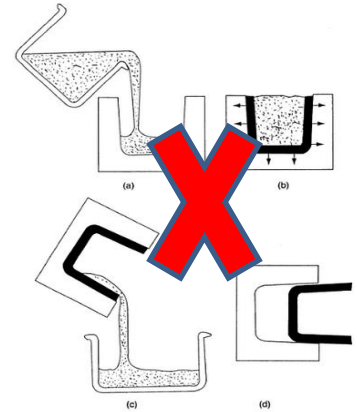
Méthode de mise en forme



*Frittage par plasma
(« Spark Plasma Sintering »)*



Méthode hydrothermale par pression



*Moulage
(« Slip Casting »)*



Presse hydraulique

R. Kanakala. 2008, Spark Plasma Sintering of a Structurally Amorphous Metal (SAM7) with Addition of Y_2O_3 Nanoparticles, thesis of University of Nevada, p. 48.

T. Onoki, K. Hosoi, T. Hashida. 2005, Scripta Materialia, Vol. 52, pp. 767-770.

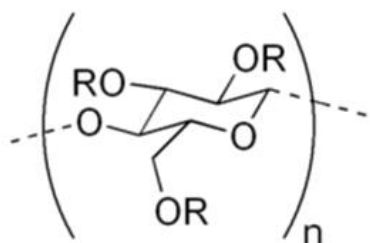
D. Richerson. 2006, Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, 3rd edition, Taylor and Francis, p. 435.

Recherche de formulations optimales

Deux familles de liant

Organique

- Polymère (PEG)
- Glycérol
- Cellulose et dérivés



R = H ou CH₃

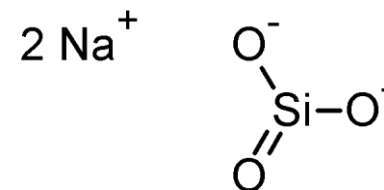
Méthylcellulose (MC)



Inorganique

- Silice colloïdale
- Silice pulvérulente
- TEOS
- Silicate de sodium

Synthèse de
matériaux
inorganiques



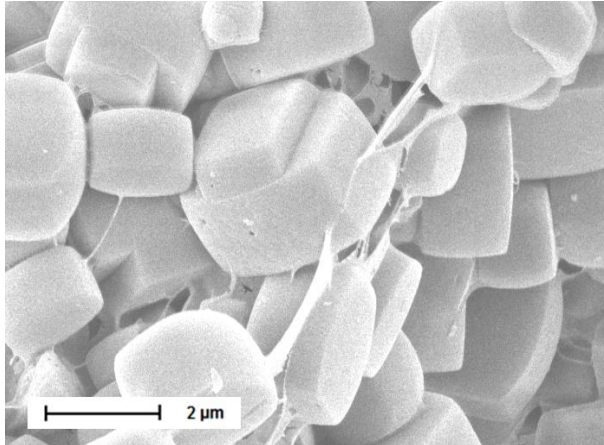
Silicate de sodium (Na₂SiO₃)

B. J. Lee. 2007, Pharmaceutical Preformulation : Physicochemical Properties of Excipients and Powders and Tablet Characterization, Shayne Cox Gad, pp. 885-890.

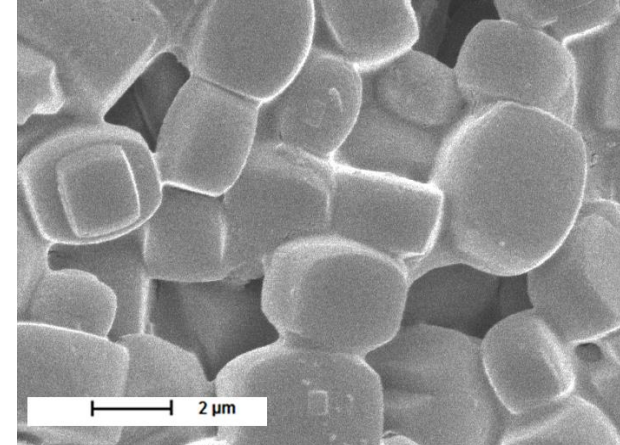
C. Ma, Z. Qin, Y. Zhuang, L. Chen, B. Chen. 2015, Special Issue on the Six International Symposium on Deformation Characteristics of Geomaterials , Vol 55, pp. 1222-1232.

Recherche de formulations optimales

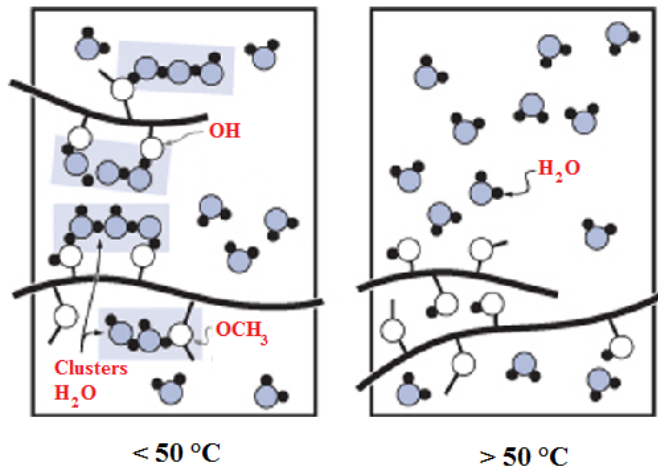
Mélange « zéolithe de type MFI-MC
(5 % en masse de MC) »



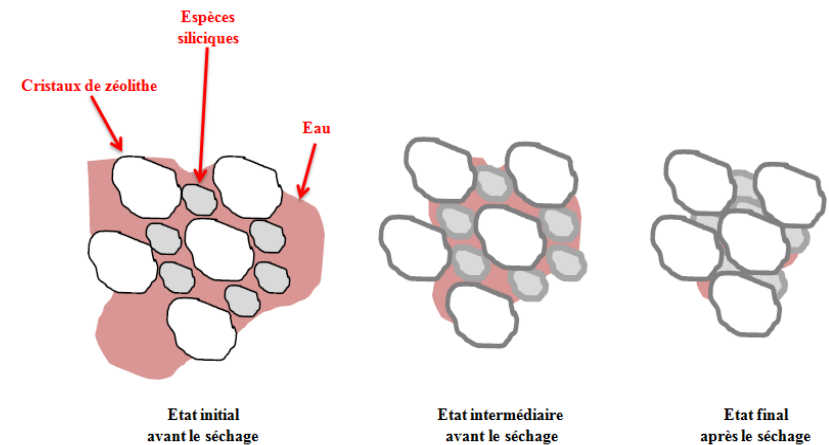
Mélange « zéolithe de type MFI- Na_2SiO_3
(5 % en masse de Na_2SiO_3) »



Gel MC-eau : rôle de « colle »



Ponts solides entre les cristaux



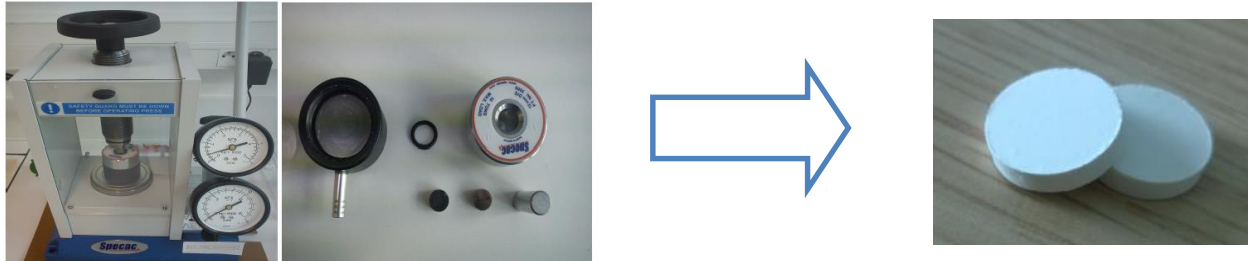
L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, X. Hu, Y. C. Lam. 2001, *Langmuir*, Vol. 17, pp. 8062-8068.

S. S. Kouassi, M. T. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol. 2011, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, pp. 3013-3021.

S. Lucas, M. T. Tognonvi, J. L. Gelet, J. Soro, S. Rossignol. 2011, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, pp. 1310-1318.

Recherche de formulations optimales

- Mise au point de formulations optimales à base de liant **organique** ou **inorganique**



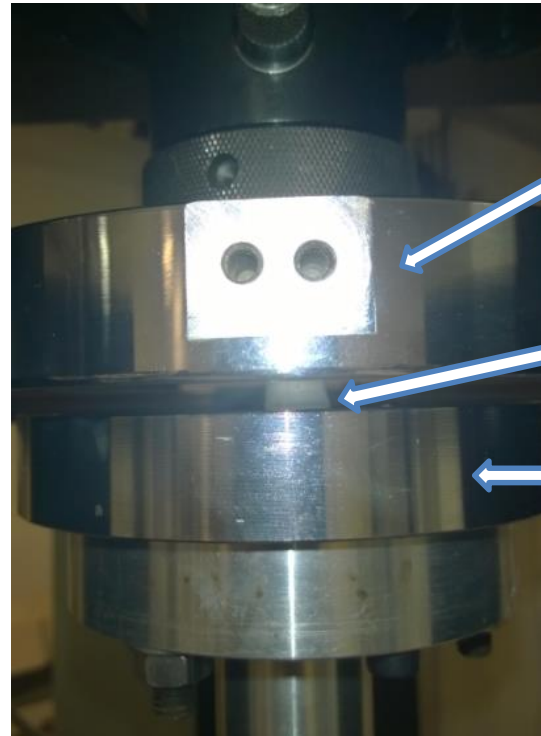
- **Dimensions choisies : 13 x 3 mm²**. Autres dimensions possibles



- Caractérisations des propriétés **mécaniques** (test de compression) et **texturales** (adsorption / désorption du diazote)

Etude des propriétés mécaniques

Test mécanique : Compression uniaxiale. Dynamomètre Instron 4505.



Piston supérieur fixe

Pastille détruite
après compression

Piston inférieur mobile se
déplaçant à une vitesse de 0,5
mm / min

Contrainte de compression à la rupture = contrainte de compression nécessaire pour briser la pastille

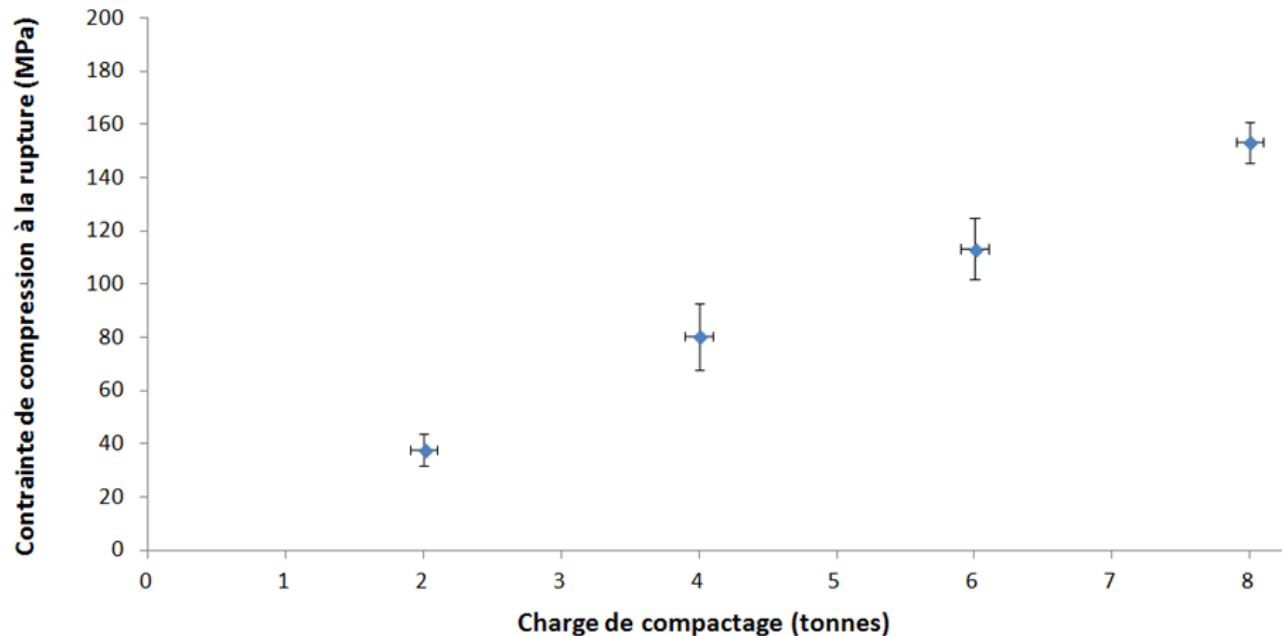
Unité : MPa (ou N / mm²)

Etude des propriétés mécaniques

Influence de la charge de compactage

Paramètres : 5 % en masse de liant MC (par rapport au mélange zéolithe anhydre-liant), 3 essais pour chaque quantité de liant.

Exemple de la zéolithe de type **MFI**. Pastille de 13 x 3 mm². Compression uniaxiale.



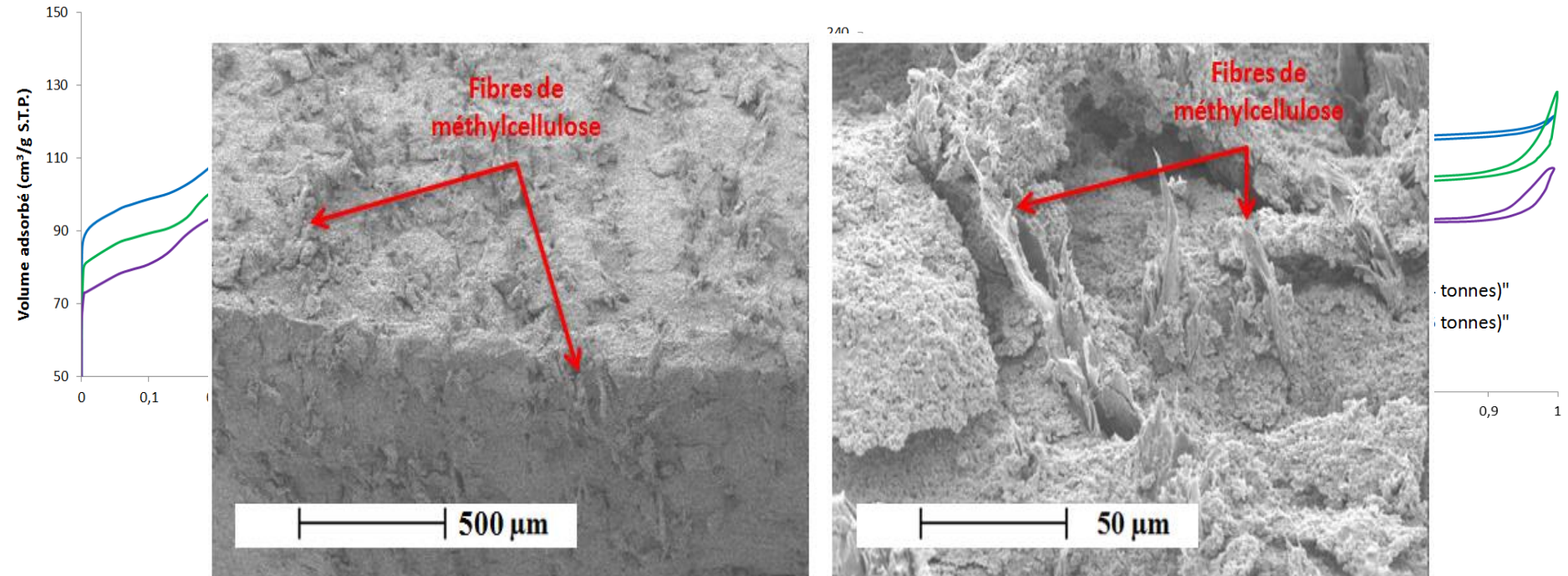
Charge de compactage de 2 t à 8 t : Résistance mécanique (40 à 150 MPa) de façon quasi-linéaire

**Charges de compactage optimales pour zéolithe de type MFI :
4 / 6 tonnes**

Adsorption de molécules sondes

Tests d'adsorption et désorption du diazote

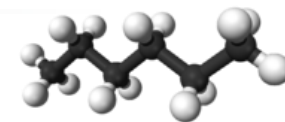
Activation : 150 °C 15 heures sous vide secondaire. Pastilles zéolithe-**méthylcellulose** (5 % en masse de MC). Charges de compactage optimales : **4 et 6 tonnes**.



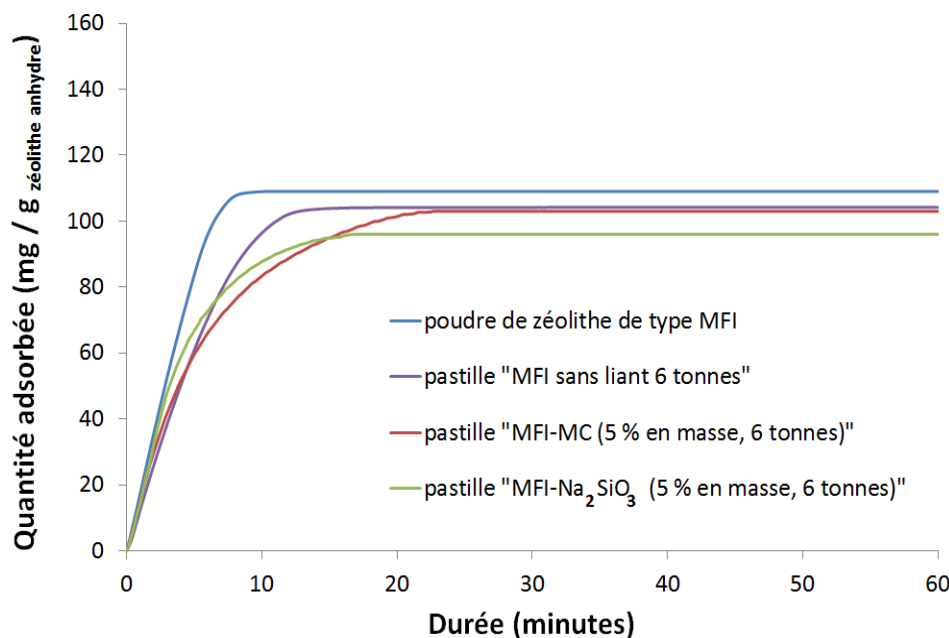
Diminution des capacités d'adsorption (environ 10 %) : porosité non obstruée par le liant
Amorphisation partielle
Perte de l'ordre cristallin à longue distance (formation de défauts)

Adsorption de molécules sondes

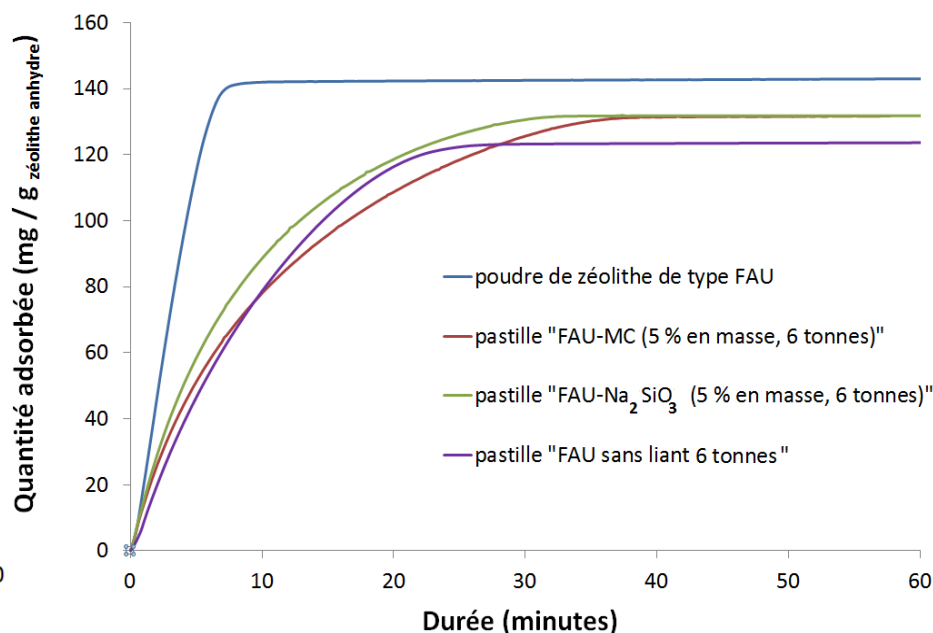
Cinétiques d'adsorption du *n*-hexane



Activation 200°C 4 heures à P_{atm} (zéolithe anhydre). Charge de compactage : **6 tonnes**. 5 % en masse de liant.



Zéolithe de type MFI



Zéolithe de type FAU

Diminution des capacités d'adsorption due au compactage
La mise en forme et la présence de liant ralentissent la diffusion du *n*-hexane dans la structure zéolithique
Mêmes tendances observées pour les autres zéolithes

Adsorption de COV

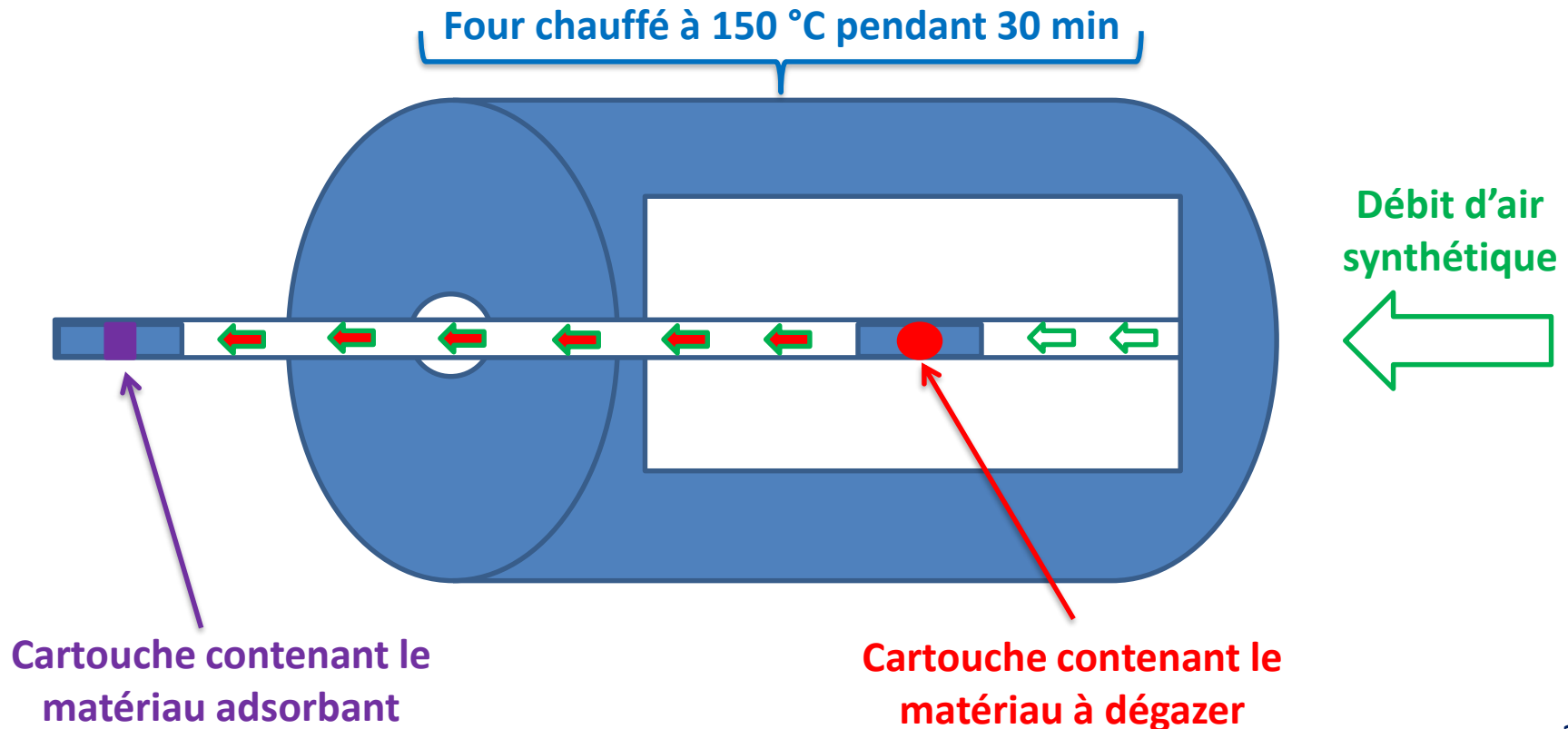
Montage expérimental

Objectif : **Analyser** les **COV** émis par des matériaux utilisés dans la conception de satellite et les **piéger** avec nos zéolithes mises en forme à l'aide d'une chaîne TD-GC-MS.

Zéolithes sélectionnées : types **FAU** et ***BEA**

Mise en forme choisie : **pastille (47,5 % en masse de chaque zéolithe)**, liant inorganique (5 % en masse)

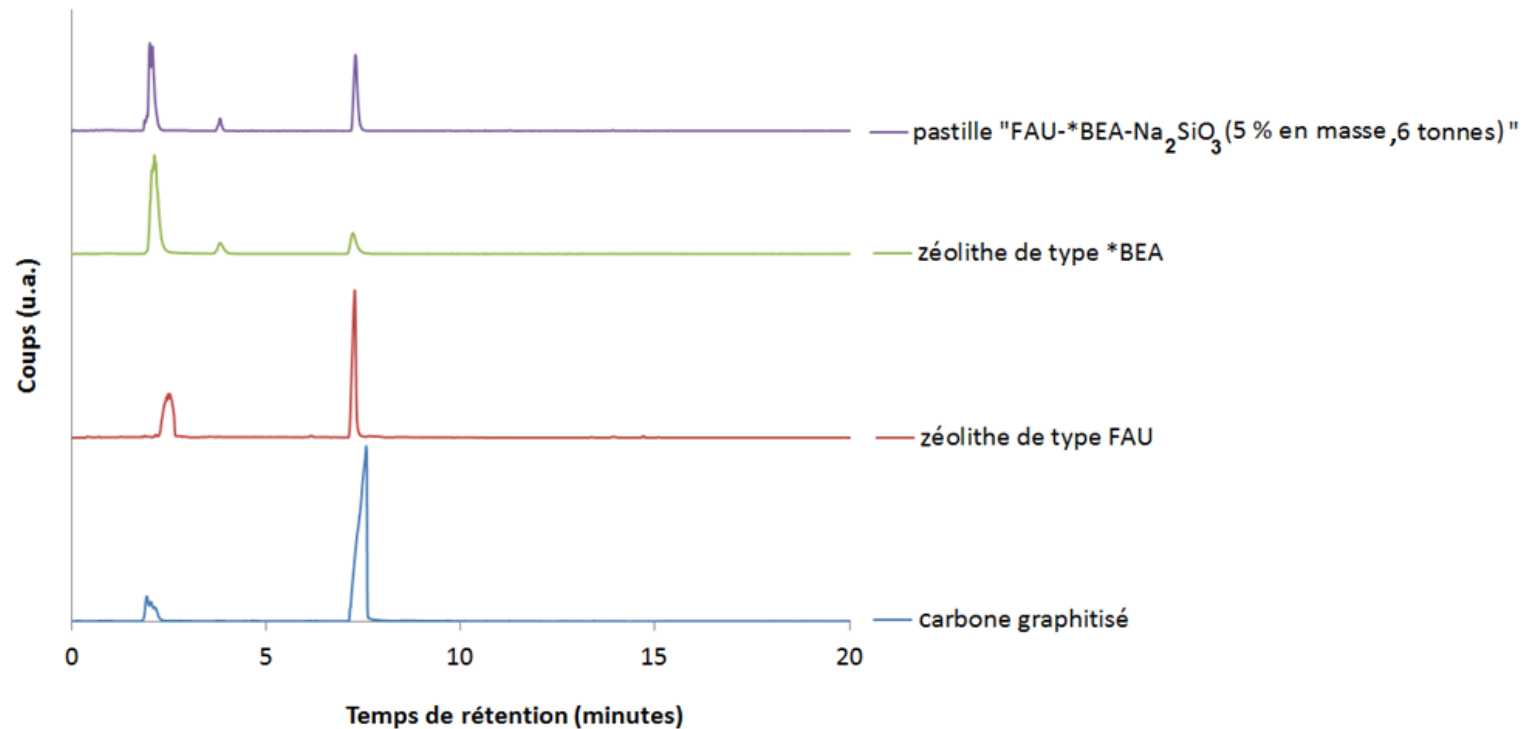
Matériaux analysés : colle et peinture



Adsorption de COV

Chromatogrammes (colle)

Cartouche de matériau adsorbant chauffée à 300 °C dans le thermodésorbeur.
Chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse.



Pas de COV dits lourds.

3 espèces chimiques piégées :

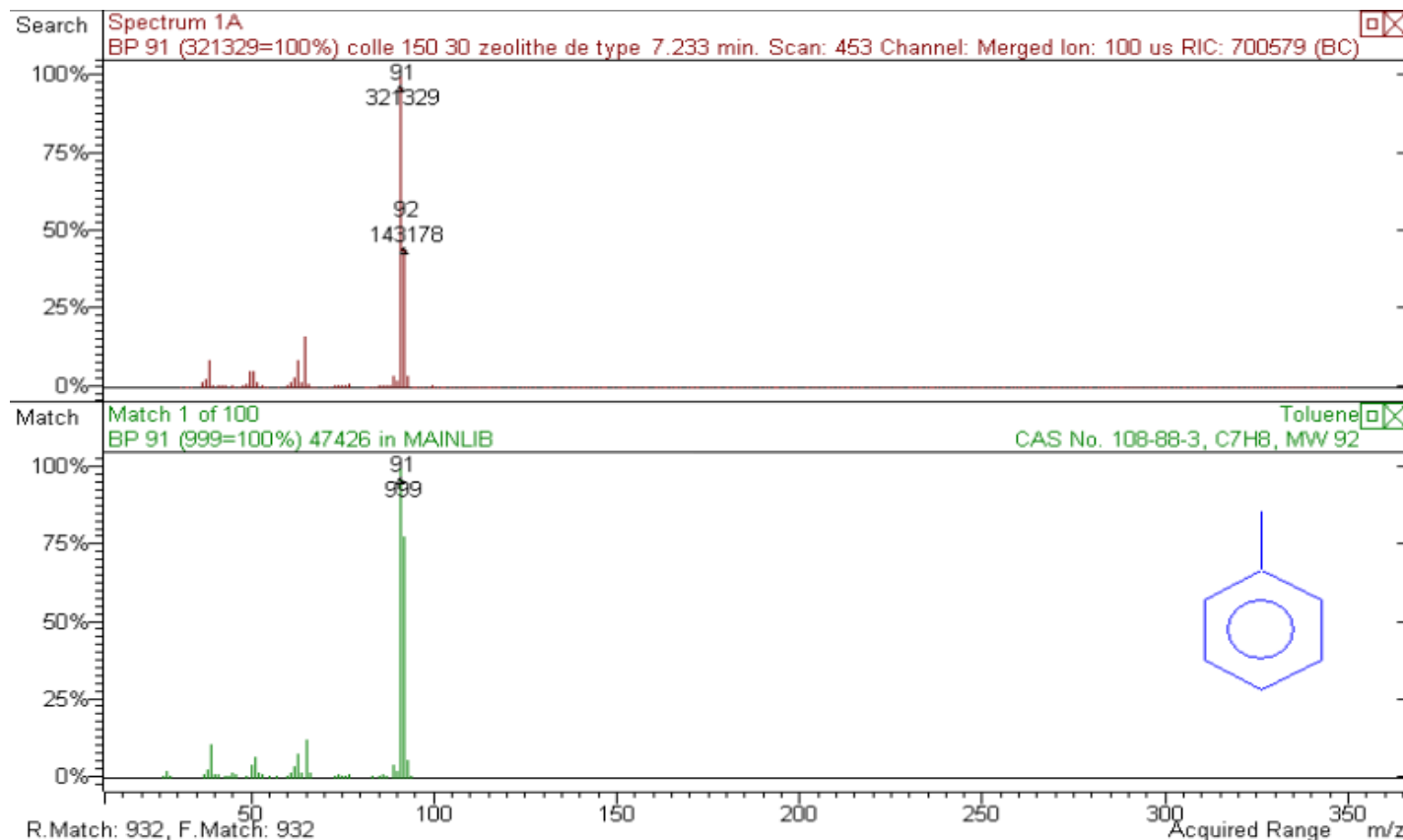
- **fragment à tr = 2,2 min (inconnu)**
 - **fragment à tr = 3,8 min**
 - **fragment à tr = 7,2 min**

Adsorption de COV

Spectres de masse (colle) : identification des fragments

Fragments à $t_r = 7,2$ min → m/z : 91 ; 92

Spectre de masse
expérimental



Spectre de masse
théorique

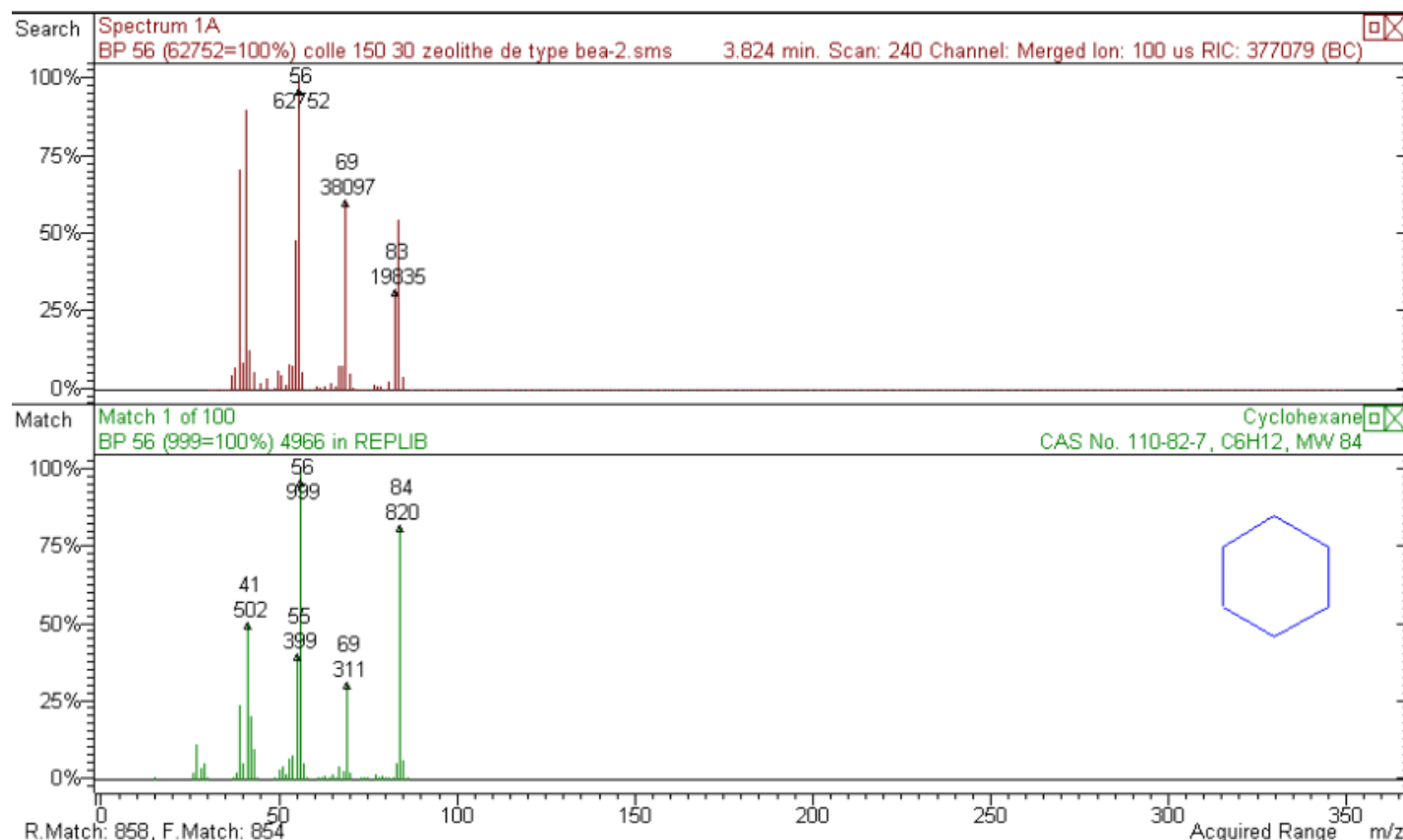
Présence de toluène dans la colle
Piégé par les deux zéolithes et le carbone graphitisé

Adsorption de COV

Spectres de masse (colle)

Fragments à $t_r = 3,8$ min \rightarrow m/z : 39 ; 84

Spectre de masse
expérimental



Spectre de masse
théorique

Présence de cyclohexane dans la colle
Piégé par la zéolithe de type *BEA seulement

Conclusion

✓ 5 % en masse de liant

✓ Propriétés **mécaniques satisfaisantes** : (30 MPa à 160 MPa)

✗ Légère diminution (5 à 15 %) des propriétés d'adsorption due au compactage

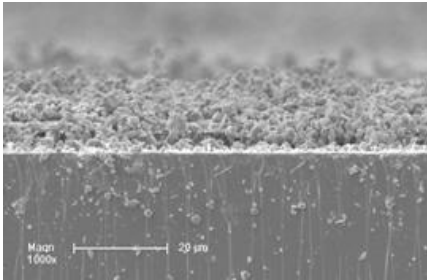
✗ Insertion au sein d'un satellite

Sommaire

- Introduction
- Une première solution : les billes zéolithiques
- Une alternative plus intéressante : les pastilles zéolithiques
- **Conclusion et perspectives**

Conclusion

Films



X Peu de zéolithe

X Poids important

Billes



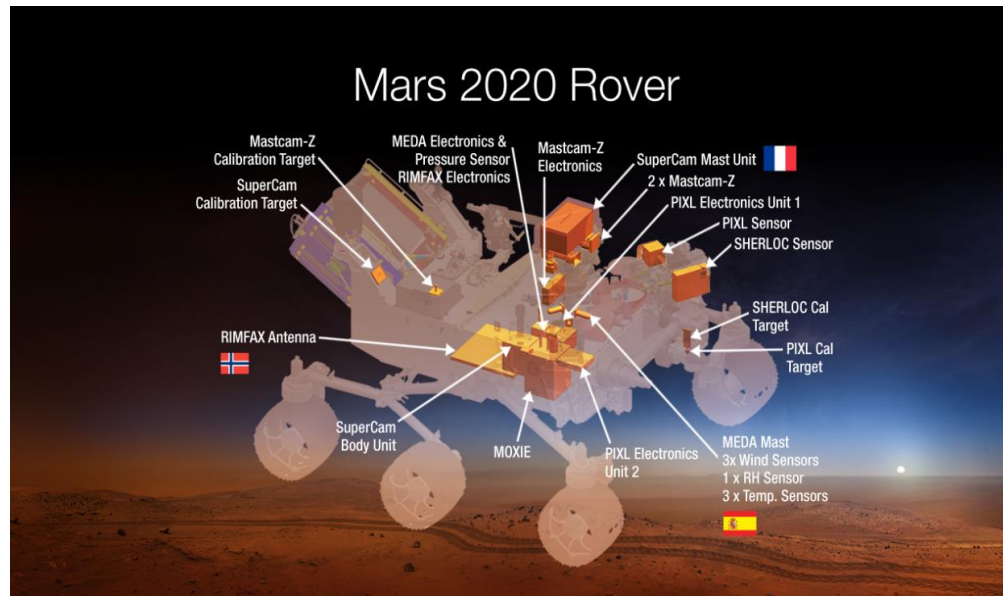
X Résistance mécanique très faible

X Tamisage obligatoire

Pastilles

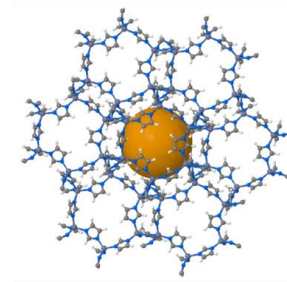


X Insertion au sein d'un satellite



Perspectives

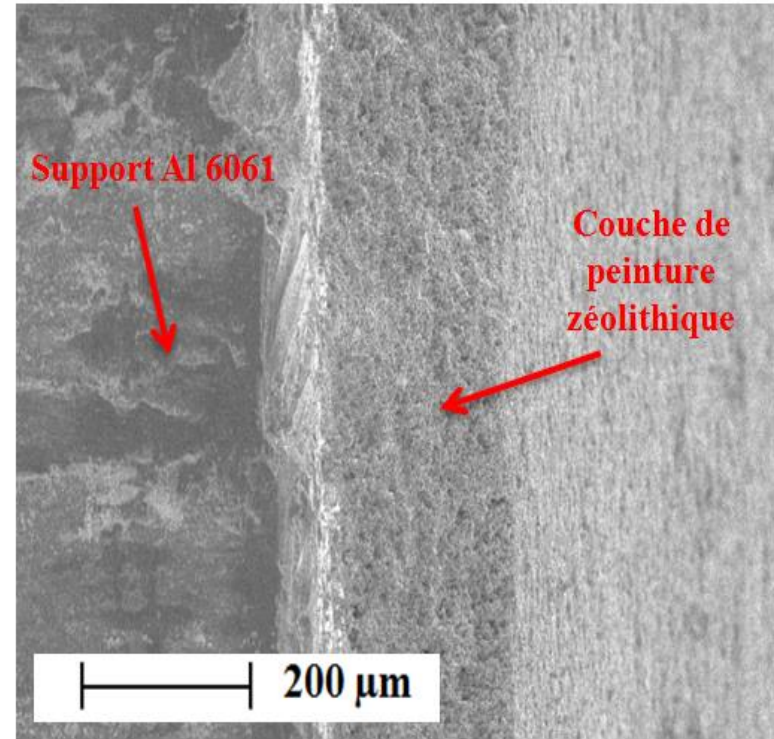
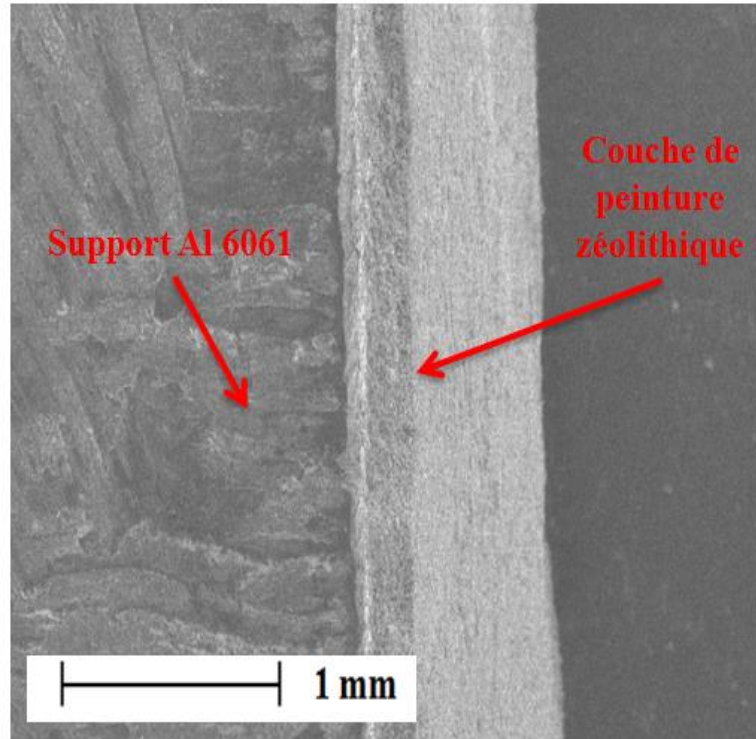
- MOF (ZIF-8) : mise en forme multi-matériaux



- Développement de peinture et optimisation de son application

Perspectives

Clichés de microscopie électronique à balayage (tranche du support peint)

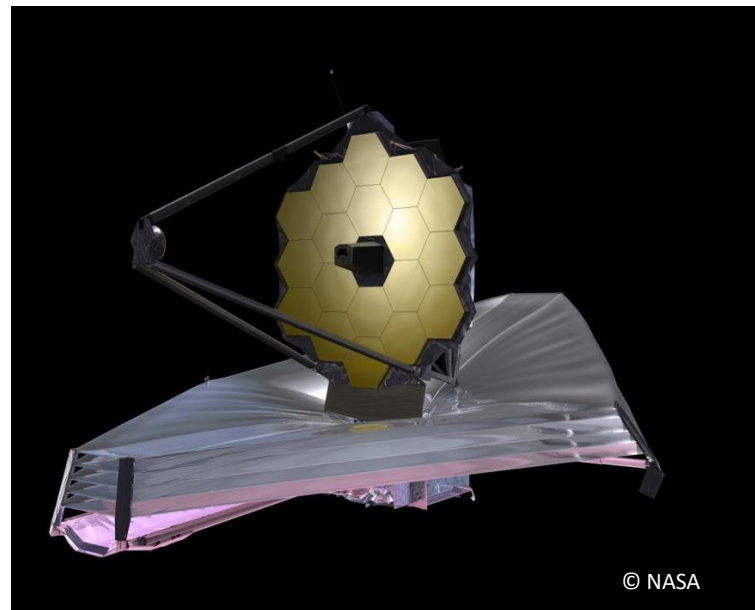


Epaisseur d'environ 175 μm
Recouvrement d'environ 19 mg / cm²

Les zéolithes dans le domaine du spatial



Peinture zéolithique



Télescope James Webb

Remerciements



Axe MPC

Personnel technique



Merci pour votre attention

