

M. Luiz DE PAULA PEREIRA

Nationalité : Brésilienne

02 Octobre 1992, Sete Lagoas, Minas Gerais - Brésil

07 Rue du Bourg Neuf, Avignon 84000, France

Mobile : +33 6 68 63 88 62

luiz.pereira@mines-paristech.fr



Compétences

Science et technologie du verre, caractérisation des matériaux, spectroscopie RMN, génie des matériaux, nucléation et croissance des bulles dans les liquides visqueux.

Formation :

01/2011 – 07/2017 **Diplôme / Génie Métallurgique**

UFMG (Brésil)

Cours pertinents : Introduction à la céramique, matériaux réfractaires, science et génie des polymères, métallurgie physique, acier et métallurgie I et II, thermodynamique appliqué à métallurgie.

06/2014 – 02/2016 **Diploma of higher education / Génie Mécanique**

Univ. of Derby (Royaume-Uni)

Cours pertinents : Analyse structurale et matériaux, thermo-fluides, modélisation et dynamique des fluides, conception technique et design de technologies, responsabilité coopérative et développement professionnel

Expérience

11/2017 – 11/2020 **Doctorat**

CEA et CEMEF Mines ParisTech (France)

Étude des mécanismes de formation des bulles d'oxygène liée à la modification de l'état d'oxydo-réduction d'éléments multivalents. Les échantillons ont été étudiés par microscopie optique de façon *post-mortem*. Après traitement d'images et de données, la nucléation et la croissance des bulles dans les verres fondus ont été mieux comprises. Une modélisation numérique du comportement des bulles nucléées dans le verre fondu sera aussi étudiée dans le cadre de cette thèse. Une approche *in-situ* par caméra sera également effectuée pour mieux comprendre les mécanismes impliqués.

02/2017 – 08/2017 **Stage de recherche 3^{ème} année**

Université de Lille1 (France)

Effet alcalin mixte dans les verres de phosphate de molybdate de Li-Na afin d'étudier les modifications et les propriétés structurales (propriétés électriques et thermiques). Utilisation d'expériences RMN pour comprendre la gamme et la connectivité à court terme de ³¹P et l'environnement local autour des espèces mobiles (lithium et sodium).

06/2015 – 09/2015 **Stage industriel 2^{ème} année**

Mott MacDonald (Royaume-Uni)

Modification géométrique d'un silencieux de train utilisant le logiciel ANSYS apdl afin d'évaluer la concentration de pression dans la zone critique et d'étudier la fatigue. Restauration des trains interurbains, étude des opérations de réparation des métaux corrodés, principalement par les opérations de soudage et d'adhésif polymère.

Langues

Portugais : Langue maternelle

Espagnol : Avancé

Anglais : Avancé

Français : Avancé

Publications

- Assuncao, C., Tavares, R., Oliveira, G., **Pereira, L.**, *Metallurgical and Materials. Transactions B*, 46, **2014**, 366 – 377
- Pereira, L. F. P.**; Bodiang, K.; Nunes, E. H. M.; Mear, F. O.; Delevoye, L.; Montagne, L., *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 15886-15891
- Pereira, L. F. P.**; Laplace, A.; Pigeonneau, F., *Journal of the American Ceramic Society*, **2019**, (en cours de rédaction – 80 %)
- Pigeonneau, F. ; **Pereira, L. F. P.**, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, **2019**, (en cours de rédaction – 50 %)

Prix

- Prix de la 3^{ème} meilleure présentation à la Journée des Masters de la Société Chimique de France – Université de Lille 2017 (02 Juin 2017)
- Prix de la présentation orale parmi les étudiants de master et de doctorat aux Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs et du Groupe Français des Polymères Grand Ouest (JNOEJC), Société Chimique de France. Université de Caen 2017 (08 et 09 Juin 2017)

M. Luiz DE PAULA PEREIRA - Résumé

Nationalité : Brésilienne

02 Octobre 1992, Sete Lagoas, Minas Gerais - Brésil

07 Rue du Bourg Neuf, Avignon 84000, France

Mobile : +33 6 68 63 88 62

luiz.pereira@mines-paristech.fr



1. Introduction

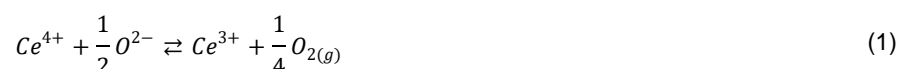
Luiz DE PAULA PEREIRA est né à Sete Lagoas, au Brésil. Luiz a débuté son école d'ingénieur à l'UFMG (Université Fédérale de Minas Gerais), spécialité génie métallurgique et matériaux. Il a fini l'école dans le top 15%. Pendant son parcours universitaire, il a reçu une bourse pour étudier, pendant un an et demi, en Angleterre, à l'université de Derby, où il a étudié le génie mécanique et a également fait un stage industriel de 4 mois. À la fin de son parcours universitaire, Luiz était déjà très intéressé par la science verrière. Pendant sa dernière année, il a postulé pour un stage à l'Université de Lille (laboratoire UCCS), où il a travaillé sur l'élaboration et la caractérisation des verres de phosphates. A la fin de ce stage, en collaboration avec ses encadrants, il a publié un article scientifique dans un journal d'impact international. Durant son parcours à Lille, Luiz a reçu deux prix de la Société Chimique de France (SCF) par rapport aux travaux qu'il a présentés. En novembre 2017, Luiz DE PAULA PEREIRA a commencé une thèse au CEMEF – Mines ParisTech en collaboration avec le CEA Marcoule, également dans le domaine de la science verrière. Sa thèse est intitulée « *Les mécanismes de formation de bulles d'oxygène dans les verres de confinement* ». Il est encadré par Dr. Franck PIGEONNEAU du CEMEF et par Dr. Annabelle LAPLACE au CEA Marcoule. Dans ce résumé, un état de l'art de sa thèse est présenté avec ses objectifs. Ensuite, la méthodologie utilisée est détaillée. Enfin, les résultats, les conclusions et les perspectives sont également présentés.

2. État de l'art

Cette thèse se déroule dans le cadre du développement des procédés de vitrification des déchets nucléaires et s'intéresse à des dégagements gazeux ayant lieu lors de l'élaboration du verre de confinement.

De façon générale, les dégagements gazeux se déroulant au cours des procédés de vitrification à haute température constituent un point important vis-à-vis du procédé et du matériau. Il est possible de distinguer deux types de dégagements gazeux dans les verres fondus : (i) ceux ayant pour origine les réactions chimiques entre les différents précurseurs du verre et (ii) ceux issus de réactions chimiques entre espèces dissoutes dans le verre et auxquels nous nous intéressons ici.

Dans ce dernier cas, on peut avoir des réactions chimiques liées à une évolution de l'état d'oxydo-réduction des espèces dissoutes dans la fonte verrière.¹⁻³ L'équation (1) présente un exemple d'une réaction d'un élément multivalent potentiellement présent dans un bain de verre d'oxydes. Cette réaction est décalée vers la droite avec une augmentation de température.



Dans la littérature, on peut trouver de nombreux articles liés aux réactions d'oxydo-réduction des éléments multivalents dans les verres fondus.³⁻⁵ De plus, par rapport à la formation des bulles dans les verres fondus, il existe de nombreux travaux de recherche liés aux fluides géologiques.⁶⁻⁸ Dans ce domaine, la formation des bulles est liée spécifiquement aux gaz H₂O et CO₂. Dans le domaine du verre fondu, plusieurs scientifiques ont travaillé sur cette thématique.⁹⁻¹³ Dans ces études, la nucléation et la croissance des bulles ont été étudiées ainsi que le comportement des bulles dans ces liquides. Cette thèse s'articule entre les deux sujets suivants : la production d'oxygène moléculaire par une réaction d'oxydo-réduction, et ensuite la formation des bulles d'oxygène lorsque la quantité produite dépasse la limite de solubilité.

Ainsi, cette thèse a comme objectif de comprendre la formation des bulles d'oxygène formées par réaction d'oxydo-réduction liée à un élément multivalent provenant du déchet nucléaire. On s'intéresse aux mécanismes de nucléation et de croissance en fonction de la température. Le comportement des bulles dans le bain de verre en fonction du temps nous intéresse également.

Cette thèse vise à accroître les connaissances sur la formation des bulles liée à la vitrification de déchets radioactifs. Par conséquent, l'industrie nucléaire sera affectée positivement par cette avancée.

3. Méthodologie

Au cours de cette thèse, l'étude de formation des bulles d'oxygène liées à une réaction d'oxydo-réduction est réalisée principalement via trois méthodes. La première méthode, généralement utilisée par les géologues qui étudient les bulles dans les magmas, est l'analyse des échantillons après refroidissement du verre d'une façon *post-mortem* par microscopie.¹⁴⁻¹⁶ Cette approche est limitée parce qu'il y a des phénomènes, comme le mûrissement d'Oswald, qu'on ne peut pas observer directement d'une façon *post-mortem* et cette méthode prend plus de temps qu'une approche *in-situ*, par exemple.

Par contre, l'approche *post-mortem* est facilement accessible dans la fonte verrière et fournit déjà des données indispensables par rapport à formation des bulles. Ensuite, une observation *in-situ* par caméra sera utilisée. Cette dernière approche, innovante, apporte des fonctionnalités intéressantes par rapport aux phénomènes dynamiques qui se produisent lors de la formation des bulles. Enfin, une dernière approche est la modélisation numérique du système. L'idée est d'utiliser les données obtenues par les deux premières approches aux étapes initiales de la formation des bulles et de modéliser ensuite le système en fonction du temps.

Afin de compléter cette modélisation, des caractérisations physico-chimiques déjà acquises, telles que la viscosité (η), la masse volumique à haute température (ρ) et la tension de surface (σ) doivent être prises en compte. De plus, un couplage entre la formation des bulles et les données thermodynamiques d'oxydo-réduction est réalisé. Des techniques telles que la spectroscopie XANES, les mesures potentiométriques (PO2) ainsi que les données thermodynamiques sur l'équilibre d'oxydo-réduction issues de la littérature ont été mises à profit. Enfin, la composition chimique des gaz contenus dans les bulles sera également analysée. L'ensemble de ces données permettra d'alimenter la modélisation numérique.

L'approche « *post-mortem* » a été finalisée et des résultats innovants ont été obtenus. La première étape pour élaborer les échantillons consiste à mélanger de la poudre de verre de composition et de granulométrie contrôlées avec 0,1% massique d'oxyde de cérium-(IV) (élément multivalent) dans des creusets en alumine. Une masse de 20 g est alors placée dans chaque creuset. Ceux-ci sont ensuite déposés dans un four à différentes températures pendant différents temps. Chaque creuset est sorti à chaud du four et subit une trempe à l'air libre jusqu'à atteindre la température ambiante. Les creusets sont ensuite remplis de résine époxy afin d'être coupés longitudinalement. Les demi-creusets sont alors enrobés de la même résine époxy et polis afin de pouvoir être observés au microscope. Ensuite, les images sont traitées avec le software imageJ et les données traitées avec Python (figure 1).

Grace à cette nouvelle approche adaptée d'une approche déjà mise en place par les géologues pour étudier les bulles dans les magmas, des bons résultats ont été obtenus et un article sera publié avec ces données dans les prochains mois.



Figure 1: Schéma de la procédure *post-mortem* utilisée dans le cadre de cette thèse. De gauche à droite : creuset élaboré, préparation d'échantillon, microscope optique, traitement d'image et ensuite traitement de données par Python

Globalement, différentes approches seront utilisées pour comprendre la formation des bulles dans les verres fondus liée aux réactions d'oxydo-réduction. Dans cette thèse, elles sont utilisées de façon complémentaire pour optimiser le temps et la connaissance acquise. Des travaux expérimentaux (*post-mortem* et *in-situ*), une modélisation numérique de la population des bulles et des caractérisations sont réalisés pour mieux comprendre le système en question.

4. Résultats

Jusqu'ici, la méthode *post-mortem* a été bien développée et des résultats intéressants ont été observés. Quatre températures ont été étudiées : 800, 900, 1000 et 1100 °C. Dans chaque cas, il est possible d'observer un nouveau phénomène et d'acquérir de nouvelles informations. La Figure 2 présente des images obtenues par microscopie optique avec une évolution temporelle des bulles dans le verre étudié. Plusieurs caractérisations du verre fondu ont également été faites : la viscosité (η), la masse volumique à haute température (ρ) et la tension de surface à haute température (σ). Dans les prochains paragraphes, les résultats les plus importants obtenus à chaque température par analyse *post-mortem* sont présentés.

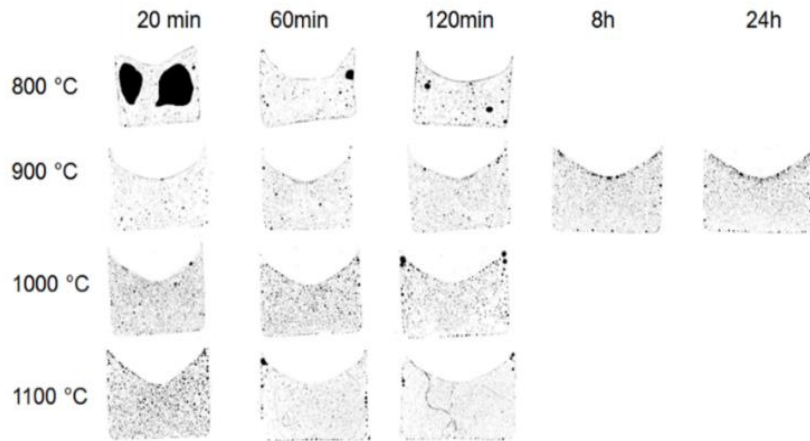


Figure 2 : Evolution temporelle des bulles dans les verres fondus à différentes températures.

800 °C :

En élaborant des verres à 800 °C, deux grandes bulles ont été observées par microscopie optique dans les moments initiaux de l'élaboration du verre (20 et 30 minutes). Dans cette situation, le modèle de réduction du cérium, à l'équilibre, proposé par Pinet *et al.*³ affirme qu'au maximum 2% du volume du creuset est occupé par l'oxygène créée par la réaction d'oxydo-réduction du cérium. Les grandes bulles observées occupant environ 40% de la surface observée, et le taux de vide entre les poudres étant autour de 50%, il est plus cohérent de penser que les deux grandes bulles viennent de l'air emprisonné entre les poudres de verre lors de la fusion. Une élaboration sans élément multivalent a également montré la présence de telles bulles.

900 °C :

À 900 °C, une expérience *post-mortem* jusqu'à 24 h a été réalisée. Ces expériences peuvent être partagées en deux étapes distinctes, la première de 0 à 2 heures et l'autre de 2 à 24 heures. Dans un premier temps, les bulles sont encore en cours de nucléation. Cela peut être observé par une augmentation de la densité des bulles et une diminution de leur diamètre moyen (Figure 3). De plus, les images acquises par microscopie optique montrent un train de bulles qui donne aussi l'impression que les bulles sont encore en cours de nucléation, comme observé par Jones *et al.*¹⁷ Les résultats XANES indiquent que la réaction d'oxydo-réduction du cérium prend du temps pour s'équilibrer et que l'évolution du Ce(III) avec le temps n'est pas instantanée. Ainsi, on peut imaginer que la non-instantanéité de cette réaction peut être la cause de la non-instantanéité de la nucléation des bulles d'oxygène dans le bain de verre. Yamada *et al.*⁸ ont également observé des nucléations non-instantanées dans les cas de hautes viscosités de bain de verre. En termes de caractéristiques des bulles, les deux résultats sont similaires.

Au cours de la deuxième étape à 900 °C, le taux de nucléation des bulles n'est plus assez important, et la croissance des bulles se montre plus importante par rapport à l'étape précédente. Dans cette situation, il y a une augmentation du diamètre moyen des bulles et une chute exponentielle de la densité du nombre de bulles (Figure 3). Grâce à ces dernières observations, on peut imaginer que la coalescence des bulles est le phénomène le plus important dans le mécanisme de croissance des bulles. Selon Yamada *et al.*,⁸ le transfert de masse peut être ignoré parce que la viscosité est très élevée. De plus, des bulles coalescentes sont également observées sur les images acquises.

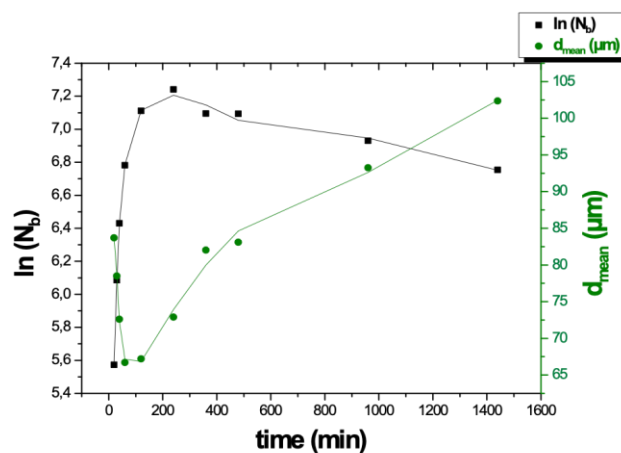


Figure 3 : Évolution du nombre et diamètre des bulles avec le temps à 900 °C.

1000 °C :

Les mécanismes à 1000 °C correspondent à une situation intermédiaire entre ceux à 900 °C et 1100 °C par rapport à la nucléation et la croissance des bulles dans le système. La nucléation se passe beaucoup plus rapidement que dans le cas précédent, en environ 40 minutes selon l'évolution de la surface occupée par les bulles. Cette dernière caractéristique est aussi confirmée par les résultats XANES sur l'évolution de la réaction d'oxydo-réduction du cérium en fonction du temps. Il semble que la nucléation se déroule plus rapidement parce que la viscosité est plus faible et par conséquent la sursaturation en oxygène peut être abaissée non seulement par la nucléation de nouvelles bulles mais aussi par transfert de masse.⁸

En termes de mécanisme de croissance, même si le transfert de masse commence à devenir plus important, la coalescence semble être présente dans ce scénario. La faible viscosité (75 Pa.s) permet un mouvement des bulles et celles-ci peuvent s'échapper du bain de verre. Pour quantifier le transfert de masse entre le verre fondu et les bulles, des analyses numériques ou par caméra *in-situ* doivent être menées.

1100 °C :

La situation à 1100 °C est similaire à celle des verres commerciaux dans l'étape d'affinage. Comme la nucléation est rapide, les bulles ont des distributions de taille similaires et par conséquent une croissance par transfert de masse également similaire. Par rapport à l'étape de croissance, le mouvement des bulles est beaucoup plus important et elles s'échappent plus rapidement du bain de verre. Ainsi, la distance moyenne entre bulles est plus grande et la coalescence n'est pas observée. La viscosité est faible par rapport aux autres températures et le transfert de masse semble être le principal mécanisme de croissance. Comme à 1000 °C, une approche numérique ou par caméra *in-situ* sera réalisée pour quantifier le transfert de masse.

5. Conclusion et perspectives

A travers une démarche scientifique rigoureuse, alliant savoir, savoir-faire, créativité et innovation, des résultats intéressants par rapport à la nucléation et la croissance des bulles liées à des réactions d'oxydo-réduction ont été obtenus. La méthode d'analyse *post-mortem* a été bien développée jusqu'ici et des résultats innovants ont été obtenus. Une avancée scientifique par rapport aux résultats à basse température peut être remarquée. Globalement, différents mécanismes de nucléation et de croissance des bulles sont observés à différentes températures. Les caractérisations physico-chimiques ont été faites pour obtenir des paramètres importants qui seront intégrés à la modélisation numérique.

Concernant les perspectives, avec les données acquises par *post-mortem* et les données des caractérisations physico-chimiques, un modèle numérique sera développé pour faire une prédiction du comportement de la population des bulles dans le bain de verre. Le but est d'alimenter le code avec les diamètres et le nombre des bulles au moment initial et de suivre leur évolution avec le temps. De plus, des analyses *in-situ* par caméra seront faites pour mieux comprendre certains points qu'on ne peut pas étudier par analyse *post-mortem* des échantillons, comme par exemple le transfert de masse entre le verre fondu et une bulle.

6. Références

- (1) Němec, L.; Kloužek, J. *Ceramics - Silikaty* **2003**, *47*, 81.
- (2) Pinet, O.; Hugon, I.; Mure, S. *Procedia Material Science* **2014**, *7*, 124
- (3) Pinet, O.; Phalippou, J.; Di Nardo, C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 5382.
- (4) Kress, V. C.; Carmichael, I. S. E. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1991**, *108*, 82.
- (5) Kress, V. C.; Carmichael, I. S. E. *American Mineralogist* **1988**, *73*, 1267.
- (6) Mourtada-Bonnefoi, C. C.; Laporte, D. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **2002**, *107*, 2.
- (7) Martel, C.; Bureau, H. *Earth and Planetary Science Letters* **2001**, *191*, 115.
- (8) Yamada, K.; Emori, H.; Nakazawa, K. *Earth, Planets and Space* **2008**, *60*, 661.
- (9) Pigeonneau, F.; Martin, D.; Mario, O. *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 3158.
- (10) Pigeonneau, F. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3120.
- (11) Pigeonneau, F. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, *54*, 1448.
- (12) Boloré, D.; Pigeonneau, F. *Journal of the American Ceramic Society* **2018**, *101*, 1892.
- (13) Vernerová, M.; Cincibusová, P.; Kloužek, J.; Maehara, T.; Němec, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, *411*, 59.
- (14) Hurwitz, S.; Navon, O. *Earth and Planetary Science Letters* **1994**, *122*, 267.
- (15) Gardner, J. E.; Hajimirza, S.; Webster, J. D.; Gonnermann, H. M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2018**, *226*, 174.
- (16) Lautze, N. C.; Sisson, T. W.; Mangan, M. T.; Grove, T. L. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **2011**, *161*, 331.
- (17) Jones, S. F.; Evans, G. M.; Galvin, K. P. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *80*, 27.