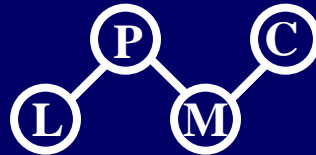
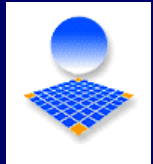


Université MONTPELLIER II

Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (UMR CNRS 5617)



Équipe de Recherche Technologique

« Caractérisation des Matériaux »

Etude de mousses de verres issus de Tubes à Rayons Cathodiques (TRC) en fin de vie contenant de l'oxyde de plomb:

Elaboration, Caractérisations Physico-Chimiques et Applications.

François MEAR

Financement CIFRE

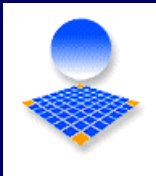
Partenaires Industriels

APF Association des Paralysés de France (Montpellier)

IBM France (Montpellier)



Dr. Thèse : Pr. Michel Ribes



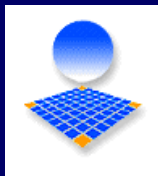
SOMMAIRE

- **Caractérisations des verres de TRC**
- Procédé d'élaboration
- Caractérisations physico-chimiques -
Etude du phénomène de « moussage »
- **Etude quantitative et structurale du plomb dans la
matrice vitreuse**
- Propriétés physiques du matériau
- Conclusion



I. Caractérisations des verres de TRC


- ✓ **Problématique**
- ✓ **Compositions - Propriétés des verres de TRC**
- ✓ **Choix de la filière de valorisation :**
 - **Etat de l'art des différentes filières**
 - **Valorisation en mousse de verre**



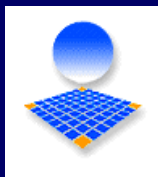
I.1. Problématique

- Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE)
 - ❖ Directive Européenne (décembre 2002) :
 - Collecte des déchets
 - Traitement des composants dangereux
 - Valorisation de tous les DEEE
 - ❖ Rapport de mission sur la valorisation des PEEFV (Desgeorges, 1992)

- Tube à Rayon Cathodique = DEEE
 - ❖ Stockage en décharge de classe 2
 - ❖ Loi du 12 juillet 1992 : élimination des décharges de classe 2 en 2002

-  Stockage des verres en décharge de classe 1 (CET)
des **déchets ultimes**

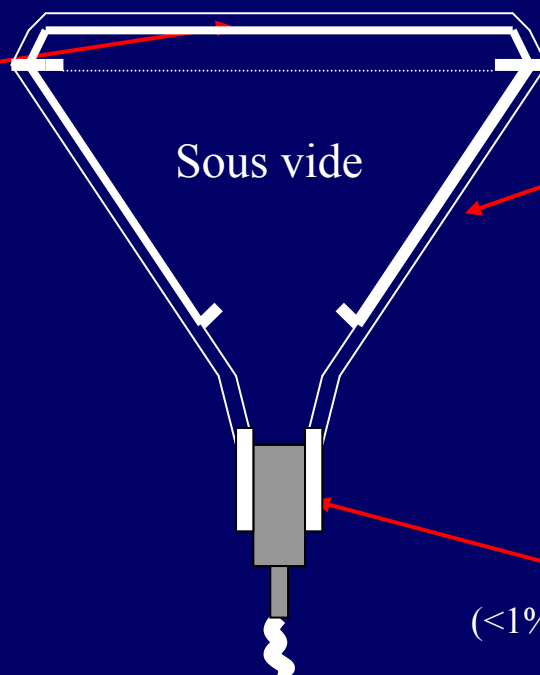
I.2. Composition – Propriétés des verres TRC



Dalle :

verre au **baryum** et au **strontium**
(2/3 massique du verre total)

SiO ₂	60-63 %
PbO	0 - 3 %
BaO	9-11 %
SrO	6-10 %
Autres	25-13%



Cône :

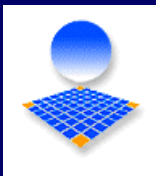
verre au **plomb**
(1/3 massique du verre total)

SiO ₂	52-56 %
PbO	19-23 %
BaO	0-2 %
SrO	0-1 %
Autres	29-18 %

Col : verre au **plomb**

(<1% de la masse totale du verre)

Verre de dalle couleur			Verre de cône couleur		
ρ (g.cm ⁻³)	α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	T_g (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	T_g (°C)
2,75-2,79	9,7-10,9	513-523	2,98-3,01	10,3-10,7	476-492



I.3. Filières de valorisation : Etat de l'art - Applications

- Valorisation en boucle fermée
 - Valorisation en boucle ouverte
 - Verre de cône
 - Extraction du plomb (procédé utilisé par la STCM)
 - Scorification
 - Réduction de tous les métaux lourds
 - Verre de dalle
 - Fabrication de microbilles de verre
 - Matériau poreux pour drainage (verre expansé)
 - Valorisation en verre de cône
-
- **Intérêts:**
 - Valorisation du gisement dans son ensemble
 - Intérêt économique (Quantité, valeur ajoutée, ...)
 - **Applications:**
 - Matériaux d'isolation (« *FOAMGLAS* »),
 - Remblai, Support de fondation,
 - Enrobage des canalisations (« *MISAPOR* »).

II. Procédé d'élaboration

Agent réducteur (4 – 5% pds) + **Poudre de verre** + Agent oxydant (3% pds)

↙ ↘

Nitrure (TiN) ou Carbure (SiC) cône et/ou dalle *Oxyde de magnésium (MgO)*

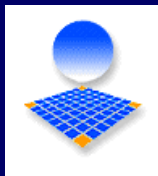
(1/3 pds cône – 2/3 pds dalle)

↓

Traitement thermique : $T = 800 - 900^{\circ}\text{C}$, $t = 60 - 90$ min



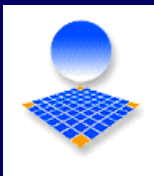
Expansion en diamètre : 50 – 100%
Expansion en épaisseur : 50 – 150%



III. Caractérisations Physicochimiques – Etude du phénomène de « moussage »

- ✓ **Composition - Densité - Porosité**
 - ✓ **Distribution de tailles d'accès aux pores**
 - ✓ **Surfaces spécifiques**
 - ✓ **Morphologies des pores**
 - ✓ **Coefficient de dilatation linéaire et température de transition vitreuse**
-
- ✓ **Identification des produits de réaction**
 - ✓ **Observation microscopique et analyse quantitative**
 - ✓ **Interprétation du phénomène de moussage : approche thermodynamique**

III.1. Compositions - Densités - Porosités



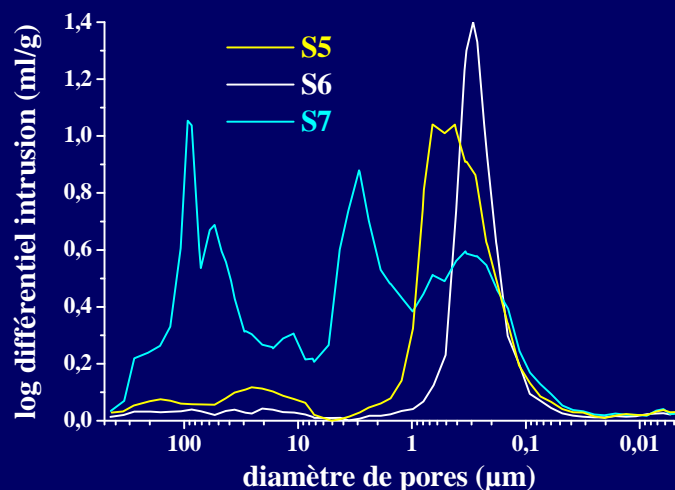
Compositions équivalentes à celle du verre massif :

- Mousse à base de verre de cône : 22,8% massique de PbO (23,0% cône)
- Mousse à base de verre de dalle : 8,9% massique de BaO (11,0% dalle) et 7,5% massique de SrO (10% dalle)

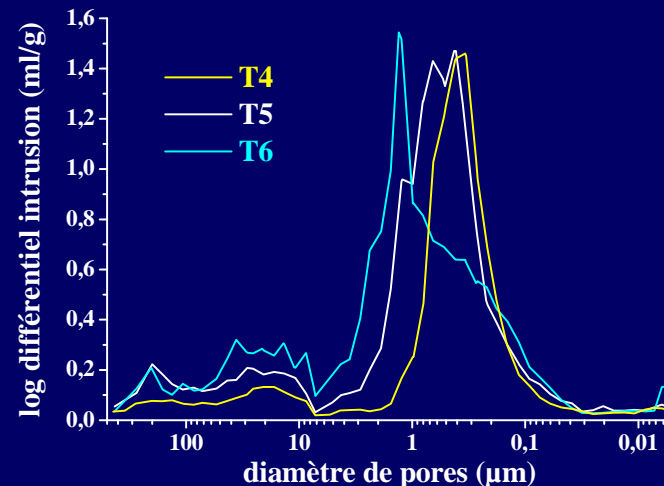
Composition	Densité poudre	Densité apparente	Porosité mousse (%)
Cône-dalle / SiC	2,69 – 2,85	0,49 - 1,25	81,6 - 55,3
Cône-dalle / TiN	2,57 – 2,72	0,45 - 1,04	82,6 - 61,5



III.2. Distributions et tailles (d'accès) aux pores



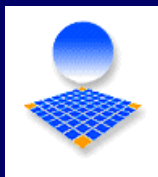
Distributions
obtenues par
porosimétrie à
mercure



Echantillons Composition	1/3cône-2/3dalle, SiC			1/3cône-2/3dalle, TiN		
	S5	S6	S7	T4	T5	T6
Porosité (%)	3,3 %	5 %	6,7 %	2,7 %	4 %	5,3 %
Distribution (μm)	70,7	63,6	81,0	73,7	79,2	79,7
	..0,5..	0,2-0,3	3,0..100,0	0,3	0,4-0,5	0,2-2,0

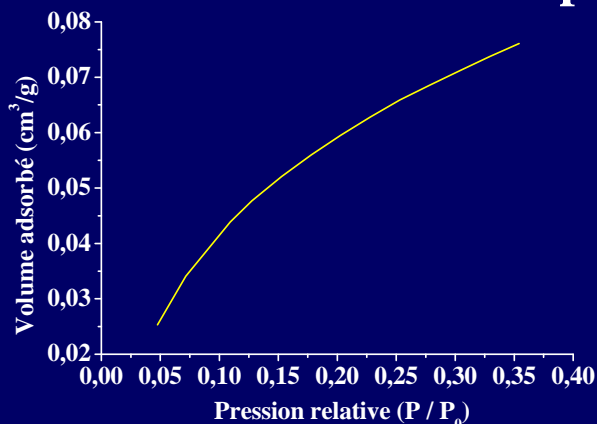


$\phi > 50\text{nm}$, Distribution macroporeuse, (IUPAC)

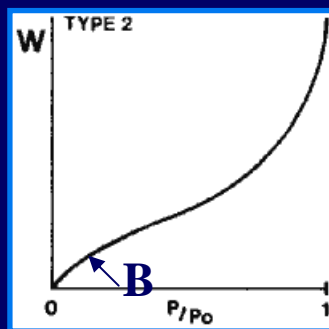


III.3. Mesures de surfaces spécifiques

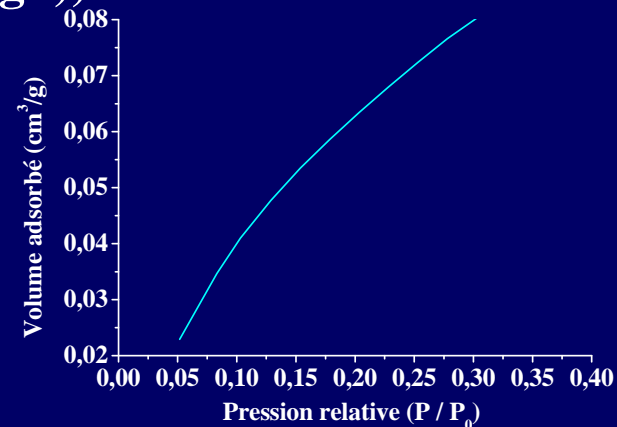
Mesures par adsorption de krypton (gaz le plus adapté au cas des surfaces spécifiques très faibles ($< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$))



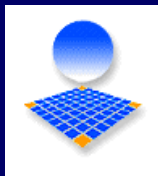
Cône-dalle / 5% SiC



Adsorption monocouche
Type II



Cône-dalle / 4% TiN

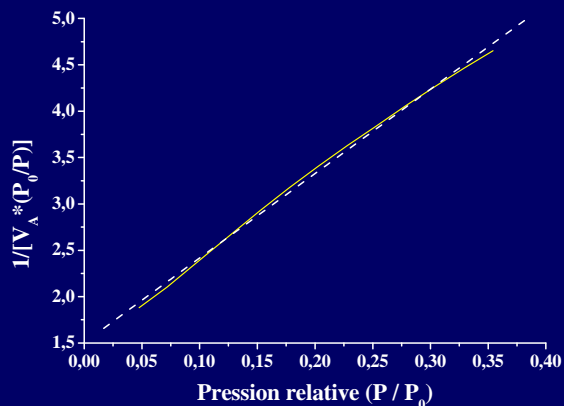


III.3. Mesures de surfaces spécifiques

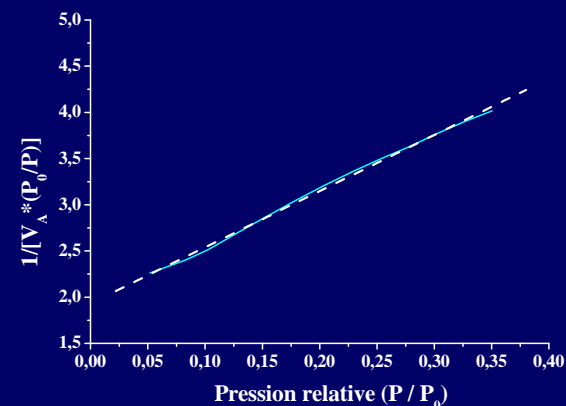
Mesures par adsorption de krypton (gaz le plus adapté au cas des surfaces spécifiques très faibles ($< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$))

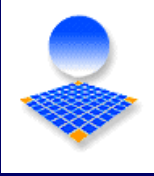
Mélange 1/3cône- 2/3dalle	Modèle Langmuir	
	Coeff. de corrélation	Surface spécifique
5%SiC	0,99874	$0,62 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
4%TiN	0,99877	$0,93 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Cône-dalle / 5% SiC



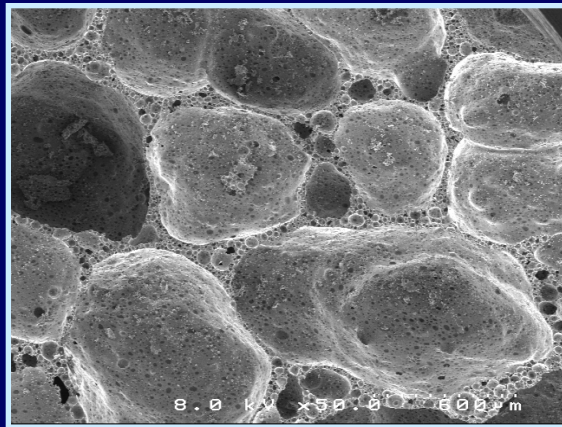
Cône-dalle / 4% TiN



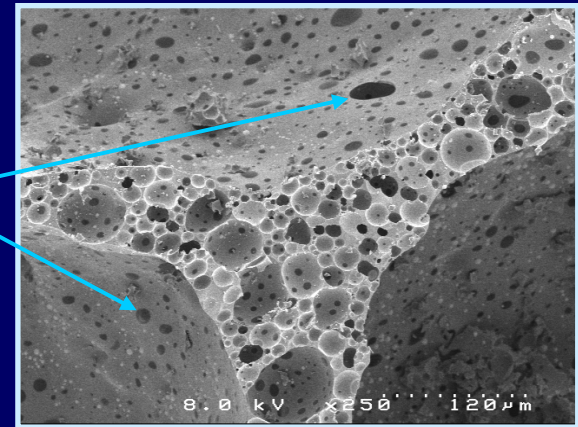


III.4. Morphologies des mousses de verre

Morphologies des échantillons de mousses de verre (cône/dalle - TiN)
déterminées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)



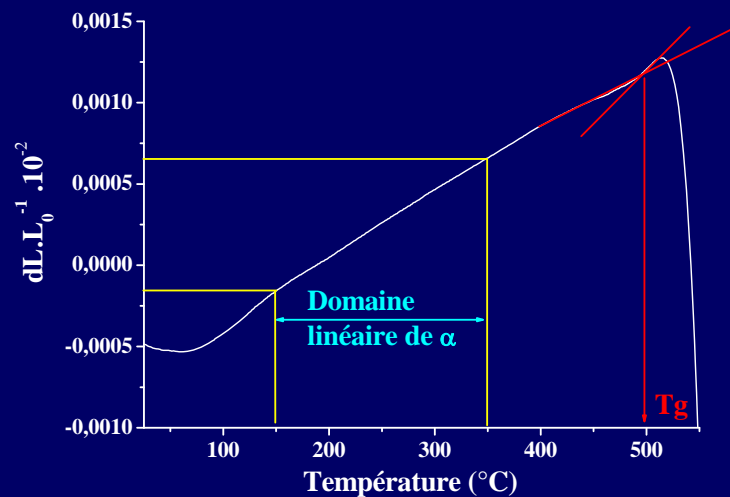
canaux



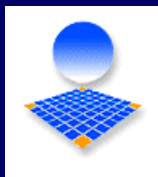
- ⇒ Taille de pores : quelques μm à $500\mu\text{m}$
- ⇒ Double distribution de taille de pores
- ⇒ Mise en évidence des canaux (interconnexions entre pores)

III.5. Propriétés thermiques : α et T_g

Détermination du coefficient de dilatation thermique linéaire et de la température de transition vitreuse par dilatométrie

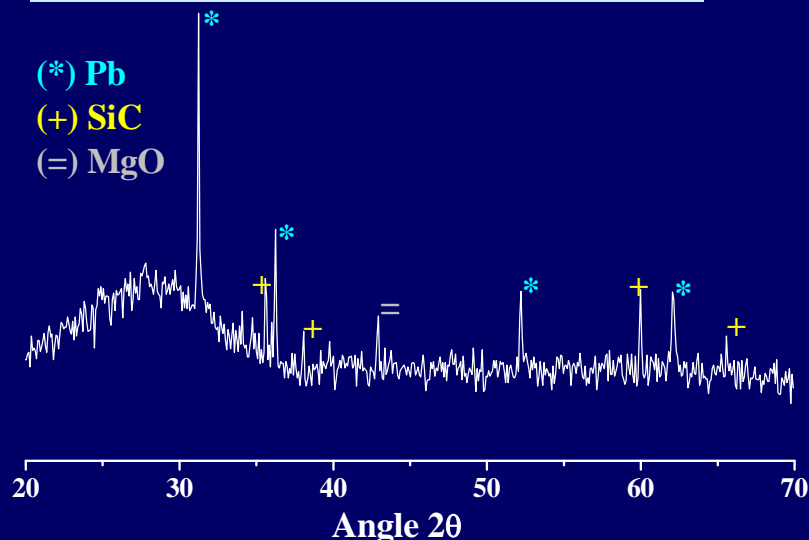


Echantillons	$\alpha_{[150-350^\circ\text{C}]}$ ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)
Verre de dalle	10,50 (0,4)	519 (5)
Verre de cône	10,45 (0,4)	483 (4)
Mousse « cône »	9,5 (0,4) – 9,9 (0,4)	440 (4)
Mousse « dalle »	10,3 (0,4)	500 (5)
Mousse « mélange »	9,7 (0,4) -9,9 (0,5)	500 (5) – 498 (5)

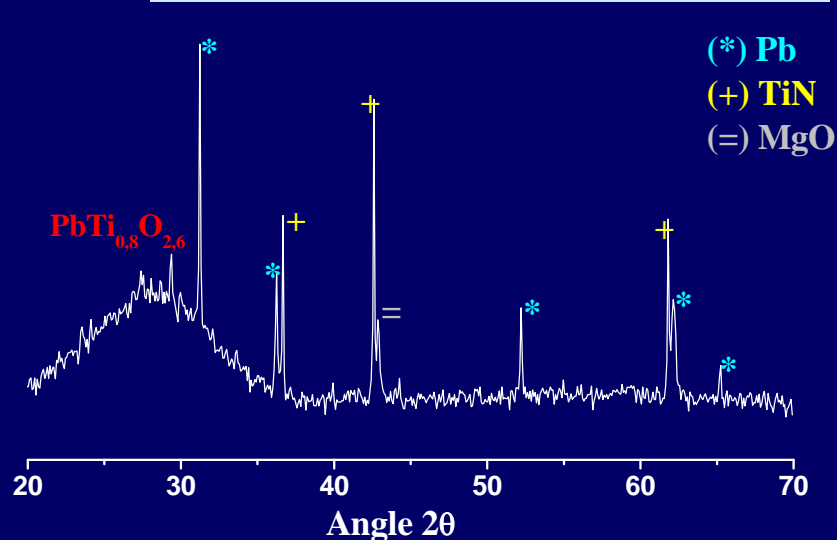


III.6. Identification des produits de réaction par Diffraction des Rayons X

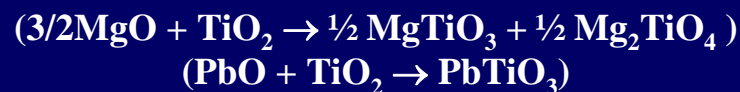
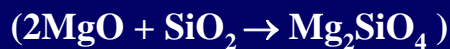
Verre cellulaire à base de SiC



Verre cellulaire à base de TiN



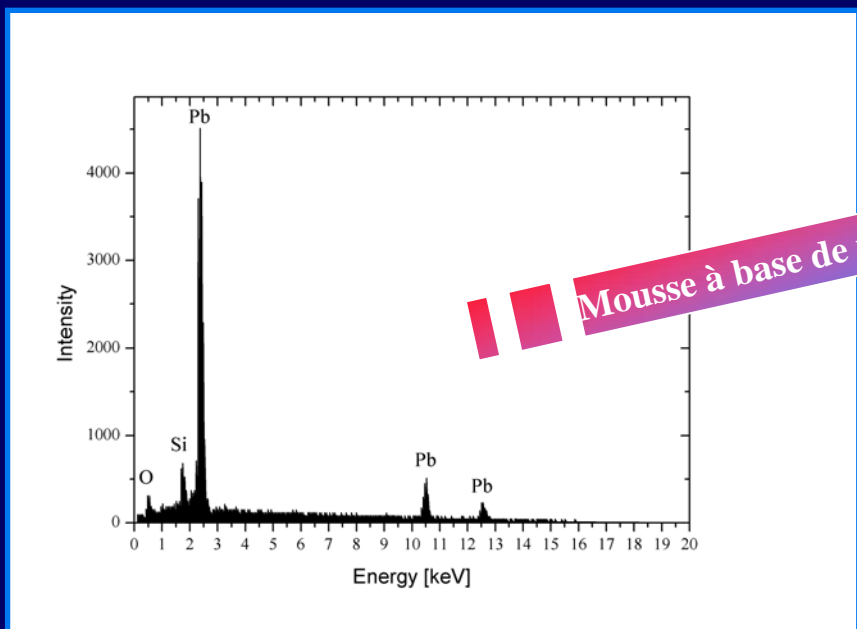
Indexation des raies : présence de MgO, SiC ou TiN résiduels et de Pb métal



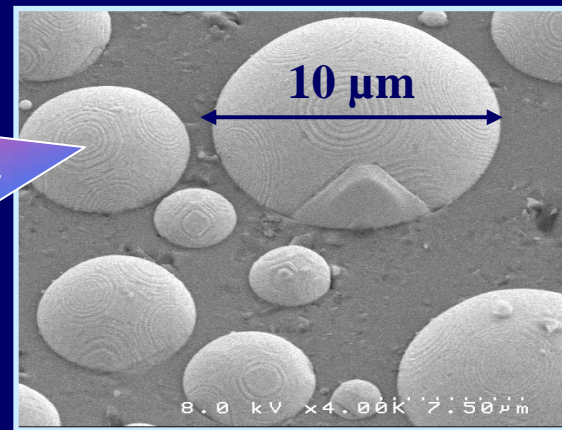


III.8. Observation microscopique – Analyse quantitative

Observation par Microscopie Electronique à Balayage -
Analyse quantitative par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie

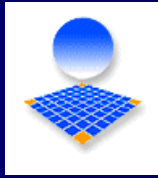


Mousse à base de verre de cône

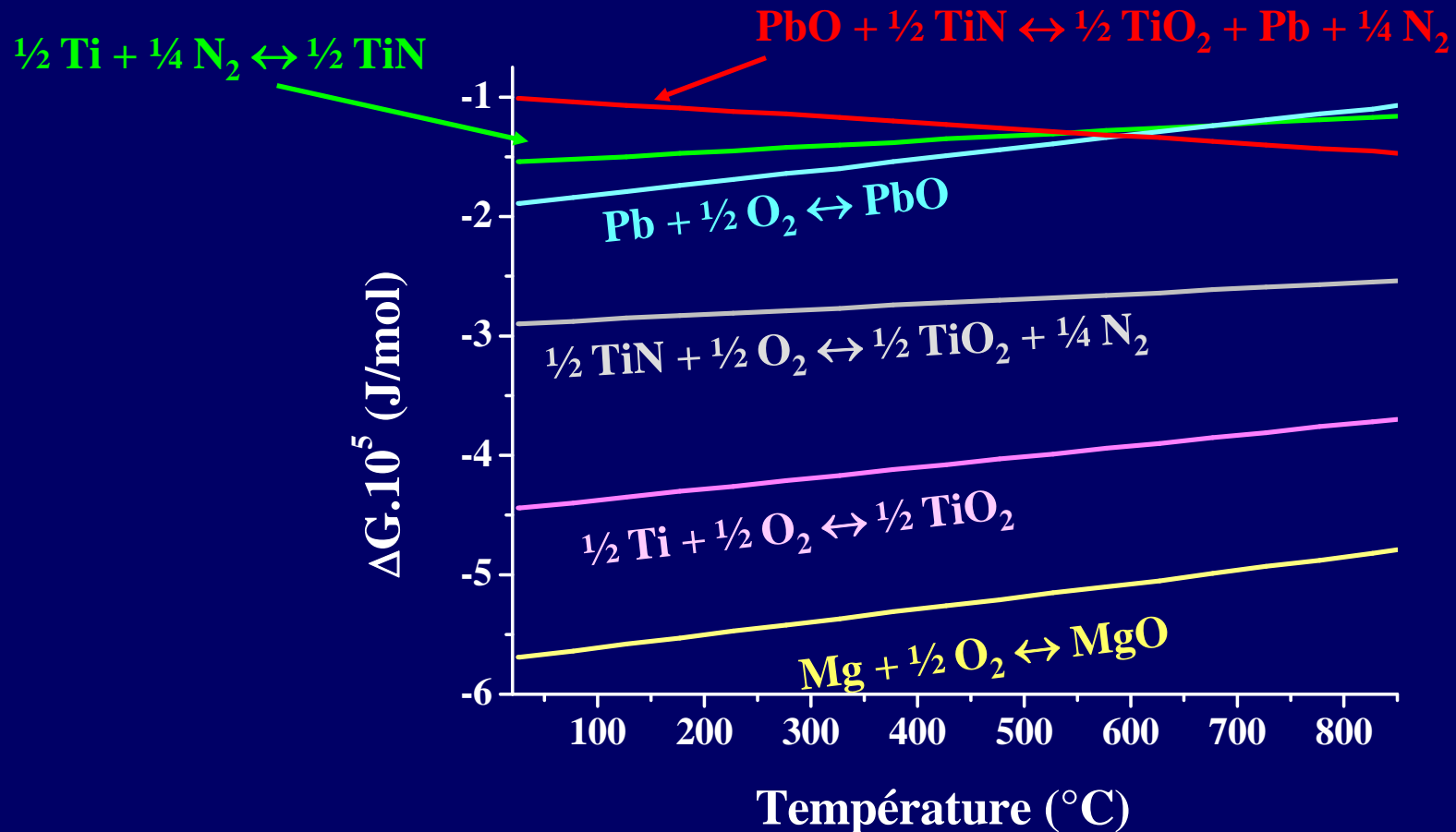


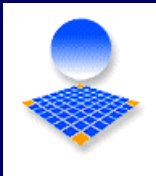
Présence de plomb métal sous forme
de « billes » microscopiques en
surface de pores

III.9. Interprétation du phénomène de moussage



Réalisation du diagramme d'Ellingham à l'aide du module TAB de Thermo-calc®





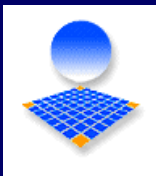
IV. Etude quantitative et structurale

- ✓ **Etude de l'influence des paramètres d'élaboration sur la formation du plomb métal par :**
 - **Diffraction des Rayons X**
 - **Calorimétrie Différentielle à Balayage**

- ✓ **Etude de l'environnement du plomb :**
 - **Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X**
 - **Spectroscopie d'Absorption des Rayons X**

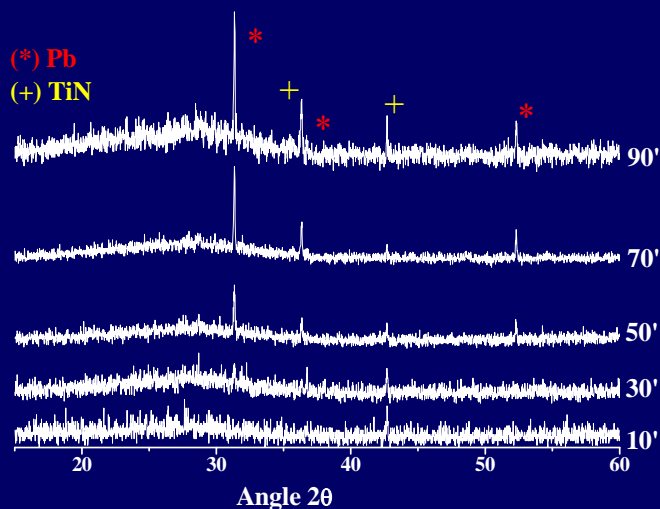
- ✓ **Relations microstructure – Paramètres d'élaboration**

Remarque : MgO ne rentre plus dans la composition du mélange pulvérulent initial, on a montré précédemment que ce dernier n'était pas nécessaire



IV.1. Etude de la formation du plomb métal

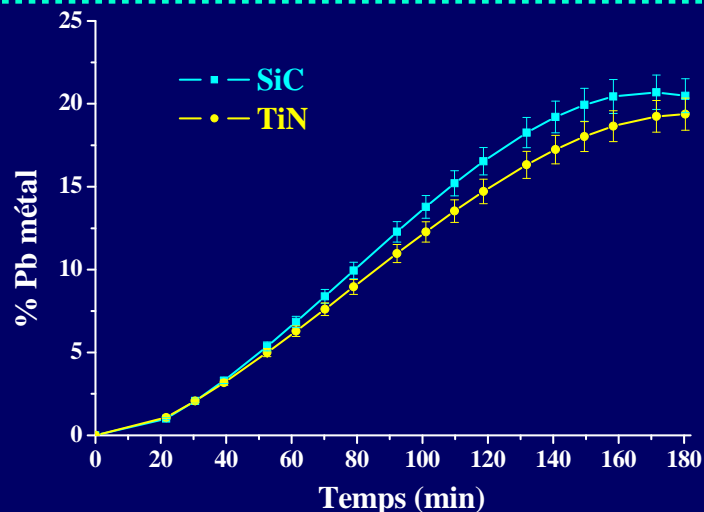
Influence du temps ($20 \leq t \text{ (min)} \leq 180$)



Identification des phases par Diffraction des Rayons X : cas cône - 4% TiN

Identification des pics : Pb(0) et TiN résiduel

Déplacement avec le temps dans le sens de formation de Pb(0) :

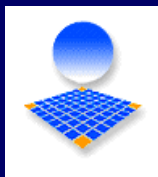


Mesure de l'influence du temps par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Détermination de l'aire du pic de fusion du plomb ($T_f \sim 327^\circ\text{C}$)

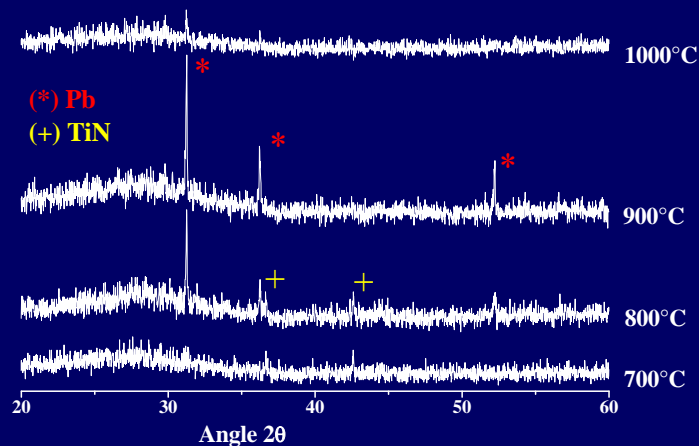
Evolution du pic avec le temps : augmentation linéaire (0 – 120min) de la quantité de Pb métal

Comportement identique avec SiC et TiN,
~ 20% de Pb métal formé



IV.1. Etude de la formation du plomb métal

Influence de la température ($700 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1000$)

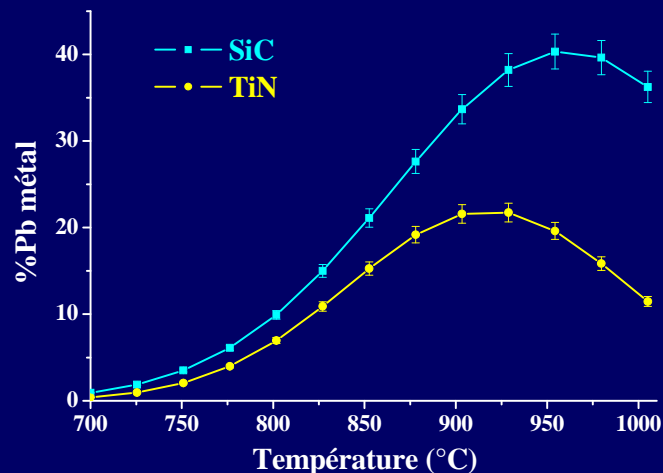


Identification des phases par Diffraction des Rayons X : cas cône - 4% TiN

700 - 950°C : présence de Pb(0) et TiN résiduel
Déplacement avec la température dans le sens de formation de Pb(0)

Augmentation de l'intensité des raies jusqu'à 950°C.

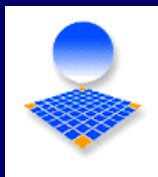
Au-delà de 950°C : état vitreux du matériau cellulaire, d'où la diminution de l'intensité des pics Pb(0) et TiN



Mesure de l'influence de la température par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Evolution du pic de fusion de Pb avec T(°C) jusqu'à 950°C: augmentation linéaire de la quantité de Pb métal

Cône-TiN : ~ 20% de Pb métal formé,
Cône-SiC : ~ 40% de Pb métal formé

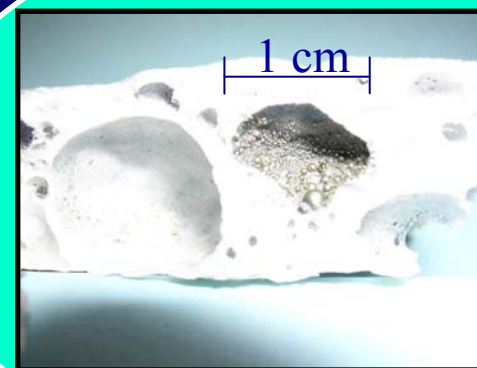
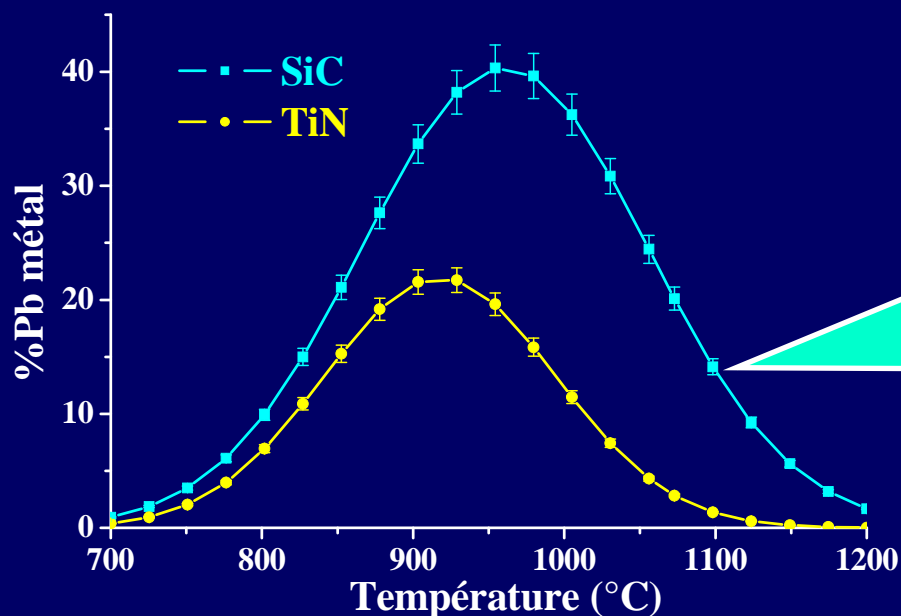


IV.1. Etude de la formation du plomb métal

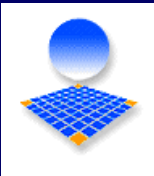
Influence de la température ($700 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1200$)

Etude de l'influence de la température par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Mise en évidence des « billes »
macroscopiques de plomb

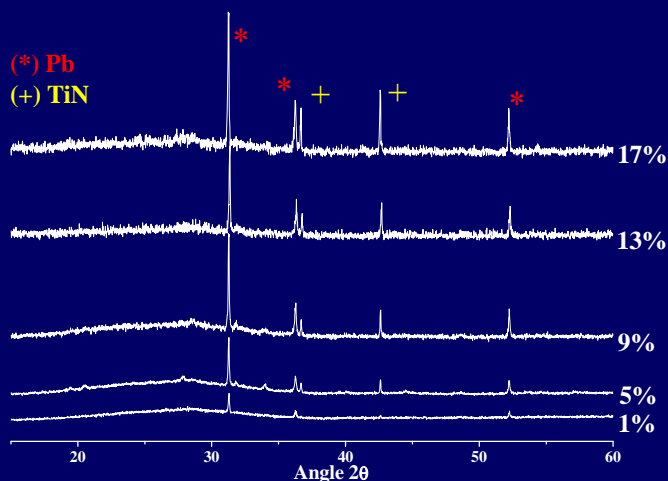


Au-delà de 950°C , présence de Pb métal sous forme de « billes » macroscopiques : accroissement des problèmes d'hétérogénéités, diminution apparente de la quantité en Pb métal



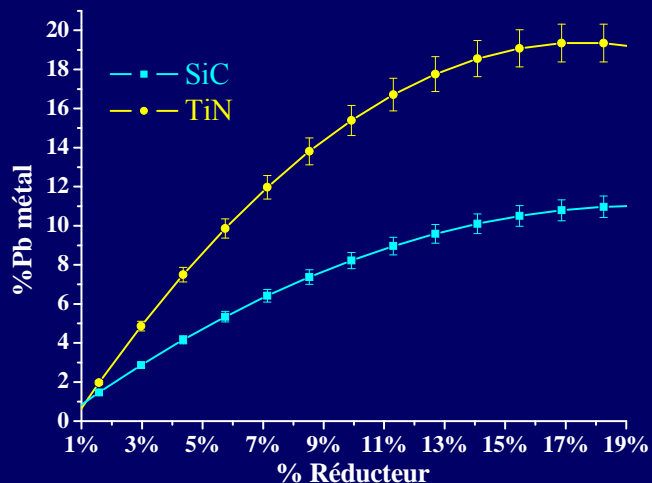
IV.1. Etude de la formation du plomb métal

Influence de la composition ($1 \leq x\% \leq 19$)



Identification des phases par Diffraction des Rayons X : cas cône – x% TiN

Présence de Pb(0) et de TiN résiduel : déplacement de la réaction dans le sens de formation de Pb (0) :



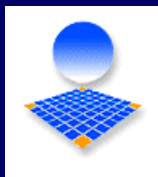
Mesure de l'influence de la composition par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Augmentation linéaire (1 – 15%) de la quantité de Pb métal formé jusqu'à une valeur limite obtenue à 19%

Cône-TiN : ~ 20% de Pb métal formé,
Cône-SiC : ~ 12% de Pb métal formé

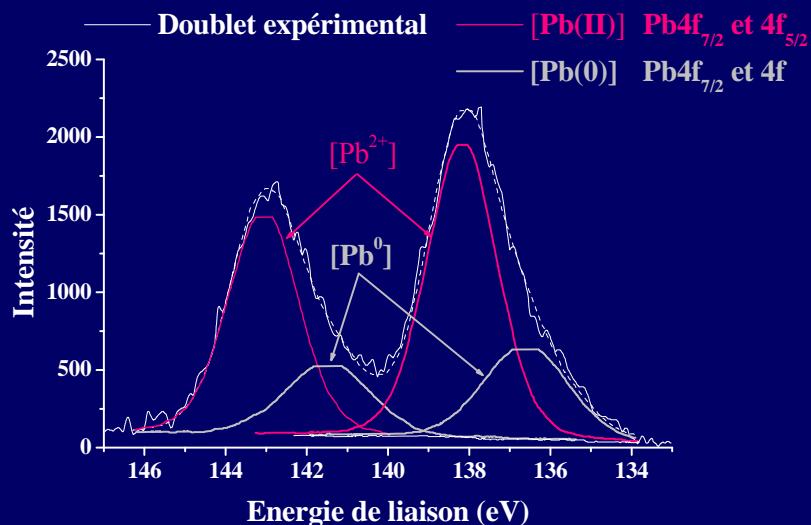
En résumé :

cas de SiC, paramètre prépondérant sur la formation de Pb(0) : T
cas de TiN, augmentation jusqu'à 20% de Pb(0) qq. soit le paramètre

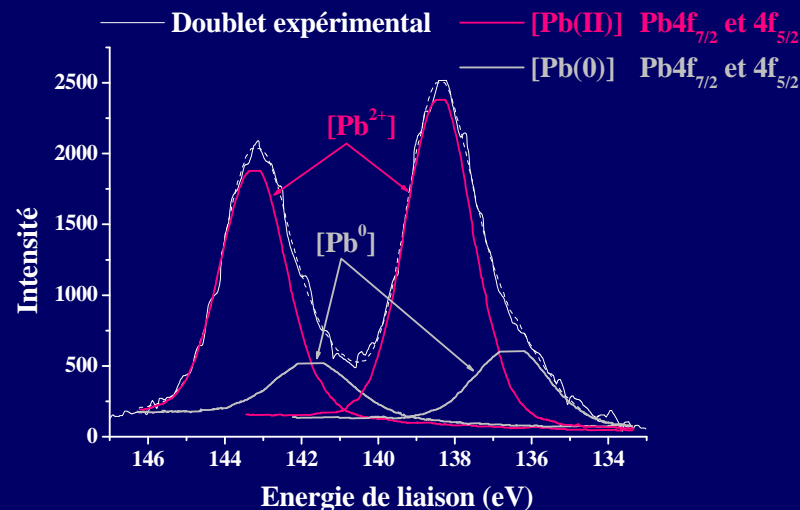


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X

Echantillons à base de SiC

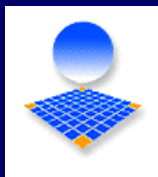


Echantillons à base de TiN



Mise en évidence des doublets $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ relatifs au plomb (II) et au plomb (0)

Aire des pics : détermination de la quantité relative en Pb(II) et Pb(0)

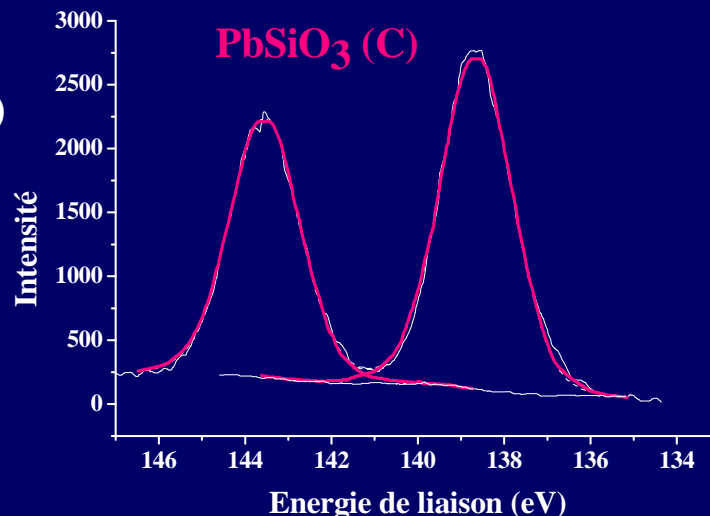
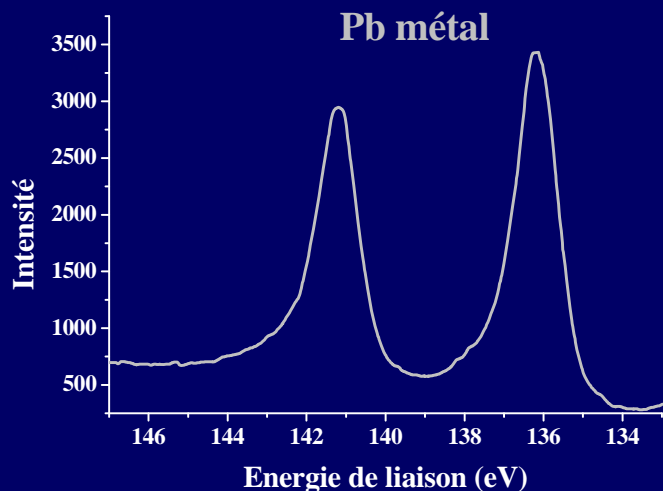


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnements X

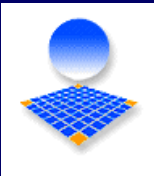
Références

Pb(II) : PbSiO₃ (C)

Pb(0) : Pb métal

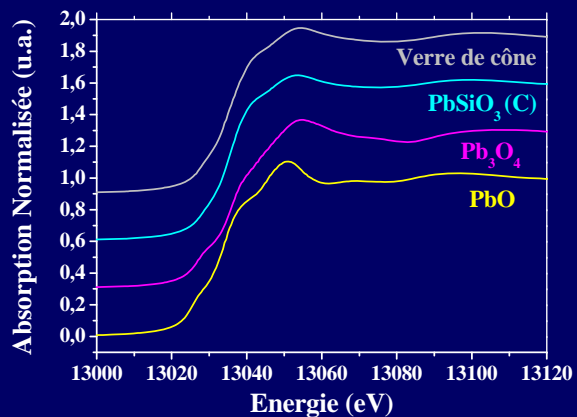


Energie de liaison (eV)	Mousse à base de SiC	Mousse à base de TiN	PbSiO ₃	Pb métal
Pb ^{II} 4f _{7/2}	138,23	138,45	138,23	-
Pb ^{II} 4f _{5/2}	143,14	143,29	143,14	-
Pb ⁰ 4f _{7/2}	136,66	136,56	-	136,60
Pb ⁰ 4f _{5/2}	141,56	141,77	-	141,54

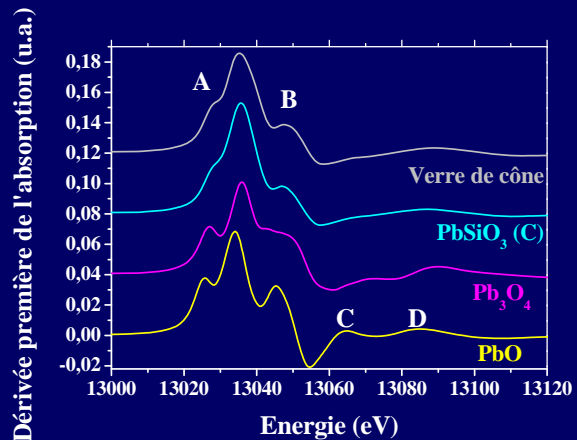
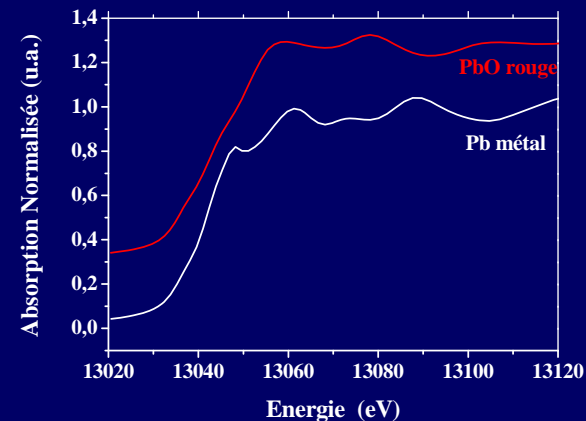


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

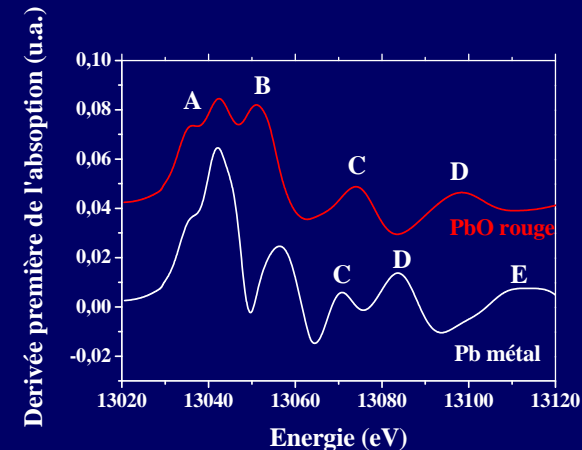
X-rays Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES)

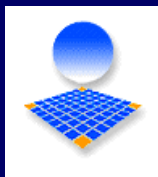


Spectres XANES des composés de référence



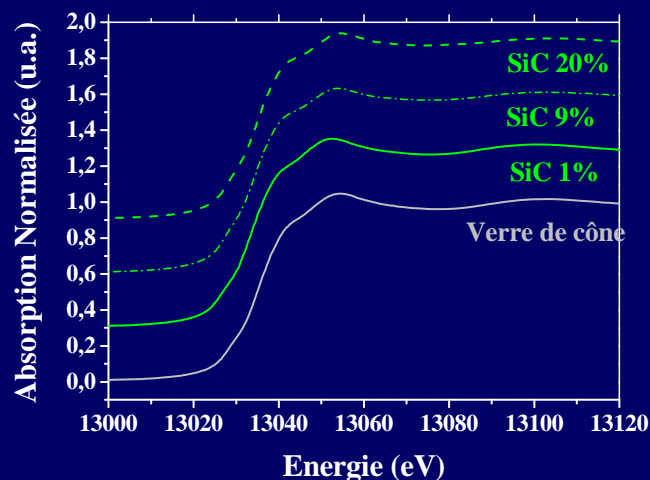
Dérivées premières des spectres XANES des composés de référence



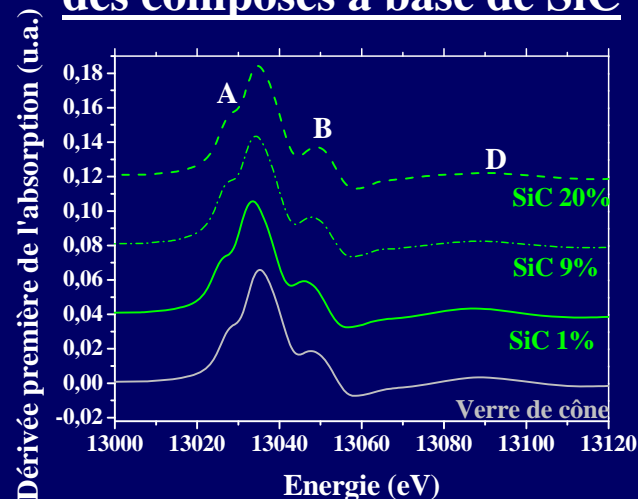


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

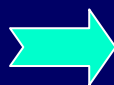
Spectres XANES des composés à base de SiC



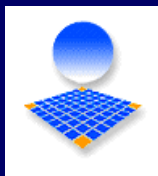
Dérivées premières des spectres XANES des composés à base de SiC



Valeurs des maxima des dérivées premières

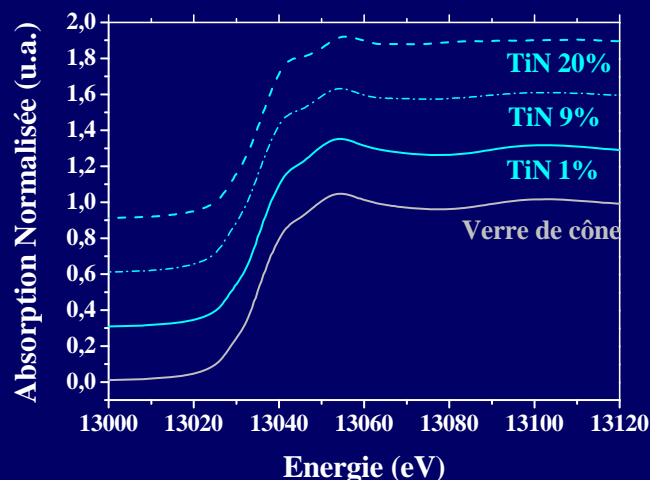


Composés	E_0 (eV)	A (eV)	B (eV)	A- E_0 (eV)	B- E_0 (eV)
Cône	13035,45	13028,34	13047,47	-7,11	12,02
1% SiC	13033,67	13027,44	13046,13	-6,23	12,46
9% SiC	13034,11	13027,44	13047,91	-6,67	13,80
20% SiC	13034,56	13027,89	13048,80	-6,67	14,24

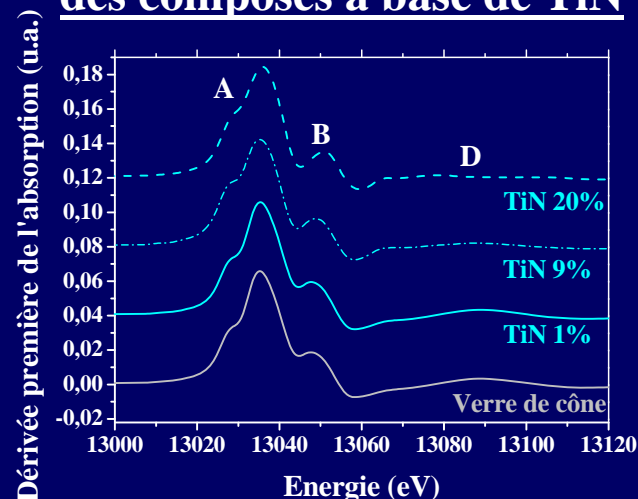


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

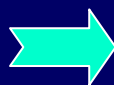
Spectres XANES des composés à base de TiN



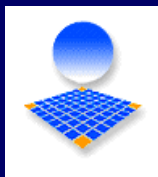
Dérivées premières des spectres XANES des composés à base de TiN



Valeurs des maxima des dérivées premières



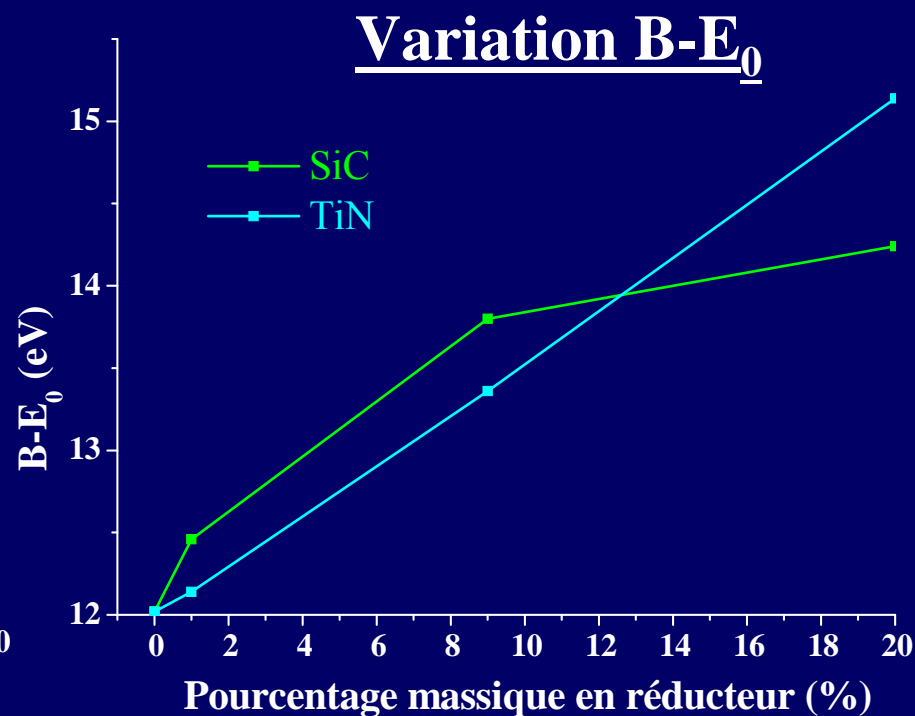
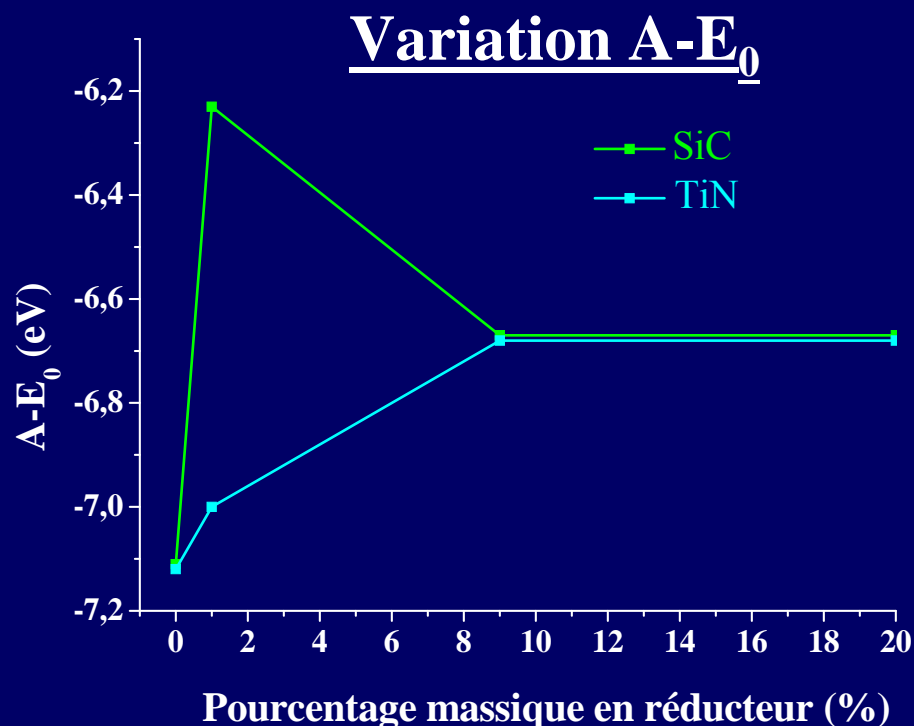
Composés	E_0 (eV)	A (eV)	B (eV)	A- E_0 (eV)	B- E_0 (eV)
Cône	13035,45	13028,34	13047,47	-7,11	12,02
1% TiN	13035,77	13028,77	13047,91	-7,00	12,14
9% TiN	13035,44	13028,77	13048,80	-6,67	13,36
20% TiN	13035,89	13029,22	13051,03	-6,67	15,14

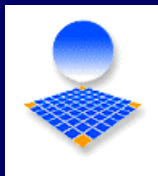


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

X-rays Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES)

Variation de l'énergie des transitions A et B par rapport au seuil d'absorption E_0 en fonction du pourcentage des réducteurs SiC et TiN



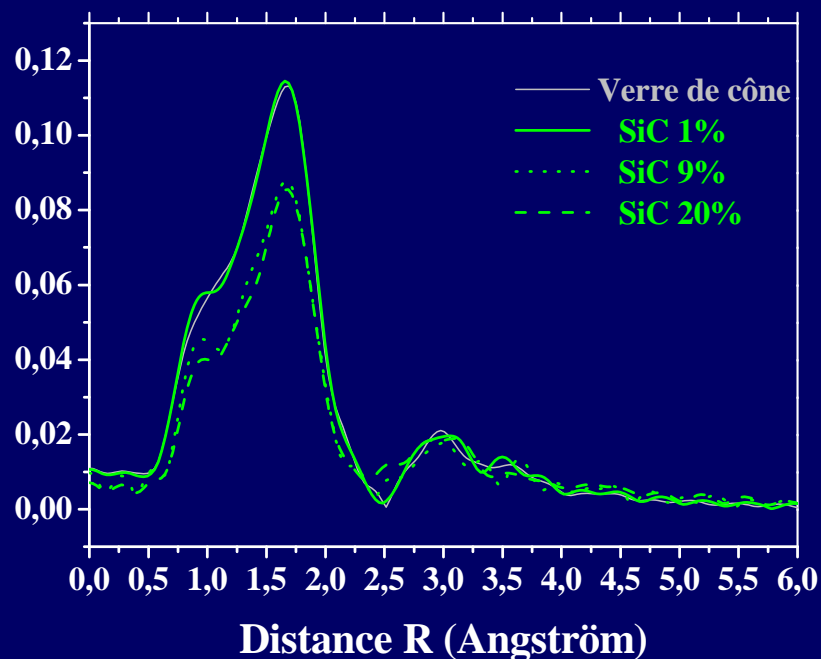


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Extended X-rays Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)

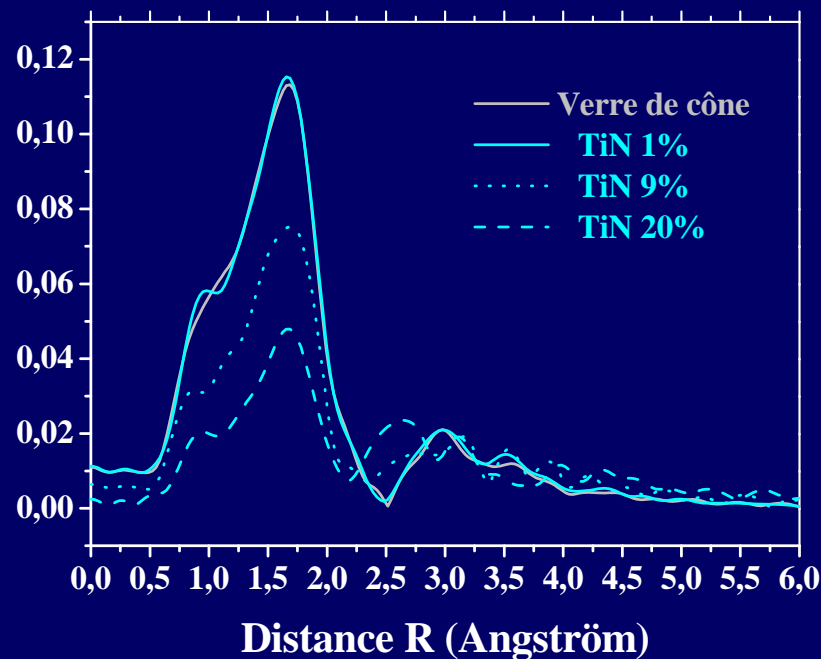
Module de la transformée de fourier (u.a.)

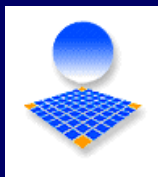
Echantillons à base de SiC



Module de la transformée de fourier (u.a.)

Echantillons à base de TiN

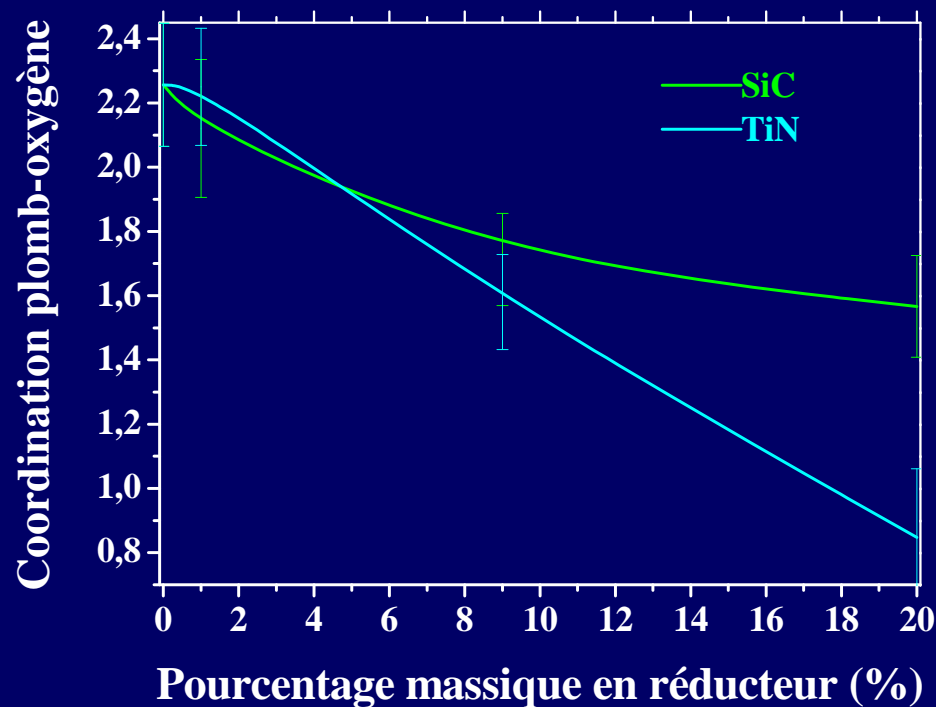


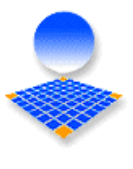


IV.2. Etude de l'environnement du plomb par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Extended X-rays Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)

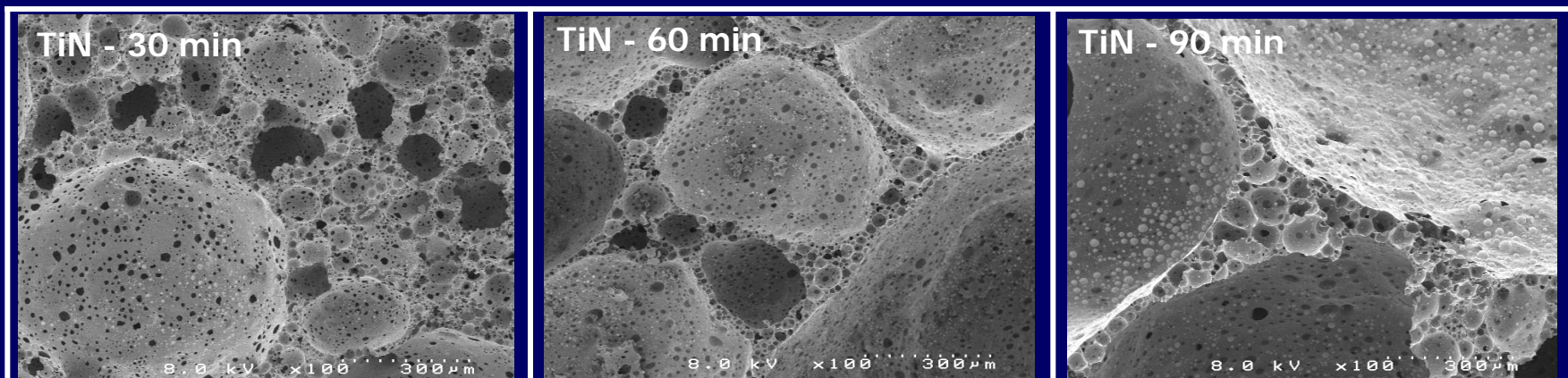
Evolution de la
coordinance moyenne
plomb – oxygène en
fonction du
pourcentage en
réducteur



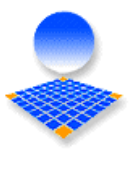


V.3. Relations microstructures – paramètres d'élaboration par Microscopie Electronique à Balayage

INFLUENCE DU TEMPS DE CUISSON

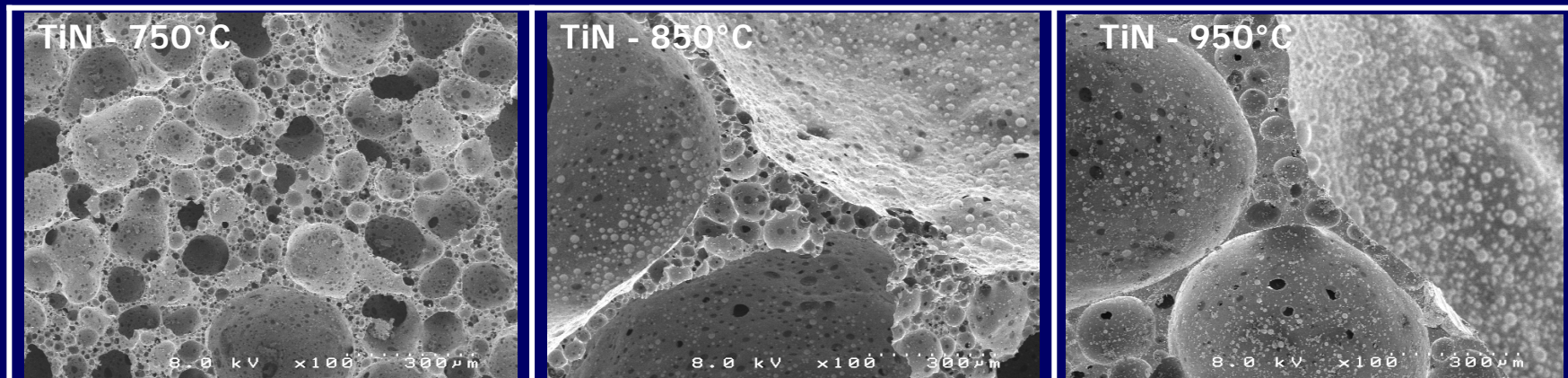


Augmentation de la taille des pores, en fonction du temps, par coalescence ou décroissance (et éventuellement disparition) des pores les plus petits (coarsening)



V.3. Relations microstructures – paramètres d'élaboration par Microscopie Electronique à Balayage

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CUISSON



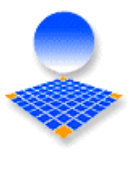
Augmentation de la taille des pores en fonction de la température :



tension superficielle et nombre de moles de gaz (loi de Laplace et loi de Mariotte)

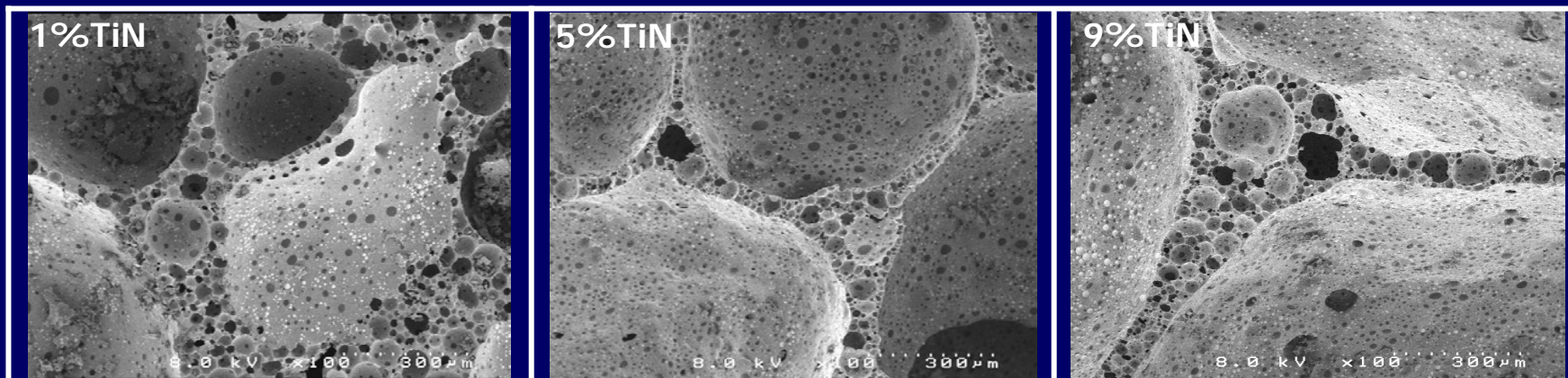


degré d'avancement de la réaction d'autant plus important que la température est élevée (Arrhenius)



V.3. Relations microstructures – paramètres d'élaboration par Microscopie Electronique à Balayage

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES ECHANTILLONS



Augmentation de la taille des pores en fonction de la composition :

Taille des pores dépend du volume de gaz dégagé lors de la réaction et donc de la quantité en réducteur ayant réagi



Taille moyenne des pores évolue alors que la porosité reste constante

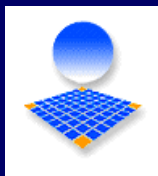


VI. Propriétés physiques du matériau

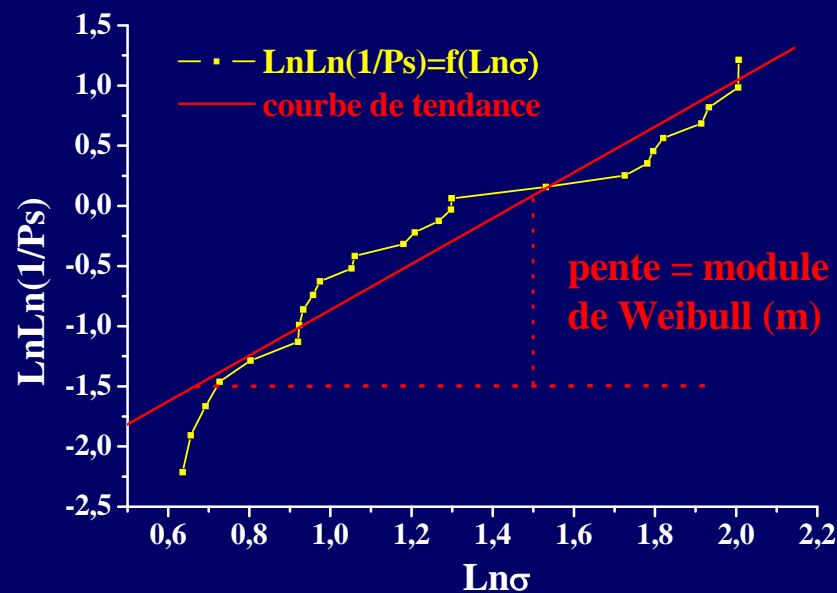
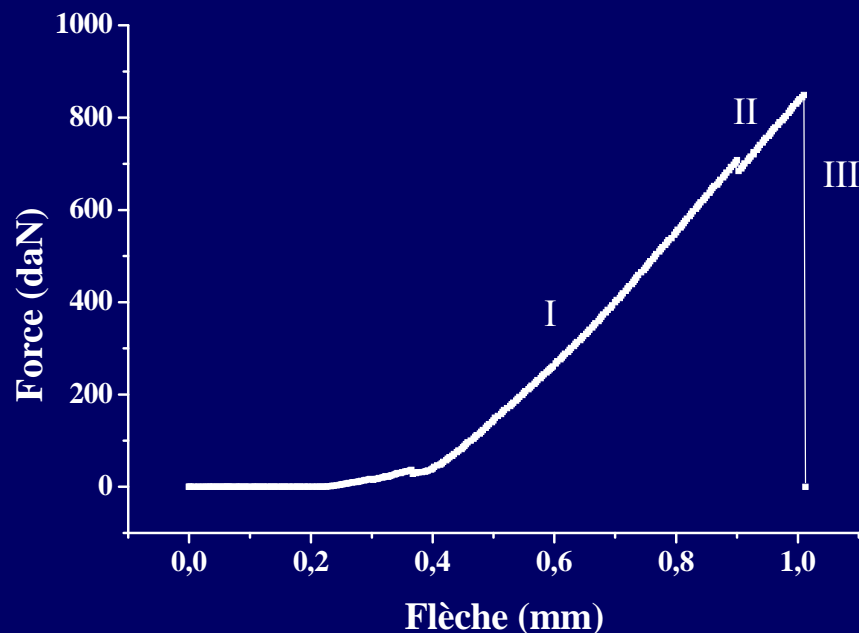
- ✓ **Mesures de constantes mécaniques :**
 - **Essais en compression**
 - **Essais en flexion**

- ✓ **Mesures du coefficient de conductivité thermique**

- ✓ **Mesures de constantes diélectriques : permittivité - conductivité**



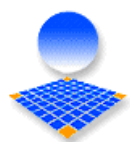
VI.1. Mesures de constantes mécaniques en compression et en flexion



Exemple de profil de rupture dans le cas d'un essai en compression

Statistique de Weibull

$$\text{LnLn}(1/P_s) = f(\text{Ln}\sigma)$$

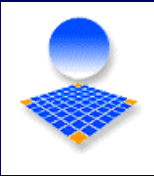


VI.1. Mesures de constantes mécaniques en compression et en flexion

Détermination de la contrainte moyenne à la rupture

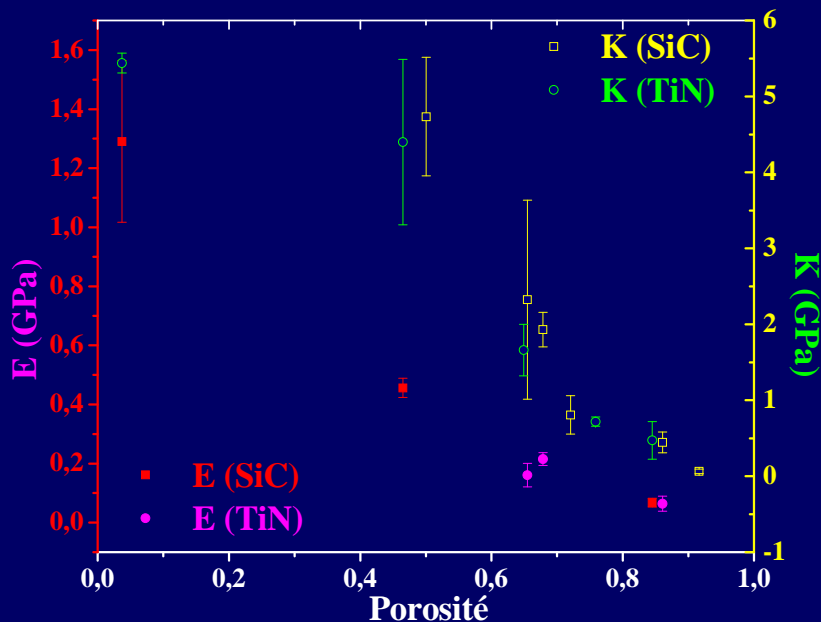
COMPRESSION	5% SiC			4% TiN		
	Dalle	Cône	Mélange	Dalle	Cône	Mélange
Porosité %	3,7 (0,1)	84,5 (1,7)	46,5 (0,9)	50,1 (1,0)	86,1 (1,7)	67,9 (1,4)
σ (MPa)	267 (17)	4	60	99 (11)	4	24
m (Weibull)	-	1,8	1,7	-	4,0	5,3
K (GPa)	5,4 (0,1)	0,5 (0,2)	4,4 (0,1)	4,7 (0,8)	0,4 (0,1)	1,9 (0,2)

FLEXION	5% SiC			4% TiN		
	Dalle	Cône	Mélange	Dalle	Cône	Mélange
Porosité %	3,7 (0,1)	84,5 (1,7)	46,5 (0,9)	50,1 (1,0)	86,1 (1,7)	67,9 (1,4)
σ (MPa)	68 (12)	5 (0,9)	19 (1)	21 (1)	4 (1)	9 (1)
E (GPa)	1,3 (0,2)	0,07 (0,01)	0,45 (0,03)	0,41 (0,02)	0,07 (0,02)	0,22 (0,02)



VI.1. Mesures de constantes mécaniques en compression et en flexion

Evolution du module de compression K et de flexion E (module d'Young) en fonction de la porosité

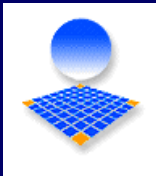


Détermination
du coefficient
de Poisson ν

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6K}$$
$$\nu \approx 0,47$$

ν indépendant de la porosité

E et K sont déterminés en prenant la pente du domaine I de la courbe de rupture respectivement de flexion et de compression

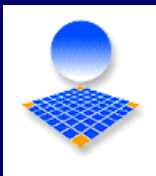


VI.2. Mesures de constantes thermiques par laser flash

Conductivité thermique à température ambiante

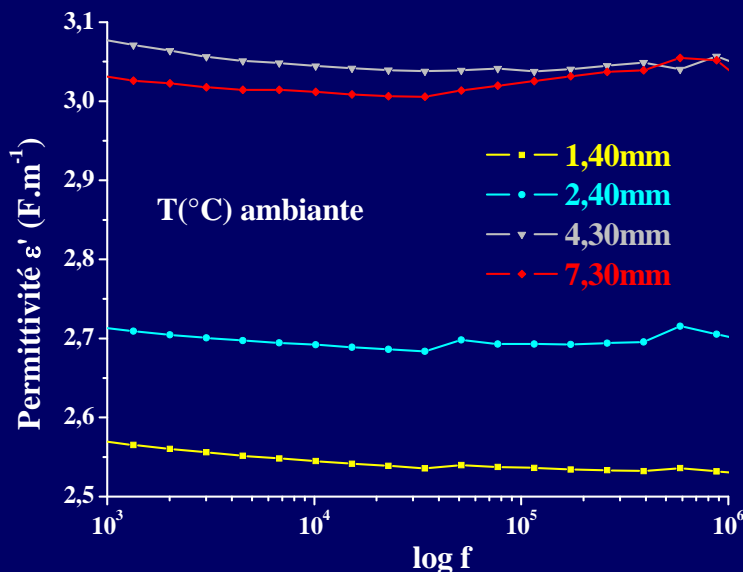
Echantillons			Masse volumique (kg.m ⁻³)	Porosité (%)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Composition	T (°C)	t (min)			
Cône-Dalle / SiC	850	60	375	79,5	0,14
Cône-Dalle / TiN	850	60	499	78,0	0,19
Cône / SiC	750	120	460	84,5	0,10
Cône / TiN	750	120	378	86,1	0,08
Cône-Dalle / TiN	750	120	878	67,9	0,24
Dalle / TiN	750	120	1350	50,1	0,43

Isolant : conductivité thermique < 0,25 W.m⁻¹.K⁻¹



VI.3. Mesures de constantes diélectriques par Spectroscopie d'Impédance Complexe

Verre de cône / SiC : Permittivité = log f



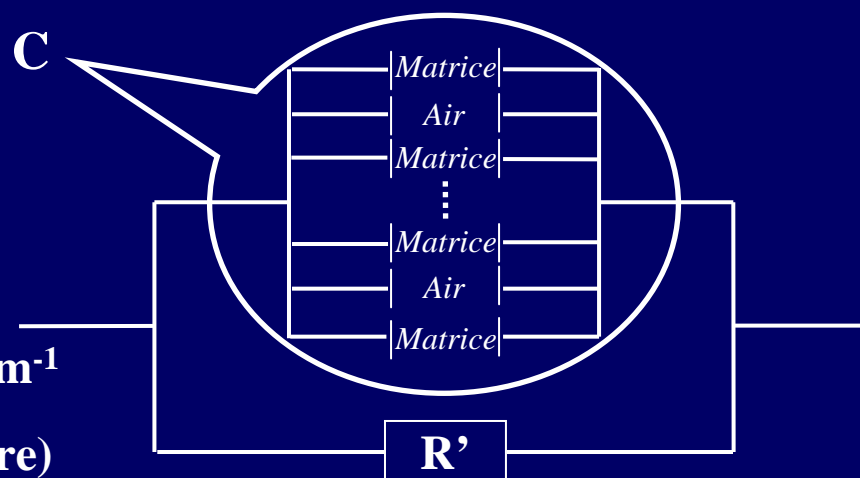
Comportement du matériau = capacité // résistance



Permittivité augmente avec e → valeur limite,

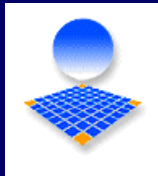


Modélisation possible de la capacité :



Permittivité du matériau isolant : 2,5 – 3,1 F.m⁻¹

Conductivité : $\sigma_{dc} < 1.10^{-13}$ S.cm⁻¹ (verre à vitre)



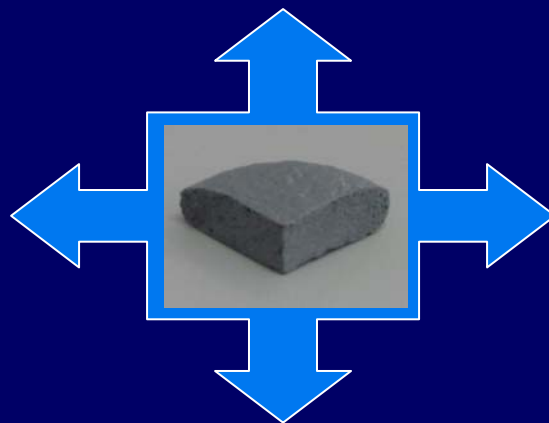
CONCLUSION

Travail guidé par trois objectifs :

- ✓ Mise au point d'un procédé d'élaboration : **le verre expansé**
- ✓ Détermination des propriétés intrinsèques du matériau : propriétés mécaniques, thermiques et électriques :

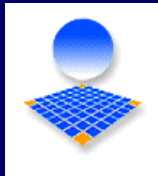
$\alpha \# 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ - $T_g \# 440 - 500^\circ\text{C}$

$\sigma_{\text{compression}} = 4 - 267 \text{ MPa}$,
 $\sigma_{\text{flexion}} = 4 - 68 \text{ MPa}$



$\sigma_{\text{dc}} < 1.10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$,
 $\epsilon' = 2,5 - 3,1 \text{ F.m}^{-1}$

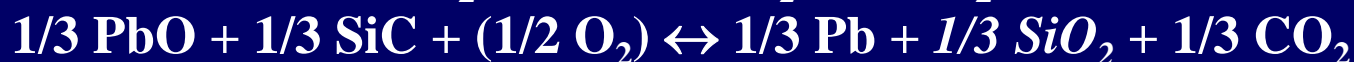
$\kappa = 0,08 - 0,43 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



CONCLUSION

✓ Compréhension des phénomènes et des modifications structurales initiés par le procédé d'élaboration :

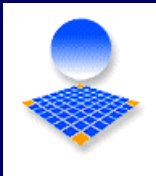
□ Processus gouverné par les réactions :



□ Modification de l'environnement du plomb : $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(0)}$

• XPS : Pb(0) et Pb(II) (type PbO dans un environnement SiO_2).

• XAFS : modification de l'environnement local du plomb :
- modification des longueurs de liaisons $\text{Pb} - \text{O}$,
- diminution du nombre de voisins,
- augmentation du caractère métallique.



CONCLUSION - PERSPECTIVES

□ Mise en évidence de la réduction du Pb(II) en Pb(0) jusqu'à 40% (SiC, T°C)

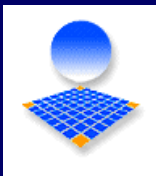
➡ *possibilité de dépollution partielle du verre de cône du plomb*

Utilisation potentielle du matériau : panneau d'isolation
(Tests de lixiviation OK)



Transfert industriel

Etude du verre de dalle (baryum – strontium)



REMERCIEMENTS

Association des Paralysés de France

(Mr. Christophe REY – *Directeur Ateliers Protégés de Montpellier*)

IBM France (Montpellier)

(Mr. Benoît MEYRAND – *Responsable Technique du Centre de Retour des Produits*)

Association Nationale de la Recherche Technique

(Mr. Gérard GRASSY – *Délégué Régional à la Recherche et à la Technologie*)

Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée

(Mr. Jean-Claude TEDENAC – *Directeur du laboratoire*)

Merci à tous les membres du jury
